МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО РОССИИ
КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИИ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

Материалы XI Международной научно-технической конференции

3–8 июня 2019 г.

НАЛЬЧИК 2019

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 XI Международной научно-технической конференции — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2019. − 624 с.

Публикуются материалы докладов, представленных на XI Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», проходившей в Эльбрусском учебно-научном комплексе Кабардино-Балкарского государственного университета 3−8 июня 2019 г.

Материалы докладов даны в авторской редакции.

ISBN 978-5-93681-164-7

СОДЕРЖАНИЕ

Секция 1 Физико-химические свойства материалов и структур микро- и наноэлектроники 13

Влияние гидростатического давления до 9 Гпа на гальваномагнитные свойства системы Cd_3As_2-MnAs (MnAs – 20 %) в поперечном магнитном поле. *Сайпулаева Л.А., Абдулвагидов Ш.Б., Гаджиалиев М.М., Алибеков А.Г., Абакарова Н.С., Мельникова Н.В., Захвалинский В.С., Риль А.И., Маренкин С.Ф.* 15

Влияние связности каркаса наполнителя на структуру и свойства нанокомпозитов полиуретан/углеродные нанотрубки. *Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В.* . 20

Оценка возможных изотопных эффектов для кавитационных наноформ углерода. *Воропаев С.А., Душенко Н.В., Мартынов Л.Ю.* 24

Оптические свойства нанокомпозитов – полиэтилен низкой плотности (LDPE) с нанокристаллитами Bi_2Te_3. *Абдуллаев Н.А., Гамзаева А.Ю., Ализаде Э.Г., Аждаров Г.Х., Мамедов Н.Т., Алигулиева Х.В., Кахраманов К.Ш.* ... 31

Свойства стекол, защищающих портативные мониторы от разрушения. *Старцев Ю.К., Фирсанова Т.В., Тихонова Л.В.* 36

Анализ влияния неоднородности поверхности на свойства контакта металл − полупроводник на основе теории сложных систем. *Аскеров Ш.Г., Абдуллаева Л.К., Гасанов М.Г., Агамалиева Л.Ф.* 41

Влияние степени упорядочения атомной структуры на свойства полупроводниковых материалов. *Попов А.И., Воронцов В.А., Попов И.А., Зенова Е.В.* . 44

Влияние концентрации ацетата кадмия на морфологию и состав фоточувствительных пленок $Cd_xPb_{1-x}S$. *Маскаева Л.Н., Мирошников Б.Н.,Белов В.С., Ваганова И.В.* 49

Спектральные особенности коллоидных квантовых точек в мультизеренной структуре. *Жуков Н.Д., Роках А.Г., Шишкин М.И.* 55

Диэлектрическая проницаемость и проводимость в неоднородных средах. *Соцков В.А., Здравомыслова Л.Х.* 60

Эффект Купса при поляризации неоднородных веществ. *Соцков В.А., Здравомыслова Л.Х.* 63

Исследование структурных, электрофизических и оптических свойств наночастиц пористого кремния. *Ягудин И.Т., Жуков Н.Д., Терин Д.В.* 67

Термоэлектрические свойства твердого раствора $(AgSbTe_2)_{0.8}(PbTe)_{0.2}$. *Рагимов С.С., Мусаев М.А., Гашымова Н.Н.* 72

Получение и свойства структуры InSe (наночастица) – InSe (кристалл). *Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М., Рагимов С.С.* 75

Влияние элемента цинка на термоэдс $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$. *Рагимов С.С., Агаева Г.И.* 79

Чувствительность наноструктурированных пленок SnO_2 к газам-окислителям. *Перепечина Т.А., Рембеза С.И., Рембеза Е.С., Свистова Т.В.* 82
Исследование электронных свойств квантовых точек CdSe/ZnS с помощью сканирующей туннельной микроскопии. *Миронюк В.Н., Глуховской Е.Г., Кабанов В.Ф.* 85
Изменение термодинамических свойств твердого раствора Si-Ge при изобарическом уменьшении размера нанокристалла. *Магомедов М.Н.* 89
Инверсия типа проводимости и термоэлектро движущийся сила в твердых растворах $Ce_xSn_{1-x}Se$. *Исмаилов Ш.С., Селим-заде Р.И., Абдурахманова В.А., Садыгова А.А.* 94
Дефектные центры, снижающие теплопроводность легированого теллурида висмута. *Кахраманов К.Ш., Абдуллаев Н.А., Кахраманов С.Ш., Бадалова З.И.* .. 98
Структура и состав тонких пленок сульфида свинца, допированных ионами кадмия и йода. *Кутявина А.Д., Маскаева Л.Н., Воронин В.И., Марков В.Ф.* 103
Новый метод исследования динамики решетки: неупругое рассеяние синхротронного излучения. *Вахрушев С.Б.* 108
Свойства квантовых точек InSb, полученных методами коллоидного синтеза и химического травления. *Кабанов В.Ф., Михайлов А.И., Гавриков М.В., Крыльский Д.В.* 116
Анализ механизма проводимости через квантовую точку InSb методом туннельных ВАХ. *Гавриков М.В., Кабанов В.Ф., Михайлов А.И.* 121
Анализ температурной зависимости кинетических коэффициентов сплава $Bi_{0.94}Sb_{0.06}$. *Мусаев А.А., Юзбашов Э.Р.* 126
Диэлектрические свойства аморфных кремний-углеродных пленок. *Баринов А.Д., Гуринович Т.Д., Попов А.И., Шальнева Д.М.* 131
Методы и подходы к изучению свойств поверхности оксидных наноматериалов. *Екимова И.А., Минакова Т.С., Рустамбек У.* 136
Диэлектрические свойства и АС-проводимость керамики $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$. *Алиханов Н.М-Р., Садыков С.А.* 142
Исследование свойств фотонных кристаллов на основе пористого оксида алюминия. *Кодзасова Т.Л., Аллаяров А.У., Кодзасов В.А., Ширяев А.В., Дедегкаева Л.М., Леонтьева О.Ю.* 145
Электрические свойства мемристорного устройства на основе смешанного оксида металлов. *Бобылев А.Н., Удовиченко С.Ю, Бусыгин А.Н., Ибрагим А.Х.* 149
Размерная зависимость краевых углов смачивания пиролитического графита микрокаплями индия и олова. *Сергеев И.Н., Хоконов А.Х., Масаев М.Б., Ахматов З.А., Кумукова Ф.И.* 154
Зависимость свойств нанокристалла золота от размера и формы поверхности. *Ахмедов Э.Н.* 159

Исследование диэлектрических свойств полимерных смесей на основе СКН И ПВХ. *Кумыков Т.С.* 165
Исследование межзеренного транспорта электронов коллоидных квантовых точек узкозонных полупроводников. *Жуков Н.Д., Гавриков М.В., Ягудин И.Т.* 171
Исследование спектров фотолюминесценции коллоидных квантовых точек CdSe, PbS, InSb. *Хазанов А.А., Крыльский Д.В., Жуков Н.Д.* 176
Особенности взаимодействия лазерного излучения и широкозонных полупроводников. *Воропаев С.А., Душенко Н.В., Мартынов Л.Ю.* 181
Влияние радиоционного облучения на релаксорные свойства свойства монокристаллов $TlInS_2$. *Сардарлы Р.М., Матиев А.Х., Наурузов А.А.* 186
Край поглощения в монокристаллах $Tl(GaS_2)_{1-x}(InSe_2)_x$ (x=0÷0,1). *Керимова Э.М., Гасанов Н.З., Матиев А.Х., Дакиева И.И.* 191
Прыжковая проводимость в монокристаллах $TlInS_2$. *Мустафаева С.Н., Декажев М.М.* 194
К вопросу о кинетике перемещения межфазных границ в процессе контактного плавления с электропереносом. *Багов А.М.* 198
Влияние отжига на состав и электрофизические свойства поверхности кремния *n*-типа. *Бжихатлов К.Ч., Люев В.К.* 204
Расчет профиля распределения оптических констант по глубине в ионно-имплантированном слое полупроводника по эффективным значениям оптических постоянных подложки. *Калмыков Ш.А.* 211

Секция 2 Фазовые равновесия и превращения в материалах микро- и наноэлектроники 219

Оствальдовское созревание в кристаллах $TlGaTe_2$. *Халилова К.Г., Алиева Н.А., Абдуллаев Н.М.* 221
Тепловое оствальдовское созревание эвтектик термоэлектрических систем $A^{IV}B^{VI}$-NiSb. *Абдуллаев Н.А., Азимова С.Р., Алиев О.А., Джафарли К.М., Кахраманов К.Ш., Абдуллаев Н.М.* 226
Фазовый переход в условиях ограниченной геометрии. *Филимонов А.В., Вахрушев С.Б., Кумзеров Ю.А., Ravi Kumar* 231
Особенности измерения температурных зависимостей коэффициентов взаимодиффузии катионов в стеклах при протекающей в них структурной релаксации. *Старцев Ю.К.* 236
Выбор параметров для расчета изменений свойств стекла после термообработки. *Старцев Ю.К.* 241
Проводящие протяженные состояния в легированном теллуриде висмута. *Кахраманов К.Ш., Годжаев Э.М., Кахраманов С.Ш., Мамедова С.И.* 246

Процессы при напылении тонких пленок оксида олова на поверхность стекла сериями сдвоенных лазерных импульсов. *Зажогин А.П., Чинь Н.Х., Патапович М.П., Булойчик Ж.И.* 251

Синтез нанокластеров оксидов цинка и меди из растворов ортофосфатных солей при лазерной абляции пористых образцов. *Зажогин А.П., Чинь Н. Х., Патапович М.П., Булойчик Ж.И.* 255

Особенности диффузии фосфора в сильнолегированном галлием германии. *Фомин В.М., Кобелева С.П., Анфимов И.М., Юрчук С.Ю., Турутин А.В.* . 260

Формирование межслоевых нанообъектов в кристаллах *p*- и *n*-типа твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы. *Кахраманов К.Ш., Абдуллаев Н.А., Кахраманов С.Ш.* 265

Формирование твердых растворов системы CdS – PbS методом ионообменного синтеза. *Чуфарова Н.А., Уразова К.К., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф.* 270

К теории фазовых переходов в изинговых магнитных сверхрешеточных нанотрубках. *Танрывердиев В.А., Тагиев В.С., Абдуллаев М.Н., Керимова Г.Г., Ибрагимов И.Н.* 275

Особенности процесса кристаллизации в биметаллических наноструктурах под внешним давлением. *Мясниченко В.С., Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Богданов С.С.* 280

Формирование кристаллических фаз в модельных биметаллических кластерах на основе титана. *Мясниченко В.С., Сдобняков Н.Ю., Ершов П.М., Акимова Ю.Н., Давыденкова Е.М.* 284

Об оценке коэффициента диффузии вблизи раздела металлов при наличии точечных дефектов. *Мясниченко В.С., Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю. Непша Н.И., Щербатых К.Р.* 289

Исследование кинетики и механизма образования молекулярного водорода в системе nano-ZrO_2-nano-SiO_2. *Меликова С.З., Агаев Т.Н., Велиев Э.Р.* 294

Область гомогенности кристаллического три-(8-оксихинолята) индия. *Аккузина А.А., Козлова Н.Н., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х.* 297

Микроструктура спеченной керамики SiC-NbC. *Кардашова Г.Д., Шабанов Ш.Ш., Ризаханова С.У.* 301

Формирование слоев твердых растворов карбида кремния с нитридом алюминия. *Кардашова Г.Д., Гитикчиев М.А., Ахмедов А.С.* 305

Формирование микроэлектронных приборных структур с заданными свойствами. *Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.* 309

Совершенствование и регулирование технологии изготовления изделий электроники. *Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.* 313

Получение, свойства и применение халькогенидов металлов. *Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.* 317

Наноструктурированные материалы $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ и $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$. *Рабаданова А.Э.*, Палчаев Д.К., Гаджимагомедов С.Х., Алиханов Н.М-Р., Эмиров Р.М.* 319

Магнитные и структурные особенности сплавов системы $(Sm,Tb)Fe_2$. *Политова Г.А., Ганин М.А., Михайлова А.Б., Бурханов Г.С.* 322

Получение и свойства тонкопленочных резистивных покрытий оксида олова. *Сердобинцев А.А., Стародубов А.В., Кожевников И.О., Галушка В.В.* 326

Измерение межфазного натяжения микролитровых капель галлия на границе с водой методом капиллярных колебаний. *Сергеев И.Н., Хоконов А.Х., Ахматов З.А.* 331

Электромассоперенос в свинцово-силикатных стеклах С87-2 И С78-4 в процессах нагрева и изотермического отжига. *Кармоков А.М., Молоканов О.А., Шомахов З.В., Молоканова О.О.* 336

Температурная зависимость краевого угла смачивания свинцом хлоридов калия и натрия с добавками серебра, олова и меди. *Дышекова А.Х., Кармоков А.М., Молоканов О.А., Аброков И.И., Нагаплежева Р.Р.* 343

Матрица для пироэлектрической мишени для регистрации инфракрасного излучения. *Хатукаев Х.М., Маремкулов З.А., Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М.* 348

Влияние структурных и фазовых превращений на термоэлектрические свойства PbTe, допированного CdSe. *Калмыков Р.М., Кармоков А.М., Молоканов О.А.* 354

Изучение размерной зависимости температуры плавления ниобия при различных давлениях. *Крамынин С.П., Ахмедов Э.Н.* 361

Влияние добавок Li И Sr на кинетику и фазообразование в сплавах систем Sn-Pb, In-Zn и Sn-Zn, используемых при контактно-реактивной пайке в электронике. *Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Багов А.М., Кумукова Т.Ж.* . 366

Влияние давления на температуру плавления в контакте разрыхленных нанопленок и наночастиц, используемых в электронике. *Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Гудиева О.В., Касумов Ю.Н., Созаев В.А.* 371

Секция 3 Технологии наноматериалов и тонкопленочных структур для микро- и наноэлектроники 377

Халькогениды висмута и сурьмы с межслоевыми наноструктурами и разработка термоэлементов на их основе. *Багиров С.Б., Кахраманов С.Ш.* 379

Получение и исследование тонких полупроводниковых пленок сульфида индия (III). *Туленин С.С., Баранова К.А., Бунаков В.В., Марков В.Ф.* .. 383

Метод направленной самосборки в литографии проектных норм менее 22 нм. *Литаврин М.В., Матюшкин И.В., Гущин О.П.* 388

Полидисперсные частицы меди, полученные с использованием поверхностно-активного вещества. *Беглецова Н.Н., Селифонова Е.И., Чернова Р.К., Вениг С.Б., Глуховской Е.Г.* 393

Исследования влияния формы канала на процессы образования нанокластеров AlN в плазме при воздействии серий сдвоенных лазерных импульсов на алюмииевую мишень в воздушной атмосфере. *Зажогин А.П., Воропай Е.С., Баззал Ходор, Лычковский В.В.* 398

Лазерная взрывная литография кремниевых пленок на изолирующих подложках. *Сердобинцев А.А., Кожевников И.О., Стародубов А.В., Павлов А.М., Галушка В.В., Рябухо П.В.* 402

Исследование кристаллической фазы в пленках аморфного кремния, полученного методом PE CVD на подложках с зародышевым слоем из наночастиц. *Абаньшин Н.П., Лазарев С.А., Петров П.В., Хазанов А.А., Цветкова О.Ю.* 407

Модификация поверхности графита методом ALD. *Растворова И.И., Денисова О.В.* 412

Золь-гель синтез тонких пленок оксида цинка с примесью алюминия и исследование их свойств. *Белых М.А., Рембеза С.И.* 415

Синтез металлооксидных пленок методом спрей-пиролиза. *Полковников В.Е., Рембеза С.И., Винокуров А.А.* 419

Исследование свойств пленок оксида меди (I) на поверхности ITO, синтезированных методом электрохимического осаждения. *Пермяков Д.С., Рембеза С.И.* 423

Влияние γ-излучения на выход водорода при радиолизе гексана на поверхности н-ZrO_2. *Агаев Т.Н., Мусаева Ш.З., Иманова Г.Т., Сабзлиев С.А.* 427

Оценка влияния технологических режимов плазменно-искрового спекания керамики на основе карбида кремния на плотность получаемых образцов. *Кардашова Г.Д., Сафаралиев Г.К.* 430

Возможности ионно-плазменных технологий для формирования структуры поверхности металлических имплантов. *Смирнов Г.В., Коваль Н.Н., Екимова И.А., Ковальский А.В.*..... 435

Технологические особенности формирования тонких пленок ЦТС на окисленных кремниевых подложках. *Каменцев А.С., Петров В.В., Рожко А.А.* . 441

Мемристивная слоистая структура на основе $BiFeO_3/TiO_2(Nt)/Ti$. *Рабаданова А.Э., Оруджев Ф.Ф., Гаджимагомедов С.Х., Палчаев Д.К., Рамазанов Ш.М.* .445

Плазменная обработка поверхности наноструктурированной керамики $YBa_2Cu_3O_{7-y}$. *Гаджимагомедов С.Х., Палчаев Д.К., Гаджиев М.Х., Мурлиева Ж.Х., Рагимханов Г.Б.* 448

Влияние лазерного излучения на морфологию и десорбционные свойства органических пленок. *Туриев А.М., Тваури И.В., Шанаева А.Т.* 451

Свойства фотонных кристаллов на основе анодного оксида алюминия с пористой структурой, заполненной сегнетоэлектриком. *Козырев Е.Н., Аскеров Р.О., Мерзлов В.С., Ширяев А.В., Асланов М.А.* 456

Исследование многослойных фотонных кристаллов при внедрении в поры оксида алюминия нитрита натрия. *Кодзасова Т.Л., Кабулова Т.Р., Кодзасов В.А., Асланов М.А., Собанов В.Х.* 460

Фотолюминесценция тонких пленок фталоцианинов переходных и редкоземельных металлов. *Березов А.В., Валиева Д.Т., Туриев А.М.* 464

Изучение методом РФЭС причин деградации защитных пленок, нанесенных на поверхность конструкционной стали. *Гогия А.Р., Табухов А.М., Калажоков З.Х., Карамурзов Б.С., Калажоков Х.Х.* 466

Применение нихрома в качестве катализатора для синтеза углеродных наночастиц. *Хамдохов ЗМ., Тешев Р.Ш., Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х.* 471

Секция 4 Приборы и устройства. Информационные технологии в микро- и наноэлектронике 477

Обеспечение узловой функциональной устойчивости самовосстанавливающихся деградирующих наноэлектронных компонентов. *Ткаченко К.С.* 479

Алгоритм генерации псевдослучайных чисел с помощью клеточных автоматов. *Матюшкин И.В., Кожевников В.С.* 484

Физико-статистический подход к вопросам надежности наноприборов. *Матюшкин И.В., Кожевников В.С.* 489

Фотоэлектрические приемники ИК-излучения 1…4 мкм на основе супраструктур тяжелых металлов: история разработки. *Мирошникова И.Н., Мирошников Б.Н., Зенова Е.В.* 493

Нейросетевые калибраторы для средств измерения и контроля технологических процессов нано- и микроэлектроники. *Замятин Н.В., Смирнов Г.В., Маковкин В.И.* 503

Особенности формирования промежуточного фотокатода многокамерного ЭОП. *Урумов В.В., Козырев Е.Н., Гончаров И.Н., Аскеров Р.О., Кочиев С.М.* 507

Вторичная эмиссия в наночастицах и коллоидных квантовых точках антимонида индия. *Мосияш Д.С., Жуков Н.Д.* 512

Механизмы накопления заряда в диэлектрических слоях емкостных МЭМС-переключателей. *Ткаченко А.В., Лысенко И.Е.* 518

Компактная модель диодов Шоттки с ионно-легированными слоями на нитриде галлия. *Желаннов А.В., Петров М.Н., Селезнев Б.И., Федоров Д.Г.* 523

Разработка технологии изготовления и исследование транзисторов на основе нитрида галлия. *Желаннов А.В., Селезнев Б.И., Федоров Д.Г.* 527

Стенд для исследования электрофизических параметров тонких пленок ЦТС. *Варзарев Ю.Н., Каменцев А.С., Петров В.В.* 531

Параметрическая активация микромеханических структур. *Ветров А.А., Калёнов В.Е., Корляков А.В., Михайлова О.Н., Сергушичев А.Н.* 534
Сравнение частотных характеристик HEMT AlGaN/GaN, изготовленных по 0,25 мкм технологии со сплавнымии несплавными омическими контактами. *Павлов А.Ю., Павлов В.Ю., Слаповский Д.Н., Клековкин А.В., Майтама М.В.* 537
Микроволновый сейсмодатчик. *Ширяев А.В., Кодзасова Т.Л., Гугиев Э.Г.* 542
Автоматизированное устройство для определения микрокомпонентов жидких сред. *Хасцаев Б.Д., Дедегкаева Л.М.* 545
Моделирование солнечных элементов в MathCAD. *Салказанов А.Т., Датиев К.М.* .550
Преобразователь солнечной энергии на основе перовскитов и неорганических полупроводников. *Козырев Е.Н., Сабанов В.Х., Гончаров И.Н., Гордеев Г.О., Кучиев Т.Е., Галачиева С.В., Аскеров Р.О.* 554
Защита ГИС от электромагнитных излучений. *Родионов Ю.А., Мир Д.И., Андрущенко А.О.* 559
Анализ параметров датчика Виганда. *Родионов Ю.А., Кравчук М.С.* 566
Модель автономного малогабаритного имплантируемого устройства для исследований на лабораторных животных. *Галушка В.В., Коршунова Г.А., Городков С.Ю., Павлов А.М.* 570
Импульсное кодирование цифровой информации в сверхбольших мемристорных кроссбарах для применений во входном блоке нейропроцессора. *Писарев А.Д., Бусыгин А.Н., Удовиченко С.Ю.* 575
Подход к снижению вероятности ложного срабатывания пассивных оптико-электронных инфракрасных датчиков движения. *Волхонский В.В., Малышкин С.Л.* 580
КМОП-структура с инверсными карманами. *Черкесова Н.В., Блиева А.З.* 585
Метод определения жесткости и высоты иглы зондов АСМ-методом электросиловой спектроскопии. *Бельгушева Л.П., Макаева Л.М.* 590
Многочастотный компактный измеритель биоимпеданса на основе прецизионного преобразователя импеданса AD5933. *Гуденко Ю.А., Гутов А.З., Курданов Х.А., Лосанов Х.Х., Молоканов О.А.* 593
Компьютерная измерительная система для снятия вольтамперной характеристики элементов электронных схем. *Калмыков Ш.А., Каров Б.Г., Лосанов Х.Х.* 600
Сила ван-дер-ваальсова притяжения зонда АСМ к плоской поверхности, покрытой диэлектриком. *Канаметов А.А., Мамиков С.Н., Хамурзов А.М., Лосанов Х.Х.* 608
Полупроводниковый варикап на барьере металл-полупроводник с развитой поверхностью перехода. *Гаев Д.С., Бойко А.Н., Кушхов М.Х., Гаева З.С., Ибрагим А.С., Блиева О.З.* 613

Указатели **617**
Авторский указатель 617
Указатель организаций 621
Указатель городов 622

СЕКЦИЯ 1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ И СТРУКТУР МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 53.092 19-01

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ ДО 9 Гпа НА ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Cd_3As_2-MnAs (MnAs – 20 %) В ПОПЕРЕЧНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Сайпулаева Л.А.[1], Абдулвагидов Ш.Б.[1], Гаджиалиев М.М.[1], Алибеков А.Г.[1], Абакарова Н.С.[1], Мельникова Н.В.[2], Захвалинский В.С.[3], Риль А.И.[4], Маренкин С.Ф.[4]

[1]ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала
[2]Уральский федеральный университет, Екатеринбург
[3]Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород
[4]Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

Проведены комплексные исследования системы Cd_3As_2-MnAs в широком диапазоне температур, давлений и магнитных полей. При высоких давлениях в сплаве Cd_3As_2 – MnAs с 2 мол .% MnAs обнаружено отрицательное магнитосопротивление. Аномалия поведения объясняется изменениями процессов туннелирования из-за уменьшения расстояния между магнитными моментами ферромагнетика и структурными переходами в полупроводниковой матрице под давлением.

Сплав системы Cd_3As_2–MnAs с 20 мол.% MnAs, представляет собой композит, состоящий из ферромагнитных наногранул MnAs и полупроводниковой матрицы Cd_3As_2, в котором преобладает α"-фаза Cd_3As_2. На рис. 1 представлены результаты рентгенофазного анализа (РФА) сплава Cd_3As_2 с 20 мол. % MnAs. На дифракционной картине видно, что наряду с α"-фаза Cd_3As_2 наблюдаются пики фазы MnAs.

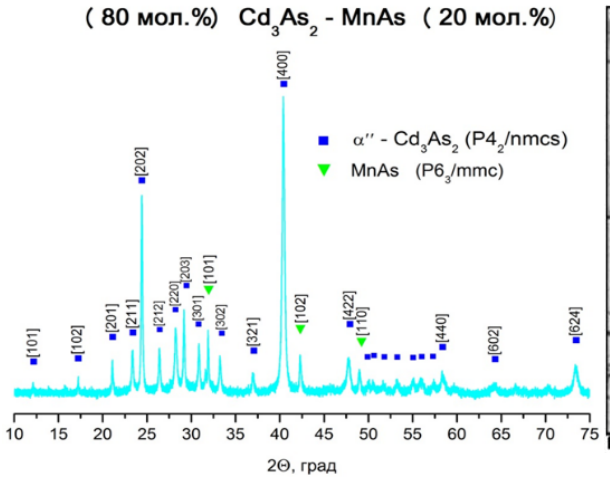


Рис. 1 Рентгенограмма состава 80 мол. % Cd_3As_2+20 мол. % MnAs

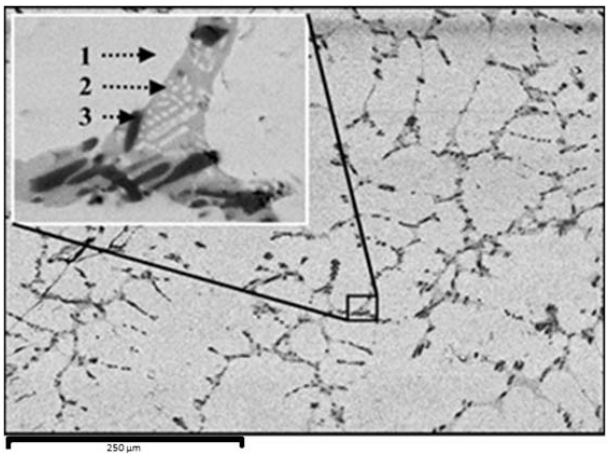


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности образца

На рис. 2 представлены изображения поверхности сплава 80 мол. % Cd_3As_2 и 20 мол. % MnAs и результаты определения количественного содержания элементов на участках, указанных стрелками во вставке. Большая часть объема имеет однородный состав, соответствующий, как показывает элементный анализ, соединению Cd_3As_2. Дополнительные включения занимают менее 5 % от площади образца и содержание в них мышьяка выше, а содержание кадмия ниже, чем в основном объеме образца. На увеличенном фрагменте микроструктуры (вставка на рис. 2) видно, что распределение элементов имеет сложный характер, и образец содержит субмикронные включения, по составу близкие к Cd_3As_2. Элементный анализ в темной области включения показывает, что второй фазой является $CdAs_2$.

Электрические свойства таких структур зависят от размеров гранул, от плотности их упаковки. Если средняя плотность частиц мала, то проводимость такой среды будет весьма низкой. При большой плотности, когда значительное число частиц соприкасаются друг с другом, в структуре могут образоваться достаточно протяженные кластеры, и проводимость такой структуры будет иметь сложный характер. Реальная проводимость сплава будет определяться проводимостью фаз MnAs, Cd_3As_2, переходного слоя между ними и формой гранул. Вероятность туннелирования носителей заряда определяется размерами и расстоянием между гранулами, высотой, шириной и формой туннельных барьеров, температурой среды.

На рис. 3 приведена температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ сплава Cd_3As_2 с 20 мол. % MnAs в интервале температур 77−450 К. Для сплава характерен металлический тип проводимости.

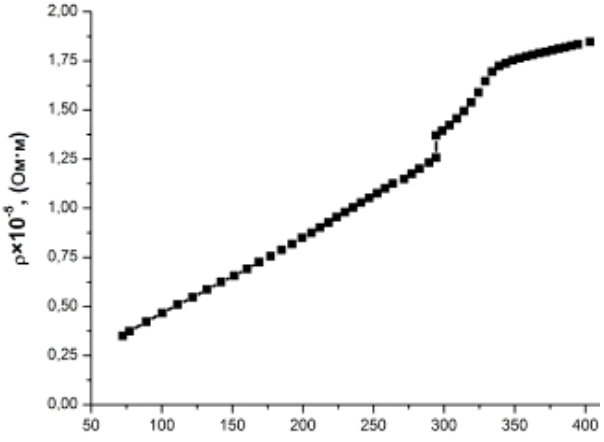


Рис. 3. Температурная зависимость удельного электросопротивления

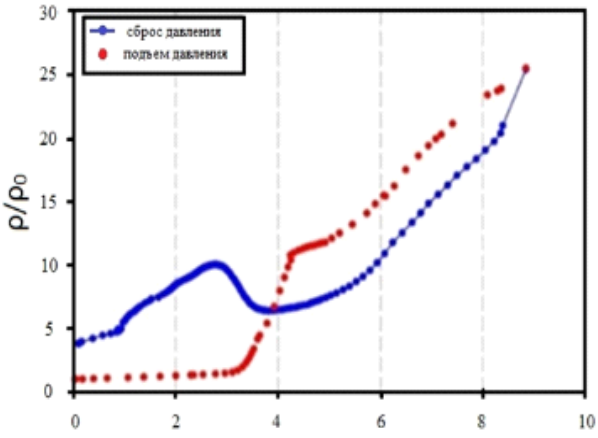


Рис. 4. Барическая зависимость удельного электросопротивления (при подъеме и сбросе давления)

Барическая зависимость удельного сопротивления при подъеме и сбросе давления представлена на рис. 4. С ростом давления до 2,8 ГПа удельное электросопротивление очень медленно монотонно растет, затем наблюдается его резкий рост, который достигает своего максимума при

4,2 ГПа. При сбросе давления удельное электросопротивление падает с различными барическими коэффициентами, и при P=2,75 ГПа наблюдается максимум удельного электросопротивления.

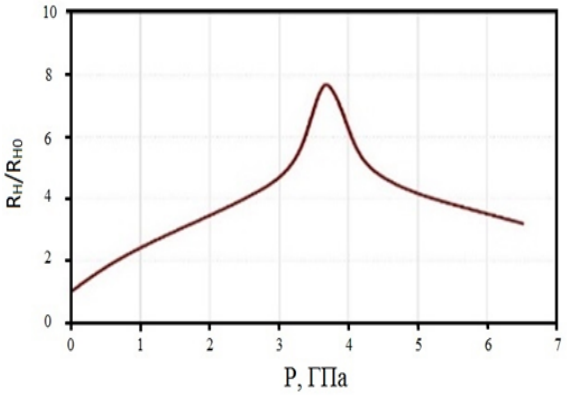


Рис. 5. Зависимость коэффициента Холла от давления для образца Cd3As2+20 мол. % MnAs

На рис. 5 представлена барическая зависимость коэффициента Холла $R_H(P)$. Коэффициент Холла до давлений $P\approx3{,}65$ ГПа проходит через максимум. Его поведение коррелирует с барической зависимостью $\rho(P)$, для которой также характерно наличие четкого пика при $P\approx4{,}2$ ГПа. Обратимые пики на барических зависимостях $\rho(P)$ и $R_H(P)$ свидетельствуют о структурном превращении в сплаве.

На рис. 6. представлены зависимости магнитосопротивления от магнитного поля при фиксированных значениях давления P. Исследования магнитосопротивления в зависимости от давлений до 9 ГПа при фиксированном магнитном поле представлены на рис. 7. На этих зависимостях было обнаружено отрицательное магнитосопротивление (ОМС), максимум которого достигает ~1 % в интервале давлений 1−2,6 ГПа. Кроме ОМС в сплаве установлено наличие особенностей поведения положительного магнитосопротивления в области давлений, соответствующих фазовым переходам в полупроводниковой матрице композита Cd_3As_2 и в ферромагнитных гранулах MnAs [1, 2]. Величина пика на барической зависимости приведенного магнитосопротивления растет с увеличением напряженности магнитного поля. В композитах с другим содержанием MnAs также в окрестности 4 ГПа наблюдали особенности в поведении электрических характеристик.

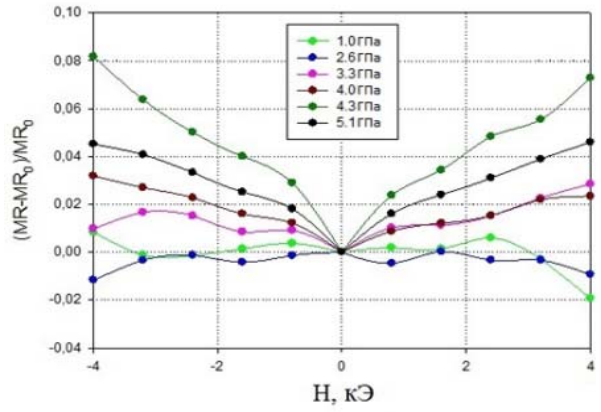


Рис.6 Магнитополевые зависимости магнетосопротивления при фиксированных давлениях образца состава Cd_3As_2 с 20мол.% MnAs

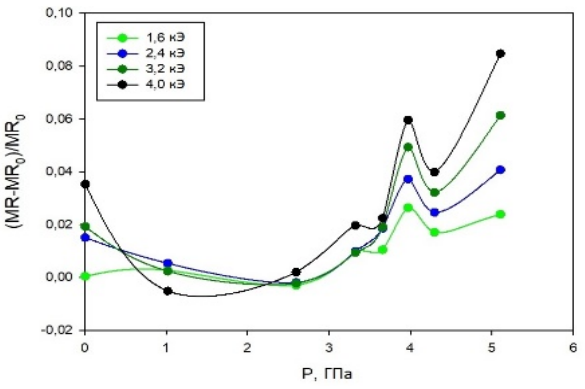


Рис.7 Барические зависимости магнетосопротивления при фиксированных значениях магнитного поля сплава Cd_3As_2 с 20 мол.% MnAs

Исходя из этих измерений, можно предположить, что в сплаве Cd_3As_2 с 20 мол. %MnAs под воздействием высокого давления имеют место совмещённые фазовые переходы: структурный фазовый переход в матрице Cd_3As_2 и ферромагнетике MnAs. В интервале 2,6−4,0 ГПа происходит переход тетрагональной в моноклинную структуру, что подтверждает данные [3, 4], согласно которым при давлении 3,5−3,8 ГПа обнаружены спин-переориентационные переходы в MnAs, также оказывающие влияние на транспорт носителей и магнитосопротивление композита.

В [5, 6] предложена следующая модель механизма возникновения ОМС в гранулированных структурах. В гранулированных структурах в отсутствии магнитного поля угол между магнитными моментами ферромагнитных кластеров случаен, а при приложении магнитного поля их магнитные моменты выстраиваются вдоль поля, что приводит к заметному падению сопротивления. Величина магнитосопротивления пропорциональна магнитному полю, косинусу углов между магнитными моментами и количеству ферромагнитных кластеров. В условиях высоких давлений уменьшаются расстояния между магнитными моментами гранул MnAs. В композитах транспортные свойства определяются не только процессами переноса зарядов в гранулах, но и туннелированием носителей между гранулами. Если размеры гранул и магнитных доменов сопоставимы между собой, то в магнитном поле магнитные моменты гранул выстраиваются параллельно, вдоль поля, и это приводит к меньшему рассеянию электронов проводимости и к проявлению ОМС. Туннельное сопротивление уменьшается с ростом внешнего магнитного поля по мере того как оно упорядочивает намагниченность отдельных доменов. С увеличением давления это туннельное сопротивление уменьшается благодаря уменьшению расстояний между гранулами, т.е. благодаря уменьшению туннелирующего барьера. Кроме того, необходимо учитывать наличие в самой матрице композита электрически активных дефектов, возникших в процессе синтеза композитных материалов и образования гранул MnAs, которые могут поставлять дырки или электроны. Часть дефектов представляют собой некомпенсированные атомы с ненулевым спином, которые играют роль локализованных магнитных моментов или магнитных центров рассеяния носителей в магнитном поле.

Литература

[1] N.V. Melnikova, A.V. Tebenkov, G.V. Sukhanova, A.N. Babushkin, L.A. Saipulaeva, V.S. Zakhvalinskii, S.F. Gabibov, A.G. Alibekov, A.Y. Mollaev. Physics Solid State, V. 60, № 3, P. 494-498 (2018).

[2] A.G. Alibekov, A.Y. Mollaev, L.A. Saipullaeva, S.F. Marenkin, I.V. Fedorchenko, A.I Ril'. Inorg. Mater., V.62, №.1, P.90-93 (2017).

[3] Lanpo He, YatingJia, Sijia Zhang, Xiaochen Hong, Changqing Jin, Shiyan Li. Quantum Materials, 1, 16014 (2016).

[4] В.П. Глазков, Д.П. Козленко, К.М. Подурец, Б.Н. Савенко, В. А. Соменков. Кристаллография. 2003. Т. 48. С. 59-62.
[5] S.F. Marenkin, A.D. Izotov, I.V. Fedorchenko, V.M. Novotortsev. Russ. J. Inorg. Chem., V. 60, № 3, P. 295-300 (2015).
[6] S.F. Marenkin, V.M. Trukhan, I.V. Fedorchenko, S.V. Trukhanov, T.V. Shelkovaya. Russ. J. Inorg. Chem., V. 59, № 4, P. 355–359 (2014).

INFLUENCE OF HYDROSTATIC PRESSURE UP TO 9 GPa ON GALVANOMAGNETIC PROPERTIES OF Cd_3As_2+MnAs (MnAs – 20 %) COMPOSITE INTO TRANSVERSE MAGNETIC FIELD

Saypulaeva[1] L.A., Abdulvagidov[1] Sh.B., Gajialiev[1] M.M., Alibekov[1] A.G., Abakarova[1] N.S., Melnikova[2] N.V., Zakhvalinsky[3] V.S., Риль[4] А.И., Marenkin[4] S.V.

[1]Amirkhanov Institute of Physics, DSC of RAS, Makhachkala
[2]Ural Federal University, Institute for natural sciences, Yekaterinburg
[3]Belgorod State National Investigation University, Belgorod
[4]Kurnakov Institute of Common and Inorganic Chemistry, Moscow

The Cd_3As_2+MnAs composite has been studied complexly in wide ranges of temperatures, pressures and magnetic fields. Negative magnetic resistivity has been found in Cd_3As_2–MnAs sample with 20% of MnAs. This is result of changes in tunneling processes due to reduce of distance between magnetic moment of ferromagnetic and structural transitions caused by pressure.

УДК 541.64: 546.26 19-05

ВЛИЯНИЕ СВЯЗНОСТИ КАРКАСА НАПОЛНИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИУРЕТАН/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Атлуханова Л.Б.[1], Козлов Г.В.[2]

[1]Дагестанский государственный медицинский университет, Махачкала
[2]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

На примере нанокомпозитов полиуретан/углеродные нанотрубки показано, что повышение содержания нанонаполнителя приводит к увеличению связности его каркаса и снижению радиуса кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок. Эти структурные изменения замедляют рост модуля упругости нанокомпозитов по мере повышения содержания нанонаполнителя.

Как известно [1], углеродные нанотрубки формируют в полимерной матрице нанокомпозитов кольцеобразные структуры, которые являются фрактальными объектами. Кроме того, любой наполнитель может формировать в полимерной матрице каркасоподобную структуру с размерностью $D_к$, также обладающую фрактальными свойствами [2]. Указанная каркасоподобная структура или каркас наполнителя передает приложенное к образцу напряжение и уровень такого переноса определяется его связностью, характеризуемой спектральной (фрактонной) размерностью d_s. Поэтому целью настоящего сообщения является исследование влияния степени связности каркаса углеродных нанотрубок на структуру и свойства нанокомпозитов полиуретан/углеродные нанотрубки.

В качестве матричного полимера использован эластомерный полиуретан марки Morthane PS455-203 производства Huntsman Polyurethane. В качестве нанонаполнителя применялись однослойные углеродные нанотрубки (нановолокна) марки PRT-HT-19, производства Applied Science Inc., имеющие наружный диаметр 50−120 нм и длину 10 мкм [3].

Образцы нанокомпозитов полиуретан/углеродные нанотрубки (ПУ/УНТ) получены смешиванием растворов компонентов при содержании УНТ в интервале 1-20 масс. % в полярном растворителе (тетрагидрофуране) и последующим их приготовлением методом полива. Затем образцы сушились в вакуумной печи при температуре 323 К до постоянной массы. Полученные образцы имели толщину 0,5−2,0 мм. Механические испытания выполнены на приборе Tinius Olson H10KS при скорости ползуна 6 мм/мин и температуре 293 К [3].

Как отмечалось выше, углеродные нанотрубки (УНТ) формируют в полимерной матрице нанокомпозита кольцеобразные структуры, радиус которых $R_{УНТ}$ можно определить с помощью уравнения [4]:

$$\varphi_н = \frac{\pi r_{\text{УНТ}}^2 L_{\text{УНТ}}}{\left(2R_{\text{УНТ}}\right)^3}, \quad (1)$$

где $\varphi_н$ – объемное содержание УНТ, $r_{\text{УНТ}}$ и $L_{\text{УНТ}}$ – радиус и длина углеродных нанотрубок, соответственно.

Величина $\varphi_н$ определена согласно известной формуле [5]:

$$\varphi_н = \frac{W_н}{\rho_н}, \quad (2)$$

где $W_н$ – массовое содержание нанонаполнителя, $\rho_н$ – его плотность, оцениваемая следующим образом [5]:

$$\rho_н = 188\left(2r_{\text{УНТ}}\right)^{1/3}, \text{ кг/м}^3. \quad (3)$$

Оценка спектральной размерности d_s каркаса УНТ определена согласно следующей методике. Сначала рассчитывался безразмерный параметр b_α, характеризующий уровень межфазной адгезии в нанокомпозитах, по уравнению [4]:

$$b_\alpha = 4{,}8\left(R_{\text{УНТ}}^2 - 0{,}022\right), \quad (4)$$

где $R_{\text{УНТ}}$ дается в микрометрах.

Затем определялась относительная доля межфазных областей $\varphi_{мф}$ с помощью следующей формулы [5]:

$$\left(\varphi_{мф} / \varphi_н\right) = 2{,}7b_\alpha. \quad (5)$$

Далее можно оценить фрактальную размерность поверхности кольцеобразных формирований УНТ, используя уравнение [2]:

$$\varphi_{мф} = 0{,}61\left(d_n - 2\right), \quad (6)$$

и рассчитать величину размерности каркаса УНТ с помощью следующей формулы [2]:

$$d_n = d_{n0} + 0{,}63\left(D_к - 2\right), \quad (7)$$

где d_{n0} − размерность поверхности исходных углеродных нанотрубок, равная ~ 2,82 [4].

И, наконец, величина d_s определяется следующим образом [4]:

$$d_s = \frac{2D_к}{1 + D_к}. \quad (8)$$

На рис. приведена зависимость $R_{\text{УНТ}}(d_s)$ для рассматриваемых нанокомпозитов. Как можно видеть, наблюдается линейная корреляция между указанными параметрами, показывающая сильный спад величины $R_{\text{УНТ}}$ по мере роста связности каркаса УНТ, т.е. усиления их взаимодействия. Снижение $R_{\text{УНТ}}$ означает усиление агрегации УНТ в полимерной матрице и, как следствие, уменьшение эффективности углеродных нанотрубок в качестве армирующего структурного элемента нанокомпозита [4]. Так, степень усиления $E_н/E_м$ нанокомпозитов можно определить согласно уравнению [5]:

$$\frac{E_н}{E_м} = 1 + 11\left(2{,}82\varphi_н b_\alpha\right)^{1{,}7}, \qquad (9)$$

где $E_н$ и $E_м$ – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно.

Из формулы (4) следует уменьшение b_α по мере снижения $R_{УНТ}$ и, как следствие, понижение $E_н/E_м$ при прочих равных условиях.

Рассмотрим характерные точки зависимости $R_{УНТ}(d_s)$, приведенной на рис. 1. Указанная зависимость аналитически может быть описана следующим эмпирическим уравнением:

$$R_{УНТ} = 3{,}26 - 2{,}41 d_s, \qquad (10)$$

где $R_{УНТ}$ дается в микрометрах.

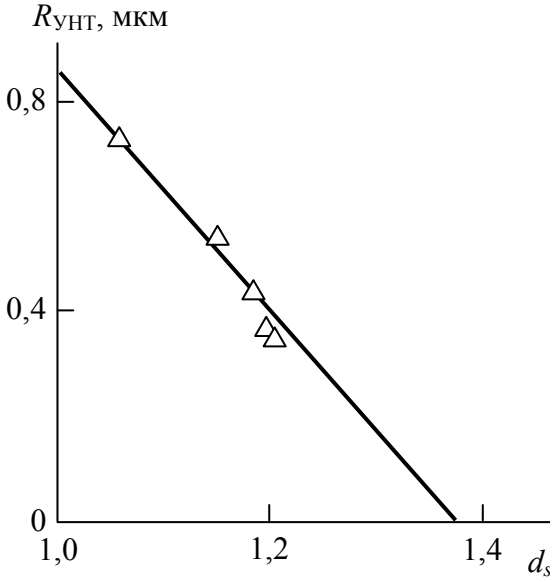


Рис. Зависимость радиуса кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок $R_{УНТ}$ от степени связности их каркаса, характеризуемой спектральной размерностью d_s, для нанокомпозитов ПУ/УНТ

Из уравнения (10) следует, что при d_s=0 (полное отсутствие связности каркаса УНТ) $R_{УНТ}$=3,26 мкм, что является типичным значением для почти распрямленной нанотрубки. Такое значение $R_{УНТ}$ согласно уравнению (4) предполагает очень высокий уровень межфазной адгезии (b_α=62,1) и, соответственно, высокие значения $E_н/E_м$. Величину фрактальной размерности кольцеобразного формирования D_f можно определить с помощью следующей формулы [4]:

$$R_{УНТ} = 0{,}05\varphi_н^{-1/\left(d - D_f\right)}, \qquad (11)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае d=3).

Расчет согласно уравнению (11) дает величину D_f=1,35, т.е. достаточно близкую к величине D_f=1,0 для полностью распрямленной нанотрубки. Для d_s=1,0 (линейно связанный каркас УНТ) значение $R_{УНТ}$=0,85 мкм и b_α=3,4, что значительно ниже, чем в случае d_s=0. Согласно уравнению (11), в этом случае $D_f \approx 1{,}62$, что несколько превышает размерность протекаемых, т.е. свободно проходящих друг через друга, кольцеобразных формирований УНТ D_f=1,50. Это означает, что кольцеобразные формирования образуют контакты между собой, что и определяется связность каркаса УНТ. При максимально возможном значении d_s=1,33 $R_{УНТ}$=0,1 мкм и b_α=0,18, что близко к отсутствию межфазной адгезии, характеризуемого условием b_α=0. Величина D_f при $R_{УНТ}$=0,1 мкм равна 2,26, что примерно соответствует максимально возможной размерности для кольцеобразных формирований УНТ (~ 2,28) [4].

Таким образом, результаты настоящего сообщения продемонстрировали, что повышение содержания углеродных нанотрубок в нанокомпозитах на основе полиуретана приводит к повышению связности их каркаса, характеризуемой спектральной размерностью. В свою очередь, повышение связности каркаса УНТ приводит к отрицательному влиянию на свойства нанокомпозитов ПУ/УНТ, снижая радиус кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок.

Литература

1. Schaefer, D.W. How nano are nanocomposites? / D.W. Schaefer, R.S. Justice. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 24. P. 8501−8517.
2. Козлов, Г.В. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. / Г.В. Козлов, Ю.Г. Яновский, Ю.Н. Карнет. М.: Альянстрансатом, 2008. 363 с.
3. Koerner, H. Deformation – morphology correlation in electrically conductive carbon nanotube-thermoplastic polyurethane nanocomposites. / H. Koerner, W. Liu, M. Alexander, P. Mirau, H. Dowty, R.A. Vaia. // Polymer. 2005. V. 46. № 13. P. 4405−4420.
4. Yanovsky, Yu.G. Special features of the structure of carbon nanotubes in polymer composite media. / Yu.G. Yanovsky, G.V. Kozlov, Z.M. Zhirikova, V.Z. Aloev, Yu.N. Karnet. // Nanomechanics Science and Technology. 2012. V. 3. № 2. P. 99−124.
5. Микитаев, А.К. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. / А.К. Микитаев, Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков. М.: Наука, 2009. 278 с.

THE EFFECT OF CONNECTIVITY OF NANOFILLER NETWORK ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES POLYURETHANE/CARBON NANOTUBES

[1]Atlukhanova L.B., [2]Kozlov G.V.

[1]Dagestan State Medical University, Makhachkala
[2]Kabardino-Balkarian State University, Nal'chik

It has been shown on the example of nanocomposites polyurethane/carbon nanotube that enhancement of nanofiller contents leads to increasing of connectivity of their network and reduction of annular formations radius of carbon nanotubes. These structural changes decelerated growth of elastic modulus of nanocomposites at enhancement of nanofiller contents.

УДК 538.911 19-08

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНЫХ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ ДЛЯ КАВИТАЦИОННЫХ НАНОФОРМ УГЛЕРОДА

Воропаев С.А., Душенко Н.В., Мартынов Л.Ю.

Институт геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) РАН, Москва

Рассмотрены возможные процессы фракционирования изотопов углерода при гидродинамической кавитации в углеводородных жидкостях. Проведены эксперименты с бензолом, толуолом и этанолом, выделены наноформы углерода с различными кристаллическими структурами. С помощью развитого численного метода моделируются ненаправленные связи, характерные для металлов и для атомов углерода в ГЦК-фазе. Поставлена задача выявления ключевых параметров парных силовых потенциалов атомов углерода, и рассмотрены приложения результатов для микроэлектроники и природных процессов.

Ключевые слова: *алмаз, графит, изотопы, кавитация, углерод, фракционирование*

Введение

Гидродинамическая кавитация, как физический процесс, представляет собой разрыв сплошности жидкости под действием быстрых растягивающих усилий. Как правило, это вызвано скачками давления в среде и приводит к формированию пузырей, заполненных паром жидкости. Такие объекты неустойчивы и распадаются до момента наступления насыщения и равновесия системы пар-жидкость. Природные среды, обычно, гетерогенны и помимо основной жидкости (например, воды) содержат растворенные газы и/или жидкости другого состава (например, метан или углекислый газ). В этом случае, пар в кавитационной полости будет иметь смешанный состав, композиция которого будет определяться давлением насыщенных паров компонент при данной температуре. Испарение жидкости и выход растворенного газа в полость сопровождается фракционированием их изотопов, при этом происходит обогащение пара легким изотопом. В данной работе мы попытаемся сделать теоретические оценки изотопного эффекта и сравнить с полученными экспериментальными данными.

Константа равновесия K при испарении соответствует давлению пара $P_{\text{п}}$ и определяется из выражения

$$\Delta F^0 = - R_0 T \ln P_{\text{п}}, \qquad (1)$$

где T – температура среды. Изотопный эффект при испарении жидкости в закрытой системе м.б. определен через статистические суммы компонентов системы, аналогично расчетам термодинамического изотопного эф-

фекта [1]. Изотопный эффект при испарении жидкости в открытой системе более сложен и м.б. рассмотрен как частный случай кинетического изотопного эффекта. При этом степень фракционирования изотопов определяется различием скоростей перехода молекул разного изотопного состава – испарение «тяжелых» молекул происходит медленнее чем «легких».

Для описания фракционирования изотопов в неравновесных процессах удобно использовать коэффициент разделения изотопов α, который характеризует их распределение по компонентам физической системы на промежуточной стадии процесса. В конечно стадии, при переходе системы к равновесию, α совпадает константой изотопного равновесия *K*. Различие изотопного состава жидкости и пара с помощью α описывается выражением

$$\alpha = R_{ж} / R_{п}, \qquad (2)$$

где $R_{ж}$ и $R_{п}$ – изотопный состав жидкости и пара, соответственно. Обозначив через *I* степень выпаривания, как отношение объема испарившегося вещества к исходному объему, α можно выразить в виде

$$\alpha = \ln(1 - I)\,(R_{ж}/R_{п}) \,/\, \ln(1 - I) \qquad (3)$$

Данное выражение позволяет определить коэффициент разделения изотопов для однократного процесса испарения по изотопному составу исходной жидкости и ее остатка.

Экспериментальные результаты

В ГЕОХИ РАН под руководством академика Э.М. Галимова была экспериментально показана возможность синтеза алмазной и *n*-алмазной фазы при кавитации в углеродсодержащей жидкости (бензол, толуол, этанол) [2-4]. Продукты синтеза в основном представляют собой частички графита либо аморфного углерода, но попадается и своеобразная алмазная фаза – ГЦК-углерод или n-алмаз [5]. На рис. 1 показаны фотографии образцов кавитационных наноалмазов, которые представляют собой частицы размером 10-30 нм. В работе [3] указано, что эти частицы представляют собой смесь двух разных кристаллических фаз – обычной алмазной фазы и фазы ГЦК-углерода. Наличие этих двух фаз при кавитации может объясняться неоднородностью давления и температуры при сжатии пузырька и соответственно различными условиями синтеза углеродных наночастиц. На рисунке 2 приведена электронная дифрактограмма характерных образцов *n*-алмаза, для которых присутствуют линии 200, 222 и 240, запрещенные в алмазной решетке. В таблице приведены данные дифрактограмм, полученных с образцов кавитационного синтеза, из работы [4] и табличные значения для ГЦК решетки с параметром решетки, равным алмазному.

Видно очень хорошее совпадение, что показывает наличие n-алмаза в продуктах кавитационного синтеза.

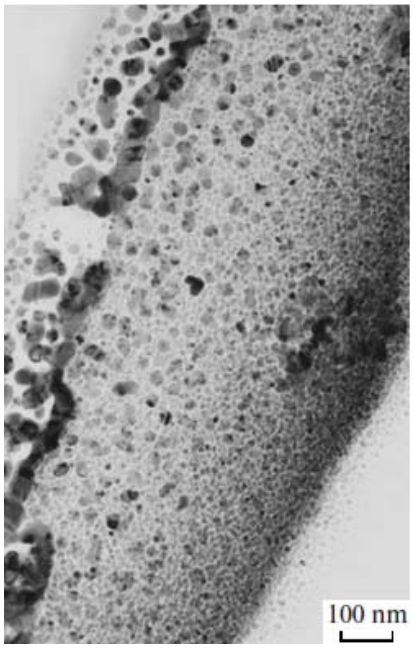


Рис. 1. Наноалмазы, полученные из бензола при кавитации. Фотография сделана на сканирующем электронном микроскопе [4]

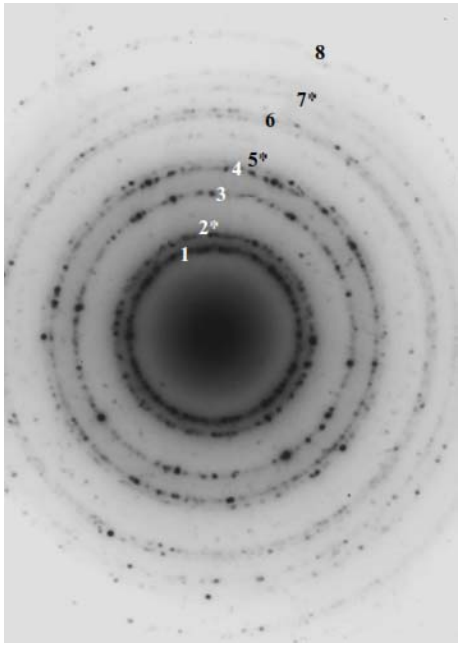


Рис 2. Электронная дифрактограмма, характерная для n-алмаза (просвечи-вающий электронный микроскоп) [4]. Цифры соответствуют номерам линий, приведенным в таблице. Звездочкой отмечены линии, запрещенные в алмазной решетке

Таблица. Межплоскостные расстояния по результатам обработки дифрактограмм рисунка 2. * − запрещенные в алмазе линии. Нормировка к плоскости 111

Номер линии и плоскость (hkl)		Кавитационный алмаз [9], А	N-алмаз [5], А	ГЦК-решетка, А
1	111	2,06	2,06	2,06
2*	200	1,79	1,78	1,783
3	220	1,26	1,26	1,261
4	311	1,08	1,07	1,0754
5*	222	1,03	1,04	1,0297
6	331	0,821	0,818	0,8182
7*	240	0,796	0,796	0,7976
8	422	0,729	0,726	0,7281

Наличие двух фаз в продуктах синтеза позволяет рассмотреть гипотезу непрерывного перехода *n*-алмаз – алмаз путем заполнения соответствующих ячеек (вакансий) в алмазной решетке. Такая модель рассмотрена в [6], где вводится параметр заполнения χ, причем χ=0 для ГЦК-фазы и χ =1 для алмаза, и на основе теории функционала электронной плотности проводится расчет энергии связи в зависимости от χ. Далее мы рассматриваем возможность построения единой модели кристаллических связей алмаза и

n-алмаза на основе механического подхода, подразумевающую также непрерывный переход одной фазы в другую. В частности, предпринята попытка построения единого закона взаимодействия, позволяющего описать геометрию и упругие свойства как алмаза, так и ГЦК-углерода.

Численное моделирование

Для построения модели используются подходы, применявшиеся ранее отдельно к алмазной структуре [7] и к ГЦК решетке некоторых металлов в рамках общего подхода, разработанного в [8]. Ненаправленные связи, характерные для металлов и для атомов углерода в ГЦК-фазе, моделируются при помощи парных силовых потенциалов, которые зависят только от расстояния между взаимодействующими атомами. Для учета ковалентности связей в алмазе вводится парное моментное взаимодействие, которое в линейном приближении приводит к появлению поперечной жесткости связи в дополнение к силовому полю. Кроме того, моментное взаимодействие будет иметь место только с ближайшими соседями (атомами первой координационной сферы) ввиду того, что ковалентные связи короткодействующие. Также необходимо отметить, что решетка алмаза состоит из двух ГЦК подрешеток, поэтому атомы, лежащие на второй координационной сфере алмаза, образуют ГЦК решетку с примерно тем же параметром, который наблюдается у n-алмаза. Таким образом, величина расстояния до первой координационной сферы в *n*-алмазе позволяет пренебречь ковалентностью связи, и в модели остается один параметр, описывающий ковалентность связей в алмазе.

Подбор силового закона взаимодействия проводится в два этапа. Сначала строятся две силы взаимодействия на базе потенциала Ми, обеспечивающие выполнение условий ненапряженности эквивалентной сплошной среды для алмаза и ГЦК-углерода, а также удовлетворяющие экспериментальным данным для компонент тензора жесткости алмаза и модуля объемного сжатия ГЦК-углерода, реальным размерам решетки алмаза. После подбора силы и идентификации параметров необходимо проверить устойчивость эквивалентной сплошной среды для алмаза и ГЦК-углерода. В линейном приближении критерием устойчивости является положительная определенность тензора жесткости. На втором этапе проводится сшивка двух кривых с учетом следующих соображений. Во-первых, график силы взаимодействия должен иметь два минимума (пределы прочности при растяжении), соответствующие алмазной и ГЦК-фазам, между которыми есть барьер, так как, согласно нашей гипотезе, в углеродсодержащей жидкости ГЦК-фаза возникает в случае, когда давление и температура не достигают требуемых для получения алмаза значений. Во-вторых, известна теоретическая прочность алмаза, а его хрупкость позволяет отождествлять предел прочности при одноосном растяжении с пределом прочности при объемном растяжении, который вычисляется проще.

Получившаяся в результате процедуры сшивки двух моделей силовая функция взаимодействия атомов в кристалле n-алмаза представлена на рисунках 3 и 4. На рисунке 3 представлен полный график зависимости силы взаимодействия F от расстояния между атомами r, на рисунке 4 показана сила взаимодействия, отвечающая ненапряженному ГЦК-углероду. Сшивка производится кубической параболой с условиями непрерывности функции и ее первой производной. Точка r_1 = 0,154 нм в окрестности первого ноля силовой функции соответствует первой координационной сфере в алмазной структуре, точка r_2 = 0,250 нм (второй ноль) – первой координационной сфере в ГЦК-структуре, а точка r_3 = 0,252 нм – второй координационной сфере в алмазной структуре. Сшивка проводится таким образом, чтобы обеспечить условия на прочность и хрупкость алмаза, за которые отвечают глубина и ширина ямы соответственно. Высота и ширина барьера при таком подходе однозначно определяются глубиной и шириной ямы.

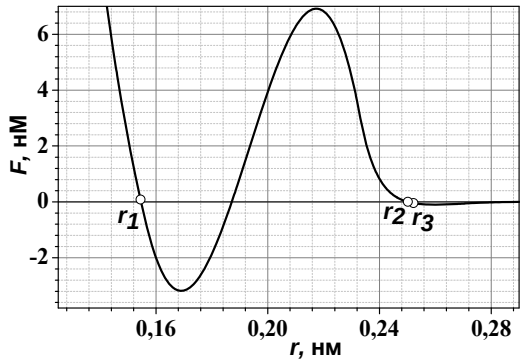


Рис. 3. График зависимости силы взаимодействия от расстояния между атомами для системы алмаз – *n*-алмаз. Точки r_1, r_2 и r_3 соответствуют координационным сферам взаимодействия алмаза и ГЦК-углерода

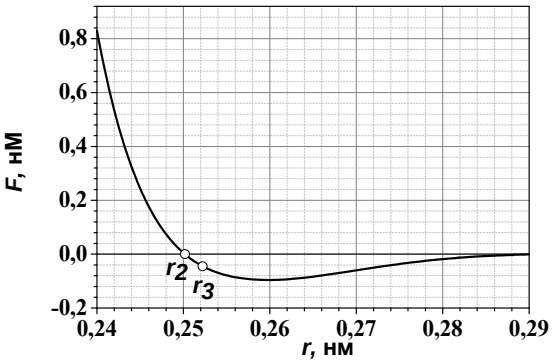


Рис. 4. График зависимости силы взаимодействия от расстояния между атомами для ГЦК-углерода

Сила взаимодействия имеет вид:

$$F(r) = \begin{cases} \dfrac{D^0 N^0 M^0}{(N^0 - M^0)a^0}\left(\left(\dfrac{a^0}{r}\right)^{N^0+1} - \left(\dfrac{a^0}{r}\right)^{M^0+1}\right) & r \le b^0 \\ A_1 r^3 + A_2 r^2 + A_3 r + A_4 & b^0 < r \le r_m \\ \dfrac{DNM}{(N-M)a}\left(\left(\dfrac{a}{r}\right)^{N+1} - \left(\dfrac{a}{r}\right)^{M+1}\right) & r_m < r \le b \\ \dfrac{DNM}{(N-M)a}\left(\left(\dfrac{a}{r}\right)^{N+1} - \left(\dfrac{a}{r}\right)^{M+1}\right)\left(1 - \dfrac{\left(r^2 - b^2\right)^2}{\left({a_{cut}}^2 - b^2\right)^2}\right)^2 e^{(b-r)} & b \le r < a_{cut} \\ 0 & r > a_{cut} \end{cases}, \quad (5)$$

где $D^0 = 5{,}323 \cdot 10^{-18}$ Дж; $M^0 = 1{,}002$; $N^0 = 2{,}002$; $a^0 = 0{,}156$ нм; $b^0 = 0{,}2318$ нм; $r_m = 0{,}233$ нм; $D = 0{,}00274 \cdot 10^{-18}$ Дж; $M = 22{,}09$; $N = 28{,}01$; $b = 0{,}260$ нм; $a_{cut} = 0{,}2942$ нм; $A_1 = 178504{,}6$; $A_2 = 103470{,}5$; $A_3 = -19679{,}04$; $A_4 = 1228{,}96$. На микроуровне для первой координационной сферы алмаза усилие в связи $F_1 = 0{,}0823$ нН, продольная жесткость связи $c_1 = 350{,}17$ Н/м, поперечная жесткость связи $c_D = 259{,}91$ Н/м; для второй координационной сферы алмаза усилие в связи $F_2 = -0{,}0448$ нН, продольная жесткость связи $c_2 = 17{,}05$ Н/м; продольная жесткость связи в ГЦК-углероде $c_{FCC} = 27{,}049$ Н/м.

Заключение

Итак, в экспериментах с кавитацией в различных органических жидкостях (бензол, толуол, этанол) получены три основные фазы углерода: графит, алмаз и n-алмаз. Изотопный состав этих фаз, очевидно, будет определяться изотопных составом соответствующего углеводородного пара и кинетикой реакций самого синтеза. Построена механическая модель взаимодействия атомов в кристаллической решетке алмаза и ГЦК-углерода, учитывающая экспериментальные данные по упругим и прочностным характеристикам алмаза и расчетный коэффициент объемного сжатия ГЦК-углерода. Эта модель корректно описывает геометрию n-алмаза и дает количественные критерии для оценки эффекта фракционирования изотопов углерода при его формировании. Наработка достаточного количества продуктов кавитационного синтеза и анализ их изотопного состава позволит в будущем определить тонкие детали механизмов синтеза наноформ углерода.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект 19-05-00554 А.

Литература

[1] Э.М. Галимов, *Геохимия стабильных изотопов углерода*. Россия: Изд. «Недра», Москва, 1968.

[2] Э.М. Галимов и др., «Экспериментальное подтверждение синтеза алмаза в процессе кавитации», *Доклады Академии Наук*, т. 395, № 2, с. 187-191, 2004.

[3] С.А. Воропаев и др., «Синтез углерода с гранецентрированной кристаллической решеткой при кавитационном сжатии», *Доклады Академии Наук*, т. 440 № 3, с. 326-330, 2011.

[4] С.А. Воропаев и др., «Особенности синтеза алмазоподобных наночастиц в толуоле при кавитации», *Доклады Академии Наук*, т. 446, № 4, с. 388-392, 2012.

[5] H. Hirai and K. Kondo, “New Crystalline Form of Carbon under Shock Compression”, *Proc. Japan Acad.*, vol. 67**,** Ser. B, pp. 22-26, 1991.

[6] B. Wen, J.J. Zhao and T.J. Li. "Synthesis and crystal structure of n-diamond", *Int. Mater. Rev*., vol. 52, no. 3, pp. 131-151, 2007.
[7] I. Konyashin et al. "A new hard allotropic form of carbon: Dream or reality?", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials,* vol. 24, no. 1, pp.17-23, 2006.
[8] А.М. Кривцов, *Теоретическая механика. Упругие свойства одноатомных и двухатомных кристаллов*. Россия: Изд. Политехнического университета, Санкт-Петербург, 2009.

EVALUATION OF POSSIBLE ISOTOPIC EFFECTS FOR CAVITATIONAL CARBON NANOFORMS

S.A. Voropaev, N.V. Dushenko, L.Yu. Martynov

Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry V.I. Vernadsky Russian Academy of Science (GEOKHI RAS), Moscow

Key words*: diamond, graphite, isotope, cavitation, carbon, fraction*

Possible processes of the carbon isotopes fraction under hydrodynamic caviation at carbon-containing liquids are considered. We have made corresponding experiments with benzene, toluene and ethanol to provide carbon nanoforms with different crystal structures. Specific bonding forces for metals and N-diamond are modeled using developed numerical method. The task is to identify the key parameters affecting the pairs force potentials of carbon atoms and consider the application of the results to microelectronics and natural processes.

УДК 538.958 19-11

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ – ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ (LDPE) С НАНОКРИСТАЛЛИТАМИ Bi_2Te_3

Абдуллаев Н.А.[1*], Гамзаева А.Ю.[2], Ализаде Э.Г.[1], Аждаров Г.Х.[1], Мамедов Н.Т.[1], Алигулиева Х.В.[1], Кахраманов К.Ш.[1]

[1]Институт физики Национальной Академии Наук Азербайджана, Баку
[2]Гянджинский государственный университет, Гянджа
*abnadir@mail.ru

Путем термического прессования полиэтилена низкой плотности (LDPE) и Bi_2Te_3 в порошкообразном состоянии с размерами нанокристаллитов ~50 nm, получены композитные смеси с различной концентрацией нанокристаллитов Bi_2Te_3. Полученные образцы, предварительно охарактеризованые методами рентгеновской диффрактометрии и комбинационного рассеяния света, исследованы методом спектроскопической эллипсометрии в интервале энергий фотонов 1−6 эВ. В приближении эффективной среды Бруггемана, рассчитаны диэлектрические функции для нанокомпозитов. Из анализа деполяризационных особенностей отраженного света установлена реальная неоднородность исследуемых композитных образцов.

1. Введение

Как известно, соединения типа Bi_2Te_3 и твердые растворы на их основе нашли практическое применение в качестве термоэлектрических материалов. Для более широкого использования необходимо повышение термоэлектрической эффективности, что обычно достигается легированием этих соединений или подбором определенных составов твердых растворов. Теоретические расчеты [1] указывают, что значительного увеличения термоэлектрической эффективности можно достичь использованием низкоразмерных структур (тонкие пленки, нанонити, нанокристаллы и т.п.) на основе этих соединений.

Нанокомпозиты были получены путем термического прессования полиэтилена низкой плотности (LDPE - Low Density Polyethylene) и Bi_2Te_3 в порошкообразном состоянии с весовой концентрацией 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 и 70 % [2]. Предварительно порошок просеивался через специальное ситечко и размеры нанокристаллитов Bi_2Te_3 не превышали 50 нм.

Целью настоящей статьи является исследование оптических свойств нанокомпозитов – матрицы LDPE с наполнителем в виде нанокристаллитов Bi_2Te_3 с весовой концентрацией 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 и 70 %.

2. Характеризация нанокомпозитов

Характеризация нано композитных образцов проводились методами дифракции рентгеновских лучей и комбинационного рассеяния света.

Рентгенодифрактометрические исследования проводились на рентгеновском дифрактометре *Bruker D2-PHASER*. Исследования комбинационного рассеяния света проводились на трехмерном конфокальном рамановском микроспектрометре *Nanofinder 30 (Tokyo Instr.)*, длина волны возбуждения λ = 532 нм. Эти исследования подтвердили наличие характерных для Bi_2Te_3 рефлексов в рентгеновской дифракции и три КР-активные моды [3]: на частоте 62 см$^{-1}$ (A_{1g}^1), на частоте 102,5 см$^{-1}$ (E_g^2) и на частоте 134 см$^{-1}$ (A_{1g}^2). С увеличением концентрации наполнителя Bi_2Te_3 интенсивность и рентгеновских рефлексов, и рамановских мод возрастает.

3. Эллипсометрические измерения и анализ полученных данных

Для исследования оптических параметров нанокомпозитов нами были проведены спектральные эллипсометрические исследования, являющиеся высокочувствительным и точным оптическим методом исследования поверхностей и границ раздела различных сред. Этот метод основан на изучении изменения состояния поляризации отраженного света после взаимодействия его с поверхностью границ раздела этих сред. Измерения проводились на эллипсометре оптического диапазона M-2000 DI (J.A. Woollam Co, Inc.). Спектральная зависимость эллипсометрических параметров Δ и Ψ снималась в диапазоне энергий фотонов 1−6 эВ с шагом 50 мэВ при углах падения в диапозоне 60−75°.

Выбор адекватной оптической модели, правильно описывающей отражающие свойства исследуемого образца является одним из важных этапов при эллипсометрических исследованиях. В наших исследованиях наиболее подходящей оптической моделью оказалась система, содержащая один и более слоев с разной стехиометрией, так как в образцах отсутствовала единая стехиометрия из-за кластеризации наночастиц и полиэтилена. Таким образом, для решения обратной эллипсометрической задачи в связи с неоднородностью нанокомпозитов нами была выбрана модель "однородная подложка – однородный слой" [4]. Вычисления проводились на основе аппроксимации эффективной среды (Effective Medium Approximation, EMA) приближением Бруггемана [5]:

$$\sum_{j=1}^{n} \rho_j \frac{\varepsilon_j - \varepsilon_{ef}}{\varepsilon_j + 2\varepsilon_{ef}} = 0, \qquad (1)$$

здесь ρ_j − доля j-того вещества, ε_j − диэлектрическая постоянная j-того вещества, ε_{ef} − эффективная диэлектрическая постоянная.

Применив приближение Бруггемана (1), для указанных номинальных концентраций, были рассчитаны спектральные зависимости показателя преломления и коэффициента экстинкции. Однако, наблюдается отклонение расчетных величин показателей преломления и экстинкции от измеренных экспериментально, что указывает на неоднородность образцов. При указанной технологии получения неизбежно внедрение в нанокомпозиты воз-

душных полостей. Для слоев содержащих еще и третий компонент "воздух" (void) приближение Бруггемана примет вид:

$$\rho_{Bi_2Te_3}\frac{\varepsilon_{Bi_2Te_3}-\varepsilon_{ef}}{\varepsilon_{Bi_2Te_3}+2\varepsilon_{ef}}+\rho_{PE}\frac{\varepsilon_{PE}-\varepsilon_{ef}}{\varepsilon_{PE}+2\varepsilon_{ef}}+\left(1-\rho_{Bi_2Te_3}-\rho_{PE}\right)\frac{\varepsilon_{Void}-\varepsilon_{ef}}{\varepsilon_{Void}+2\varepsilon_{ef}}=0, \qquad (2)$$

здесь ε_{void} – диэлектрическая постоянная воздуха.

Расчеты показали, что для нанокомпозитов с содержанием наночастиц Bi_2Te_3 концентрациями 5, 10, 30, 40 и 50 % является подходящей модель "один слой-подложка". Однако, для концентраций 60 и 70 % при использовании указанной модели, величина ошибки получалась большим. В этом случае, для нанокомпозитов с номинальной концентраций наночастиц Bi_2Te_3 60 и 70 %, наиболее подходящей оказалась модель с тремя слоями, что связано с возрастанием неоднородности из-за роста концентрации наночастиц.

В работе [6] описана методика исследования кореляции между деполяризацией *D* и зернистостью и определения среднего размера зерен. Применительно к нашему случаю, эти исследования помогли оценить средние размеры микрокластеров, образованных группами нанокристаллитов. Как видно из рисунка, с увеличением энергии фотона (уменьшением длины волны) деполяризация образца сначала следует критерию Рэлея для шероховатой поверхности (т.е. для меньшего угла падения она больше, чем для большего). Однако при достижении энергии соответствующие длинам волн 200−250 нм, наблюдается прямо противоположное поведение (т.е. деполяризация для меньшего угла падения меньше чем для большего), как ясно видно на вставке к рисунку. Согласно [6] значение 200−250 нм соответствуют средним размерам микрокластеров, образованных наночастицами телурида висмута. Принимая во внимание, что средний размер наночастиц составляет 50 нм, можно заключить, что наночастицы в исследованном образце образуют микрокластеры состоящие из 4−5 наночастиц.

4. Заключение

Таким образом, нами получены и охарактеризованы методами дифракции рентгеновских лучей и спектров комбинационного рассеяния света нанокомпозиты - матрицы LDPE с наполнителем в виде нанокристаллитов Bi_2Te_3 с весовой концентрацией 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 и 70 %.

Методами спектроскопической эллипсометрии обнаружено отклонение номинальных концентраций наночастиц Bi_2Te_3 от их реального содержания в нанокомпозите. Вследствие неоднородности нанокомпозитов предложены различные многослойные модели. Проведены вычисления на основе аппроксимации эффективной среды (Effective Medium Approximation, EMA) приближением Бруггемана, получена дисперсия мнимой и действительной частей диэлектрической функции. В данной работе объяснена природа неоднородностей в нанокомпозитах, путем изучения деполяризующих свойств нанокомпозитов.

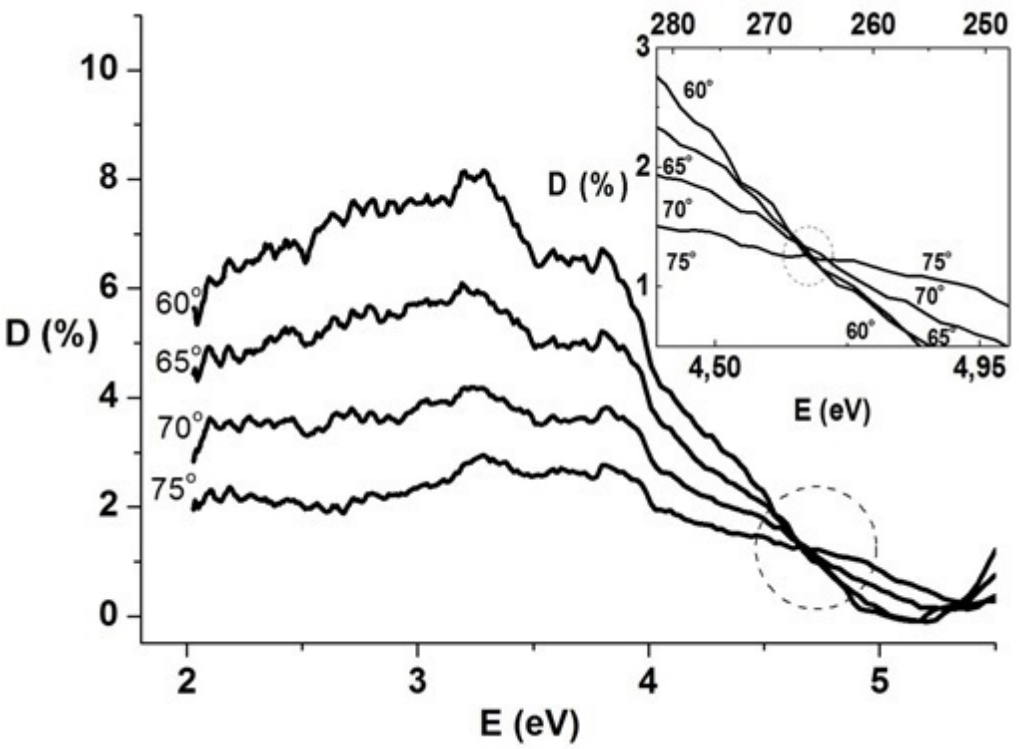


Рисунок. Деполяризация *D* для нанокомпозита
с 30 % содержанием наночастиц Bi_2Te_3

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской республики (гранты № EİF-BGM-3-BRFTF-2^+/2017-15/02/1 и № EİF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/16/1).

Литература

[1] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus. Phys. Rev. B, **47**, 12727 (1993).
[2] Э.М. Годжаев, С.Ш. Кахраманов, К.Дж. Гюльмамедов, А.Ю. Гамзаева. Термоэлектричество. N 3, 21 (2013).
[3] W. Richter, H. Kohler, C.R. Becker. Phys. Stat. Sol. (b), **84**, 619 (1977).
[4] H. Fujiwara. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications, West Sussex, John Wiley & Sons Ltd (2007).
[5] D. Stroud. Superlattices and Microstructures, **23**, 567 (1998).
[6] N. Mamedov, Y. Shim, H. Toyota, K. Wakita, N. Yamamoto, and S. Iida. Phys. Stat. Sol. (a), **203**, 2873 (2006).

OPTICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES - LOW DENSITY POLYETHYLENE (LDPE) WITH BI_2TE_3 NANOCRYSTALLITES

Abdullayev N.A.[1], Gamzayeva A.Yu.[2], Alizade E.G.[1], Ajdarov G.H.[1], Mamedov N.T.[1], Aliquliyeva Kh.V.[1], Gahramanov K.Sh.[1]

[1]Institute of Physics of the Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku
[2]Ganja State University, Ganja

Composite mixtures of the low density polyethylene (LDPE) and powdered Bi_2Te_3 nanocrystals with different concentration of the constituents were prepared by thermal pressing. The obtained mixtures were preliminary characterized by X-ray diffraction and Raman scattering and then studied by spectroscopic ellipsometry over the photon energy range 1−6 eV. Using Bruggeman effective medium approximation the dielectric functions of composite mixtures was calculated. The analysis of the depolarization peculiarities of the reflected light allowed to disclose samples inhomogeneity caused by the clasterization of nanocrystallites with increasing weigh concentration of Bi_2Te_3 in polyethylene.

УДК 666.11.01 19-19

СВОЙСТВА СТЕКОЛ, ЗАЩИЩАЮЩИХ ПОРТАТИВНЫЕ МОНИТОРЫ ОТ РАЗРУШЕНИЯ

Старцев Ю.К.[1,2], Фирсанова Т.В.[2], Тихонова Л.В.[3]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации
[2]Санкт-Петербургский государственный технологический институт
[3]Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Проверена правдивость таких рекламных характеристик защитных стекол для мониторов, как микротвердость, прочность, упрочнение стекла термической закалкой. С этой целью выполнены определения химического состава стекол, их дилатометрических характеристик, фактической микротвердости и прочности методом центрально-симметричного изгиба. Измерения выполнялись как на свежих поверхностях стекол, так и на послуживших какое-то время в реальных условиях эксплуатации. Статистическая обработка накопленных результатов измерений не выявила ни одного значения, близкого к многочисленным рекламным сообщениям на упаковках защитных стекол.

Ключевые слова: *защитные стекла для мониторов, химический состав защитного стекла, дилатометрические характеристики, микротвердость, прочность методом центрально-симметричного изгиба*

Информацию по технологии производства нового изделия и по характеристикам готового продукта получить затруднительно, но изучить интересно [1], чтобы пройти своим путем и не повторить неудачные решения, выявляющиеся лишь в результате более или менее продолжительной эксплуатации. Сейчас потребительский рынок наполнен большим числом защитных стекол (ЗС), гарантирующих сохранность монитора при его неудачном ударе о твердую поверхность или о твердый предмет, оказавшийся между упавшим устройством и мягкой подложкой. Рынок ЗС предоставляет широкий ассортимент для практически всех мониторов. В изобилии представлены рекламные ролики испытаний готовых изделий на прочность с применением огромных молотков или устрашающего вида обезьян. Реклама сообщает о твердости ЗС на таком уровне, что стекло оказывается на уровне алмаза по шкале относительной твердости по Моосу.

Качественное ЗС должно помочь владельцу сохранить монитор - самую хрупкую часть аппарата, как при повседневном использовании, так и в чрезвычайных ситуациях. Причем защитные функции путём наклеивания ЗС производители обещают значительно увеличить у большинства смартфонов, что должно освобождать владельца от необходимости приобрете-

ния специального устройства для экстрима и туристических походов. В любом случае, реклама производителей рекомендует обратить внимание и на заявленный уровень прочности, и на стойкость ЗС к внешним воздействиям, которые связывают с уровнем твердости, соотнося их с аналогичными показателями ЗС из сапфировых пластин. Последний аксессуар действительно с большей вероятностью убережет дисплей смартфона от сколов, царапин, трещин, но в этом случае придется согласиться и с более высокой стоимостью, и с утяжелением смартфона, и с некоторой потерей яркости экрана, что потребует более частой подзарядки аккумулятора.

В любом случае, практически у любого производителя, ЗС представляет собой несколько очень разных слоёв, что отличает его от обычной пленки:

- слой силикона для фиксации ЗС на стекле дисплея,
- слой, предотвращающий распад ЗС на осколки при ударе,
- антибликовый слой,
- собственно слой стекла,
- олеофобное покрытие для защиты поверхности ЗС от жирных пятен и сохранения гигиенических свойств.

Целью данного исследования было изучить доступные свойства ЗС и оценить уровень достоверности сведений, сообщаемых о стеклах в открытой печати. Характеристики, технология и составы ЗС производители стекол держат в большом секрете, равно как и реальные их свойства не приводятся, скрываясь за ничего не говорящими торговыми марками типа Горилла, Дракон, Игл, Ксенсейшен, Моколо, Нилкин... Для нашего исследования мы воспользовались теми отслужившими свое ЗС, их фото приведены на рис. 1, которые по тем или иным причинам перестали устраивать владельцев смартфонов и были заменены на новые. Таким образом, приводимые ниже результаты характеризуют остаточные свойства, хотя составы стекол и теплофизические характеристики, определенные нами, вероятно, достаточно близки к исходным.

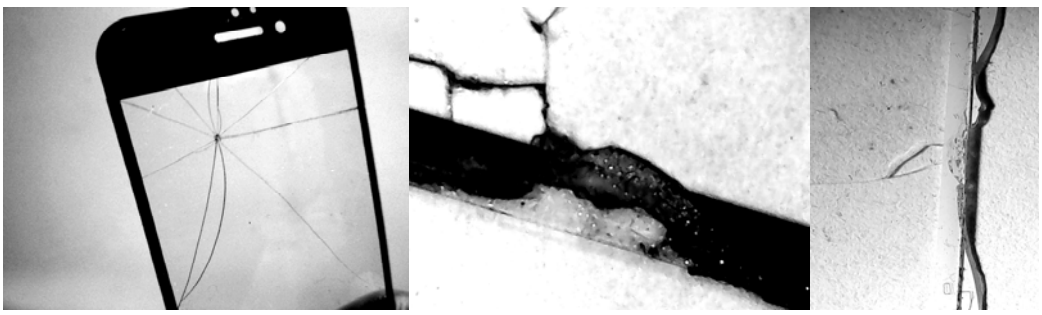


Рисунок 1. Примеры ЗС смартфонов,
поврежденных при неудачном падении

Определенный нами состав защитных стекол действительно отличается от стекол для мониторов [1] и содержит оксиды натрия и калия, которых нет и не должно быть в стеклах для дисплеев [1]. Современные возможности Инжинирингового центра СПбГТИ (ТУ) позволили ориентировоч-

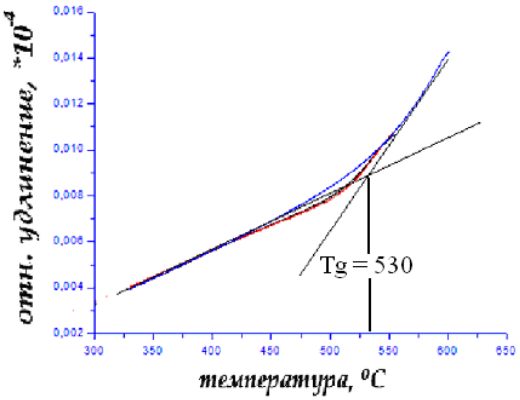


Рисунок 2. Дилатометрический гистерезис ЗС

но установить, что имевшиеся в нашем распоряжении ЗС характеризуются температурой стеклования 530 °С (см. рис. 2) и имеют составы, лежащие в следующих интервалах (в % масс.): SiO_2 65−67, Al_2O_3 4,5−5,5, Na_2O 7−9, K_2O 7−9, CaO 8,5−9,5 и MgO 4,2−4,6.

В базе данных по свойствам стекол SciGlass [2] приведено много составов, близких к приведенному выше, но данных по твердости и прочности для стекол, такого состава, в [2] не обнаружено. Известны составы, микротвердость которых близка к величине, сообщаемой на упаковке ЗС, но такие стекла имеют температуру стеклования значительно более высокую, чем определяемая нами по дилатометрической кривой (см. на рис. 2) при помощи ТМА-60 (Шимадзу, Япония).

Нами измерены величины микротвердости двух дюжин ЗС по Виккерсу, используя стандартную методику ее определения с помощью прибора ПМТ-3 с четырехгранной алмазной пирамидой в качестве индентора. Пирамида вдавливалась в образец ЗС в течение 10 с при постоянной нагрузке 200 г и затем измерялась длина диагонали отпечатка без трещин и сколов, лежащая в интервале 7...50 мкм. Для каждого образца ЗС микротвердость определялась как среднее из 10...15 измерений. При большом разбросе экспериментальных данных наиболее вероятное значение микротвердости (оно показано штриховой линией на рис. 3) находилось с помощью математической обработки по методу наименьших квадратов. Кроме того, была измерена микротвердость одного из стекол с одной стороны и с другой стороны того же стекла, освобожденного от пленки. Полученные результаты – 6,58±0,08 и 6,41±0,09 ГПа оказались весьма близкими, что показывает отсутствие изменений этой характеристики в процессе эксплуатации ЗС, а лучшим показателем микротвердости в имеющемся наборе стекол по многим измерениям оказалось значение 7,9±0,2 ГПа. В этом пункте производители ЗС вводят покупателей в заблуждение, так как обещанный показатель далек от реальной характеристики их стекол.

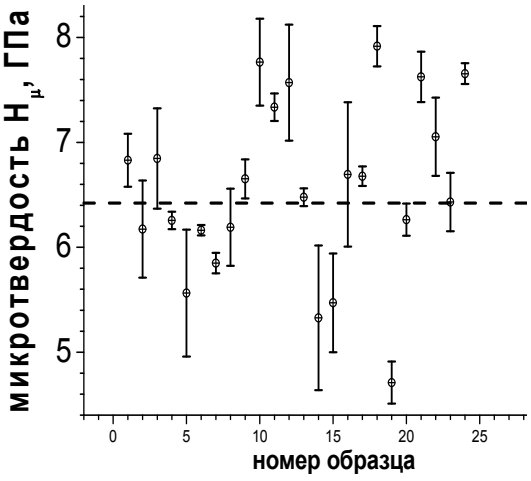


Рисунок 3. Измеренные значения микротвердости H_μ (ГПа) 24 образцов ЗС и вычисленные погрешности их средних арифметических значений

Как показано в [3], прочность наиболее распространенных дисплей-

ных стекол, измеренная методом центрально симметричного изгиба, лежит в интервале 0,23....0,28 ГПа и становится понятной необходимость применения ЗС, обладающего большей прочностью.

Нами измерена прочность ЗС между кольцевыми пуансонами, размеры которых были выбраны минимально возможными для снижения влияния поверхностных дефектов, нанесенных в ходе эксплуатации защитного стекла: нижний пуансон ∅3 мм, верхний ∅1,5 мм. Образцы стекол представляли квадраты со стороной 20 мм. Испытывались как чистые стекла, очищенные от всех покрытий (толщиной 0,35 мм), так с покрытием с одной стороны (0,50 мм). Для снижения влияния локальной концентрации напряжений в местах контакта пунсонов со стеклом прокладывали тонкую полимерную пленку (≠50 мкм), а расчет величины напряжения разрушения вычисляли как для случая «жесткого» изгиба пластины по формуле [4]:

$$\sigma = (3P/2\pi h^2)[(1+\mu)\ln(a/r_0) + (1-\mu)(a^2-r_0^2)/2b^2],$$

где P – разрушающая нагрузка, h - толщина образца, μ - коэффициент Пуассона стекла, b – размер стеклянного образца, а a и r – радиусы опорного и нагружающего (верхнего) пуансонов.

Как видно из результатов, приведенных в таблице, величины прочности ЗС без покрытия и с покрытием сверху, то есть в условиях, когда стекло испытывает растяжение, меньше, чем прочность стекла, испытывающего напряжения сжатия. Причиной этого различия, на наш взгляд, является эффект защиты дефектного слоя стекла сцепленного с ним полимерного слоя, предотвращающего рост поверхностных микротрещин.

Таблица. Результаты измерения прочности защитных стекол (P в кГ, напряжение разрушения σ_f в кГ/мм^2, среднее арифметическое значение напряжений разрушения данного образца $\overline{\sigma_f}$ в кГ/мм^2 и на следующей строке в ГПа)

№ обр.	Без покрытия h=0,35 мм		Покрытие сверху h=0,5 мм		Покрытие снизу h=0,5 мм	
	P	σ_f	P	σ_f	P	σ_f
1	36	116	52	170	75	240
2	52	168	40	130	65	210
3	30	97	55	178	75	220
4	27	87	37	120	58	185
5	30	97	42	137	62	198
6	32	103	26	85	65	210
$\overline{\sigma_f}$	110±30 1,08±0,30		140±30 1,37±0,29		210±20 2,06±0,20	

В заключении обратим внимание еще на один ляп рекламы ЗС, упоминаемый очень часто: термин «tempered glass», переводимый как «закаленное стекло» не следует связывать с закалкой стекла. При указанных толщинах стеклянной пластины её закалка при используемых закалочных жидкостях невозможна. Характер разрушения пластин при испытании на прочность, а равно и приведенные на рис. 1 фотографии разрушившихся ЗС это подтверждают однозначно. Подчеркнем, что ЗС для смартфонов в ряде случаев могут уберечь от разрушения монитор, но возлагать на них

большую надежду не стоит: опыт показывает, что в критических ситуациях через неразрушенное ЗС передаётся импульс стеклу монитора, приводящий к повреждению монитора. Видимо, числовые значения свойств ЗС искажаются, поскольку поражены “вирусом” Ричарда Фейнмана [5]: «**лишь бы дали фонд!**», - заставляющим в рекламных целях сообщать совершенно недостоверную информацию.

Литература

1. Старцев, Ю.К. Стекла в дисплеях. Требования, особенности технологии, моделирование свойств [Текст]: Учебное пособие / Ю.К. Старцев – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2008. – 134 с.
2. База данных MDL®SciGlass-7.0. Inst. Theoret. Chem., Shrewsbury, MA, 2005.
3. Пух В.П., Байкова Л.Г., Киреенко М.Ф., Песина Т.И., Старцев Ю.К., Тихонова Л.В. Прочность дисплейных стекол. Физ. хим. стекла. 2016. Т. 42, № 5. С. 31−35.
4. Пух В.П.. Прочность и разрушение стекла. Изд. «Наука» Л., 1973, с. 155.
5. Фейнман, Р.Ф. Вы, конечно, шутите, мистер Фейнман! / Пер. с англ. С.Б. Ильина. — Москва: АСТ, 2014. — 477 с.

PROPERTIES OF GLASSES FOR PROTECTION
AGAINST DESTRUCTION OF PORTABLE MONITORS

Yury Startsev, Tat’yana Firsanova, Ludmila Tikchonova

St. Petersburg State Institute of technology,
St. Petersburg State University of civil aviation,
Ioffe’ Physical Technical Institute of RAS, Saint-Petersburg,

Annotation. For protective glass for monitors was verified of truthfulness the advertising characteristics of as microhardness, strength, thermal hardening of glass. It was measured the chemical composition of glass, their actual dilatometric characteristics, microhardness and strength by the method of the central-symmetric bending. Measured both on fresh surfaces of glass, and gave some time in real-world conditions. Accumulated aggregated measurement results did not reveal any values, close to numerous advertising messages on packages of protective glasses.

Keywords: *protective glass for monitors, the chemical composition of glass, the dilatometric characteristics, microhardness, strength by central-symmetric bending*

УДК 621.382 19-24

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ НА СВОЙСТВА КОНТАКТА МЕТАЛЛ − ПОЛУПРОВОДНИК НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ

Аскеров Ш.Г., Абдуллаева Л.К., Гасанов М.Г., Агамалиева Л.Ф.

Бакинский Государственный Университет, НИИ Проблем Физики, Баку
l.k_abdullayeva@mail.ru

Целью данной работы является исследование электрофизических свойств контакта, учитывая влияние неоднородности контактной поверхности металла с полупроводником, на основе теории сложных систем. Исследовано влияние неоднородности металлического контакта на электрофизические параметры КМП при рассмотрении диода Шоттки, как параллельного соединения многочисленных субдиодов.

При контакте металл-полупроводник часто ДШ называют *«полупроводниковым диодом Шоттки»* [1], полностью пренебрегая ролью металла. Иначе говоря, в большинстве случаев металл рассматривается как пассивный партнер КМП.

Очевидно, что однородная модель не отражает полностью реальной ситуации, так как во многих практических случаях граница раздела является неоднородной. Интерфейс (*граница раздела; поверхность контакта; стык,*) реальных КМП неоднороден, в основном, из за поликристалличности металла. Однородной моделью нельзя описать процессы, происходящие в неоднородном контакте, где поверхность раздела по эмиссионным параметрам считается однородной в двух измерениях.

Мы считаем, что все вышеперечисленные проблемы объяснимы, если применить неоднородную модель [2], где КМП рассматривается как параллельное соединение многочисленных однородных, элементарных контактов, имеющих разные параметры. Очевидно, что в таком случае поведение контакта должно подчиняться законам сложной системы [3].

Существует мнение, что определяющие влияние на работу КМП оказывает структура и состояние поверхности полупроводника, с чем можно согласиться при поликристаллической структуре полупроводника [4]. Однако, в случае монокристаллической структуры полупроводника, на наш взгляд, начинает доминировать влияние неоднородности металла на работу диода Шоттки.

Из научной литературы нам известно что микроструктура пленки определяет важную роль металла [5, 6]. Из этих фактов можно выявить следующие признаки неоднородности: а) на неоднородной поверхности нельзя найти два участка с одинаковыми физическими и геометрическими параметрами; б) в природе вообще не существует двух идентичных неоднородных границ раздела (или поверхностей). Каждая ГР уникальна, неповторима.

Как отмечено выше, из-за мозаичности микроструктуры металла ГР КМП становится неоднородной, в результате чего контакт становится сложной системой.

При изучении контакта необходимо учесть еще сложность системы, которая состоит из параллельного соединения многочисленных однородных элементарных субконтактов, имеющих разные свойства и параметры. Количество элементарных субдиодов зависит от количества микрокристаллитов, приходящихся на поверхность диода. Например, высоту барьера ДШ с неоднородной ГР можно выразить формулой [6]:

$$\bar{\Phi} = \sum_{i=1}^{n} \Phi_i \omega_i \,, \tag{1}$$

где $\bar{\Phi}$ − усредненная по поверхности высота барьера, ω_i − удельная площадь субдиода и Φ_i − высота барьера *i*-го субдиода. Ясно, что с ростом ***n*** растет количество субдиодов, т.е. сложность системы.

Температурная зависимость вольтамперной характеристики (ВАХ) является одним из эффективных физических методов изучения свойств КМП [7−9]. Согласно неоднородной модели, высота барьера систем, состоящих из двух параллельно соединенных однородных диодов, обладает температурной зависимостью, если даже высоты барьеров субдиодов не зависят от температуры, как это вытекает из теории сложных систем:

$$\Phi_B(T) = \Phi_B(0) + \alpha T \,, \tag{2}$$

где $\Phi_B(0)$ − высота барьера контакта при T=0, α − температурный коэффициент высоты барьера, связанный со степенью неоднородности интерфейса, который выражается формулой:

$$\alpha = -kT\, ln\left[\omega + (1-\omega)\, exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{kT}\right)\right], \tag{3}$$

где $\Delta\Phi$ − разность высот потенциальных барьеров субдиодов. ω и $1-\omega$, − относительные площади субдиодов. В случае однородного контакта, когда $\Delta\Phi$=0, α равняется нулю. А в случае неоднородного контакта, согласно формуле (3), $\alpha \neq 0$ и зависит как от ω, так и от $\Delta\Phi$. Другими словами, α является функцией микроструктуры.

ДШ, изготовленные с применением поликристаллических металлов, являются удобным объектом для проверки выводов теории сложных систем. Многие сложные явления в реальном мире не является воспроизводимыми, но в случае диодов Шоттки с поликристаллической пленкой металла можно воспроизводить сложные системы.

Применение ДШ позволяет изучить ряд закономерностей сложной системы при изменении количества субконтактов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке в рамках грантового проекта 50 + 50 внутри БГУ.

Литература

1. Зи С.М. Физика полупроводниковых приборов. 1984, М: Мир, часть 1, с. 34-450.
2. Крылов П.Н., Физические модели термообработанного контакта металл-кремний // Физика, 2006, № 4 с. 12.
3. Лоскутов А.Ю., Михайлов А.С. Основы теории сложных систем. Москва-Ижевск, 2007, с. 17-543.
4. Аскеров Ш.Г., Неоднородная модель КМП / Материалы III Всесоюзного научного технического семинара, Рязань, 1984, с. 122-125.
5. Trush V.S., Pohrelyuk I.N., Luk'yanenko A.H., Kinetic aspects of high-temperature interaction of titanium alloys with gaseous mediums // Journal of Modern Technology & Engineering, 2018,vol. 2, No. 1, p. 92-102.
6. Askerov Sh.Q., Abdullayeva L.K., Hasanov M.H. Origin of discrepancies in the experimental values of the barrier height at metal–semiconductor junctions // Semiconductors, 2017, vol. 51, No. 5, p. 620–622.
7. Hudait M.K., Krupanidhi S.B. Doping dependence of the barrier height and ideal of Au/n-GaAs Schottky diodes at low temperatures // Physica B. 2001, 307, p. 125–137.
8. Saweta K., Neeleshwar S.,a, Arti N. Current–voltage-temperature (I-V-T) characteristics of Cr/4H-SiC schottky diodes // Journal of Electron Devices, 2011, vol. 9, p. 382-389.
9. Afandiyeva I.M., Altındal Ş., Abdullayeva L.K. Illumination dependent electrical characteristics of PtSi/n-Si(111) Schottky Barrier Diodes (SBDs) at room temperature // Journal of Modern Technology & Engineering, 2017, vol. 2, No. 1, p. 43-56.

ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF THE SURFACE INHOMOGENEITY ON THE PROPERTIES OF METAL-SEMICONDUCTOR CONTACT ON THE BASIS OF THE THEORY OF COMPLEX SYSTEMS

Sh.G. Askerov, L.K. Abdullayeva, M.G. Hasanov, L.F. Agamalieva

Institute for Problems of Physics, Baku State University, Baku

The purpose of this work is to study the electrical properties of the contact, taking into account the inhomogeneity of the surface on the metal-semiconductor contact (MSC) based on the theory of the complex systems. The effects of the inhomogeneity of the metal contact on the electrical parameters of the MSC are examined, considering the Schottky diode as a parallel connection of numerous subdiodes.

УДК 621.315.592 19-25

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ УПОРЯДОЧЕНИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ НА СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Попов А.И.[1,2], Воронцов В.А.[1], Попов И.А.[1], Зенова Е.В.[1,2]

[1]Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва
[2]Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва

Рассмотрена взаимосвязь между размерами областей упорядочения атомной структуры, степенью локализации носителей заряда и свойствами полупроводниковых материалов, а также эффективностью методов управления их свойствами. Показано, что принятая в настоящее время методика разделения полупроводниковых материалов на упорядоченные (кристаллические) и неупорядоченные (некристаллические) далека от реальной ситуации и нуждается в совершенствовании.

Полупроводниковая электроника ведет свой отсчет с начала прошлого века, когда точечный контакт металл–полупроводник был использован для демодуляции сигнала в радиотелеграфии. Затем появились меднозакисные и селеновые выпрямители, фоторезисторы на сульфиде свинца. Однако только разработка в 1931 году А. Вильсоном зонной теории полупроводников позволила создать активные полупроводниковые приборы [1]. Разработка последних предопределила бурное развитие полупроводниковой электроники, переход от дискретных приборов к интегральным схемам, повышение степени их интеграции в соответствии с законом Мура при соответствующем снижении размеров отдельных элементов. Одной из принятых характеристик масштабирования размеров элементов в твердотельной электронике является длина канала МДП транзистора. На рис. представлено изменение этого параметра за 50 лет [2]. Кривой с круглыми точками на рисунке показаны размеры канала, достигнутые при промышленном производстве приборов, а точки в виде светлых треугольников соответствуют длине канала достигнутой в единичных лабораторных образцах. Как видно из рисунка, длина канала в промышленно изготавливаемых МДП транзисторах за это

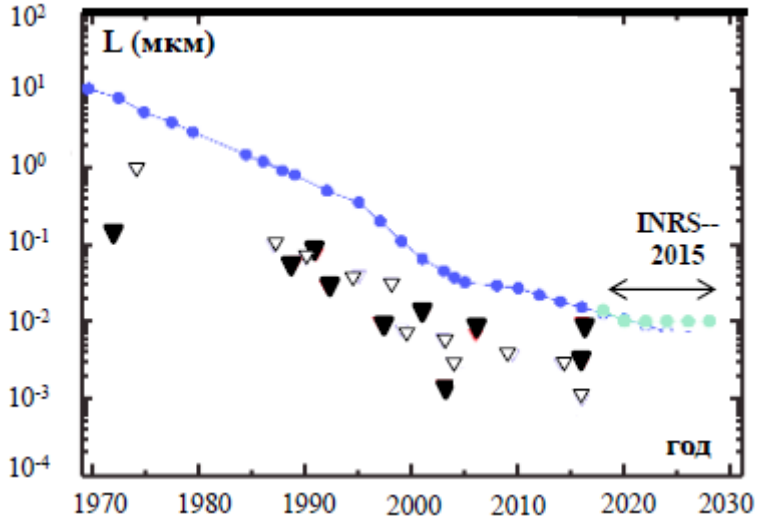


Рис. Изменения длины канала МДП-транзистора за 50 лет (обозначения на рисунке – смотри текст)

время изменилась от единиц мкм до десяти нм, а в лабораторных образцах – от 1 мкм до 1 нм.

Примерно столько же лет, сколько существует микро- и наноэлектроника, существуют и прогнозы по пределам масштабирования вследствие физических или технологических ограничений. Прогнозы, сделанные в различные годы, представлены на рисунке темными треугольниками, а «конец масштабирования» по версии Международной дорожной карты развития технологии полупроводниковой электроники в редакции 2015 года (ITRS-2015 International Technology Roadmap for Semiconductors) приходится на 2020−2030 годы (стрелка на рис.). Из рисунка видно, что сделанные прогнозы, начиная с 1990 года, держались не более 2–3 лет, а часто были превзойдены уже в том же году. В связи с этим встает вопрос, а есть ли предел масштабирования полупроводниковой электроники и, если он есть, где этот предел находится.

Достаточно очевидно, что полупроводниковый прибор может работать только в том случае, если материал из которого он изготовлен, является полупроводником. Поэтому поставленный выше вопрос может быть сформулирован следующим образом: как связано наличие полупроводниковых свойств с геометрическими размерами объекта.

Как отмечалось выше, успехи твердотельной электроники обязаны разработке зонной теории полупроводников. Поскольку зонная теория базировалась на наличии трансляционной симметрии (то есть на монокристаллическом состоянии вещества), то генеральным направлением развития полупроводникового материаловедения стал переход от поликристаллов к монокристаллам и совершенствование кристаллической структуры последних. Успехи зонной теории привели в прошлом веке к формированию мнения, что наличие трансляционной симметрии является обязательным условием существования полупроводниковых свойств материала.

Однако открытие в 1955 году Б.Т. Коломийцем и Н.А. Горюновой халькогенидных стеклообразных полупроводников [3] показало, что наличие трансляционной симметрии не является необходимым условием для существования полупроводниковых свойств материала, Следуя предположению, высказанному в 1960 году А.Ф. Иоффе и А.Р. Регелем [4], строение энергетических зон определяется в основном наиболее сильными взаимодействиями между атомами, то есть взаимодействиями между ближайшими соседями. Поэтому для существования полупроводниковых свойств достаточно локального упорядочения во взаимном расположении атомов в материале. Вместе с тем, введение понятия «локальное упорядочение» приводит к ряду вопросов: как формируются эти области, каковы должны быть их размеры для сохранения полупроводниковых свойств и как эти размеры влияют на электронные свойства материала.

Полностью упорядоченной системой является идеальный монокристалл бесконечных размеров, так как любая граница представляет собой

нарушение трансляционной симметрии. Следовательно, можно предположить, что полупроводниковые свойства материала должны сохраняться до тех пор, пока количество атомов в объеме материала (то есть атомов, обеспечивающих трансляционную симметрию) существенно превышает количество атомов, на которых трансляционная симметрия нарушается (то есть атомов на его поверхности).

Рассмотрим размеры активных областей приборов на разных этапах развития твердотельной электроники (таблица 1).

Таблица 1

Полупроводники	Монокристаллические				Неупорядоченные	
Этап развития / приборы	Дискретные приборы	Микроэлектроника	Наноэлектроника	Эпитаксиальные КТ и сверхрешетки	Коллоидные КТ	Приборы на аморфных полупроводниках
Размеры областей	не менее 10^{-4} м	часть размеров в диапазоне 10^{-4}–10^{-6} м	часть размеров менее 10^{-6} м	все или часть размеров от $2\cdot10^{-9}$ до 10^{-7} м	от $2\cdot10^{-9}$ до 10^{-7} м	ближний порядок – $(0{,}3-\!-1)\cdot10^{-9}$ м

КТ – квантовые точки

Исходя из того, что концентрация атомов в объеме становится сравнимой с концентрацией атомов на поверхности при размерах областей 4-6 нм, свойства дискретных приборов, элементов микроэлектроники и, частично, элементов наноэлектроники успешно описываются в рамках классической зонной теории полупроводников. Вместе с тем, активные области части приборов наноэлектроники, приборов на квантовых точках и сверхрешетках (частично) оказываются меньше указанной величины и, несмотря на это проявляют полупроводниковые свойства. К этому следует добавить, что, несмотря на малые размеры областей упорядочения в некристаллических полупроводниках (области ближнего порядка в расположении атомов составляют менее 1 нм), эти материалы также обладают полупроводниковыми свойствами. Причина заключается в отсутствии резкой границы областей с трансляционной симметрией. В коллоидных квантовых точках на поверхности присутствует монослой стабилизатора («шуба» из органики), образующий ковалентные связи с поверхностными атомами полупроводникового материала. В эпитаксиальных квантовых точках и в сверхрешетках граничные атомы образуют химические связи с атомами матрицы или соседнего слоя. В некристаллических полупроводниках упорядоченные области ближнего порядка в расположении атомов переходят в области среднего порядка. Благодаря этому трансляционная симметрия распространяется и на поверхностные атомы.

Однако уменьшение размеров областей с трансляционной симметрией оказывает влияние на зонную структуру материала. Для некристалличе-

ских полупроводников это проявляется в возникновении хвостов локализованных состояний в запрещенной зоне. В случае квантовых точек и сверхрешеток необходим учет квантовых эффектов. Изменения электронной структуры оказывают влияние на свойства материала.

В таблице 2 приведены данные о влиянии размеров областей полупроводника, обладающих трансляционной симметрией, на степень локализации носителей заряда и на их подвижность.

Таблица 2

Идеальный монокристалл	Реальный монокристалл	Поликристалл	Нанокристаллический материал	Нанокомпозитный материал	Некристаллический материал	Органический материал
Размер областей упорядочения, м						
∞	$>10^{-3}$	10^{-3}–10^{-7}	10^{-8}–$2\cdot10^{-9}$	$(1\text{-}3)\cdot 10^{-9}$	$10^{-8} - 10^{-9}$	
Степень локализации носителей заряда						
Делокализованы	Локализованы в пределах кристалла			Оба варианта ↔	На локализованных состояниях	На молекулах
Механизм электропроводности						
По разрешенным зонам				Перколяционный	Прыжковый	

В идеальном монокристалле бесконечных размеров электроны не локализованы. В реальных кристаллических материалах электроны локализованы в пределах кристалла. В некристаллических материалах электроны локализованы в точках − находятся на локализованных состояниях, а в нанокомпозитных материалах возможна локализация электронов как в пределах нанокристаллов, так и на локализованных состояниях аморфной матрицы.

Отдельный класс с точки зрения локализации электронов представляют собой органические полупроводники, содержащие ковалентно связанные атомы внутри упорядоченных молекул и слабое ван-дер-ваальсово межмолекулярное взаимодействие. В этом случае электроны локализованы на молекулах.

Степень локализации носителей заряда, в свою очередь, обуславливает механизм электропроводности в материале. В монокристаллических и поликристаллических полупроводниках перенос носителей заряда осуществляется диффузией по разрешенным зонам. В первом приближении сюда относятся и нанокристаллы. Однако малый размер областей с трансляционной симметрией может приводить к изменению механизма электропроводности за счет роста концентрации локализованных состояний. В некристаллических и органических материалах реализуется прыжковая проводимость по локализованным состояниям. Механизм электропроводности в нанокомпозиционных материалах зависит от соотношения электрических свойств аморфной матрицы и нанокристаллов.

Следует отметить, что изменения электронной структуры влиеют не только на свойства материалов, но и на эффективность методов управле-

ния этими свойствами. Общепринятый метод управления свойствами полупроводникового материала путем легирования донорными или акцепторными примесями оказывается неэффективным в случае некристаллических полупроводников из-за высокой плотности локализованных состояний в запрещенной зоне. В связи с чем для управления свойствами этих материалов используется структурная модификация [5]. Управление свойствами квантовых точек осуществляется путем изменения размеров и/или формы последних.

В заключение следует отметить, что проведенный анализ пока не позволяет дать количественные ответы на поставленные вопросы о пределах масштабирования приборов твердотельной электроники, но показывает необходимость работы в данном направлении, к чему авторы призывают уважаемую аудиторию.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-07-00021 а).

Литература

1. Носов Ю.Р. Электроника и мир. М. «НТЦ Микротех», 2001, 312 с.
2. Thielea S., Kinbergera W., Granznerb R., Fioric G., Schwierz F. The prospects of transition metal dichalcogenides for ultimately scaled CMOS. Solid State Electronics, 218, v.143, p. 2 – 9.
3. Коломиец Б.Т., Горюнова Н.А. Полупроводниковые свойства халькогенидных стекол. Открытие № 98 с приоритетом от января 1955.
4. Ioffe A.F., Regel A.R. Non-crystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors. Progress in Semiconductors, 1960, v. 4, p. 237 – 291.
5. Popov A. Disordered Semiconductors: Physics and Applications, 2-nd edition. Pan Stanford Publishing, 2018, 328 p.

INFLUENCE OF THE ORDERING THE ATOMIC STRUCTURE DEGREE ON THE PROPERTIES OF SEMICONDUCTOR MATERIALS

Popov A., Vorontsov V., Popov I., Zenova E.

National Research University “MPEI”
Institute of microelectronics nanotechnology RAS

The relationship between the ordering area sizes and the properties of semiconductor materials are considered.

УДК 621.382, 544.72.05 19-27

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЦЕТАТА КАДМИЯ НА МОРФОЛОГИЮ И СОСТАВ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЕНОК $Cd_xPb_{1-x}S$

Маскаева Л.Н.[1,2], Мирошников Б.Н.[3,4],Белов В.С.[4,5], Ваганова И.В.[1,2]

[1]Уральский федеральный университет, Екатеринбург
[2]Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург
[3]Национальный исследовательский университет МЭИ, Москва
[4]Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва
[5]Национальный исследовательский университет МИЭТ, Москва

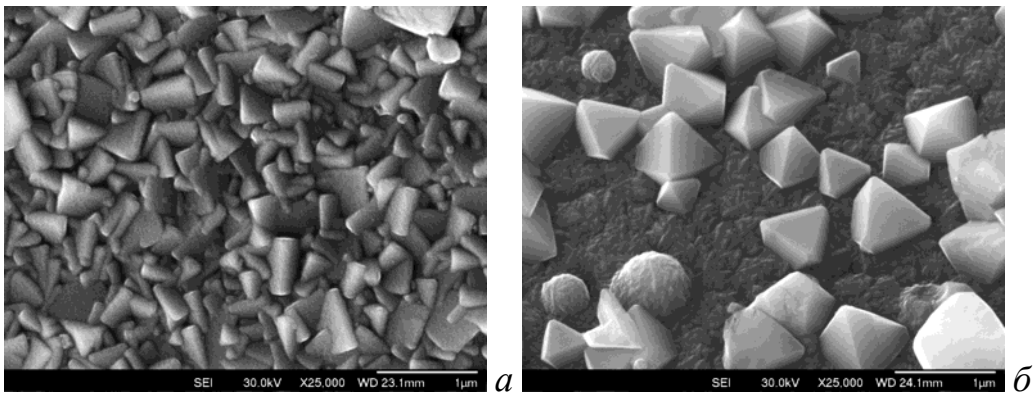
Химическим осаждением из реакционной смеси, содержащей 0,01 и 0,1 моль/л ацетата кадмия, получены пленки $Cd_xPb_{1-x}S$ толщиной 620 и 680 нм. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено принципиальное отличие в морфологии тонкопленочного покрытия $Cd_xPb_{1-x}S$ при 10-кратном превышении концентрации ацетата кадмия в реакционной ванне. Результаты энергодисперсионного анализа свидетельствуют о нестехиометрии синтезированных пленок по сере. Оже-спектрометрией обнаружено большое содержание кислорода в поверхностном слое тонкопленочного покрытия $Cd_xPb_{1-x}S$ (до 10 и 40 ат. %). После ионного травления на глубине более 30 нм кислород не обнаружен в тонкопленочном образце, полученном из реакционной ванны с содержанием 0,01 моль/л ацетата кадмия, а при увеличении концентрации соли кадмия до 0,1 моль/л содержание кислорода не превышает 4 ат. %.

Сульфид свинца PbS – перспективный представитель широко востребованных узкозонных полупроводников с шириной запрещенной зоны 0,41 эВ при 300 K, используется для регистрации ближнего инфракрасного излучения в области 0,6-3,1 мкм. В список наиболее распространенных областей применения тонкопленочного PbS входят фотопроводники для импульсных оптоэлектронных устройств, ИК-детекторы, тепловизоры и приборы ночного видения, полупроводниковые лазеры, датчики контроля и обнаружения газов в воздушной среде и тяжелых металлов в водных средах, быстродействующие датчики пожарной сигнализации, солнечные элементы [1-14].

Наиболее фоточувствительным материалом в видимом диапазоне спектра (500-700 нм) является широкозонный материал CdS (2,42 эВ при 300 K). Поэтому легирование или получение тройных соединений $Cd_xPb_{1-x}S$ обеспечит регулирование диапазона спектральной чувствительности, ширины запрещенной зоны и функциональных свойств.

Одним из наиболее простых методов регулирования тонкопленочного сульфида свинца является метод гидрохимического осаждения (CDB), позволяющий вариацией концентрации соли кадмия в реакционной смеси, содержащей соль свинца, лиганд, регулятор pH раствора и тиомочевину, управлять составом, морфологией и функциональными свойствами [15].

В настоящей работе при содержании ацетата кадмия $Cd(CH_3COO)_2$ в реакционной ванне в количестве 0.01 моль/л синтезирована пленка тройного соединения $Cd_xPb_{1-x}S$ (вариант 1) толщиной 620 нм, сформированная из кристаллитов, размер которых находится в диапазоне от 0 2 до 0 6 мкм (рис. *а*). Введение 0,1 моль/л ацетата кадмия в реактор приводит к образованию кардинально отличающегося тройного соединения $Cd_xPb_{1-x}S$ (вариант 2) толщиной 680 нм, кристаллиты которого полиэдрической формы размером от 0 2 до 1,0 мкм неравномерно распределены по поверхности (рис. *б*).



а *б*

Рис. Электронно-микроскопические изображения химически осажденных на стеклянные подложки тонкопленочных тройных соединений $Cd_xPb_{1-x}S$ при концентрациях прекурсора ацетат кадмия в реакционной ванне 0,01 моль (*а*) и 0 1 моль (*б*)

Изучение структурно-морфологических характеристик и элементного состава тонкопленочных тройных соединений $Cd_xPb_{1-x}S$ по основным элементам (Pb, Cd, S, O) проводили по всей площади поверхности пленок с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-5900 LV с приставкой для энергодисперсионного (EDX) анализа (EDS Inca Energy 250).

Элементный анализ свидетельствуют о том, что как отдельные кристаллиты, так и поверхность пленки $Cd_xPb_{1-x}S$ (вариант 1) состоят преимущественно из свинца, кадмия и серы, содержание которых в среднем по нескольким измерениям составляет 37,2±3,7, 10,8±1,1 и 46,1±4,6 ат. % соответственно при содержании кислорода 5.2±0.5 ат.%. Полученные результаты свидетельствуют о нестехиометрии синтезированных пленок по сере. Недостаток по сере связан с присутствием в пленке кислородсодержащих фаз металлов или с дефектностью кристаллической структуры.

Энергодисперсионным анализом показано, что состав тройных соединений $Cd_xPb_{1-x}S$ (вариант 2) очень не однороден (см. рис. 1*б*). Кроме того, формирование пленки происходит с некоторым отклонением от стехиометрического соотношения по металлам при среднем содержании элементов Pb, Cd, S, O, равном 14,7±1.5; 30,3±3,0; 45,1±4,5; 9,9±1,0 ат. %. Стоит отметить, что существенно отличается содержание металлов в различных областях: в пленке между кристаллитами (Pb : Cd = 1,4±0,1 : 42,2±4,2), в

кристаллитах (Pb : Cd = 40,6±4,1 : 6,6±0,7), а в глобулах, наблюдаемых на поверхности подложки, соотношение металлов Pb:Cd составляет 28,9±2,9 : 18,4±1,8.

Одним из наиболее информативных методов, позволяющих достаточно точно определить элементный состав тонкопленочных соединений $Cd_xPb_{1-x}S$ как в приповерхностных слоях, так и на некотором расстоянии от поверхности, является Оже-электронная спектроскопия (ОЭС). Обзорные ОЭС-спектры обсуждаемых пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ получены облучением поверхности пучком электронов на Оже-электронном спектрометре Jamp-9510F компании JEOL под углом наклона образца относительно электронного пучка 30 и 55 градусов при ускоряющем напряжении 10 кэВ до и после ионного травления. Глубина травления составляет ~10-30 нм.

На поверхности анализируемой пленки $Cd_xPb_{1-x}S$ (вариант 1) обнаружено достаточно большое количество углерода (до 37±8 ат. %) и меньшее содержание кислорода − до 10 ат. % (таблица 1). Кроме примесных элементов, поверхность содержит кадмий (26±5 ат. %) и серу (27±5 ат. %), свинец же не установлен, предел обнаружения которого составляет 1 ат. %. После травления электронным пучком на глубину ~30 нм пленка состоит преимущественно из основных элементов Pb, Cd, S, содержание которых составляет 48±5, 2±1, 50±5 ат. %, т.е. соблюдается стехиометрия между суммой металлов и халькогеном, а формульный состав соединения имеет вид $Cd_{0.04}Pb_{0.96}S$.

Таблица 1. Элементный состав пленки $Cd_xPb_{1-x}S$ (вариант 1), установленный Оже-спектроскопией

Элемент	Концентрация, ат. %	
	Поверхность	Слой на глубине более 30 нм
Pb	нет	48±5
Cd	26±5	2±1
S	27±5	50±5
O	10±2	нет
C*	37±8	нет

Пики, ответственные за углерод и кислород, исчезают. Это указывает на присутствие примесных элементов (C и O) в пленке $Cd_xPb_{1-x}S$ только в виде приповерхностных органических загрязнений.

Как уже отмечалось, электронно-микроскопическое изображение пленки $Cd_xPb_{1-x}S$ (вариант 2), приведенное на рис. 1 *б*, свидетельствуют о неоднородности морфологии полупроводникового покрытия, представляющего полиэдрические кристаллиты, не плотно расположенные на пленочной поверхности. Поэтому в таблице 2 приведены составы, как кристаллитов, так и участков между ними на поверхностном слое и после ее травления на глубине от поверхности более 30 нм.

Таблица 2. Элементный состав пленки $Cd_xPb_{1-x}S$ (вариант 2), установленный Оже-спектроскопией

Элемент	Концентрация, ат. %			
	Кристаллиты		Пленка	
	Поверхность	Слой на глубине более 30 нм	Поверхность	Слой на глубине более 30 нм
Pb	18±4	37±8	9±2	5±1
Cd	11±3	10±2	19±4	33±7
S	20±4	49±10	24±5	59±12
O	12±3	3±1	11±3	3±1
C	39±8	нет	37±8	нет

На поверхности пленки обнаружены примесные элементы углерода и кислорода в кристаллитах (C − 39±8 и O − 12±3 ат. %) и на участках между ними (37±8 и 11±3 ат. %), т.е. незначительно отличающиеся друг от друга по составу. Кристаллиты, имеющие структуру кубического сульфида свинца PbS, обогащены свинцом (18±4 ат. %) при содержании кадмия в них до 11±3 ат. %, в пространстве между кристаллитами наблюдается асимбатное содержание металлов: Pb − 9±2 ат. % и Cd − 19±4 ат. %. В обоих случаях наблюдается существенный недостаток серы 20±4 ат. % в кристаллитах, а в межкристаллитых участках поверхности пленки $Cd_xPb_{1-x}S$ − 24±5 ат. %. Это позволяет высказать предположение о возможном образовании оксидных фаз этих металлов на поверхности полупроводникового покрытия.

После травления пленки $Cd_xPb_{1-x}S$ электронным пучком на глубину более 30 нм углерод не наблюдается ни в кристаллитах, ни на участках пленки между ними, а содержание кислорода не превышает 3±1 ат. %. В кристаллитах превалирует атомная концентрация свинца (37±8 ат. %) над кадмием (10±2 ат. %), т.е. можно записать формульный состав полученного соединения $Cd_{0,74}Pb_{0,1}S_{0,98}O_{0,03}$. В то время на участках между кристаллитами, имеющими рыхлую поверхность, преобладает кадмий (33±7 ат. %) по сравнению со свинцом (5±1 ат. %), т.е. образуется соединение состава $Cd_{0,05}Pb_{0,66}S_{1,18}O_{0,03}$.

Для получения достоверных сведений о связях кислорода в синтезированных соединениях необходимо провести исследование пленок с формульным составом $Cd_{0,74}Pb_{0,1}S_{0,98}O_{0,03}$ и $Cd_{0,05}Pb_{0,66}S_{1,18}O_{0,03}$ с привлечением рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской дифракции.

Выводы

1. Химическим осаждением из реакционной смеси, содержащей 0,01 и 0,1 моль/л ацетата кадмия, на подложках из стекла получены серые зеркальные пленки $Cd_xPb_{1-x}S$ толщиной 620 и 680 нм. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено принципиальное отличие в морфологии тонкопленочного покрытия $Cd_xPb_{1-x}S$ при 10-ном повышении концентрации ацетата кадмия в реакционной ванне.

2. Энергодисперсионным анализом пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ показано, что содержание основных элементов (Pb, Cd, S) в тонкопленочных слоях $Cd_xPb_{1-x}S$, полученных из реакционных ванн с концентрацией 0,01 и 0,1 моль/л $Cd(CH_3COO)_2$ составляет 37,16, 10,77 и 46,08 ат.% при содержании кислорода 5,19 и 9,85 ат. %, соответственно.

3. Оже-электронной спектроскопией показано, что поверхностные слои пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ содержащие примесь углерода и кислорода обусловлена преимущественно поверхностными загрязнениями. На глубине 30 нм пленка, полученная из реакционной смеси, содержащей 0,01 моль/л ацетат кадмия, получена однороная пленка стехиометрического состава $Cd_{0.04}Pb_{0.96}S$. При 10-кратном превышении концентрации соли кадмия в реакционной ванне формируется неоднородная пленка, состоящая из полиэдрических кристаллитов с формульным составом $Cd_{0,74}Pb_{0,1}S_{0,98}O_{0,03}$, а на участках между кристаллитами − $Cd_{0,05}Pb_{0,66}S_{1,18}O_{0,03}$.

Работа проводилась при поддержке ГРАНТ РФФИ № 18-29-11051.

Литература

1. Preier, H. Physics and applications of IV−VI compound semiconductor lasers / H. Preier [et al.] // Semiconductor Scienceand Technology. − 1990. − № 11. − P. 12−20.
2. Hernadez – Borja, J. Thin films solar cells of CdS/PbS chemically deposited by an ammonia – free process / J. Hernadez – Borja, Y.V. Vorobiev, Ramirez – Bon // Solar energy materials & solar cells. − 2011. − V. 95. − P. 1882-1888.
3. Obaid, A.S. Preparation of chemically deposited thin films of CdS/PbS solar cell / A.S. Obaid, M.A. Mahdi, Z. Hassan // Superlatties and Microstructures. − 2012. − V. 52. − P. 816 – 823.
4. Deuk Ho, Y. Origin of the enhanced photovoltaic characteristics of PbS thin film solar cells processed at near room temperature / Y. Deuk Ho [et al.] // J. Mater. Chem. − 2014. − V. 2 − P. 20112-20117.
5. Peña-Cabrera, L. Thin film CdS/PbS solar cell by low temperature chemical bath deposition and silver doping of the window layer / L. Peña-Cabrera [et al.] // Journal of Non-Oxide Glasses. − 2016. − V. 8. − № 3. − P. 59 – 66.
6. Saikia, D. Influence of thickness of active layer on the performance of CBD grown Cu-CdS/PbS hetero-junction / D. Saikia [et al.] // Advanced Materials Letters. − 2017. − V. 8. − № 1. − P. 65-69.
7. Snaith, H.J. Lead-sulphide quantum-dot sensitization of tin oxide based hybrid solar cells / H.J. Snaith [et al.] // Solar Energy. − 2011. − V. 85. − № 6. − P. 1283−1290.
8. Patil, S.V. LPG sensing by *p*-polyaniline/*n*-PbS heterojunction junction capacitance structure / S.V. Patil [et al.] // Sensors and Actuators A: Physical. − 2013. − V. 201. − № 10. − P. 387−394.

9. Burungale, V. Chemically synthesized PbS nanoparticulate thin films for a rapid NO_2 gas sensor / V. Burungale [et al.] // Materials Science-Poland. − 2016. − V. 34. − № 1. − P. 204-211.
10. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Шнайдер А.В., Сарыева Р.Х. Фотодетекторы на основе галогенсодержащих пленок сульфида свинца для извещателей пламени // Техносферная безопасность. 2015. № 1 (6). С. 32-37.
11. Зарубин И.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Зарубина Н.В., Кузнецов М.В. Химический сенсор на основе гидрохимически осажденной пленки PbS для определения свинца в водных растворах / И. В. Зарубин [и др.] // Журнал аналитической химии. − 2017. − Т. 72. − № 3. − С. 266–272.
12. Mohamed, H.S.H. Spectral characteristics and morphology of nanostructured Pb-S-O thin films synthesized via two different methods / H.S.H. Mohamed [et al.] // J. Materials Science in Semiconductor Processing. 2014. V. 27. P. 725–732.
13. Miroshnikov B.N., Miroshnikova I.N., Popov A.I., Zinchenko M.Y. Polycrystalline and Nanocrystalline Photosensitive Layers Based on Lead Sulfide / B.N. Miroshnikov[et al.] // J. Nanoelectron and Optoelectron. 2014. № 9. C. 783-786.
14. Мирошников Б.Н., Мирошникова И.Н., Попов А. И. Оптимизация параметров поликристаллических фоторезисторов на основе PbS / Б.Н. Мирошников [и др.] // ФТП. − 2018. − Т. 52. − № 2. − С. 243–247.
15. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент: УрО РАН. 2006. 218 с.

EFFECT OF CADMIUM ACCETATE CONCENTRATION ON MORPHOLOGY AND CHEMICAL COMPOSITIONOF PHOTOSENSITIVE FILMS $CD_XPB_{1-X}S$

Maskaeva K.N.[1,2], Miroshnikov B. N.[3,4], Belov V.S.[4,5], Vaganova I.V.[1,2]

[1]Ural Federal University, Yekaterinburg

[2]Ural State Fire Service Institute of Emergency Ministry of Russia, Yekaterinburg

[3]National research university, MPEI, Moscow

[4]Institute of Nanotechnology of Microelectronics, Russian Academy of Sciences Moscow

[5]National Research University of Electronic Technology, Moscow

$Cd_xPb_{1-x}S$ films with a thickness of 620 and 680 nm were obtained by chemical deposition. The content of cadmium acetate in the reaction chamber was 0.01 and 0.1 mol/l. The electron microscopic investigation showed a strong dependence of the $Cd_xPb_{1-x}S$ film morphology on the concentration of cadmium acetate in the reaction chamber. The results of energy dispersive analysis indicate the nonstoichiometry of the synthesized films on sulfur. Auger spectrometry showed a high oxygen concentration in the surface layer of all studied films (up to 10–40 at. %). However, after ionic etching of films obtained with a cadmium acetate content of 0.01 mol/l, no oxygen was detected at a depth of more than 30 nm. And in films obtained with a cadmium acetate content of 0.1 mol/l, the oxygen content at the same depth does not exceed 4 at. %.

УДК 537.9; 538.911 19-35

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В МУЛЬТИЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЕ

Жуков Н.Д., Роках А.Г., Шишкин М.И.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

Исследованы спектры люминесценции, пропускания и отражения на коллоидных квантовых точках (КТ) широкозонного CdSe и узкозонного PbS в мультизёренной структуре на стеклоподложке. Спектр люминесценции точно определяется размерами КТ, а спектральная полоса – их разбросом. Предложена модель плазменного резонанса в КТ, по которой рассчитаны и подтверждены экспериментально характерные спектральные полосы пропускания и отражения.

Свойства квантоворазмерных частиц (квантовых точек, КТ) зависят от их размеров, формы, структуры, состава. В условиях коллоидного синтеза структура КТ формируется на принципе самоорганизации и существенно зависит от параметров технологического процесса. Исследование КТ в их исходном состоянии (суспензии) проводится оптическими методами – люминесценция, пропускание, поглощение. Все последующие этапы требуют высаживания на подложку, когда происходит самоорганизация мультизёренной структуры (МЗС), при которой свойства КТ могут существенно измениться.

В данной работе исследованы спектральные особенности люминесценции, пропускания и отражения МЗС коллоидных полупроводниковых квантовых точек наиболее изученных вариантов – широкозонного CdSe и узкозонного PbS.

Квантовые точки синтезированы в НИИ ПА (Дубна) [1], из раствора-суспензии высажены на стеклянные подложки и исследованы путем прямых измерений люминесценции, пропускания и отражения на спектральном комплексе на базе монохроматора МДР-41 со сменными дифракционными решетками. В качестве источника возбуждающего излучения в ближнем инфракрасном диапазоне (1000-2000 нм) использовалась галогеновая лампа, в среднем (3000-10000 нм) - глобар, а фотоприемниками служили соответственно охлаждаемое фотосопротивление PbS и пироэлектрический приемник. Люминесценция в КТ CdSe возбуждалась фиолетовым светодиодом, а регистрировалась с помощью ФЭУ-62.

Путём многократных измерений показано, что для КТ, имеющих оболочку, относительные интенсивность и спектральное распределение люминесценции КТ в МЗС практически не изменяются по сравнению с их исходным (в суспензии) состоянием.

На рисунках 1 и 2 отображены результаты измерений оптоэлектронных свойств образцов КТ в МЗС на стеклянной подложке.

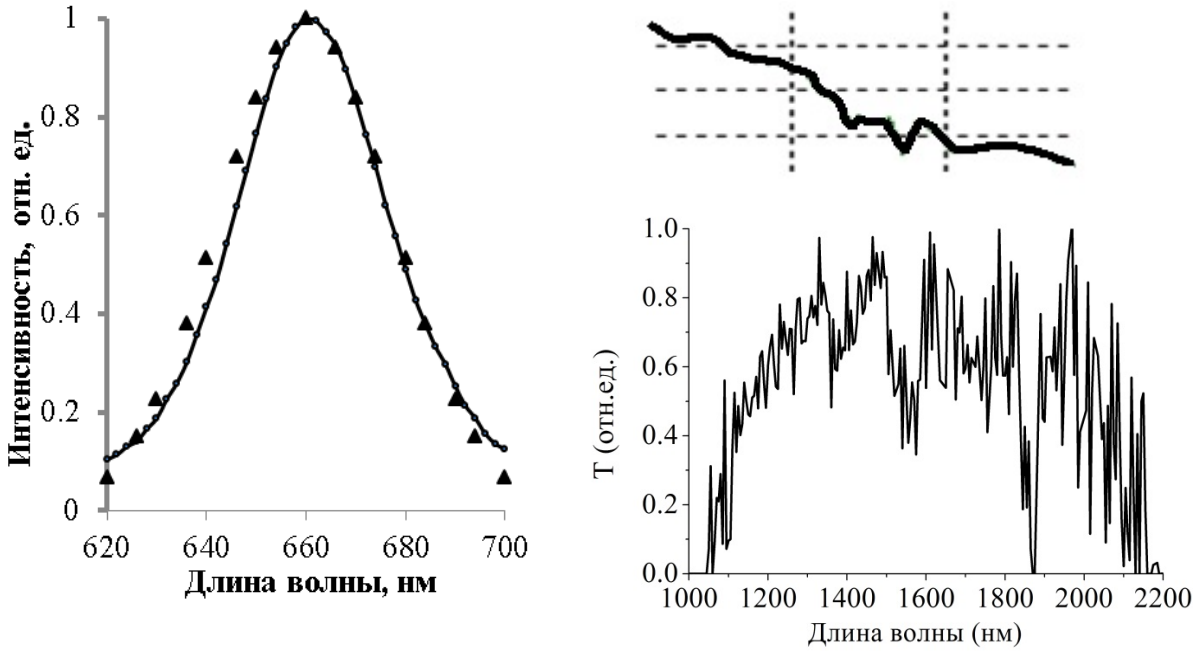


Рисунок 1 – ***а***: Спектр фотолюминесценции КТ-CdSe, треугольные маркеры – гауссово распределение. ***б***: Спектр пропускания КТ-CdSe; над рисунком – фрагмент спектра пропускания подложки и воздуха внешней среды в интервале 1600-2000 нм

Спектральная зависимость люминесценции (рисунки 1*а* и 2*а*) хорошо (параметр достоверности более 0.99) аппроксимируютя гауссовым распределением $\exp[-(\lambda-\lambda_0)^2(2\sigma_\lambda^2)^{-1}]$ (рис. 1*а*) с найденными из кривых значениями среднеквадратичного отклонения $\sigma_\lambda \sim 0.5\Delta\lambda$, где: λ – длина волны излучения, λ_0 – длина волны в максимуме спектрального распределения, $\Delta\lambda$ – величина спектральной полосы по уровню 0.5.

Для случая размерного трёхмерного ограничения движения электрона в КТ при использовании приближения эффективной массы электрона ***m*** спектр разрешённых состояний представляется в виде [2]: $\varepsilon_{glp} = h^2(8m)^{-1}(g^2a_x^{-2}+l^2a_y^{-2}+p^2a_z^{-2})$, где: $g, l, p = 1,2,3,...$ – квантовые числа; a_x, a_y, a_z – размеры квантовой частицы вдоль осей x, y, z. Для случая кубической симметрии ($a_x=a_y=a_z=a$): $\varepsilon_{glp} = h^2(8ma^2)^{-1}(g^2+l^2+p^2)$. Энергия того или иного уровня, отсчитанная от потолка валентной зоны, находится последовательным подбором квантовых чисел, который для первых четырёх уровней даст числовую последовательность суммы в скобке формулы – 3; 6; 9; 12. Тогда:

$$\varepsilon_n = h^2(8ma^2)^{-1}(3n) \approx 0.95n(m/m_0)^{-1}a^{-2}, \qquad (1)$$

где: $n = 1; 2; 3; 4$ – последовательные номера первых четырёх уровней (подзон), a – размер ребра кубической частицы в нанометрах, m_0 – масса «свободного» электрона.

По экспериментальным данным для значений спектрального максимума λ_0 по формуле (1) вычислены значения размера КТ в максимуме распределения – a_0 (табл. 1). Данные таблицы 1 для параметров полупровод-

ников взяты из интернет-ресурса «Химическая энциклопедия» (*http://www.xumuk.ru/encyklopedia/886. html*).

Предварительно измерялись размеры КТ на приборе Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern. По гистограммам распределения было установлено, что оно – гауссово со значениями среднеквадратичного отклонения $\sigma_a \sim 0.5\Delta a$, где Δa – величина разброса размеров по уровню 0.5 кривой распределения.

Таким образом, полученное хорошее соответствие спектральной характеристики люминесценции и размеров КТ позволяет утверждать, что люминесценция точно определяется ими, а спектральная полоса – их разбросом. Точно проведённый спектральный анализ люминесценции позволяет с высокой степенью достоверности судить о размерах КТ и их дисперсии.

На рисунках 1*б* и 2*а* отображены спектры пропускания КТ-МЗС. Исследования проводились для спектрального интервала 1000-2500 нм. Явно выраженный спектральный шум на кривых связан, в основном, с действием образцов, и лишь в малой мере – фотоприёмника и внешних атрибутов измерений. Это установлено путём измерений на иных образцах, в том числе для подложки образцов и воздуха внешней среды (рис. 1*б*). Характерным для шума является форма пичков с предпочтительным направлением вниз и разная их частота – примерно в 1.5 раза большая для CdSe, чем для PbS.

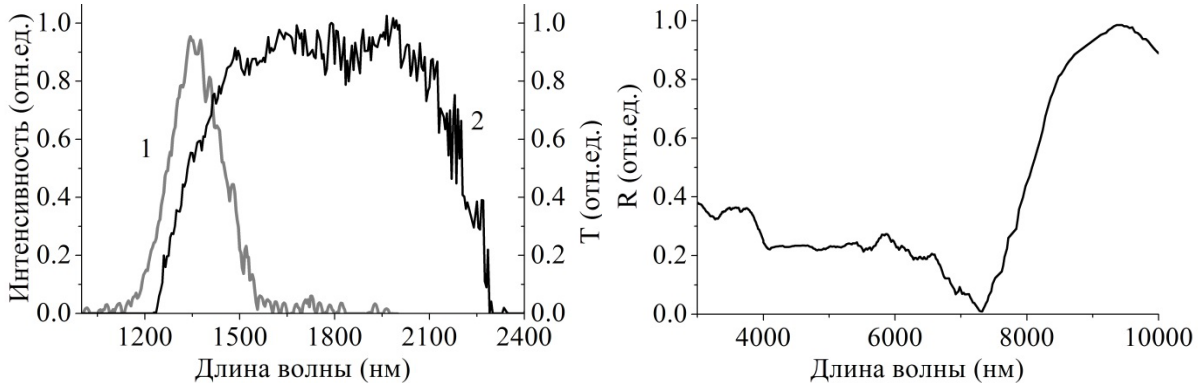


Рисунок 2 – а: Спектр люминесценции и пропускания КТ-PbS. б: Спектр отражения КТ-PbS

Для КТ-CdSe на кривой рис. 1*б* можно отметить явно выраженные два пика 1550 и 1870 нм, которые можно идентифицировать как пики поглощения. Эти пики не могут быть объяснены использованной моделью люминесценции и расчётом по формуле (1).

Исследования оптических свойств квантовых точек являются важными для нанонаправлений науки и техники [3]. Обычно рассматривают два предельных случая режима конфайнмента (ограничения) в КТ: явно выраженный экситонный режим, хорошо реализуемый при пониженных температурах, и – индивидуальный для носителей, когда квантуются кинетическое движение электрона и дырки отдельно, и формируется хорошо проявляемая дискретная структура уровней энергии. В этом случае носители можно

рассматривать как независимые друг от друга, а кулоновский член в уравнении энергетического баланса может рассматриваться как возмущение.

Спектроскопические исследования КТ в области промежуточного конфайнмента, когда размер квантовой точки несколько более размера экситонного радиуса, практически отсутствуют [3]. В нашем случае имеет место именно такой вариант для КТ-CdSe. Для узкозонного PbS, имеющего сильно подвижные носители, из-за чего экситонный механизм проявляется слабо, вариант промежуточного конфайнмента также может быть, несмотря на то, что размеры КТ явно менее экситонного радиуса.

Суть размерного ограничения в КТ заключается в том, что хаотически движущийся в ней электрон упруго отражается от границы. Такое состояние электрона в среде может быть рассмотрено как колебательная система с сосредоточенными параметрами. Решение уравнения движения электрона в такой системе даст резонансные характеристики, подобно плазменному резонансу [4]. Расчёт длины волны электронного резонанса $\lambda_{ώ}$, с использованием данных [4, 5], в этом случае приводит к формуле:

$$\lambda_{ώ} = 2\pi C q^{-1} N^{-1/2} (m\varepsilon\varepsilon_0)^{1/2}, \qquad (2)$$

где: C – скорость света, N – концентрация электронов в полупроводнике, q – заряд электрона, ε – относительная диэлектрическая проницаемость, ε_0 – диэлектрическая постоянная.

В нашем случае для каждого рассматриваемого электрона в КТ в качестве концентрации электронов можно принять величину $N \sim (a)^{-3}$, где a – размер КТ. Подставив N в формулу (2), проведя вычисления, получим:

$$\lambda_{ώ} = 0.125 a^{3/2} [(\varepsilon/\varepsilon_0)(m/m_0)]^{1/2}; \; a = 4\lambda ώ 2/3 [(\varepsilon/\varepsilon_0)(m/m_0)]^{-1/3}, \qquad (3)$$

где: a – в нанометрах, $\lambda_{ώ}$ – в микронах.

Для CdSe: $\lambda_{ώ} = 0.14 a^{3/2}$; $a = 3.7 \lambda_{ώ}^{2/3}$. Для $\lambda_{ώ}$ ~1.55 и 1.87 мкм получим, соответственно, $a_{1,2}$ ~5.8 нм и 6.8 нм, а их соотношение – a_1/a_2=0.85.

Для объяснения полученных, соответственно, двум спектральным пикам, двух значений величины размера КТ необходимо рассмотреть её возможную кристаллическую структуру и, соответственно, форму. Структура кристалла CdSe – простая гексагональная сингония с размерами осей элементарной решётки **а**=**в**=0.4 нм, **с**=0.7 нм (табл. 1). Можно предположить, что движение электрона с проявлением резонанса происходит в кристаллите КТ по направлениям кристаллической оси «**с**» и – в плоскости результирующего векторного сложения осей «**а**» и «**в**», равного по величине **а**/cos60^{o}=0.8 нм. Тогда отношение с/а=0.87, что, с учётом неточности определения экспериментальных значений $\lambda_{ώ}$ и, соответственно, рассчитанных величин $a_{1,2}$, хорошо совпадает с полученным значением a_1/a_2=0.85.

Для PbS: $\lambda_{ώ} = 1.6 a^{3/2}$. Для значения a=3 нм (табл.) $\lambda_{ώ}$ ~ 8 мкм. Измерения отражения в этом спектральном диапазоне показали наличие зависимости, характерной для плазменного резонанса – рис. 2*б*.

Таблица – Сводка данных

Материал	Сингония решётки	E_g, эВ	Параметр решётки, нм	m/m_0	ε	a_0, нм	λ_0, нм	$a_{расч}$, нм
CdSe	гексагон.	1.74	0.41/0.71	0.13	9.5	6-8	660	7.2
PbS	кубич.	0.41	0.59	0.10	170	2-4	1350	3.6

Таким образом, в рамках предложенной модели электрон в квантовой точке имеет резонансное движение в определённых кристаллографических направлениях (в нашем случае – двух). При этом, если форма КТ-кристаллита при её синтезе выдержана так, что в этих направлениях она имеет разные размеры, то на спектральной кривой будет наблюдаться несколько пиков (в нашем случае – два). Понятно, что это – достаточно тонкий физический эффект, проявление которого существенно зависит от структуры, формы, размеров и электронных свойств квантовых точек. Его исследование, однако, позволит иметь важную интересную информацию о квантовых точках.

Исследование выполнено при финансовой поддержке грантов РФФИ 19-07-00595-а и 18-37-00085-мол_а.

Литература

1. Дежуров С.В., Трифонов А.Ю., Ловыгин М.В., Рыбакова А.В., Крыльский Д.В. Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 5–6. С. 54-59.
2. Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А.Основы наноэлектроники: учебное пособие. М.: Изд-во «Логос». 2006. 495 с.
3. Карпов С.В., Микушев С.В. Физика твердого тела. 2010. Т. 52, В. 8.С. 1627-1633.
4. Гильденбург В.Г. Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 12, С. 86.
5. Роках А.Г., Биленко Д.И., Шишкин М.И., Скапцов А.А., Вениг С.Б., Матасов М.Д. Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. В. 12. С. 1602 - 1606.

SPECTRAL PECULIARITIES OF COLLOID QUANTUM POINTS IN A MULTIZERATED STRUCTURE

Zhukov N. D., Rokhah A.G., Shishkin M.I.

Saratov National Research State University. N.G. Chernyshevsky, Saratov

The spectra of luminescence, transmission, and reflection on colloidal quantum dots (QD) of wide-gap CdSe and narrow-gap PbS in a multi-grain structure on a glass substrate have been studied. The luminescence spectrum is precisely determined by the size of the QD, and the spectral band is determined by their spread. A model of plasma resonance in QDs is proposed, according to which the characteristic spectral transmission and reflection bands are calculated and confirmed experimentally.

УДК 537.311.322 19-37

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И ПРОВОДИМОСТЬ В НЕОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ

Соцков В.А., Здравомыслова Л.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
sozkov_va@rambler.ru, zlh1407@gmail.com

Экспериментально исследованы зависимости электрофизических параметров композита парафин - железо от частоты приложенного напряжения. На основе сравнительных экспериментальных результатов сделано предположение, что в композите, в диапазоне радиочастот, существует отрицательная емкость и, как следствие, отрицательная диэлектрическая проницаемость.

В связи с широким применением в современной технике гетерогенных систем встает вопрос об их физических свойствах [1,2] и применении этих свойств. Однако, в настоящее время некоторые проблемы, связанные как с теоретическим описанием, так и с применением гетерогенных систем, остаются недостаточно исследованными. При измерениях электрофизических параметров композитов металл - диэлектрик методом плоского конденсатора регистрируются как величина емкости, так и величина индуктивности образцов. Причем величина индуктивности достигает гигантских величин до 10^5 Гн, в то время как индуктивность дросселей, например, составляет единицы генри. Сравнительный анализ делает маловероятным наличие подобных величин индуктивностей в композите. С другой стороны, при исследовании металлических систем, например, островковых пленок, считается, что фиксируемая индуктивность – это не что иное, как отрицательная емкость [3]. При этом диэлектрическую проницаемость принято считать отрицательной [3].

Целью настоящей работы является исследование возможности существования отрицательной диэлектрической проницаемости в композитах металл - диэлектрик в диапазоне радиочастот.

Исследования были проведены для композита парафин - железо при концентрации железа x=0,5. Изготовление образцов и измерение параметров происходило по методике, достаточно полно описанной в [4]. Зависимость электрофизических параметров от частоты происходило на измерителе импеданса Е7-20. При измерении реактивной составляющей на современных измерителях импеданса, в том числе и на Е7-20 ее знак определяется по положению векторов тока и напряжения. Если вектор тока опережает вектор напряжения, то это емкость, если существует обратное соотношение, то это индуктивность. Однако, при замере композитов проводник - диэлектрик при малых частотах получаются огромные значения индуктивности до $99 \cdot 10^3$ Гн, при частоте $f = 10^2$ Гц. Предположить что эта

величина обусловлена межфрактальным взаимодействием невозможно, т.к. эта величина замеряется и до порога и после порога перколяции x_c=0,22 [4]. Максимальное значение индуктивности при частоте f=10^2 Гц приблизительно одинаковое для разных концентраций железа в парафине. Методика определения отрицательной емкости заключалась в нижеследующем: если приравнять реактивные составляющие, то можно определить величины отрицательной емкости iωL = i/ωC, и C=1/ω^2L, при данной частоте. Такое поведение диэлектрической проницаемости материалов возможно, если эти материалы обладают металлическими свойствами. Тогда вещественную часть диэлектрической проницаемости проводящих сред в том числе и композита парафин-графит, например, в приближении Друде, можно представить в виде [3]:

$$\varepsilon' = \varepsilon_1' - \frac{4\pi\sigma(0)\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \qquad (1)$$

где ε'_1 − диэлектрическая проницаемость проводника, σ(0) − проводимость при ω=0, τ − время релаксации электрона по импульсу. Для металлов при низких частотах справедливо, что $\varepsilon_1' \le 4\pi\sigma(0)\tau/(1+\omega^2\tau^2)$. Тогда вещественная часть диэлектрической проницаемости в металлах и металлосодержащих структурах при низких частотах ωτ<<1 будет отрицательной величиной равной $\varepsilon' = -4\pi\sigma(0)\tau/(1+\omega^2\tau^2)$. Таким образом, вещественная часть диэлектрической проницаемости в металлах ε′~ ωτ и ε′ по абсолютной величине будет изменяться с изменением σ(0). С другой стороны, вещественная часть диэлектрической проницаемости в металлах при низких частотах (ωτ<<1) является отрицательной величиной. В таких структурах, с отрицательной диэлектрической проницаемостью, должен наблюдаться эффект «отрицательной емкости». Можно предположить, что замеры больших величин индуктивностей в композите парафин - железо и есть проявление отрицательных емкостей [3].

На рисунке 1 изображена зависимость отрицательной диэлектрической проницаемости от частоты для композита парафин - железо при x=0,5.

На рисунке 2 изображена зависимость положительной диэлектрической проницаемости от частоты для композита парафин - железо при x=0,5.

Как видно из рисунков 1 и 2, наряду с отрицательной диэлектрической проницаемостью существует и положительная диэлектрическая проницаемость. Методика определения +ε′ ничем не отличалась от [4]. Таким образом, проведенные экспериментальные исследования говорят о возможности существования отрицательной диэлектрической проницаемости в композите металл - диэлектрик в диапазоне радиочастот.

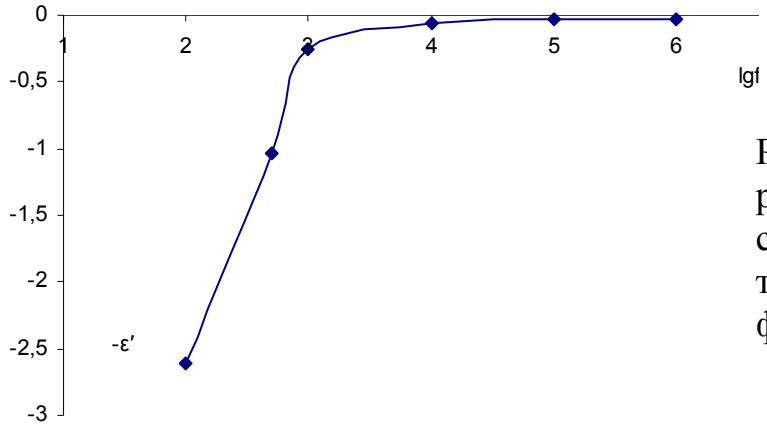


Рисунок 1. Зависимость отрицательной диэлектрической проницаемости от частоты для композита парафин - железо при x=0,5

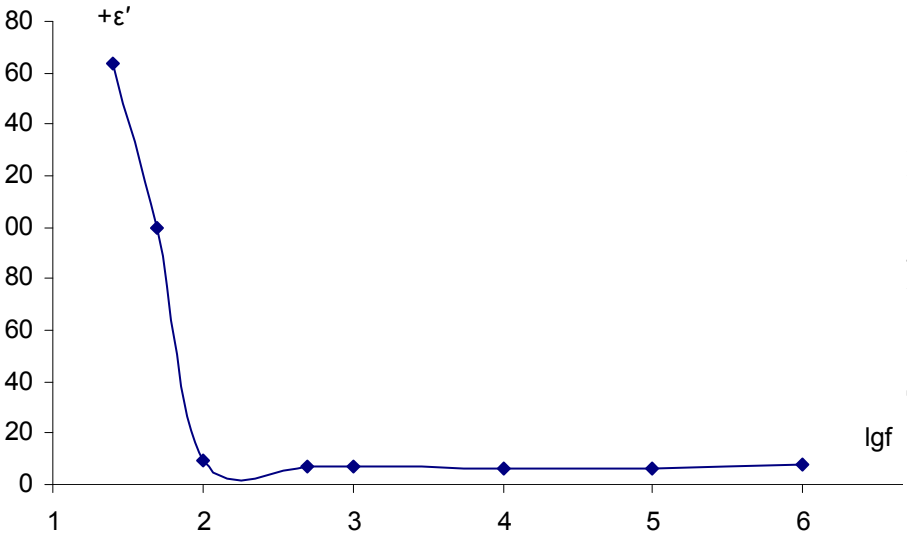


Рисунок 2. Зависимость положительной диэлектрической проницаемости от частоты для композита парафин – железо

Литература

1. Харитонов Е.В. Диэлектрические материалы с неоднородной структурой. М.: Радио и связь. 1983.-128 с.
2. Хиппель А.Р.Диэлектрики и волны. М.: ИИЛ, 1960. -440 с.
3. Болтаев А.П., Пудонин Ф.А. Аномально высокая низкочастотная эффективная диэлектрическая проницаемость в системе металлических наноостровов. ЖЭТФ.2008. том.134, вып. 3(9), стр.587- 594.
4. Соцков В.А. Экспериментальные электрофизические концентрационные характеристики макросистем диэлектрик - проводник, диэлектрик - полупроводник. ФТП. Т. 39. В. 21. 2005. С. 269-275.

THE PERMITTIVITY AND CONDUCTIVITY IN INHOMOGENEOUS MEDIA

Sotskov V. A., Zdravomyslova L. Rh.

Kabardino-Balkar state University, Nalchik

The dependence of the electrophysical parameters of the paraffin - iron composite on the frequency of the applied voltage was experimentally studied. On the basis of comparative experimental results, it is assumed that there is a negative capacitance in the composite in the radio frequency range and, as a consequence, a negative dielectric permittivity.

УДК 537.311.322 19-38

ЭФФЕКТ КУПСА ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ НЕОДНОРОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

Соцков В.А., Здравомыслова Л.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
sozkov_va@rambler.ru, zlh1407@gmail.com

Рассмотрена модель Купса по интерпретации аномально высоких значений диэлектрических проницаемостей в ферритах. В экспериментальных исследованиях в композитах парафин - графит, парафин - металл получены аналогичные результаты. Предложена гипотетическая модель по объяснению данного явления на основании электрофизических свойств поверхностных слоев в частицах проводника композитов. Сделано предположение, что как в модели Купса, так и в предлагаемой модели важную роль играют контактные явления между частицами проводника.

Электрофизические свойства композитов диэлектрик - металл весьма важны во многих областях науки и техники [1,2,3]. Однако исследования действительной части диэлектрической проницаемости - ε′ в радиочастотной области для металлов отсутствует, а для композитов металл-диэлектрик малочисленны [4]. В инфракрасных частотах ε′ для металлов хорошо изучена. В настоящее время нет единого мнения относительно поведения ε′ для металлов при частотах менее величины плазменной частоты [2,3]. Вместе с тем при измерениях методом конденсатора для ферромагнетиков, композитов металл-диэлектрик и металлических островковых пленок получены гигантские значения ε′, существование которых сложно объяснить [3].

Целью настоящей работы является, сравнительные исследования методом плоского конденсатора действительной части диэлектрической проницаемости ферритов и композитов металл – диэлектрики и разработка сравнительной модели на основе эффекта Купса для объяснения гигантских значений ε′.

Эффект получения гигантских величин действительной части диэлектрической проницаемости - ε′ для ферритов был впервые обнаружен при исследовании еще 1945 г [1]. Исследование проводилось методом плоского конденсатора, так, например, для NiZn ферритов в диапазоне частот 10^2-10^3 Гц ε′ достигал значений ε′=2000 [1].

Купс пытался объяснить такое поведение на основании представления о том, что отдельные зерна собственно феррита, с удельным сопротивлением ρ, и диэлектрической проницаемостью ε′ покрыты тонкими поверхностными слоями, обладающими иными свойствами, характеризуемыми соответственно величинами ε′ и ρ. Свойства такого неоднородного диэлектрика можно сравнить со свойствами двухслойного конденсатора Максвелла - Вагнера эквивалентная схема которого соответствует последовательному включению двух простых конденсаторов с потерями, имею-

щих емкости C_1 , C_2 и параллельных сопротивлениям R_1и R_2. Считая: $\xi=d_2/d_1$, где d_2 и d_1 толщины внешней части зерна и самого зерна, Купс видоизменил формулы Максвелла – Вагнера [1]:

$$\varepsilon' \approx \varepsilon_1 + \frac{\varepsilon'_1 / x}{1 + c\rho_1^2 \omega^2 / \zeta^2}, \tag{1}$$

$$\rho^{эфф} \approx \rho_1 + \frac{x\rho_2}{1 + c\rho_1 \rho_2 \omega^2 / \zeta^2}, \tag{2}$$

$$\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty \approx \frac{\varepsilon'_2}{\zeta} \approx \frac{\varepsilon'_1}{\zeta}. \tag{3}$$

Отсюда следует, что этот вклад тем больше, чем тоньше поверхностный слой по сравнению с линейными размерами зерна. Собственные постоянные ρ_1, ε_1 относящиеся к внутренней части зерен, представляют собой предельный случай этих выражений при $\omega \to \infty$.

$$\tau = \frac{C_1 + C_2}{1/R_1 + 1/R_2} + \frac{\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2 / \zeta}{4\pi(\sigma_1 + \sigma_2 / \zeta)} \approx \frac{\varepsilon'_0}{4\pi\sigma_0}. \tag{4}$$

Таким образом, τ- время релаксации возрастает с убыванием проводимости зерен и с уменьшением толщины внешних слоев. Аналогичные эффекты относительно величин ε′ наблюдались и в композитах металл - диэлектрик. Изготовление образцов и измерение параметров происходило по методике достаточно полно описанной в [4]. На рисунке 1 представлена зависимость $\lg\varepsilon'=g(x)$, где x- концентрация проводника в композите парафин-графит для частоты 1 кГц методом плоского конденсатора.

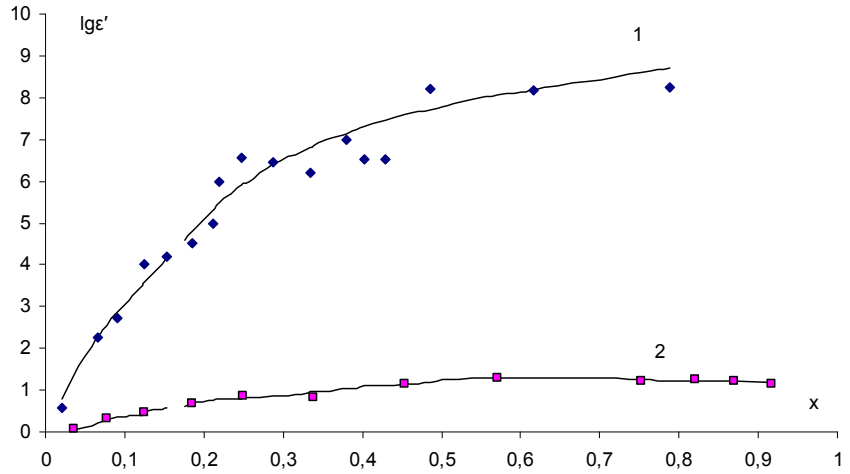


Рисунок. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости ε′ от концентрации *x* в композитах: парафин – графит - 1, парафин - алюминий – 2

Как видно из рисунка величина действительной части диэлектрической проницаемости достигает очень больших величин $\varepsilon' \approx 10^8$ при x в

диапазоне 0,5-0,8. Напротив, для алюминия при больших концентрациях величина ε′ стремится к величине ε′ для Al_2O_3 ε′=10 [4].Основные размеры частиц для графита $4 \cdot 10^{-6}$ м, для алюминия $6 \cdot 10^{-6}$ м. Толщина оксидной пленки для частиц алюминия 5-20 нм [5].

Окислы углерода - газы и вне зависимости от происхождения препарата графита можно не рассматривать образование оксидной пленки на частицах. Однако, какой-то поверхностный слой, вероятно очень тонкий, как на любой поверхности, все равно существует. Таким образом, можно предположить, что толщина внешнего слоя у графита намного меньше, чем у зерен алюминия при соизмеримости размеров зерен. Соответственно, параметр ξ намного меньше на зернах графита. Конечно, ситуация в композитах более неопределенная, чем в ферритах, из-за наличия матрицы – парафина, который тоже может играть существенную роль в контактном сопротивлении. Несмотря на примитивизм модели Купса вариацией величины ξ можно получить любые значения, как действительной части диэлектрической проницаемости - ε′, так и удельного сопротивления. Из всех приведенных сведений можно сказать только одно, что поверхностные слои металлов играют очень важную роль, как в контактном сопротивлении частиц, так и в поляризации Максвела – Вагнера. В модели Максвела - Вагнера рассматривается двухслойный материал и соответствующая электрическая модель из двух конденсаторов и двух активных сопротивлений, включенных параллельно конденсаторам. Можно предположить, что в модели Максвела - Вагнера следует учитывать сумму емкости поверхностных слоев отдельных частиц и всего слоя в целом. Как известно, при параллельном соединении емкости складываются, и общая емкость значительно возрастает, что в принципе позволяет объяснить с физической точки зрения, полученные эффекты. В этом случае емкости на поверхности зерен могут иметь гигантские значения. Однако, определить поверхностную емкость весьма сложно и судить о ее величине можно лишь по конечным электрофизическим измерениям композита.

Литература

1. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Том 2. М: Мир. 1976. С. 465.
2. Хиппель А.Р. Диэлектрики и волны. М.: ИИЛ,1960.440С.
3. Болтаев А.П., Пудонин Ф.А. Аномально высокая низкочастотная эффективная диэлектрическая проницаемость в системе металлических наноостровов. ЖЭТФ. 2008. Том. 134, вып. 3 (9), стр. 587-594.
4. Соцков В.А. Экспериментальные электрофизические концентрационные характеристики макросистем диэлектрик - проводник, диэлектрик - полупроводник. ФТП. Т. 39. В. 21. 2005. С. 269-275
5. Shingubara S. Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates. Journal of Nanoparticle Research. Vol. 5, 2003, pp. 17–30.

THE EFFECT OF THE COURSE WHEN THE POLARIZATION OF HETEROGENEOUS SUBSTANCES

Sotskov V. A., Zdravomyslova L. Kh.

Kabardino-Balkar state University, Nalchik

Considered a model Course on the interpretation of the anomalously high values of dielectric constant in ferrites. In experimental studies in composites paraffin-graphite, paraffin-metal obtained similar results. A hypothetical model is proposed to explain this phenomenon on the basis of the electrophysical properties of the surface layers in the particles of the composite conductor. The assumption is made that both in the Course model and in the proposed model the contact phenomena between the conductor particles play an important role.

УДК 537.9; 538.911 19-39

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Ягудин И.Т.[1], Жуков Н.Д.[1], Терин Д.В.[2]

[1]Общество с ограниченной ответственностью «НПП Волга», Саратов
[2]Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

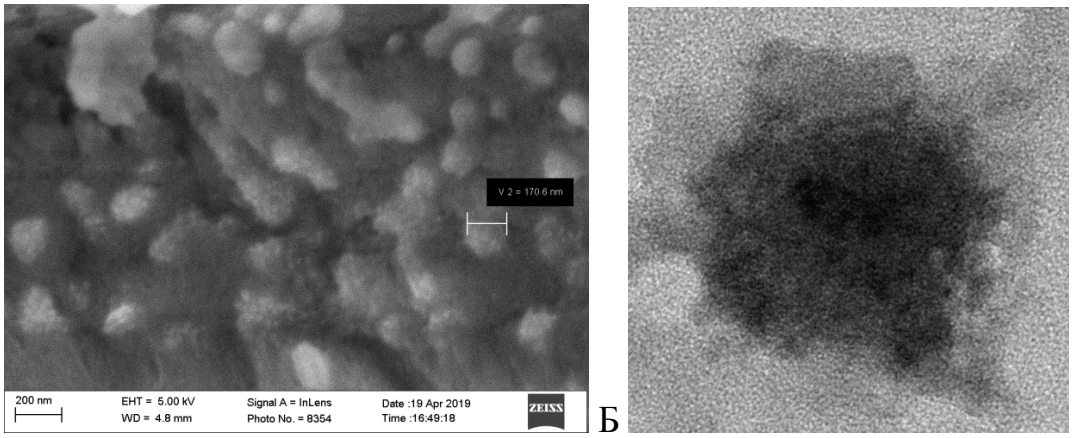
Исследованы оптические и электрофизические свойства наночастиц пористого кремния (ПК) в мультизеренной структуре. Анализ с использованием просвечивающей электронной микроскопии, рамановской спектроскопии, фотолюминесценции и вольтамперных измерений позволил установить, что в исследуемой структуре сильнее проявляются квантоворазмерные эффекты, чем в слое ПК на подложке.

Открытие в 1990 году новых свойств пористого кремния (ПК), таких как фотолюминесценция при комнатной температуре, определило перспективность исследований ПК для опто-электронных устройств, газовых сенсоров, биосенсоров, антиотражающих покрытий и др. Технология позволяет получить наноструктурированный ПК, что может открыть новые возможности его использования [1].

Несмотря на интерес к пористому кремнию, остаются до конца не выясненными такие вопросы, как физическая модель люминесценции и реальные возможности использования ПК в приборах. Одной из причин является объёмная сложность структуры, не позволяющая проводить структурно-физические измерения её элементов. В нашей работе сделана попытка повысить инструментальную доступность структуры ПК для детальных исследований за счёт снятия его слоя с подложки и превращения в нанопорошок, который можно изучать по общепринятым методикам нано-материаловедения.

Предварительно электрохимическим методом анодирования получался слой ПК на подложке монокремния р-типа с удельным сопротивлением 10 Ом*см по технологии, описанной в работе [2]. Далее слой ПК механически соскабливался с подложки, дробился мощным локализованным ультразвуком на частицы, которые наносились на стеклянную или металлическую подложки из суспензии методом самоорганизации ансамблей на поверхности при контролируемом испарении растворителя. Слой наночастиц представлял собой мультизёренную структуру (МЗС).

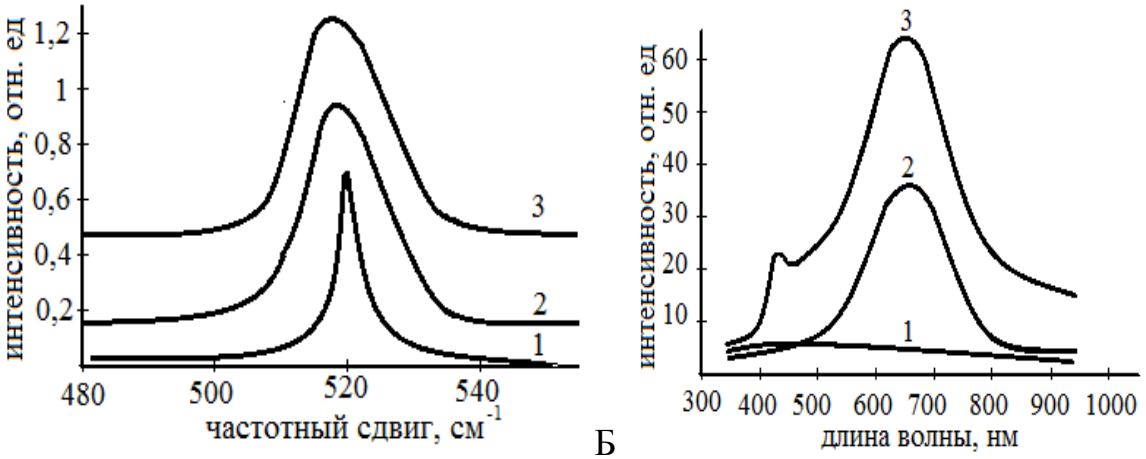
Форма и размеры частиц контролировались на электронных микроскопах: растровом ZEISS SIGMA VP и просвечивающем libra 120. Большая часть из них представляла собой уплощённые лепестки диаметром 30-500 нм и толщиной несколько нанометров (рис. 1).



А Б

Рисунок 1 – ТЕМ-отображение наночастиц ПК. Размер фигуры Б ~ 40 нм

Структурные особенности исследовались методом комбинационного рассеяния света (КРС), рис. 2А. Спектры КРС измерялись на спектрометре Renishaw inVia, длина волны лазера 785 нм, мощность излучения (0.05-0.5) мВт, время экспозиции матрицы 10 с, режим *synchroscan* – бесшовная сшивка спектров в разных положениях дифрешетки спектрометра для получения максимально широкого детектируемого диапазона, 200–3200 $см^{-1}$.



А Б

Рисунок 2 – Спектры КРС (А) и фотолюминесценции (Б):
1-подложка, 2- ПК слой, 3- МЗС ПК

Полуширина основного пика КРС нанопорошка равна 6,25 $см^{-1}$ – в три раза больше, чем для исходного кремния (1,95 $см^{-1}$) и в полтора раза больше, чем для ПК на монокристаллической подложке (4,64 $см^{-1}$). Это означает, что проявляется эффект, определяемый уменьшением квантовых размеров наночастиц ПК по сравнению с его слоем на подложке.

На МЗС-ПК исследованы вольтамперные характеристики (ВАХ). Для измерений ВАХ-МЗС использовался нестандартный генератор однополярного низкочастотного импульсного «пилообразного» напряжения до 300 V, длительность импульсов - 500 μs, скважность - 128. Параметры элементов схемы и режимы подбирались с учётом отсутствия влияния на ВАХ реак-

тивных составляющих, переходные процессы контролировались по осциллограммам. Методические подробности приведены в нашей работе [3].

На рисунках 3 и 4 приведены ВАХ в линейных и характеристических координатах. ВАХ были нелинейными, зависели от освещения и сильно изменялись после хранения на воздухе в открытой таре. После тщательно проведённой процедуры аппроксимации в программе Excel установлено, что при напряжениях до 5 В ВАХ имеют характер степенной функции $I \sim V^c$ с показателем степени $c \sim 2.1$(рис. 4А), а в интервале (5-15) В – зависимость вида $I \sim \exp[-b/V]$ (рис. 4Б). Эти результаты расходятся с данными работ [4, 5] для слоя ПК на кремниевой подложке, в которых ВАХ экстраполированы зависимостями $I \sim \exp[aV]$ и $I \sim \exp[cV^{1/2}]$. Отличие объясняется тем, что в нашем случае, как и для наночастиц других материалов, лимитирующими для транспорта электронов являются межзёренные процессы туннелирования через приповерхностный барьер ($I \sim \exp[-b/V]$) и ограничение тока поверхностным зарядом наночастиц [3].

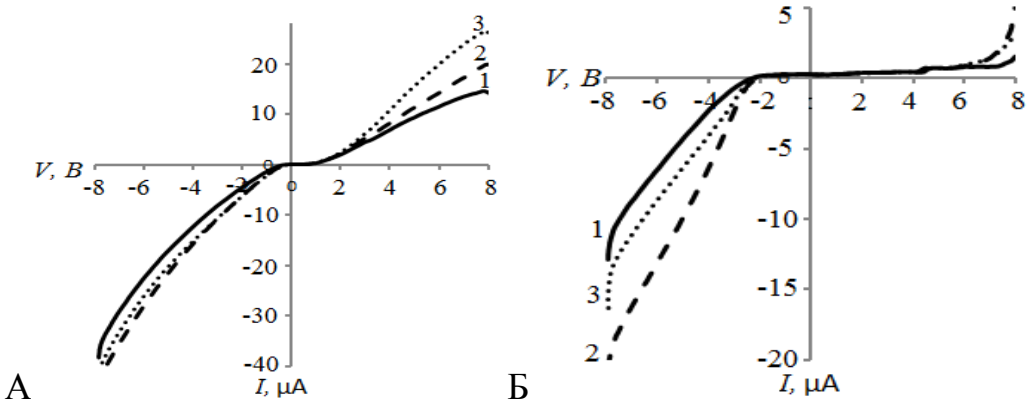


Рисунок 3 – ВАХ-МЗС: А – сразу после изготовления, Б – через сутки хранения в нормальных условиях. 1 – ПК УФ, 2 – ПК свет лампа, 3 – ПК без света

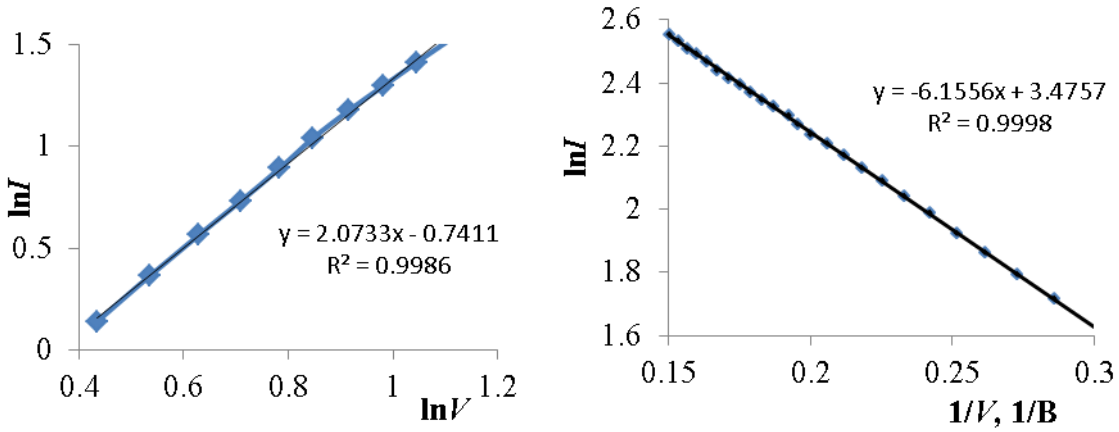


Рисунок 4 – ВАХ-МЗС в характеристических координатах

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) (рис. 2Б) снимались на спектральном комплексе на базе монохроматора МДР-41 со сменными дифрак-

ционными решетками. В качестве источника возбуждающего излучения в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах использовалась галогеновая лампа, а фотоприемниками служил ФЭУ-62. Измерения проводились пошагово: для ПК в суспензии и – на подложке с несколькими измерениями по мере высыхания растворителя. По мере высыхания квантовый выход ФЛ растёт почти в 10 раз. В нанопорошке интенсивность ФЛ была в несколько раз выше, чем в плёнке ПК (рис. 2Б), из которой он был получен.

Длина волны максимума спектра ФЛ ПК λ_{max}~657 нм, что соответствует вычисленному значению ширины запрещенной зоны E_g ~ 1,89 эВ [5], полуширина спектра $\Delta\lambda$~215 нм. Для МЗС-ПК: λ_{max}~649 нм (несколько сдвинута в коротковолновую область), E_g~1,91 эВ, полуширина несколько увеличена – $\Delta\lambda$~223 нм. Расчёты размеров кристаллитов, соответствующих λ_{max}, по формулам работы [5] дали значения 2-2.5 нм.

Для МЗС-ПК наблюдается коротковолновое плечо 477 нм полушириной 121 нм (рис.2Б). Оценочно [5], размер нанокристаллитов при этом составил ~1 нм, а E_g~2,6 эВ. Наблюдаемое уменьшение размера нанокристаллитов по ФЛ коррелирует с данными, полученными по КРС.

Таким образом, все полученные результаты свидетельствуют о том, что ПК в виде нанопорошка обладают несколько лучшими свойствами размерного квантования. Это можно объяснить тем, что в слое на подложке для электрона действует размерное ограничение только в одном координатном направлении – перпендикулярно поверхности нанопоры, а в дроблённом варианте – во всех трёх. При этом, чем меньше размеры наночастиц, тем лучше должен проявляться эффект. Эти соображения можно подтвердить ниже следующим модельным представлением.

Пористый кремний представляет собой слой толщиной до десятков микрон на монокристаллической подложке, состоящий из субмикронных пор, разделённых наноразмерными монокристаллическими перегородками, покрытыми продуктом реакции, в основном окислами кремния, и молекулярным слоем газа окружающей образец среды. В такой структуре электрон-дырочные процессы проистекают именно в кремниевой перегородке. При этом поверхностная граница и сорбированный слой будут оказывать влияние как центры захвата электронов и как ограничивающая оболочка квантоворазмерных слоя и процесса. Сама же кремниевая перегородка будет люминесцировать только, если будет обладать квантоворазмерными свойствами. По этой причине практически только на одном варианте подложки (р-типа с удельным сопротивлением в несколько Ом.см) удаётся относительно просто и надёжно иметь фотолюминесценцию. Это же делает возможными энергии переходов в два раза более высокие, чем у подложки монокремния.

В нанотолщинной перегородке есть только одно направление размерного ограничения носителей заряда – перпендикулярно плоскости перегородки. При превращении слоя в нанопорошок его дроблением в нано-

частице дополнительно, в той или иной мере, станут ограничивать движение носителей все её границы. Поэтому исследованные выше квантовые эффекты в структуре с наночастицами проявляются сильнее.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-07-00752.

Литература

1. Трегулов В.В. Пористый кремний: технология, свойства, применение. Рязань: изд-во РГУ. 2011. 124 с.
2. Биленко Д.И., Белобровая О.Я., Жаркова Э.А., Мысенко И.Б., Хасина Е.И. Физика и техника полупроводников. 2002. Т. 36, В.4. С.490-495.
3. Жуков Н.Д., Мосияш Д.С., Синёв И.В., Хазанов А.А., Смирнов А.В., Лапшин И.В. Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43, № 24. с. 72-79.
4. Каганович Э.Б., Манойлов Э.Г., Свечников С.В. Физика и техника полупроводников. 1999. Т. 33, В. 3. С. 327–331.
5. Форш П.А., Осминкина Л.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. В. 5. С. 626–629.

STUDY OF STRUCTURAL, ELECTROPHYSICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF NANOPARTICLES OF POROUS SILICON

[1]Yagudin I.T., [1]Zhukov N.D., [2]Terin D.V.

[1]Limited Liability Company "NPP Volga", Saratov
[2]Saratov State University, Saratov

The optical and electrophysical properties of nanoparticles of porous silicon (PC) in a multigrain structure are investigated. Analysis using transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, photoluminescence and current-voltage measurements made it possible to establish that quantum-size effects are more pronounced in the structure under study than in the PS layer on the substrate.

УДК 538.93 19-46

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $(AgSbTe_2)_{0.8}(PbTe)_{0.2}$

Рагимов С.С.[1], Мусаев М.А.[2], Гашымова Н.Н.[2]

[1]Институт Физики НАН Азербайджана, Баку
[2]Азербайджанский Государственный
Университет Нефти и Промышленности, Баку
sadiyar@mail.ru

Проведено исследования температурных зависимостей электропроводности и термоэдс $(AgSbTe_2)_{0.8}(PbTe)_{0.2}$ в температурном интервале 80-550К. Температурная зависимость электропроводности проходит через максимум в районе 200К. Обнаружено, также резкий скачок на температурной зависимости термоэдс в районе 400К.

$AgSbTe_2$ является перспективным термоэлектрическим материалом *p*-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]. Одним из привлекающим к себе внимание термоэлектрическим материалом является $AgPb_mSbTe_{2+m}$, которые можно рассматривать как комбинации PbTe и $AgSbTe_2$ в форме $(AgSbTe_2)(PbTe)_m$. 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 К) [4].

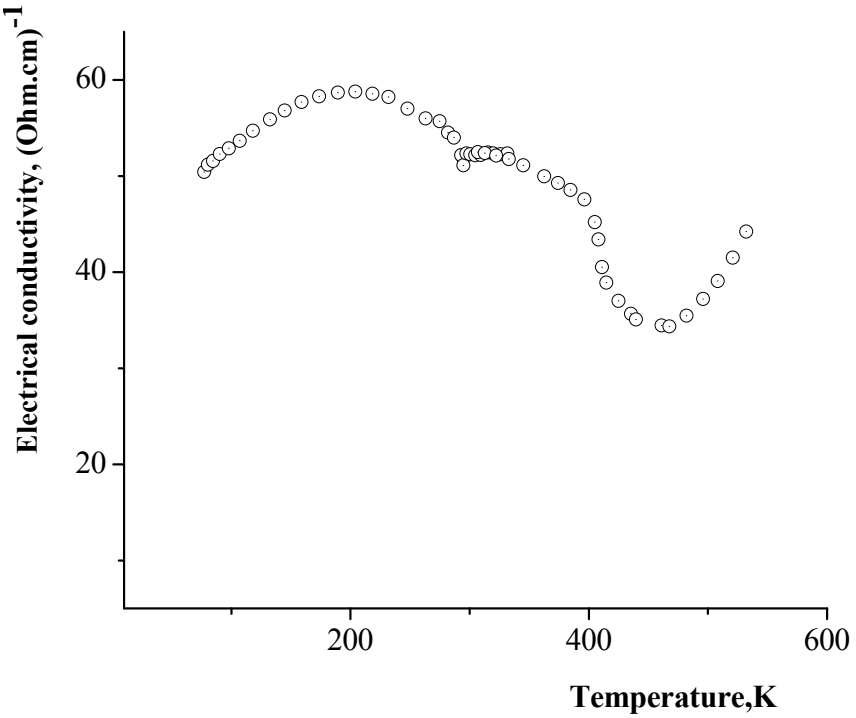
В данной работе представлено результаты исследования термоэлектрических свойств $(AgSbTe_2)_{0.8}(PbTe)_{0.2}$ в температурном интервале 80–550 К.

Исследованные образцы были получены сплавлением исходных компонентов в запаянных кварцевых ампулах с выдержкой 10 часов на 100К выше температуры плавления с дальнейшим медленным охлаждением со скоростью 1К/мин. до комнатной температуры.

Эксперименты проводились четырехзондным методом в температурном интервале 80-550К. Знак термоэдс во всем исследованном интервале температур положительный что указывает на дырочный механизм проводимости.

Рентгеноструктурный анализ был проведен на дифрактометре BRUCKER-D2 PHASER. По результатам рентгеноструктурного анализа $(AgSbTe_2)_{0.8}(PbTe)_{0.2}$ имеет гранецентрированную кубическую решетку с постоянной решетки, a=6,1390Å и соответствует пространственной группе Fm-3m.

Электрические измерения проводились четырехзондным потенциометрическим методом. Потенциальные контакты наносились индием. Температура и градиент температуры контролировались медь-константановыми термопарами.

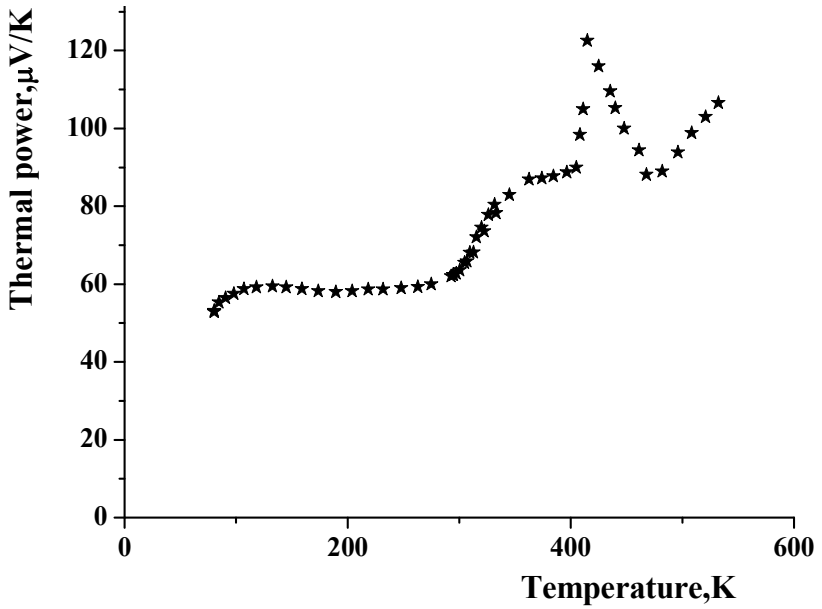


На рис.1 и рис.2 приводятся соответственно температурные зависимости удельного сопротивления и термоэдс исследованного образца.

Обнаружено, что температурная зависимость электропроводности проходит через максимум в районе 200К. Далее в области температур 200-400К значение электропроводности уменьшается. Однако, в районе 400К значение электропроводности резко уменьшается, далее проходя через минимум начинает расти.

На температурной зависимости термоэдс можно выделить три участка: а) постоянства значение термоэдс в области 100-300К; б) рост значение термоэдс в температурных интервалах 300-400К и выше 450К; с) резкий скачок на температурной зависимости термоэдс в районе 400К. Комплексный анализ транспортных свойств дает возможность предположить, что вблизи потолка валентной зоны расположены акцепторные уровни. Захват электронов на этих уровнях приводит к росту концентрации дырок, вследствие которого и увеличивается значение электропроводности (температурный интервал до 200К). Далее в достаточно широком интервале темпе-

ратур 200-400К имеет место сильное рассеяние носителей заряда на акустических фононах, вследствие чего значение электропроводности уменьшается с ростом температуры. Резкий скачок на температурных зависимостях термоэдс и электропроводности при 400К обусловлено наличием второй фазы Ag_2Te.



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).
[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).

THERMOELECTRIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTION $(AgSbTe_2)_{0.8}(PbTe)_{0.2}$

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

The temperature dependences of the electrical conductivity and the thermal power of $(AgSbTe_2)_{0.8}(PbTe)_{0.2}$ in the temperature range 80-550K have been studied. The temperature dependencies of electrical conductivity pass throught maximum in 200K region. It was observed a sharp jump in the temperature dependence of the thermal power in the 400 K region.

УДК 535.215.4; 535.016 19-47

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СТРУКТУРЫ InSe (НАНОЧАСТИЦА) – InSe (КРИСТАЛЛ)

Салманов В.М.[1], Гусейнов А.Г.[1], Мамедов Р.М.[1], Рагимов С.С.[2]

[1]Бакинский Государственный Университет, Баку
[2]Институт Физики НАН Азербайджана, Баку
sadiyar@mail.ru

Исследованы температурные зависимости электропроводности наноструктуры InSe на стекле и на кристалле InSe. Из температурной зависимости электропроводности в интервале 300 – 380 К, определена энергия активации носителей тока в наноструктурах InSe полученных на стекле и на кристалле, которые составляют 0,8 и 0,66 эВ, соответственно. На спектре фотолюминесценции тонкой пленки InSe обнаружено резкий спад интенсивности люминесценции в области энергии выше 1,32 эВ.

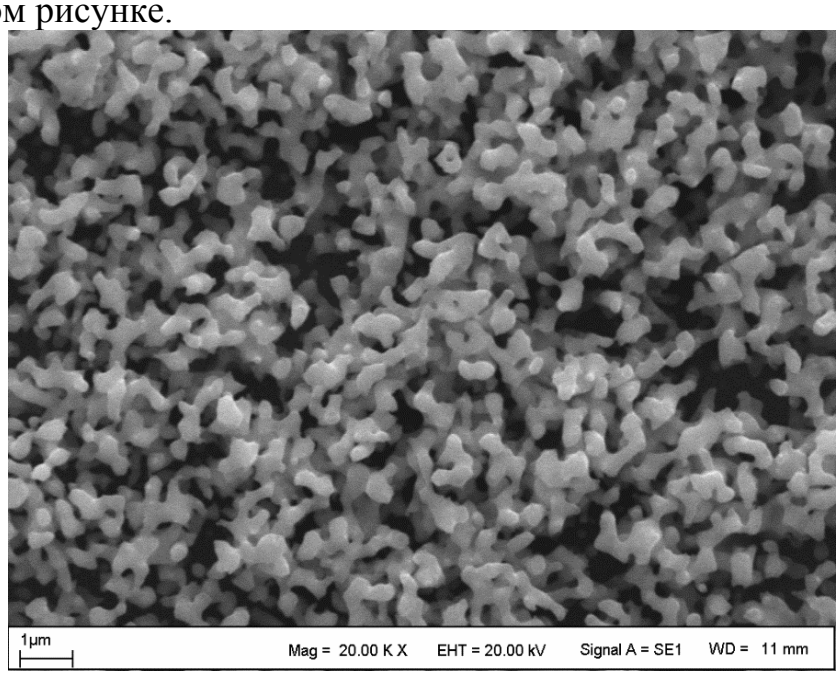
Атомарно тонкие слои селенида индия обладают стабильным состоянием довольно долгое время, что позволяет изготавливать на их основе 2D устройства с различными эффективными и быстродействующими функциями [1 – 4]. Увеличение ширины запрещенной зоны моноселенида индия более чем на 0,5 эВ при уменьшении толщины структуры, от объемного кристалла до двухслойного InSe, позволяет расширять возможности их практического применения. Для быстродействующих устройств требуются материалы с высокими подвижностями носителей тока и малыми временами жизни неравновесных электронов или дырок.

Монослои InSe очень хорошо удовлетворяют подобным требованиям и в настоящее время ведутся интенсивные научные работы над ультратонкими слоями, как в технологическом, так и в практическом аспекте. Обычно монослои InSe получают путем отслаивания от крупных монокристаллических слитков механическим способом или интеркалированием малоразмерными молекулами. Монокристаллы InSe получают методами Бриджмена или медленным охлаждением сплава при постоянном градиенте температуры. Во всех случаях кристаллы получаются с большим количеством точечных и линейных дефектов. Поэтому, получение атомарно тонких слоев InSe, не содержащих дефектов, является высоко проблематичной задачей. В таких задачах большую роль играет подложка на которой, выращивают тонкие слои.

В данной работе тонкие слои InSe, сформированные из наноструктуры, получены методом модифицированного химического осаждения из раствора на монокристаллическую подложку из селенида индия.

Метод последовательной адсорбции и реакции ионного слоя (SILAR) осуществлен с использованием растворов $InCl_3$ и Na_2SeSO_3. Ионная активность растворов составляла pH≈4 и при необходимости регулировалась

добавлением винной кислоты. SEM-изображение наноструктуры InSe, полученной на кристаллической пластинке InSe методом SILAR представлено на первом рисунке.



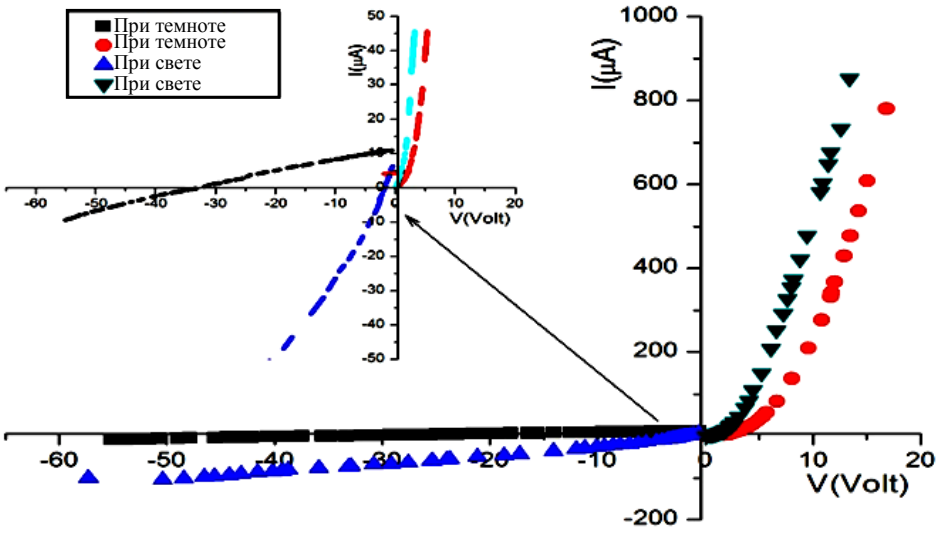
Как видно, пленка состоит из равномерно распределенных по поверхности связанными между собой частицами со средними размерами ~ 30 нм. Аналогичная структура была получена также на стеклянной подложке. Измерение спектра оптического поглощения, показало, что длинноволновый край сильно размыт, а в масштабе $\alpha^2(h\nu)$ экстраполяцией прямолинейного участка спектра, определена ширина запрещенной зоны наноструктуры InSe, равная E_g=1,3 эВ.

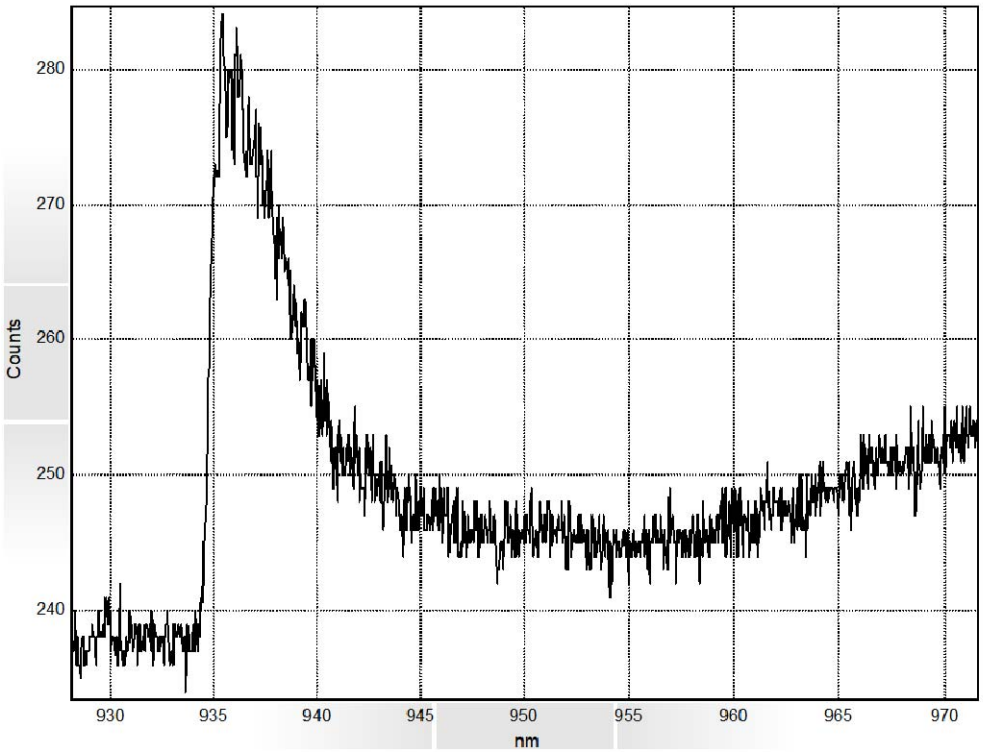
Анализ XRD показал идентичность структуры кристаллического и пленочного InSe, с небольшим смещением пиков. Смещение основного пика кристалла и пленки около $2\theta \sim 22^0$, составило $0{,}15^0$ в сторону больших углов. Термический отжиг структуры InSe (наночастицf) – InSe (кристалл) при температуре 250 ^{0}C в течении 4 часов приводит к усилению основного пика пленки в два раза, что свидетельствует о слиянии структуры связанных наночастиц под действием температуры.

ВАХ системы Ag-InSe (наночастица)-InSe(кристалл)-Ag в темноте и при освещении представлены на втором рисунке. Как видно, характеристика имеет диодный характер и при 10 В коэффициент выпрямления составляет ~ 10^3. При освещении системы со стороны пленки InSe проявляется слабая светочувствительность системы.

Исследованы температурные зависимости электропроводности наноструктуры InSe на стекле и на кристалле InSe. Наноструктуры InSe полученные на стекле и кристалле, с приблизительно равной толщиной , при температуре 300 К имели удельную электропроводность ~ $6\cdot10^{-8}$ и 10^{-8} Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$, соответственно. Из температурной зависимости электропроводности в интервале 300–380 К, определена энергия активации носи-

телей тока в наноструктурах InSe полученных на стекле и на кристалле, которые составляют 0,8 и 0,66 эВ, соответственно.





Наноструктуры InSe на кристалле, обладают хорошо люминесцирущими свойствами. На следующем рисунке представлен спектр фотолюминесценции тонкой пленки InSe при возбуждающем действии излучения импульсного лазера Nd:YAG со встроенным преобразователем второй гармоники (λ=535 нм). Интересным на спектре является резкий спад интенсивности люминесценции в области энергии выше 1,32 эВ. Видимо, это связано с подавлением рекомбинации электронно-дырочных пар из-за кристаллической симметрии монослоев InSe, приводящих к накачиванию экситонов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EİF/ MQM/ Elm-Tehsil -1-2016-1(26)-71/01/1.

Литература

1. Mauro Brotons-Gisbert, Daniel Andres-Penares, JoonkiSuh, Francisco Hidalgo, Rafael Abargues, Pedro J. Rodríguez-Cantó, Alfredo Segura, Ana Cros, Gerard Tobias, EnricCanadell, Pablo Ordejón, Junqiao Wu, Juan P. Martínez-Pastor, and Juan F. Sánchez-Royo. Nano Lett., 2016, 16 (5), pp 3221–3229, DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b00689.
2. XianghongNiu, Yunhai Li, Yehui Zhang, QijingZheng, Jin Zhao and Jinlan Wang. J. Mater. Chem. C, 2019,7, 1864-1870.
3. Balakrishnan, Nilanthy and Kudrynskyi, Zakhar R. and Smith, Emily F. and Fay, Michael W. and Makarovsky, Oleg and Kovalyuk, Zakhar D. and Eaves, Laurence and Beton, Peter H. and Patanè, Amalia (2017) Engineering p-n junctions and bandgap tuning of InSe nanolayers by controlled oxidation. 2D Materials, 4 (2). 025043/1-025043/10
4. H M Pathan and C D Lokhande. Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. Bull. Mater. Sci., Vol. 27, No. 2, April 2004, pp. 85–111.

OBTAINING AND PROPERTIES OF THE InSe (NANOPARTICLE) - InSe (CRYSTAL) STRUCTURE

V.M.Salmanov, A.H.Huseynov, R.M.Mammadov, S.S.Ragimov

The temperature dependences of the electrical conductivity of the InSe nanostructure on glass and on the InSe crystal are investigated. From the temperature dependence of the electrical conductivity in the 300 - 380 K interval, the activation energy of current carriers in InSe nanostructures obtained on glass and on crystal was determined, which are 0.8 and 0.66 eV, respectively. On the photoluminescence spectrum of a thin InSe film, a sharp decrease in the luminescence intensity was observed in the energy region above 1.32 eV.

УДК 538.945 19-48

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТА ЦИНКА НА ТЕРМОЭДС $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$

Рагимов С.С., Агаева Г.И.

Институт Физики НАН Азербайджана, Баку
sadiyar@mail.ru

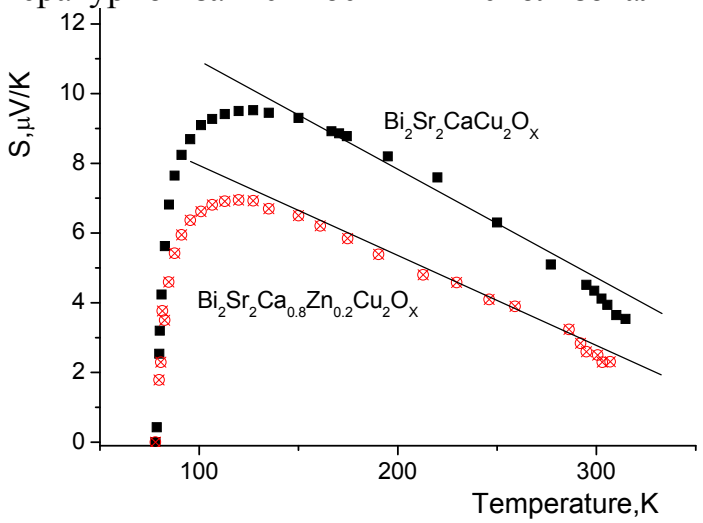
В данной работе анализируется экспериментальные результаты по термоэдс, в $Bi_2Sr_2CaCu_2O_X$ и влияние на нее элемента цинка. Проведено исследования температурных зависимостей термоэдс $Bi_2Sr_2CaCu_2O_X$ и $Bi_2Sr_2Ca_{0.8}Zn_{0.2}Cu_2O_X$ в температурном интервале 77-320К. Полученные экспериментальные данные анализированы на основе двухзонной модели. Проведенные расчеты показали, что частичная замена элемента Са цинком приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны.

Несмотря на огромное количество работ по исследованию ВТСП, природа сверхпроводящего спаривания и механизмы рассеяния носителей заряда в нормальном состоянии до сих пор до конца не ясны. Известно также, что температура СП перехода T_c в слоистых ВТСП существенно зависит от степени допирования и достигает максимального значения при оптимальном значении легирования. Введение примесей в ВТСП приводит к изменению электронной системы и как следствие к изменению микроскопических параметров сверхпроводника. Исследование термоэдс позволяет непосредственно определить тип проводимости, выявить механизмы рассеяния носителей заряда, определить степень их вырождения, вычислить такие важные зонные параметры, как ширина запрещенной зоны ε_g, эффективная масса носителей заряда m* [1]. Величина и знак термоэдс в висмутовых (в том числе иттриевых, ртутных и таллиевых) ВТСП купратах определяются в основном не числом CuO_2- плоскостей, а концентрацией носителей в этих плоскостях, которая может меняться путем замещения атомов основного вещества разными элементами, либо допированием кислородом [2-4].

С этой целью мы исследовали влияния элемента цинка на термоэдс $Bi_2Sr_2CaCu_2O_X$ и $Bi_2Sr_2Ca_{0.8}Zn_{0.2}Cu_2O_X$ в температурном интервале 77-320К.

Исследованные образцы приготавливались методом твердофазного синтеза, стехиометрической пропорции смешивая особо чистых порошков Bi_2O_3, $CaCO_3$, $SrCO_3$, ZnO и CuO. Образцы отжигались 10 часов при температуре 840^0C, далее охлаждались со скоростью 1.5^0C/мин до комнатной температуры. Измерения термоэдс проводили стандартным четырехконтактным методом в нулевом магнитном поле. Электрические контакты наносили индием. На рисунке представлены результаты температурных зависимостей термоэдс исследованных образцов. Как видно, температурные зависимости термоэдс проходят через максимум перед фазовым переходом. Значение термоэдс в обоих случаях с ростом температуры уменьшается. Характер кривых S(T) для обоих исследованных образцов одинаков и

указывает на дырочный тип проводимости в исследованном интервале температур. Однако явно наблюдается тенденция на смену знака проводимости с ростом температуры. А это указывает на то, что в проводимости участвуют два типа носителей заряда; как дырки, так и электроны. Для объяснения температурной зависимости мы использовали модель Хина [5].



Двухзонная модель Хина основана на структурно-зонных расчетах, дающих основание на то, что металлическая проводимость обусловлена Cu-O плоскостями, а Bi_{6p}-O_{2p} зона Bi-O влияет на энергию Ферми E_f и поверхность Ферми ВТСП материала. В Bi-O плоскостях имеет место электронная проводимость, в то время как в Cu-O плоскости доминирует дырочная проводимость. Уменьшение валентного состояния Bi^{3+} до $Bi^{3-\delta}$ приводит к росту электронной проводимости в Bi-O плоскости, в то время как окисление Cu^{2+} до $Cu^{2+\delta}$ увеличивает дырочную проводимость Cu-O плоскостей.

Как известно, в случае двух типов носителей заряда S можно представить в виде:

$$S = \frac{\sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} S_p + \frac{\sigma_n}{\sigma_n + \sigma_p} S_n , \qquad (1)$$

где S_p и S_n – термоэдс , обусловленные дырками и электронами; $\sigma_p = ep\mu_p$, $\sigma_n = en\mu_n$, μ_p, μ_n, p, n – проводимости, подвижности и концентрации дырок и электронов соответственно. Эта формула является достаточно общей и независим от специфики механизма возникновения термоэдс [1].

Если полагать, что металлическая проводимость валентной зоны обратно пропорциональна температуре, т.е. $\sigma \sim 1/T$, а проводимость электронов зоны проводимости – классическая полупроводниковая типа

$$\sigma^{-} \sim \exp(-E_c/kT). \qquad (2)$$

Тогда термоэдс в некотором приближении можно выразить в виде

$$S = AT + (B\lambda + CT)\exp(-\lambda/T), \qquad (3)$$

где параметр A зависит от вклада подвижных дырок из Cu-O плоскостей, B и C – постоянные. Отметим, что рост значения параметра A обусловлен уменьшением концентрации дырок, что в свою очередь зависит от содержа-

ния кислорода в данных образцах. Относительно параметра λ можно сказать, что он зависит от энергетического зазора между Bi-O и зоной проводимости.

Были проведены расчеты термоэдс на основе соотношения (3). Полученные данные представлены на рисунке сплошными линиями в сопоставлении с экспериментальными кривыми S(T). Использованные при расчетах параметры для этих исследованных образцов были соответственны равны: для $Bi_2Sr_2CaCu_2O_X$ (A=0,3мкВ/К^2, B=-0,5мкВ/К^2, C=0,2 и λ=545), а для $Bi_2Sr_2Ca_{0.8}Zn_{0.2}Cu_2O_X$ (A=0,36мкВ/К^2, B=-0,45мкВ/К^2, C=0,2 и λ=520) Как видно, значение параметра A увеличивается в случае замещении элементом цинка. Отметим, что параметр A связан с вкладом подвижных дырок в Cu-O плоскостях. Таким образом, в данном случае рост значения параметра A в $Bi_2Sr_2Ca_{0.8}Zn_{0.2}Cu_2O_X$ указывает на уменьшение концентрации дырок. Как видно из рисунка, проведенные расчеты удовлетворительно согласуются с экспериментом.

Расчетные значения коэффициента λ для исследованных образцов также отличаются. Так как λ зависит от энергетической щели, то ее уменьшение обусловлено уменьшением ширины запрещенной зоны. Мы полагаем, что это может быть обусловлено присутствием в образце $Bi_2Sr_2Ca_{0.8}Zn_{0.2}Cu_2O_X$ по сравнению с $Bi_2Sr_2CaCu_2O_X$ несколько большее количества примесей, что и приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны.

Литература

1. Стильбанс Л.С. Физика полупроводников. М.: Советское Радио, 1967, 452 с.
2. Ицкевич Е.С., Крайденов В.Ф., Куземская И.Г. ЖЭТФ, 2000, т. 118, в. 3 (9), с. 647-653/
3. S.S.Ragimov, I.N.Askerzade, G.I.Agayeva, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2019, N1, doi.org/10.1007/s10948-019-5010-y

Крайденов В.Ф., Ицкевич Е.С. ФНТ, 1996, т. 22, № 9, с. 1028-1031

4. Kosov A., Boughton R. ЖЭТФ, 1999, т. 115, в. 1, с. 80-88
5. Xin Y., Wong K., Fan C., et al., J. Phys. Rev.B, 1993-I, v. 48, № 1, p. 557-560.

THE INFLUENCE OF Zn ON THE THERMAL POWER OF $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$

S.S.Ragimov, G.I.Agayeva

Institute of Physics NAS Azerbaijan, Baku

In this work, we analyze the experimental results of the thermal power, of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_X$, and the effect of the zinc element on it. The temperature dependences of the thermal power of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_X$ and $Bi_2Sr_2Ca_{0.8}Zn_{0.2}Cu_2O_X$ were investigated in the 77–320 K temperature range. The obtained experimental data are analyzed on the basis of a two-band model. Calculations showed that the partial replacement of Ca element by zinc leads to a decrease in the width of the forbidden zone.

УДК 538.975 19-53

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК SnO_2 К ГАЗАМ-ОКИСЛИТЕЛЯМ

Перепечина Т.А.[1], Рембеза С.И.[1], Рембеза Е.С.[2], Свистова Т.В.[1]

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

Работа посвящена исследованию газовой чувствительности к углекислому газу наноструктурированных пленок SnO_2 с добавкой 1 ат. % Si. Установлено, что данные пленки обнаруживают углекислый газ при комнатной температуре.

Некоторые газы-окислители являются высокотоксичными веществами, которые могут нанести непоправимый ущерб человеческому здоровью, вплоть до летального исхода.

Диоксид азота (NO_2) является одним из основных загрязнителей окружающей среды. Основным источником NO_2 в воздухе является сжигание ископаемого топлива [1]. Газ NO_2 образуется, когда топливо сжигается при высоких температурах, в основном из выхлопных газов автомобилей и электростанций. NO_2 является сильным окислителем, который может образовывать высокотоксичную азотную кислоту и органический нитрат. Кроме того, NO_2 приводит к образованию приземного озона, который также считается смогом [2]. Исследования показали, что NO_2 и родственные ему производные (NO_X) повышают риск развития рака легких [3].

Углекислый газ (CO_2) в больших концентрациях может привести к интоксикации организма и гипоксии. Даже при концентрации порядка 1000 ppm повышается утомляемость, появляются головные боли и снижается работоспособность.

Для измерения и мониторинга минимальных количеств диоксида углерода и диоксида азота широко используются металооксидные полупроводниковые датчики на основе диоксида олова.

Целью работы является исследование возможности определения при комнатной температуре газов-окислителей в воздухе с помощью тестовых газосенсорных структур. Конструкция и технология изготовления исследуемых газосенсорных структур с чувствительным элементом на основе пленки диоксида олова с добавлением 1 ат. % кремния приведены в работе [4].

Пленка диоксида олова имеет n-тип проводимости, основными носителями заряда в ней являются электроны, и при взаимодействии с окисляющим газом происходит истощение поверхностного слоя пленки и захват электронов, несущих заряд, что приводит к снижению проводимости, а, следовательно, к увеличению сопротивления. В связи с этим для проведения эксперимента были отобраны тестовые структуры газовых датчиков с низкоомными чувствительными элементами (от 1 до 300 кОм).

Исследовалась газовая чувствительность газосенсорных структур к углекислому газу в воздухе (концентрация 3366 ppm). Измерения проводили при комнатной температуре, структуры предварительно подвергались изотермическому отжигу. Несмотря на то, что отжиг проводился в воздушной среде, что способствовало повышению сопротивления чувствительных элементов, это не оказало влияние на успешность эксперимента.

Газовая чувствительность к газам-окислителям определяется как отношение сопротивления пленки в газе к сопротивлению пленки на воздухе.

Результаты исследования газовой чувствительности к углекислому газу приведены на рис. 1.

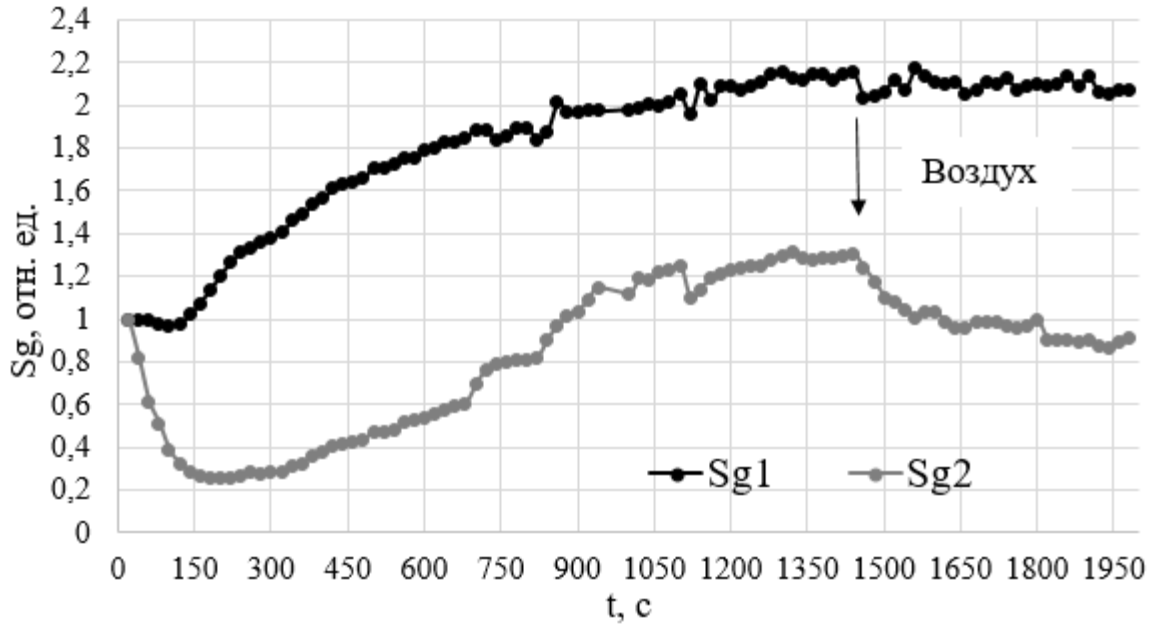


Рис. 1. Зависимость от времени газовой чувствительности к углекислому газу 3366 ppm в воздухе при комнатной температуре от времени (кривые Sg1 и Sg2 относятся к чувствительным элементам ЧЭ1 и ЧЭ2 соответственно)

Было установлено, что примерно до 160 секунд происходят процессы стабилизации, а затем чувствительность увеличивается в 2-5 раз. После напуска воздуха в измерительную ячейку чувствительность немного снижается, но не достигает начальных значений, вероятно, из-за насыщения газочувствительной пленки углекислым газом.

Таким образом, газочувствительные пленки на основе диоксида олова с низкоомными чувствительными элементами можно использовать для обнаружения газов-окислителей при комнатной температуре.

Литература

1. Shi Y., Xia Y., Lu B., Liu N., Zhang L., Li S. and Li W. Emission Inventory and Trends of NOx for China, 2000-2020. //Journal of Zhejiang University SCIENCE A. – 2014. – № 15. – P. 454–464.

2. Wilkins C., Clausen P., Wolkoff P., Larsen S., Hammer M., Larsen K., Hansen V. and Nielsen G. Formation of Strong Airway Irritants in Mixtures of Isoprene/Ozone and Isoprene/Ozone/Nitrogen Dioxide. // Environ Health Perspect. – 2001. – № 109. – P. 937–941.
3. Hamra G., Laden F., Cohen A., Raaschou-Nielsen O., Brauer M. and Loomis D. Lung Cancer and Exposure to Nitrogen Dioxide and Traffic: A Systematic Review and Meta-Analysis. // Environ Health Perspect. – 2015. – № 123. – P. 111.
4. Рембеза С.И., Просвирин Д.Б., Викин О.Г., Викин Г.А. и др. Особенности конструкции и технологии изготовления тонкопленочных металлооксидных интегральных сенсоров газов. // Сенсор. – 2004. – №1. – С. 20 – 26.

SENSITIVITY OF NANOSTRUCTURED SnO_2 FILMS TO OXIDIZER GASES

Perepechina T.A.[1], Rembeza S.I.[1], Rembeza E.S.[2], Svistova T.V.[1]

[1]Voronezh State Technical University (VSTU), Voronezh
[2]Voronezh State University (VSU), Voronezh

The work is devoted to the study of the gas sensitivity to carbon dioxide of nanostructured SnO_2 films with the addition of 1 at. % Si. It is established that these films detect carbon dioxide at room temperature.

УДК 53.01-04; 535.1-3; 537.9; 54.03; 621.3 19-63

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS С ПОМОЩЬЮ СКАНИРУЮЩЕЙ ТУННЕЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ

Миронюк В.Н., Глуховской Е.Г., Кабанов В.Ф.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов

Проведено экспериментальное исследование электронных свойств пленочных образцов, содержащих квантовые точки CdSe/ZnS, методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Полученные результаты показывают, что метод СТМ может использоваться для получения информации об электронном спектре исследуемых объектов.

За последние два десятилетия полупроводниковые квантовые точки (КТ), благодаря их уникальным физическим свойствам, определяемым эффектами размерного квантования, были предметом обширных исследований в различных областях науки и техники. Структуры на основе пленок, содержащих квантовые точки, являются перспективными материалами для создания таких устройств как солнечные батареи, светоизлучающие диоды, фотодетекторы, газовые сенсоры, биометки и QLED дисплеи [1]. Поскольку функциональные возможности таких устройств определяется электронной структурой нанообъектов, возникает необходимость исследования плотности электронных состояний.

Одним из перспективных методов изучения электрофизических свойств пленок, содержащих нанообъекты, является сканирующая туннельная микроскопия (СТМ). СТМ позволяет записывать вольт-амперные характеристики (ВАХ) туннельного контакта «зонд-КТ», которые могут быть использованы для определения электронного спектра и интерпретации оптических свойств КТ [2-4]. Электрофизические данные могут способствовать интерпретации оптических свойств КТ. Ранее было показано, что метод СТМ чрезвычайно полезен для обнаружения энергетических уровней молекул, металлических кластеров и полупроводниковых квантовых точек [5-7].

Перспективными для получения полупроводниковых пленок и монослоев, включающих упорядоченные структуры из КТ, являются технологии, при которых структуры определенных размеров формируются сами, с помощью процессов самоорганизации. К числу таких технологий относится технология Ленгмюра-Блоджетт [8].

Целью работы являлось создание и исследование электронных свойств пленок, содержащих квантовые точки CdSe/ZnS, методом сканирующей туннельной микроскопии.

Для создания пленок использовались коллоидные квантовые точки CdSe/ZnS, стабилизированные олеиновой кислотой в концентрации 6×10^{-5} М, полученные по методике из работы [9]. Квантовые точки представляли собой сферическое ядро CdSe (E_g=1,74 эВ) покрытое эпитаксиальной оболочкой ZnS с большой шириной запрещенной зоны (E_g=3,61 эВ). Эпитаксиальная оболочка локализует электронно-дырочную пару внутри ядра и выполняет роль пассиватора поверхностных состояний. Данный подход используется в основном для увеличения яркости флуоресценции КТ и сильному смещению положения максимума пика эмиссии в красную область спектра.

Для формирования пленок использовалась установка KSV Nima LB Trough KN-2002. В качестве водной субфазы в ванне Ленгмюра-Блоджетт использовалась деионизованная вода с удельным сопротивлением 18,2 МОм×см, pH=7 при температуре 25 °C. На поверхность водной субфазы впрыскивался раствор КТ CdSe/ZnS; после испарения хлороформа происходило движение барьеров со скоростью 15 мм/мин. Методом Шеффера осуществлялся перенос пленок на стеклянные пластины с проводящим слоем индия-оловянного оксида (ITO).

Измерение туннельных вольт-амперных характеристик, полученных образцов, производились на атомно-силовом микроскопе СОЛВЕР НАНО методом СТМ. После чего осуществлялись многократные измерения вольт-амперных характеристик образцов на разных участках поверхности. Вольт-амперные кривые были воспроизводимыми, хотя в некоторых случаях наблюдались дискретные сдвиги кривых вдоль оси напряжения. Причиной этого может быть захват заряда в окрестности точки, которая действует как локальный «затвор» и ведет к сдвигу измеренного спектра.

Протекание тока I через туннельный промежуток зонд – КТ – подложка является результатом туннелирования электронов от зонда к объекту и объекта к подложке или наоборот [10]. В связи с этим, когда уровень Ферми зонда или подложки совпадает с энергетическим уровнем нанообъекта, туннельный канал открывается, что приводит к скачкообразному увеличению измеренного тока и пика на туннельной проводимости dI/dV. В случае, когда электроны туннелируют через нанообъект по одному и электрон-электронных взаимодействий не происходит, отдельно стоящие пики на туннельном спектре dI/dV с большой долей вероятности отражают плотность состояний нанообъекта. Таким образом, измерение туннельных спектров образцов позволяет получить качественную информацию о плотности электронных состояний в различных точках образца [11].

В нашем случае все сложнее, так как у квантовой точки CdSe/ZnS имеется широкозонная оболочка, которая может привести к более сложным схемам туннелирования, приводящим к многобарьерному квантовому транспорту, то есть туннелированию через оболочку ZnS с последующим туннелированием через ядро квантовой точки CdSe и подложку. В связи с

этим определение отдельных дискретных уровней такой системы является сложным процессом, и можно говорить только об электронной плотности всей системы.

На рисунке (а) представлен туннельный спектр образца с пленками квантовых точек CdSe/ZnS.

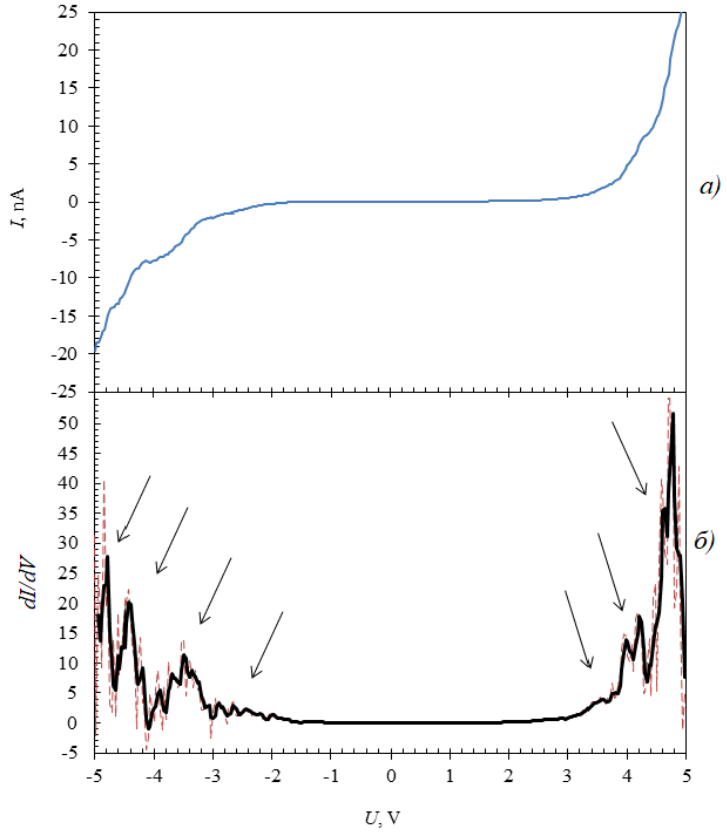


Рисунок – Туннельная вольт-амперная характеристика пленки КТ CdSe/ZnS (а), туннельная проводимость пленки КТ CdSe/ZnS (б). Черная линия – линия тренда

В нашем случае на исследуемый образец подается отрицательный потенциал относительно зонда, и уровень Ферми в образце должен смещаться выше уровня Ферми в зонде. В этом случае туннелирование электронов в зонд происходит с дискретных уровней квантовых точек.

На рисунке (б) наблюдалась серия пиков (показаны стрелками) возрастающей интенсивности при положительном (отрицательном) смещении, соответствующем туннелированию электронов (дырок) через дискретные уровни энергии. В интервале напряжений от -2 до -3 В наблюдаются первые пики с малой интенсивностью. В интервале напряжений от -3 до −4 В можно явно наблюдать расположение пика с большой интенсивностью, который может ассоциироваться с большой плотностью энергетических состояний образца. От -4 до -5 В наблюдается еще два пика с большой интенсивностью. При более высоком смещении эффективная высота барьера между зондом и КТ увеличивается, что приводит к многобарьерному туннелированию в дискретные энергетические уровни образца. Это может привести к отрицательной проводимости на высокоэнергетической стороне проводимости, что наблюдается от -3 до -5 В. В области положительных напряжений так наблюдается несколько отрицательных пиков от 4 до 5 В.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-07-00087.

Литература

1. Васильев Р.Б. Квантовые точки: синтез, свойства, применение. Методические материалы // - М: ФНМ МГУ, – 2007. – 34 с.
2. Liljeroth P., Jdira L., Overgaag K., Grandidier B., Spellerb S., Vanmaekelbergha D. Can scanning tunnelling spectroscopy measure the density of states of semiconductor quantum dots? // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2006. – № 8. – P. 3845–3850.
3. Jdira L., Karin O., Jan G. Scanning Tunnelling Spectroscopy on Arrays of CdSe Quantum Dots: Response of Wave Functions to Local Electric Fields // NANO LETTERS. – 2008. – № 8.– P. 4014–4019.
4. Михайлов А.И., Кабанов В.Ф., Жуков Н.Д. Особенности автоэлектронной эмиссии из субмикронных выступов шероховатой поверхности антимонида индия // Письма в ЖТФ. – 2015. – Т. 41. – № 12. С. 8–14.
5. Banin U., Cao Y.W., Katz D. Millo O. Identification of atomic-like electronic states in indium arsenide nanocrystal quantum dots // Nature. – 1999. – V. 400. – №6744. – 542 p.
6. Banin U., Millo O. Tunneling and optical spectroscopy of semiconductor nanocrystals // Annual review of physical chemistry. – 2003. – V. 54. – № 1. – P. 465-492.
7. Steiner D. Mokari T. Banin U. Electronic structure of metal-semiconductor nanojunctions in gold CdSe nanodumbbells // Phys. Rev. Lett. – 2005. – V. 95. – 056805 p.
8. Михайлов А.И., Кабанов В.Ф., Горбачев И.А., Глуховской Е.Г. Исследование особенностей электронного спектра квантовых точек полупроводника CdSe // Письма в ЖТФ. – 2016, – Т. 42.– № 15.
9. Сперанская Е. С., Гофтман В. В., Дмитриенко А. О., Синтез гидрофобных и гидрофильных квантовых точек ядро – оболочка // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. – 2012. – Т. 12. – № 4. С. 3–10.
10. Hummon M. R., Stollenwerk A. J., Narayanamurti V. Measuring charge trap occupation and energy level in CdSe/ZnS quantum dot susing a scanning tunneling microscope // Phys. Rev. – 2010. – V. 81. – 11 p.
11. Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А. Основы наноэлектроники: учебное пособие // - М.: Логос, – 2006. – 496 с.

STUDY OF THE ELECTRONIC PROPERTIES OF CDSE/ZNS QUANTUM DOTS USING SCANNING TUNNELING MICROSCOPY

Mironyuk V. N., Glukhovskoy E. G., Kabanov V. F.

Saratov State University, Saratov

The experimental research of electronic properties of a film samples containing CdSe/ZnS quantum dots has been carried out with a scanning tunnel microscopy method (STM). The obtained results shows that STM method can be used for receiving of information about electronic spectrum investigated samples.

УДК 536.7+539.23+541.182 19-66

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА Si-Ge ПРИ ИЗОБАРИЧЕСКОМ УМЕНЬШЕНИИ РАЗМЕРА НАНОКРИСТАЛЛА

Магомедов М.Н.

Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН, Махачкала

В рамках модели «среднего атома» для бинарного сплава и RP-модели нанокристалла, рассчитано уравнение состояния и термодинамические свойства твердого раствора $Si_{0.5}$-$Ge_{0.5}$. Рассчитаны свойства как макрокристалла, так и нанокристалла из 222 атомов с геометрической поверхностью Гиббса. Расчеты были проведены вдоль изотерм T = 100, 300, 1000 K, в диапазоне давлений: – 1 < P < 7 GPa.

Сплав Si-Ge широко используется в современной наноэлектронике как в качестве гетероструктуры, так и в качестве квантовых точек. Вместе с тем термодинамические свойства данного неупорядоченного твердого раствора замещения изучены сравнительно мало, особенно в наноразмерном состоянии. Поэтому целями данной работы являются: 1) расчет уравнения состояния и термодинамических свойств макрокристалла Si-Ge эквиатомного состава (т.е. $Si_{0.5}$-$Ge_{0.5}$), 2) изучение изменения данных свойств при изобарическом уменьшении размера нанокристалла.

Предположим, что атомы взаимодействуют посредством парного четырех параметрического потенциала Ми-Леннард-Джонса:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)}\left[a\left(\frac{r_o}{r}\right)^b - b\left(\frac{r_o}{r}\right)^a\right], \qquad (1)$$

где D и r_o – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ – численные коэффициенты. Данные параметры для кристаллов кремния и германия были определены и апробированы нами в работе [1].

Для бинарного кристалла Si_{1-C}-Ge_C со структурой алмаза параметры потенциала (1) были определены нами в [2] на основе результатов работы [1]. При расчете данных параметров в [2], мы использовали метод «среднего атома», т.е. твердый раствор $A_{1-C}B_C$ из N_A и N_B атомов с разной атомной массой моделировали изоструктурным виртуальным кристаллом из $N = N_A + N_B$ одинаковых «средних» атомов. Значение $m(C)$ – массы «среднего атома» такого виртуального вещества зависит от концентрации ($C = N_B/N$) и определено, как среднее гармоническое от масс атомов A и B:

$$m(C) = \left(\frac{P_A}{m_A} + \frac{P_B}{m_B}\right)^{-1}. \qquad (2)$$

Входящие в (2) функции P_A и $P_B = 1 - P_A$ это геометрические вероятности обнаружить атом A и B в сплаве с концентрацией $C = N_B/N$:

$$P_A(C) = \frac{(1-C)r_{oA}}{(1-C)r_{oA} + Cr_{oB}},\ P_B(C) = \frac{Cr_{oB}}{(1-C)r_{oA} + Cr_{oB}}. \qquad (3)$$

Для среднего значения какого-либо H-параметра парного межатомного потенциала (1) сплава в [2] было получено выражение:

$$H(\mathrm{A}_{1-C}\mathrm{B}_C) = P_\mathrm{A}^{\,2}\, H_\mathrm{A} + P_\mathrm{B}^{\,2}\, H_\mathrm{B} + 2P_\mathrm{A}P_\mathrm{B}\, H_\mathrm{AB}, \qquad (5)$$

где H_{AB} – параметр межатомного потенциала (1) для решетки, в которой с равной вероятностью обнаруживаются атомы обеих сортов (P_i = 0.5), с учетом релаксации такой решетки к минимуму термодинамического потенциала. В [2] было получено:

$$r_{\mathrm{o\,AB}} = \left(\frac{r_{\mathrm{o\,A}}{}^3 + C_N r_{\mathrm{o\,B}}{}^3}{1 + C_N} \right)^{1/3},$$

$$D_\mathrm{AB} = (D_\mathrm{A} D_\mathrm{B})^{1/2}, \quad b_\mathrm{AB} = (b_\mathrm{A} + b_\mathrm{B})/2, \quad a_\mathrm{AB} = (a_\mathrm{A} + a_\mathrm{B})/2. \qquad (6)$$

Здесь параметр, учитывающий разницу в модулях сжатия (B_i) кристаллов чистых компонент A и B для смешанной решетки, в которой с равной вероятностью можно обнаружить атомы обеих сортов, имеет вид:

$$C_N = \frac{B_\mathrm{B}}{B_\mathrm{A}} \left(\frac{r_{\mathrm{o\,A}}}{r_{\mathrm{o\,B}}} \right)^3. \qquad (7)$$

Таким образом, в модели «среднего атома» сплав эквиатомного состава (C = 0.5) Si-Ge со структурой сфалерита, мы моделируем виртуальным кристаллом со структурой алмаза, в котором масса «среднего атома», величина C_N и параметры потенциала (1), согласно результатам работы [2], имеют следующие значения (здесь k_B – постоянная Больцмана):

$$m(\mathrm{Si\text{-}Ge}) = 40.8782 \text{ a.m.u.}, \; C_N = 0.677024, \; r_\mathrm{o} = 2.39725 \cdot 10^{-10} \text{ m},$$
$$a = 2.61778, \; b = 4.15309, \; D/k_B = 54996.86 \text{ K}. \qquad (8)$$

Определив в рамках модели «среднего атома» параметры сплава Si-Ge, можно, используя RP-модель, рассчитать методом из работы [3] уравнение состояния и свойства данного сплава из произвольного числа атомов (N) при любых соответствующих твердой фазе v-T-условиях. Здесь T – температура, $v = V/N$ – удельное (на атом) значения объема.

Были рассчитаны следующие свойства: уравнение состояния $P(T, v)$, Θ – температура Дебая и $\Theta'(P) = (\partial\Theta/\partial P)_T$, три параметра Грюнайзена: $\gamma = -[\partial\ln(\Theta)/\partial\ln(v)]_T$, $q = [\partial\ln(\gamma)/\partial\ln(v)]_T$, $z = -[\partial\ln(q)/\partial\ln(v)]_T$, $B_T = -v(\partial P/\partial v)_T$ – модуль упругости и $B'(P)$, $\alpha_p = (1/v)(\partial v/\partial T)_P$ – коэффициент теплового расширения и $\alpha_p'(P)$, $\alpha_p \cdot B_T = (\partial P/\partial T)_v = (\partial s/\partial v)_T$, C_v и C_p – изохорная и изобарная теплоемкости, $C_v'(P)$ и $C_p'(P)$, g – химический потенциал, s – удельная (на атом) энтропия, $\sigma(100)$ – удельная (на единицу площади) поверхностная энергия грани (100), $\sigma'(T)_v = (\partial\sigma/\partial T)_v$, $\sigma'(T)_P = (\partial\sigma/\partial T)_P$, $\sigma'(P) = (\partial\sigma/\partial P)_T$, μ_p – коэффициент Пуассона. Расчеты были проведены вдоль изотерм: T = 100, 300, 1000 K, в диапазоне давлений: $-1 < P < 7$ GPa.

На рис. 1-4 представлены изотермо-изоморфные зависимости свойств кристалла Si-Ge вдоль изотерм T = 100 (линии *2* и *4*) и 1000 K (линии *1* и *3*). Расчеты проведены как для макро- ($N = \infty$, линии *1* и *2*), так и для нано-кристалла кубической формы из N = 222 атомов (линии *3* и *4*).

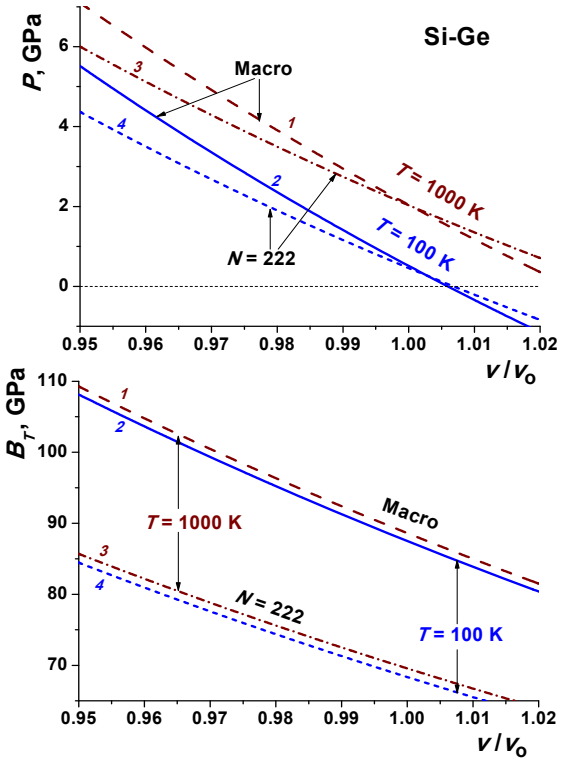


Рис. 1. Изменение давления (верхний график) и модуля упругости (нижний график) от относительного объема

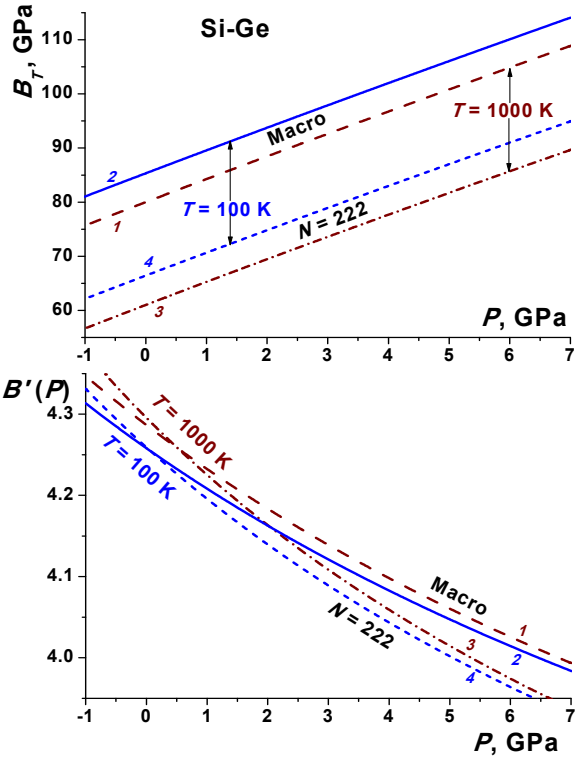


Рис. 2. Изменение модуля упругости (верхний график) и его производной по давлению (нижний график) от давления

Из верхнего рис. 1 видно, что при определенном значении относительного объема $(v/v_o)_0$ изотермические зависимости $P(v/v_o)$ для нанокристалла и макрокристалла пересекаются. Т.е. при $(v/v_o)_0$ поверхностное давление равно нулю: $P_{sf}(v/v_o)_0 = P(\text{Macro}) - P(\text{Nano}) = 0$. Здесь $v_o = \pi r_o^3/(6k_p)$, где k_p – коэффициент упаковки: $k_p(\text{Si-Ge}) = 0.3401$.

Из верхнего рис. 1 также следует, что давление в нанокристалле переходит через ноль при значении v/v_o большем, чем для макрокристалла. Т.е. при изобарическом ($P = 0$) уменьшении числа атомов нанокристалл становится более растянутым отрицательным поверхностным давлением. Поэтому полагать, что при изобарическом уменьшении числа атомов плотность нанокристалла сохраняется некорректно. При этом, чем дальше от точки нулевого поверхностного давления лежит значение давления изобары, тем больше будет меняться плотность нанокристалла при изотермо-изоморфном уменьшении в нем числа атомов N.

Из рис. 2 и 3 видно, что функции $B'(P)$ и $\alpha_p \cdot B_T$ в одних P-T–условиях возрастают, а в других убывают при изотермо-изобарическом уменьшении числа атомов в нанокристалле. При определенном давлении (P_B) барические зависимости $B'(P)$ для макро- и нано-кристалла пересекаются: $B'(P)_\infty - B'(P)_N = 0$. При $P < P_B$ величина $B'(P)$ растет при уменьшении N, а при $P > P_B$ величина $B'(P)$ при уменьшении N уменьшается.

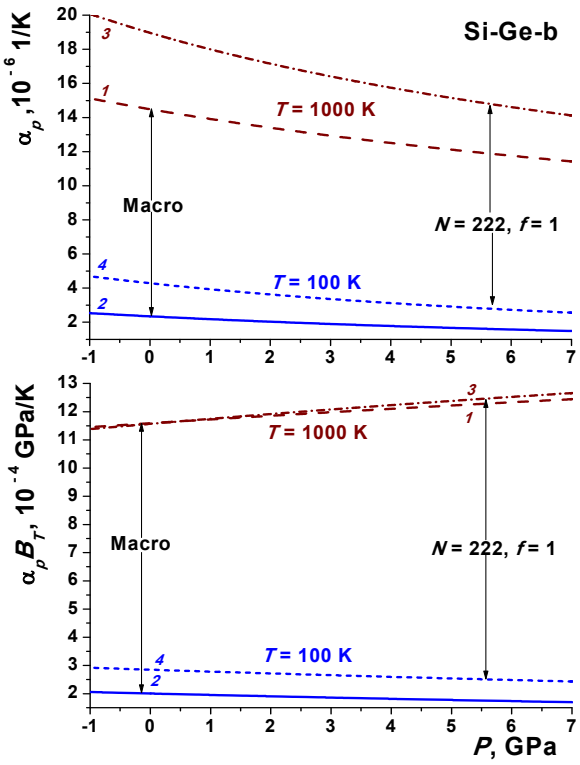


Рис. 3. Изменение коэффициента теплового расширения (верхний график) и произведения: $\alpha_p \cdot B_T = (\partial s/\partial v)_T = (\partial P/\partial T)_v$ (нижний график) от давления

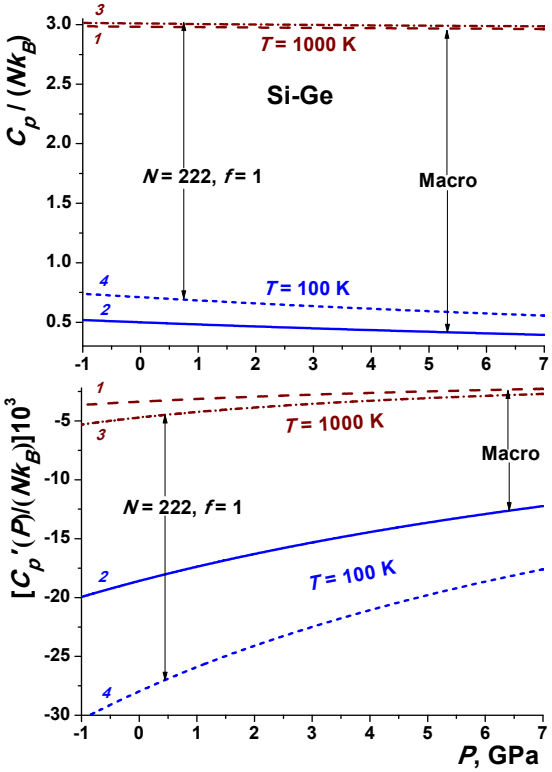


Рис. 4. Изменение удельной изобарной теплоемкости (верхний график) и ее производной по давлению (нижний график) от давления

Выводы

Показано, что при определенном значении относительного объема $(v/v_o)_0$ изотермические зависимости уравнения состояния $P(v/v_o)$ для макро- и нано-кристалла пересекаются. В этой точке поверхностное давление равно нулю. Величина $(v/v_o)_0$ уменьшается как при изоморфно-изомерном росте температуры, так и при изоморфно-изотермическом уменьшении N, или при изомерно-изотермическом отклонении формы нанокристалла от энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб).

При изобарическом (P = 0) уменьшением размера удельный объем нанокристалла увеличивается тем больше, чем больше его температура. Это согласуется с экспериментальными результатами полученными в [4].

Исходя из полученного уравнения состояния, изучено изменение свойств Si-Ge при уменьшении N в различных P-T-условиях. Показано, что при изобарическом (P = 0) переходе от макро- к нано-кристаллу уменьшаются значения следующих свойств:

при T = 100 и 300 K: Θ, q, z, B_T, $|g|$, $\sigma(100)$;

при T = 1000 K: Θ, q, z, B_T, $\alpha_p \cdot B_T$, $|g|$, $\sigma(100)$.

При этом увеличиваются значения следующих свойств:

при T = 100 и 300K: v, γ, $B'(P)$, α_p, $\alpha_p \cdot B_T = (\partial P/\partial T)_v$, C_v, C_p, s, $\Theta'(P)$, $|C_v'(P)|$, $|\alpha_p'(P)|$, $|C_p'(P)|$, $X_{sc} = \sigma/(c \cdot B_T)$, μ_p, $|\sigma'(T)_v|$, $|\sigma'(T)_P|$, $\sigma'(P)_T$;

при T = 1000 K: v, γ, $B'(P)$, α_p, C_v, C_p, s, $\Theta'(P)$, $|C_v'(P)|$, $|\alpha_p'(P)|$, $|C_p'(P)|$, $X_{sc} = \sigma/(c \cdot B_T)$, μ_p, $|\sigma'(T)_v|$, $|\sigma'(T)_P|$, $\sigma'(P)_T$.

Вместе с тем, при изобарическом (при P = 0) уменьшении размера нано-кристалла слабо изменяются следующие параметры:

при T = 100 K: v, γ, z, $B'(P)$, $\sigma(100)$, μ_p;

при T = 300 и 1000 K: v, γ, z, $B'(P)$, $\alpha_p \cdot B_T = (\partial P/\partial T)_v$, C_v, C_p, $C_v'(P)$, $\sigma(100)$, μ_p, а при 1000 K еще и s. Поэтому в расчетах в рамках данных P-T-N-условий можно не учитывать размерную зависимость указанных параметров, и использовать их значения, полученные для макрокристалла $Si_{0.5}$-$Ge_{0.5}$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11013_мк и Программы Президиума РАН (программа № I.13).

Литература

1. *Магомедов М.Н.* Об уравнении состояния и свойствах различных полиморфных модификаций кремния и германия // Физика Твердого Тела. 2017. Т. **59**. № 6. С. 1065-1072. DOI: 10.1134/S1063783417060142.
2. *Магомедов М.Н.* О вычислении температуры Дебая и температуры фазового перехода кристалл-жидкость для бинарного сплава замещения // Физика Твердого Тела. 2018. Т. **60**. № 5. С. 970-977. DOI: 10.1134/S1063783418050190.
3. *Магомедов М.Н.* Изменение термодинамических свойств при изохорическом и изобарическом уменьшении размера нанокристалла кремния // Физика Твердого Тела. 2019. Т. **61**. № 4. С. 757-764. DOI: 10.1134/S106378341904019X.
4. *Gamarnic M.Ya.* Energetical preference of diamond nanoparticles // Phys. Rev. B. 1996. V. **54**. №. 3. P. 2150-2156. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.2150.

CHANGES IN THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF Si-Ge SOLID SOLUTION AT THE ISOBARIC DECREASE OF A NANOCRYSTAL SIZE

Magomedov M.N.

Institute for Geothermal Research, Dagestan SC RAS, Makhachkala

In the framework of the "middle atom" model for a binary alloy and the RP-model of a nanocrystal, the state equation and thermodynamic properties of $Si_{0.5}$-$Ge_{0.5}$ solid solution are calculated. The properties of both a macrocrystal and a nanocrystal of 222 atoms with a geometric Gibbs surface are calculated. The calculations were carried out along the isotherms T = 100, 300, 1000 K, in the pressure range: – 1 < P < 7 GPa.

УДК 621.315.592 19-67

ИНВЕРСИЯ ТИПА ПРОВОДИМОСТИ И ТЕРМОЭЛЕКТРО ДВИЖУЩИЙСЯ СИЛА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Ce_xSn_{1-x}Se$

Исмаилов Ш.С.[1], Селим-заде Р.И.[2], Абдурахманова В.А.[2], Садыгова А.А.[2]

[1]Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, Баку
[2]Институт физики НАН Азербайджана, Баку
sherifismayilov43@gmail.com

Проведены исследования термоэлектро движущийся сила (термо э.д.с.) S, проводимости в твердых растворах $Ce_xSn_{1-x}Se$ (x=0,00-0,035) в области температур 80-400K. Обнаружена смена знака S с p- на n- тип и уменьшение σ с ростом x. Оценены энергии активации примесных областей. Поведение S(T) и σ(T) обусловлено возрастанием дефектности кристаллической решетки.

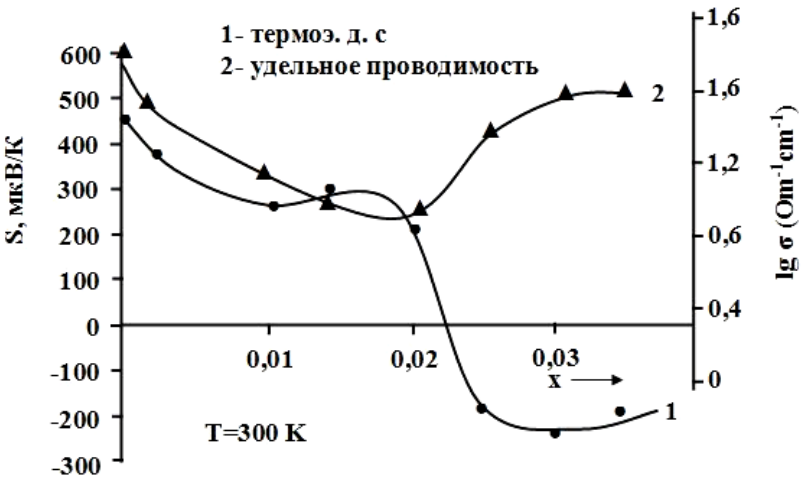
Многие полупроводниковые твердые растворы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ подровно исследованы и нашли применение при создании различных преобразователей энергии [1-3]. В последние годы интенсивно изучаются твердые растворы с участием редкоземельных элементов, в том числе $Ce_xSn_{1-x}Se$ [4,5]. Интерес к этим материалам в основном вызван тем, что, с одной стороны Sn Se является термоэлектрическим материалом с высоким содержанием вакансий ($\sim 10^{17}$см$^{-3}$) в обоих подрешетках, взаимодействие которых приводит к образованию анти структурных дефектов [6,7], с другой стороны, атом церия имеет своеобразную электронную структуру, что сильно влияет на физические параметры [8,9].

Особый интерес к этим материалам обусловлен возможностью управления концентрацией свободных носителей заряда в широком интервале (10^{15}-10^{19}) см$^{-3}$ изменениям содержания Ce без существенного изменения структуры.

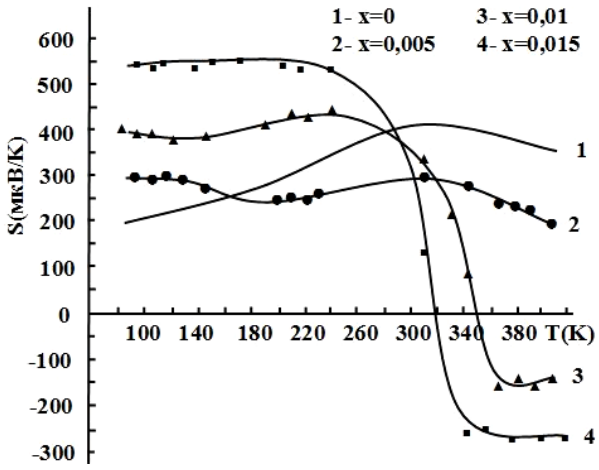
Кристаллы $Ce_xSn_{1-x}Se$ синтезированы прямым сплавлением чистых исходных компонентов, взятых в стехиометрическом соотношениям. Технологический режим синтеза $Ce_xSn_{1-x}Se$ соответствовал [10]. Монокристалличность образцов подтверждена рентгеноструктурным анализом. Образчы имели размеры 3x6x18мм^3. Исследования проводимости σ, термо э.д.с S проводились 4-х зондовым методом на постоянным токе в интервале температур 77-400к, омические контакты наносились с помощью сплава In (99%) + Zn (1%). Содержание Ce варьировалось от x=0,0001 до 0,035.

Цель наших исследований; выяснить качественные изменения дефектности исходного кристалла SnSe с переходом к твердым растворам $Ce_xSn_{1-x}Se$ и их влияние на термо э.д с, электропроводность σ и подвижность носителей заряда μ.

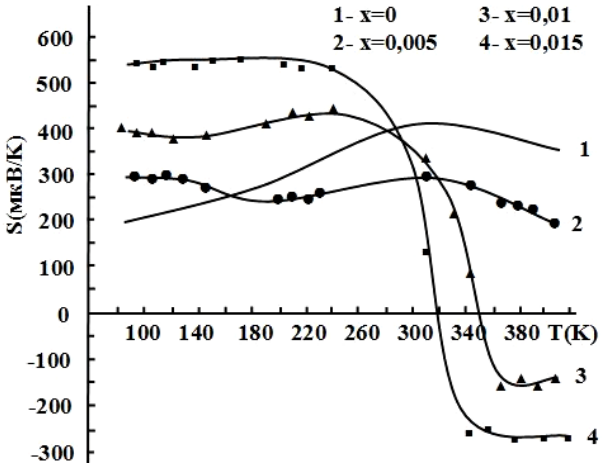
На рисунке представлены зависимости S и σ от содержания церия в $Ce_xSn_{1-x}Se$. Из рис. видно, что с ростом содержания церия в составе величина термо э.д с S (S>0) уменьшается и при x=0,025 меняет знак на отрицательный. Аналогичное уменьшение электропроводимости наблюдается до x=0,020; затем с ростом содержание Ce возрастает. Предполагается что такие изменения S и σ обусловлены процессом заполнения вакансий олова и изменением антиструктурных дефектов селена. Это приводит к снижению концентрации носителей заряда. С дальнейшим увеличением содержания Ce образования антиструктурных дефектов почти не происходит, но по-видимому, появляются носителей заряда другого типа, что приводит к росту электропроводности. Такое поведение S с изменением содержании Ce в $Ce_xSn_{1-x}Se$ можно интерпретировать, по-видимому следующим образом.



Как отмечалось выше, в SnSe существует в основном два вида дефектов: вакансии Sn и антиструктурные дефекты селена причем часть нейтральных атомов Sn располагается в междуузилях решетки SnSe. В исходном SnSe указанные дефекты приводят к p-типу проводимости, и уменьшение значения S в твердых растворах $Ce_xSn_{1-x}Se$ ($0{,}000 \le x \le 0{,}035$) можно обьяснить перераспределением дырок в подзонах валентной зоны [11]. Уменьшение числа дефектов кристаллической решетки вызывает в первую очередь уменьшение концентрации дырок в одной из подзон, что в целом уменьшает общую концентрацию носителей заряда. **На следующем рисунке** представлены зависимости термо э.д.с S(T). Как видно, в интервале 77-200 К увеличение содержание Ce приводит к росту термо э.д.с по величине в составах с x=0,010 и 0,015, начиная с T=260к, величина S с температурой падает и происходит инверсия знака S с *p* на *n*. Дальнейший рост температуры вызывает активацию вакансий донорного типа, что приводит к появлению электронов (по сравнению с подвижностью дырок) обусловливает смену типа проводимости с *p*- на *n*-тип.

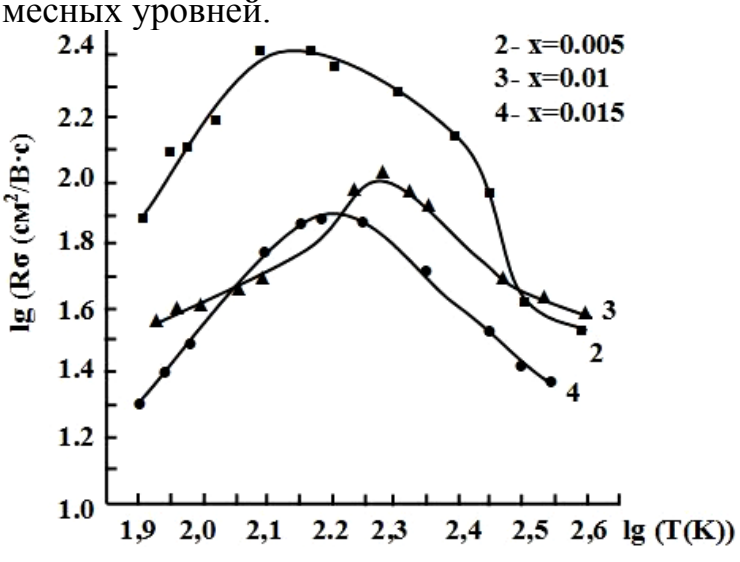


На следующем рисунке представлены данные электропроводности σ (T). Как видно, что при переходе растворам σ заметно уменьшается.



При T=90 К σ_1/σ_0 (x=0,005) – 6 %; σ_2/σ_0 - 24 %; σ_3/σ_0 (x=0,015) - 44 %. Было оценена энергия активации примесной области в $Ce_xSn_{1-x}Se$: x_0 - $\Delta E \simeq 0{,}67$ эВ; x=0,005 - $\Delta E_2 \simeq 0{,}53$ эВ; x=0,010 - $\Delta E_3 \simeq 0{,}37$ эВ и x=0,015 - $\Delta E_4 \simeq 0{,}12$ эВ. Как видно, ΔE уменьшается с ростом содержания Се.

В области T=200-340 К в составах с x=0,010 и 0,0150 наблюдается заметное уменьшение σ (T), что по-видимому обусловлено уменьшением концентрации носителей заряда. При T>340К значение σ (T) начинает возрастать засчет термической активации электронов глубоко лежащих примесных уровней.



На следующем рисунке представлены температурные зависимости Холловской подвижности $\mu=R\sigma$ носителей заряда.

Как видно, в зависимости от содержания Се характер изменения $\mu_н$(T) заметно отличается : при x=0,005 в области T=77-100К подвижность меняется по закону $\mu_н \sim T^{1,5}$ (кривая 2), α в области 180-310К $\mu_н \sim T^{-1,x}$, выше 320К, $\mu_н \sim T^{-1,6}$, то есть в разных температурных интервалах механизм рассеяния носителей меняется от рассеяние на ионизированных примесях до рассеяние на оптических фононах. Из рис. также видно кривая 3, 4 что максимальное значение подвижности носителей заряда в зависимости от содержания Се смещается в сторону высоких температур. В образцах с x=0,010 и 0,015 подвижность меняется по закону $\mu \sim T^{1,33}$ и $\mu \sim T^{2,0}$ соответственно, то есть в области 77-180К носители заряда рассеиваются на ионизированных примесях и частично на нейтральных атомных центрах. С ростом T в рассеянии также участвуют акустических и оптических фононы (кривые 3 и 4). С увеличением T ин-

тенсивность рассеяния на оптических фононах возрастает. Анализируя эти результаты можно сделать выводы:

1. В твердых растворах $Ce_xSn_{1-x}Se$ валентность церия может принимать значения 3^+ и 4^+ [12]. В данном случае, если принимать валентность Се как 3^+ то при частичном замещения олова на церий получает металлический характер проводимости.

2. С увеличением содержания церия в $Ce_xSn_{1-x}Se$ возрастает. Дефектность кристаллической решетки обусловленная различать ионных радиусов. Sn и Ce, за счет этого проводимость и подвижность носителей заряда уменьшаются.

Литература

1. А.В. Дмитриев, И.П. Звягин , УФН Т.180 N8. С 821-837. (2010)
2. Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова «Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI.» М.Наука (1975)
3. Ю.И. Равич, Б.А.Ефимова, И.А.Смирнов «Методы исследования полупроводников в применении к холокогенидам свинца Pb Te, PbSe, PbS» М. Наука 1968.
4. В.П. Жузе «Физические свойства халокогенидов редкоземельных элементов» М.Наука 1973.302 с.
5. М.М. Казакан, В.В. Каминский, С.М.Соловев ЖТФ Т7, б5, 2000. с 136-138.
6. В.В. Каминский, С.М.Соловев «Письма в ЖТФ. Т.31.в.14 2005 с45-49.
7. Simon Jonnsen and Steven N. Girard "İnvestigation of the Thermoelectric Properties of metal chalcogenides with SnSe". Nanoscape Volume 7.Issue, I. Summer 2010.
8. Г.В. Самсонов , С.П. Гордиенко «Электронное строение структура и физические свойства Лантаноидов» вкн. Конфигурационная модель вещества. Киев. Науково думка 1971.
9. В.М. Сергеева, Е.В. Гончарова Неорг. материалы т8, 1972. с.2114.
10. З.Ф. Агаев, Э.А. Аллахвердиев, Г.М.Муртузов, Д.Ш.Абдинов Неорг. материалы 39 (5), 543. (2003)
11. Б.М. Аскеров «Электронные явления переноса в полупроводниках» М. 1985.
12. Г.В. Самсонов «Физико-химические свойства элементов». Киев Науково думка 1965.119 с.

INVERSION OF TYPE CONDUCTIVITY AND THERMAL POWER IN $CE_XSN_{1-X}SE$ SOLID SOLUTIONS

Ismailov Sh. S.[1], Selim-zade R. U.[2], Abdurakhmanova V. A.[2], Sadigova A. A.[2]

[1]Institute of Radiation Problem of NAS of Azerbaijan
[2]Institute of Physics Problem of NAS of Azerbaijan

The thermal power S and conductivity σ of $Ce_xSn_{1-x}Se$ (x=0,00-0,035) solid solutions in T=80-400K temperature interval have been investigated. The inversion of S-sign (p→n type) and the decrease of σ vs x have been observed. The activation energy of impurity states had been estimated. The behaviors of S(T) and σ(T) due to by rise of crystal lattice defects.

УДК 546.24 19-68

ДЕФЕКТНЫЕ ЦЕНТРЫ, СНИЖАЮЩИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЛЕГИРОВАНОГО ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА

Кахраманов К.Ш., Абдуллаев Н.А., Кахраманов С.Ш., Бадалова З.И.

Институт физики им. Г.М. Абдуллаева НАН Азербайджана, Баку

Сетка дефектных центров в структуре кристалла, состоящая из примесных центров и межслоевых наноостровков эффективно снижает теплопроводность кристалла. Из-за сильных механических напряжений примесные центры индия рассеивают колебательную энергию и усиливают ангармоничность колебаний в слоях, рассеяние фононов на гранях наноструктур и ограничение их распространения из-за уширения межслоевого промежутка влияют на уменьшение общей теплопроводности.

Соединение Bi_2Te_3 обладает слоистой ромбоэдрической решеткой типа тетрадимита, связь внутри пакета-квинтета …-$Te^{(1)}$-Bi-$Te^{(2)}$-Bi-$Te^{(1)}$-... ковалентно-ионная, связь между квинтетами – ван-дер-ваальсовая [1]. Примеси внедряющиеся в квинтетные слои и межслоевое пространство влияют на характеристики и нивелируют свойства материала, причем связь межслоевых примесей с кристаллической матрицей намного слабее связей в самой матрице. Дефектные центры при активизации создают возмущения и дополнительный потенциал, искажающий связи, усиление беспорядка ведет к неупорядоченному выстраиванию связей и смещению атомных позиций. Изменение межатомных расстояний кристаллической решетки влияет на ангармоничность колебаний атомов слоев и управляет «мембранным» эффектом [2]. Легирование кристалла влияет на динамику вышеуказанных процессов через взаимодействие примесных центров с решеткой, модифицируя потенциал и уровни примесного атома, зависящие от вида дефекта и примеси, а также формируя неупорядоченную сетку дефектных центров в кристаллической решетке и в межслоевом пространстве. Основными элементами сетки дефектных центров в Bi_2Te_3 являются внутрислоевые дефекты и межслоевые наноостровки: внутрислоевые дефекты – источники беспорядка, межслоевые – наноструктур, уширяющих межслоевое расстояние. Практический интерес представляет вид дефектов, при которых достигается максимальная плотность переноса заряда при максимальном уменьшении распространения фононов, что дает возможность увеличения термоэлектрической эффективности материала за счет уменьшения теплопроводности. Это можно реализовать уменьшением скорости распространения фононов при их рассеянии на гранях наноструктур и пространственным ограничением в них, а также уширением межслоевого пространства.

Кристаллы Bi_2Te_3, легированные примесями Cu-0,05 вес. % и In-0,1 вес. %, получали вертикальной направленной кристаллизацией. Ис-

следования, проведенные на дифрактометре фирмы Panalytical B.V. марки X'Pert Pro X-Ray Diffractometer XRD (излучение при 45 kV и 40 mA в CuKα, сканирование шагом 0,01 2θ° и времени 1,2 с), обнаружили наличие на поверхности скола элементы (рис. 1), которые показаны по количеству убывания: $CuInTe_2$; In_3Te_4; BiIn; InTe. Изображения свежесколотой поверхности кристалла получали на сканирующем зондовом микроскопе фирмы NT-MDT марки SOLVER NEXT при комнатной температуре.

На поверхности имеются наноостровки высотой до 1,5 нм (рис.2,а), плотность их распределения довольно низкая (рис. 2,б), расстояния между наноостровками в основном превышают 100 нм, и вероятность туннелирования заряда между этими неоднородными дефектами мала. Эти наноостровки способствуют уширению межслоевого пространства и тем самым уменьшают скорость распространения фононов при их рассеянии на гранях наноструктур и пространственном ограничении в них.

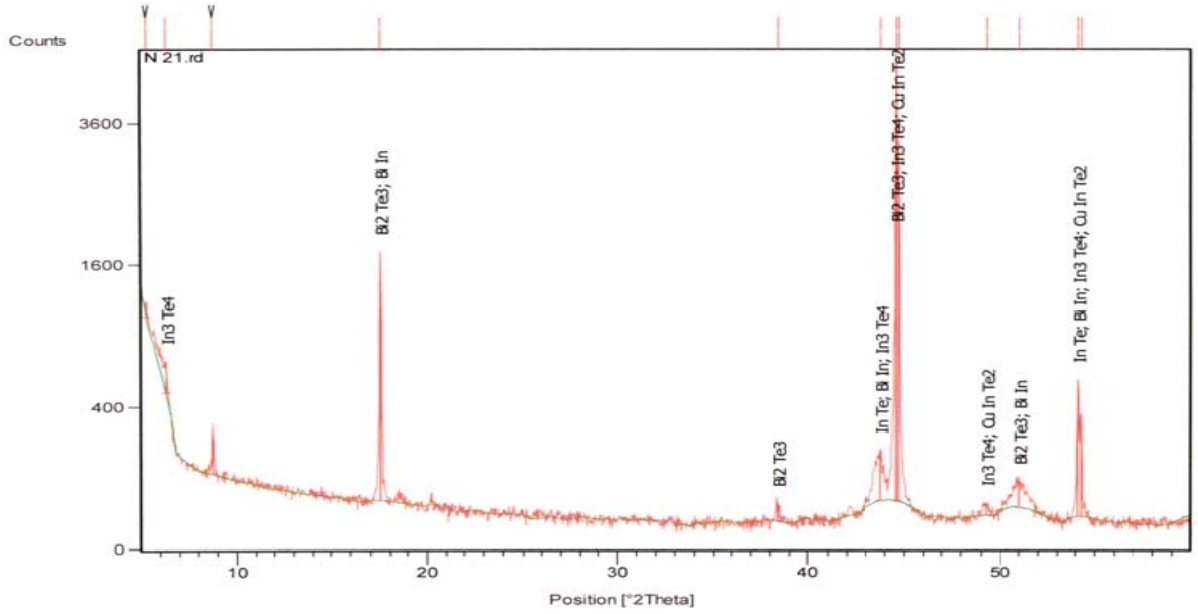
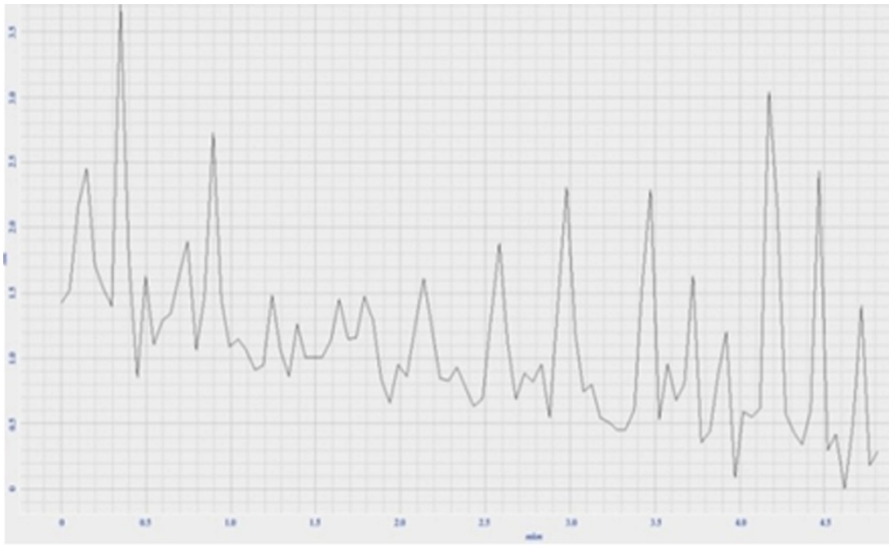
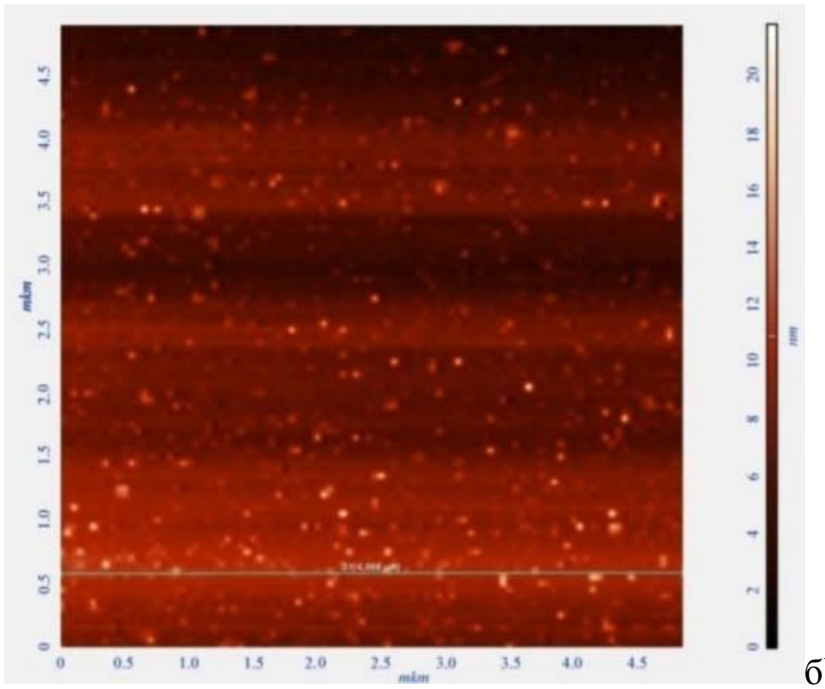


Рис. 1. Рентгендифрактограмма Bi_2Te_3<In,Cu>

Сравнительно небольшое количество примеси может существенно менять свойства этих кристаллов, механизмы такого влияния имеют различную природу. Например, добавление небольшого количества Cu в Bi_2Te_3 резко снижает дырочную и существенно увеличивает электронную проводимость. В [3] отмечено, что атомы меди вошедшие в ван-дер-ваальсовые щели ведут к общему упрочнению образцов за счет образования ковалентно-ионных связей $Te^{(1)}$-Cu-$Te^{(1)}$, при этом примесь меди оказывает донорное действие ($Cu \rightarrow Cu^{1+} + e^{1-}$).



(а)



б)

Рис. 2. Профилограмма (а) вдоль сечения, указанного на 2D-АСМ- изображении (б) поверхности (0001) Bi_2Te_3<In,Cu>

Внутри квинтета теллур может восстанавливать ионы Cu^{2+} до Cu^{+}, поскольку перекрывание *5 p*-орбиталей теллура с *3d*-орбиталями меди энергетически выгодно. В данной примесной комбинации внутрислоевая медь может приводить к появлению незначительного количества дефектов типа Cu_{Bi}, которые имеют нестабильный характер из-за переменной валентной связи с халькогеном. При определенных значениях решеточных параметров кристалла атомы меди могут соответствующим образом сгруппироваться и проявить суперионные свойства, они способны переключаться между несколькими доступными связями, что позволяет ионам меди течь внутри всей структуры кристалла. При этом низкая теплопро-

водность обеспечивается подавлением большей части фононов в результате ангармонизма и беспорядка.

Примесь индия действует как акцептор, антиструктурные дефекты In_{Te} создают в валентной зоне большее число вакансий, чем антиструктурные дефекты Bi_{Te} , так как атомы In имеют на 3 *p*-электрона меньше, чем атомы Te, образование таких дефектов требует перехода двух *s*-электронов In на *p*-уровни [4]. Однако некоторые дефекты, например, в центрах замещения висмута индием In_{Bi} содействуют дополнительной деформации кристаллического окружения. Эти локальные центры разупорядочения могут являться следствием фазового изменения в окружении дефектных центров в структуре кристалла, что приводит к образованию неупорядоченных областей сильной локализации заряда [5]. В подобных случаях необходимо учитывать как встроенность дефекта в кристаллическую решетку, так и релаксацию прилегающей области. Индий, замещающий висмут в кристаллической решетке Bi_2Te_3, может создавать дипольный момент из-за колебаний более высокой частоты атомов In, размерами меньших, чем атомы висмута. Кристаллическая решетка вблизи атома индия деформируется в процессе колебательного движения, но величина деформации должна быстро уменьшаться с увеличением расстояния от In. Данные дефекты влияют на электронную и фононную системы материала. Из-за сильных механических напряжений эти центры рассеивают колебательную энергию и усиливают ангармоничность колебаний в слоях квинтета, это влияет на уменьшение общей теплопроводности. Влияние этих дефектов на электронную структуру может происходить как непосредственно изменением концентрации носителей заряда, так и воздействием на перераспределение электронной плотности, так как активизация их может приводить к изменению связи. Внутрислоевые связи подвергаются воздействию центров In, которые усиливают жесткость связи в своем окружении, создают неупорядоченные центры деформации кристаллической решетки и усиливают ангармоничность колебаний в слоях, что приводит к понижению теплопроводности кристалла.

Итак, наностровки содержащие примеси и сверхстехиометрические атомы, уширяют межслоевое пространство и ограничивают распространение фононов, рассеивание фононов на гранях этих же наноструктур и дефектных центров уменьшает общую теплопроводность и содействует получению высокоэффективных термоэлектрических материалов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики - Грант № EİF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/16/1.

Литература

1. C.A. Kagarakis. Chemical bonding in bismuth telluride. Journal of Materials Science, 1978, V.13, No. 7, pp. 1594-1596.
2. Н.А. Абдуллаев, Р.А. Сулейманов, М.А. Алджанов, Л.Н. Алиева. О роли изгибных колебаний в процессах теплопереноса в слоистых кристаллах. ФТТ, 2002, Т. 44, № 10. С. 1775-1779.
3. М.А. Коржуев, Л.Д. Иванова. Некоторые новые физические эффекты, сопровождающие конверсию типа проводимости в халькогенидах висмута и сурьмы / Актуальные проблемы физики твердого тела. Сборник докладов Международной научной конференции. Минск. 23-26 октября 2007, т., с.08-111.
4. К.Ш. Кахраманов, Р.М. Рошаль, Л.Н. Алиева, М.И. Касимов. Неорганические Материалы. 1988, т.4, №2, с.954.
5. T. Siegrist, P. Jost, H. Volker, M. Woda, P. Merkelbach, C. Schlockermann, M. Wuttig. Disorder-induced localization in crystalline phase-change materials. Nature Materials, 10, 202–208 (2011).

DEFECT CENTERS, DECREASE THERMAL CONDUCTIVITY DOPED BISMUTH TELLURIDE

Gahramanov K.Sh., Abdullayev N.A., Gahramanov S.Sh., Badalova Z.I.

Institute of Physics named after G.M. Abdullayev NAS of Azerbaijan, Baku

The grid of defect centers in the crystal structure consisting of impurity centers and interlayer nanoislands effectively reduces the thermal conductivity of the crystal. Due to strong mechanical stresses, indium impurity centers dissipate vibrational energy and increase the anharmonicity of vibrations in layers, the scattering of phonons on the faces of nanostructures and the restriction of their propagation due to the broadening of the interlayer gap affect the decrease in total thermal conductivity.

УДК 546.817,221.1 19-69

СТРУКТУРА И СОСТАВ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ КАДМИЯ И ЙОДА

Кутявина А.Д.[1*], Маскаева Л.Н.[1,2], Воронин В.И.[3], Марков В.Ф.[1,2]

[1]Уральский федеральный университет, Екатеринбург,
[2]Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург
[3]Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург
[*]n-kutyavina@mail.ru

Гидрохимическим осаждением тиомочевиной из реакционных ванн получены допированные ионами кадмия и йода плёнки сульфида свинца толщиной до 300 нм. Увеличение йодида кадмия в реакторе от $5\cdot10^{-5}$ до $5\cdot10^{-3}$ М сопровождалось увеличение содержание кадмия в синтезированнных слоях от 0.4 до 2.8 ат.% при постоянстве концентрации йода 1.7-1.9 ат. %. Электронно-микроскопические исследования микроструктуры показало уменьшение при этом среднего размера кристаллитов от 260 до 80 нм.

Введение

В последнее время наблюдается повышенный интерес к исследованиям свойств узкозонного сульфида свинца PbS (ширина запрещенной зоны 0.41 эВ при 300 K), востребованного в ближней области ИК-спектра (0.4–3.0 мкм) [1]. Это связано с успехами в разработке различных оптоэлектронных устройств: от сенсоров для различных сред до преобразователей солнечной энергии.

На сегодняшний день существует достаточно большое количество способов, подходящих для осаждения пленок PbS, однако важным фактором, стимулирующим применение тонкопленочных слоев PbS, является использование простой и дешевой технологии, обеспечивающей изготовление этих полупроводниковых соединений с необходимыми параметрами, − метода гидрохимического осаждения (CBD) [2–6].

Известно, что полупроводниковые свойства халькогенидов металлов можно варьировать путем введения различных примесей в процессе гидрохимического осаждения. Так, многими исследователями показано, что допирование пленок сульфида свинца ионами металлов, например Ca [3], Ba [7], Zn [8] и Cd [2], может влиять на ширину запрещённой зоны полупроводников, благодаря чему можно оптимизировать ширину запрещённой зоны для солнечных элементов.

В литературе приводится достаточно большое число публикаций, в которых обсуждаются вопросы легирования пленок сульфида свинца ионами кадмия Cd^{2+} и приводятся неоднозначные и даже противоречивые результаты [4–6]. Поэтому в настоящей работе предпринята попытка оценить влияние не только ионов кадмия, но и галогенид-ионов на морфологию, сте-

хиометрический состав и кристаллическую структуру тонких пленок PbS, полученных гидрохимическим осаждением из этилендиаминной системы.

Экспериментальная часть

Тонкие пленки PbS(Cd, I) получали гидрохимическим осаждением из этилендиаминной реакционной смеси, в состав которой входили 0.04 М ацетат свинца $Pb(CH_3COO)_2$, 2 М этилендиамин $C_2H_8N_2$, выполняющий одновременно роль лиганда и щелочного агента, 0.15 М йодид аммония NH_4I и 0.58 М тиомочевина $CS(NH_2)_2$. Концентрацию йодида кадмия CdI_2 в реакторе варьировали от 0 до 5 мМ. Для сравнения синтез индивидуального тонкопленочного PbS осуществляли в аналогичных условиях, исключая йодид кадмия и аммония. Гидрохимическое осаждение сульфида свинца проводили на предварительно обезжиренные стеклянные подложки в течение 90 минут при 353 K

Толщину пленок PbS и PbS(Cd, I) определяли с помощью интерференционного микроскопа (микроинтерферометра Линника) МИИ-4М с погрешностью измерения, равной 20%.

Микроструктуру пленок изучали на растровом электронном микроскопе высокого разрешения MIRA 3 LMU при ускоряющем напряжении электронного пучка 10 кВ, а также растрового электронного микроскопа JEOL JSM-5900 LV с приставкой для энергодисперсионного (EDX) анализа (EDS Inca Energy 250). Гистограммы распределения частиц по размерам получены путем обработки микроизображений с помощью программы Measurer 1.00 с дальнейшей обработкой данных в пакете прикладных программ Grapher 9.6.

Результаты и обсуждение

Пленки сульфида свинца PbS, полученные из этилендиаминной системы, имели серебристо-серый цвет и толщину до 300 нм. Толщина тонкопленочных покрытий PbS(I) из реактора с добавкой 0.15 М NH4I снижалась до 160 нм, а толщина слоев PbS(Cd,I), синтезированных реакционной ванны при одновременном присутствии 0.15 М NH4I и варьировании от 0.05 до 5 мМ CdI2, постепенно увеличивалась от 180 до 200 нм.

Рис. 1 иллюстрирует электронно-микроскопические изображения пленок PbS (*а*), PbS(I) (*б*), PbS(Cd,I) (*в*), гидрохимически осажденных на поверхность стеклянной подложки, и значительное различие гранулометрического состава. Распределение частиц по размерам во всех обсуждаемых пленках носит мономодальный характер.

Доля наночастиц, формирующих пленку нелегированного PbS (рис. 1*а*), не превышает 1%, основная часть кристаллитов, составляющая более 55 %, имеет средний размер 240−280 нм с четкой огранкой, преимущественно характерной для грани (111). На поверхности наблюдаются единичные кристаллиты размером 400–480 нм.

При введении в реактор 0.15 М йодида аммония поверхность пленки PbS(I) становится неоднородной, доля наночастиц не изменяется, составляя около 1%, однако на частицы со средним размером 120-180 нм приходится ~70 %. Размер наиболее крупных кубических кристаллитов не превышает 240–280 нм (~7 %).

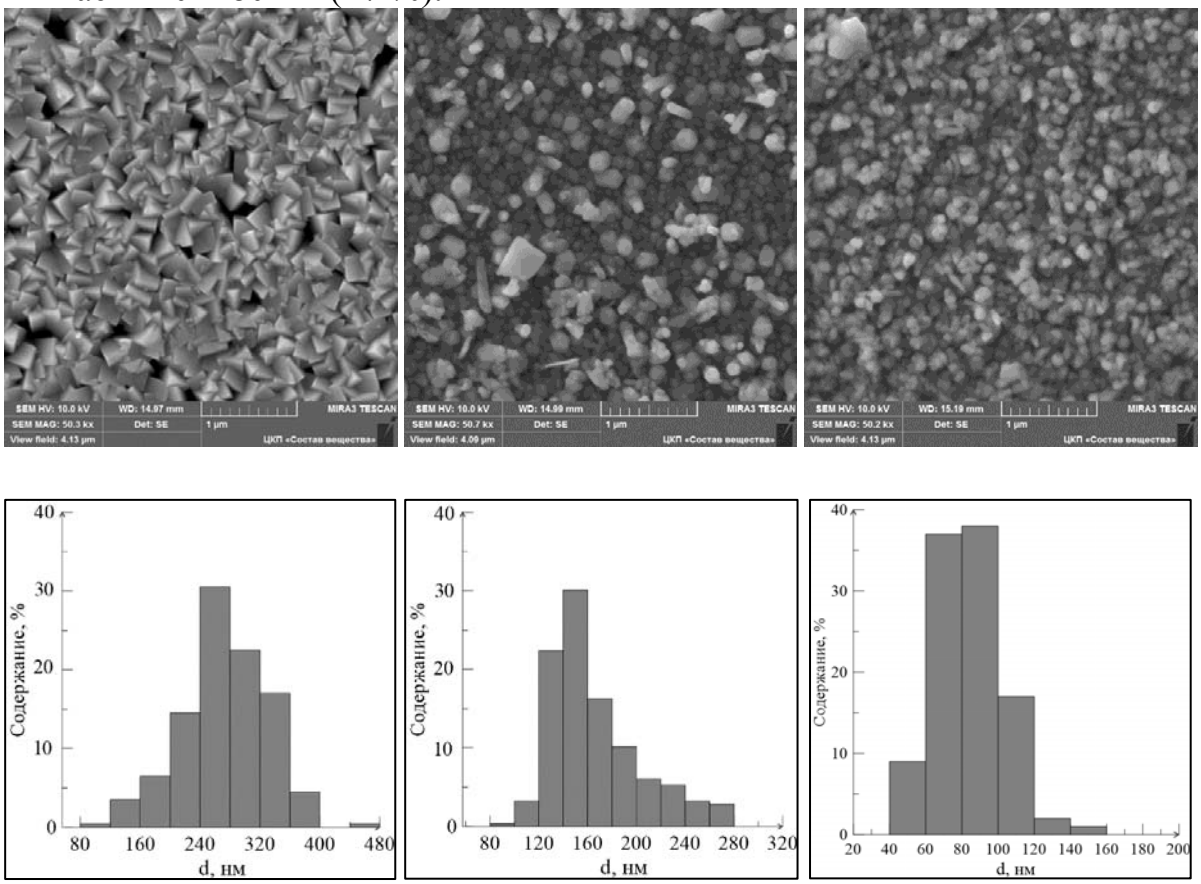


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения и диаграммы распределения частиц по размерам, формирующих пленки индивидуального PbS (*а*) и PbS, полученных из реакционной смеси, содержащей 0.15 М NH_4I (*б*), а также при одновременном присутствии в реакторе 0.15 М NH_4I и 0.005 мМ CdI_2 (*в*)

Результаты энергодисперсионного анализа приведены в таблице. В индивидуальной пленке PbS установлено нестехиометричное соотношение между металлом и халькогеном − 50.3 и 49.7 ат.% соответственно, т.е. обнаружен недостаток серы, что согласуется с результатами авторов [6]. В пленке, полученной из реакционной смеси с 0.15 М NH_4I, наблюдается в свою очередь нестехиометрия по свинцу, при соотношении Pb : S (49.7:50.3 ат. %). Кроме того, в пленку внедрилось 1.7 ат.% йода. При дополнительном введении йодида кадмия в реактор суммарная концентрация металлов (Pb+Cd) в синтезированных слоях превышает содержание серы на 0.4-1.9 ат.%, при этом содержание йода составляло от 1.7 до 1.9 ат.%. Отметим рост концентрации кадмия в осажденных пленках с повышением содержания йодидной соли этого металла в реакционной смеси.

Таблица. Влияние вводимых добавок 0.15 М NH_4I и различных концентраций CdI_2 на элементный состав пленок PbS

Образец	$[CdI_2]$, мМ	Содержание элементов, ат.%			
		Pb	S	I	Cd
PbS	–	50.3	49.7	–	–
PbS+NH_4I	–	48.7	49.6	1.7	–
PbS+NH_4I+CdI_2	0.05	48.9	48.7	1.8	0.4
PbS+NH_4I+CdI_2	0.5	48.2	48.0	1.9	1.9
PbS+NH_4I+CdI_2	5	46.9	48.7	1.7	2.7

Таким образом, используя легирующие добавки, в частности йодид аммония и кадмия, в процессе гидрохимического синтеза пленок PbS можно варьировать их структурно-морфологические характеристики, а, следовательно, и функциональные свойства полупроводникового соединения, что позволит расширить область их применения.

Работа выполнена при поддержке программы 211 Правительства Российской Федерации № 02.A03.21.0006 и государственного задания по теме «Поток» № АААА-А18-118020190112-8.

Литература

1. A.V. Novoselova, V.B. Lazarev, Physico-chemical properties of semiconductor substances, Nauka, Moscow, 1979.
2. B. Touati, A. Gassoumi, C. Guasch, Cd^{2+} doped PbS thin films for photovoltaic applications: Novel low-cost perspective, Mat. Sci. in Sem. Proc. 67 (2017) 20-27, DOI 10.1016/j.mssp.2017.05.004.
3. L.N. Maskaeva, V.F. Markov, E.V. Mostovshchikova, V.I. Voronin, A.V. Pozdin, S. Santra, Influence of calcium doping on structural, morphological and optical properties of chemically deposited PbS films, J. of All. and Comp. 766 (2018) 402-409, DOI 10.1016/j.jallcom.2018.06.263.
4. O.P. Moreno, M.C. Portillo, M.M. Flores, J.M. Juarez, G.A. Avila, R. L. Morales, O.Z. Angel, Properties of chemical bath deposited PbS thin films doped with Cd^{2+}, J. of Mat. Sci. and Engin. A1 (2011) 759-767.
5. L.N. Maskaev, N.A. Forostyanaya, V.F. Markov, K.A. Karpov, Effect of dopants on the functional properties of chemically precipitated PbS films, Butl. Comm. 51 7 (2017) 115-125.
6. V.F. Markov, L.N. Maskaeva, Kitaev G.A., The kinetics of chemical precipitation of PbS in the presence of ammonium halides, microstructure and electrophysical properties, J. of Appl. Chem. 73 (2000) 1256-1259.
7. Y. Gülen, Characteristics of Ba-doped PbS thin films prepared by the SILAR method, Acta Ph. Polonica A. 126 3 (2014) 763-768, DOI 10.12693/aphyspola.126.763.

8. A. Abiodun, E. Ajenifuja, E.T. Bidini, Surface microstructure, optical and electrical properties of spray pyrolyzed PbS and Zn-PbS thin films for opto-electronic applications, Mat. Sci.-Poland. 35 3 (2017) 576-582, DOI 10.1515/msp-2017-0074.

STUDY OF STRUCTURE AND COMPOSITION OF LEAD SULFIDE THIN FILMS DOPED BY CADMIUM IONS

A.D. Kutyavina[1*], L.N. Maskaeva[1,2], V.I. Voronin[3], V.F. Markov[1,2]

[1]Ural Federal University, Ekaterinburg
[2]Ural Institute of State Fire Service of EMERCOM of Russia, Ekaterinburg,
[3]Institute of Metal Physics, URAN, Ekaterinburg
[*]n-kutyavina@mail.ru

Films of lead sulfide doped with cadmium ions and iodine obtained by chemical bath deposition from reaction mixture containing thiourea and up to 5 mmol/l CdI_2 with a thickness ~300 nm. An increase in cadmium iodide in the reactor from $5 \cdot 10^{-5}$ to $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l is accompanied by a increase the cadmium content in the synthesized layers from 0.4 to 2.8 at.% with a constant iodine concentration of 1.7–1.9 at.%. An electron microscopic study of the structure showed a decrease in the average crystallite size from 260 nm to 80 nm.

УДК 539.2, 548.7 19-70

НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ: НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Вахрушев С.Б.[1,2]

[1]Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
[2]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург

В докладе освещены основные возможности, предоставляемые методикой неупругого рассеяния рентгеновского излучения (НРРИ) для исследования атомной динамики функциональных материалов. Дается представление о современных экспериментальных возможностях, предоставляемых НРРИ и реализуемых сегодня в ведущих исследовательских центрах мира, об основных направлениях исследований, в которых данная методика является наиболее востребованной и эффективной. В качестве примеров приводятся результаты, полученные в коллективе Центра «Физики нанокомпозитных материалов» СПбПУ Петра Великого.

Введение

Динамика кристаллической решетки и, в более общем виде, атомная динамика определяет большой круг физических свойств и явлений в конденсированных средах, включая теплоемкость и теплопроводность, структурные фазовые переходы, процессы плавления, затвердевания и многие другие свойства. На начальном этапе экспериментальные возможности ограничивались исследованием длинноволновых возбуждение методами оптической спектроскопии. Новые врзможности открылись в 1952 годы, благодаря созданию Бертрамом Брокхаузом (Bertram Brockhouse) первого трехосного нейтронного спектрометра. За эту пионерскую работ в 1994 году ему была присуждена Нобелевская премия по физике. Методы нейтронной спектроскопии, в частности трехосной нейтронной спектроскопии, позволили перейти к изучению фононных дисперсионных поверхностей во всем объеме зоны Бриллюэна, а говоря более точно в большом объеме фазового пространства, перекрывающем (в случае исследования кристаллов) несколько зон Бриллюэны. Основной проблемой, лимитирующей использование методов нейтронной спектроскопии для изучения атомной динамики является требование к объему образца. Для исследования требуются монокристаллы объемом не менее кубического сантиметра (в исключительных случаях, ценой большой продолжительности измерений, исследования могут проводиться на образцах объемом в нескольдесятых долей кубического сантиметра).

Рентгеновское излучение принципиально может служить тем же целям, в частности построению схемы дисперсии фононов во всей зоне Брил-

люэна. Тем не менее, в большинстве работ вплоть до недавнего времени, эта перспектива подвергалась сомнению вследствие серьезных экспериментальных трудностей с обеспечением требуемого энергетического разрешения $\Delta E/E = 10^{-7}$. Например, цитируя текст классического учебника по физике твердого тела (Ashcroft & Mermin): “В общем случае выявление столь малых сдвигов частоты фотона является настолько трудным, что только суммарный вклад всех частот рассеянного излучения может быть измерен ...” [1]. Однако тот факт, что плотность потока синхротронного излучения, особенно на выходе ондуляторов, превышает достижимую интенсивность нейтронного потока на 8 – 10 порядков делает создание спектрометров с милиэлектронвольтовым разрешением принципиально возможным. Обзор метода НРРИ можно найти в работе [2] В 1986 году Дорнер и др. продемонстрировали прототип спектрометра с разрешением порядка 10 meV, однако интенсивность пучка, получаемого из изгибающего магнита не позволила провести физические измерения. В 1987 году были продемонстрированы первые экспериментально измеренные методом неупругого рассеяния рентгеновского излучения (НРРИ) фононные резонансы в пиролитическом графите и бериллии. Переход от отклоняющего магнита к вигглеру, а, затем, к ондулятору позволил значительно увеличить поток фотонов и улучшить разрешение до 9 мэВ. Ввод в строй источников синхротронного излучения третьего поколения, а именно European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) в Гренобле (Франция), Advanced Photon Source (APS) в Аргоннской национальной лаборатории (США) и Super Photon Ring (SPring-8) в Японии позволили методу неупругого рассеяния рентгеновского излучения (НРРИ) достигнуть стадии зрелости в течение нескольких лет. Благодаря яркости ондуляторных источников и достижениям в области рентгеновской оптики, рутинно может использоваться энергетическое разрешение до 1-1,5 мэВ.

Теоретические основы

Основой представления о связи НРРИ с атомной динамикой является адиабатическое приближение Адиабатическое приближение, в рассматриваемом нами случае означает, что полная волновая функция системы может быть описана в виде произведения двух членов. Первый, из которых характеризует движение ядер, а второй показывает, что электроны движутся так, как если бы ядра были закреплены в своих мгновенных положениях. Такое приближение хорошо работает в случае, когда значения переданной энергии, малы по сравнению с энергиями возбуждений электронов на глубоких уровнях. Именно с таким случаем мы имеем дело, когда рассматриваем энергии фононов.

Процесс неупругого рассеяния схематически представлен на рис. 1.

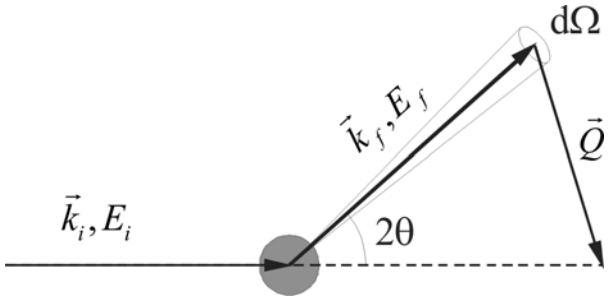


Рис. 1. Кинематика процесса неупругого рассеяния. E_i (E_f) и $\mathbf{k}_i$ ($\mathbf{k}_f$) обозначают энергию и волновой вектор падающего (рассеянного) фотона, 2θ – угол рассеяния. **Q** соответствует переданному импульсу, dΩ – телесному углу, в котором детектируются рассеянные фотоны

Законы сохранения энергии и момента требуют выполнения условий:

$$\boldsymbol{Q = k_i - k_f}, \tag{1a}$$

$$\boldsymbol{E = E_i - E_f}. \tag{1b}$$

Поскольку изменение энергии пренебрежимо мало по сравнению с энергией падающего фотона, то:

$$\mathbf{Q = 2k_i \sin(\theta)}. \tag{2}$$

Интенсивность НРРИ определяется динамическим структурным фактором $S(\vec{Q},\omega)$, зависящим от переданного импульса $\vec{Q}$ и переданной энергии $\hbar\omega$, который непосредственно связан с обобщенной восприимчивостью $\chi(\vec{Q},\omega)$ исследуемой системы:

$$S(\vec{Q},\omega) = \frac{1}{\pi}\left\langle n(\omega) + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\right\rangle \mathrm{Im}\,\chi(\vec{Q},\omega),$$

здесь n(ω) – Бозе фактор.

Принципы организации эксперимента по неупругому рассеянию РИ

В основе всех установок НРРИ лежит трехосный спектрометр. На рис. 2 схематически показаны установки ESRF, APS и SPring-8. Пучок рентгеновского излучения, выходящий из ондуляторного источника предварительно монохромирован по энергиям двукристальным монохроматором из кремния или алмаза (1 1 1) до относительного разрешения $\Delta E/E \approx 2\cdot10^{-4}$. Очень высокое разрешение, необходимое для эксперимента, обеспечивает еще один монохроматор; в котором используется геометрия обратного рассеяния (ESRF и SPring-8) или многокристальный монохроматор (APS).

В качестве монохроматора используется высокосовершенный монокристалл кремния, причем монохроматизация происходит с использованием отражений высших порядков (от (7 7 7) до (13 13 13)). Такой выбор обеспечивает разрешение до 0.9 meV (рис. 3).

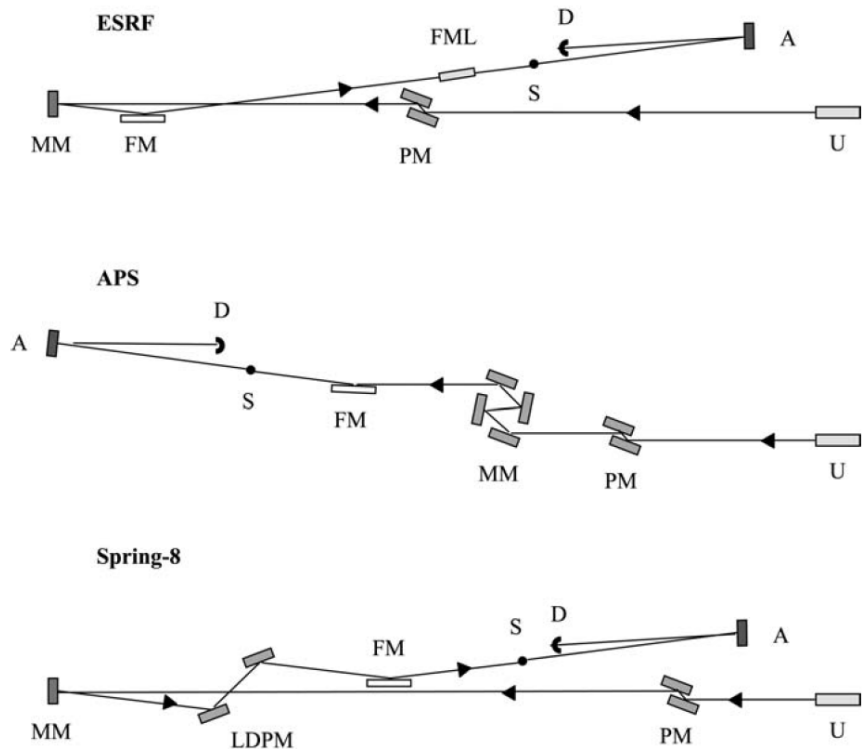


Рис. 2. Схемы оптических установок в ESRF, APS и SPring-8. U – ондулятор, PM – предварительный монохроматор, подверженный высокой тепловой нагрузке, MM – основной монохроматор высокого разрешения, LDPM – монохроматор, отклоняющий лучи в вертикальной плоскости (Si в ориентации (111)), FM – фокусирующее зеркало, FML – многослойная фокусирующая система , S – образец, A – кристалл(ы) анализатора, D – детектор. (Размеры, расстояния и углы приведены не в масштабе.)

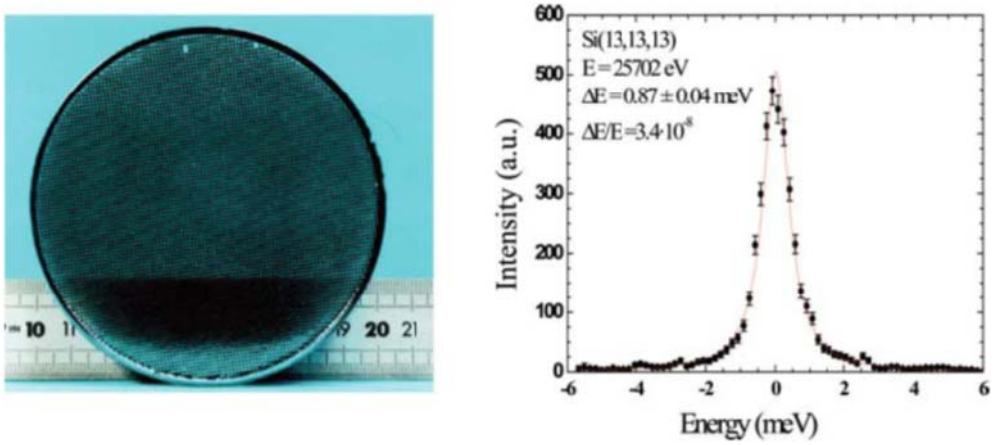


Рис. 3. Кристаллический анализатор с радиусом фокусировки R=6,5 м (слева) и скан вблизи нулевой передачи энергии для PMMA-образца

Хотя вопрос энергетического разрешения для анализатора по существу ничем не отличается от проблемы, рассмотренной для монохроматора, допустимые угловые параметры очень сильно отличаются. В качестве монохроматора может быть использован плоский идеальный кристалл.

Однако, для кристалла анализатора оптимальные угловые параметры определяются разрешением по импульсам. Обычно разрешение ΔQ составляет от 0,2 до 0,5 нм, а соответствующий угловой параметр кристалла анализатора – примерно 10 мрад или больше, что в принципе достижимо (так как эта величина больше, чем для брэгговского угла 89,98о). Единственный способ получить столь большое значение ΔΘ – использовать фокусирующую систему, которая при этом не влияет на идеальность кристалла, необходимые для получения высокого разрешения по энергиям. Типичный «идеальный кристалл кремния сферической формы» состоит из сферической подложки радиусом R=6500 и диаметром D=100 мм, на которой размещено примерно 12 000 идеальных кристаллов кремния площадью 0,6·0,6 мм^2 и толщиной 3 мм (рис 3).

Примеры исследований методом НРРИ

Критическая динамика антисегнетоэлектрика цирконата свинца

Для характеризации критической динамики были выполнены эксперименты по неупругому рассеянию синхротронного излучения (НРСИ) в ЦС. Измерения были проведены на спектрометре НРРИ синхротронного центра SPRING-8 в широком интервале температур в параэлектрической фазе в режиме охлаждения (780 - 550 К), и при температуре 470 К, соответствующей АСЭ фазе.

Были исследованы низколежащие акустические и оптические фононы в высокосимметричных направлениях. Было проведено сравнение формы спектров, полученных в различных кристаллографических направлениях для фононов с различной поляризацией, и было показано, что наименьшей энергией обладают ТА фононы, распространяющиеся в направлении [110] и поляризованные в направлении [1-10] (in-plane поляризация).

На рисунке 4 приведены спектры НРСИ, соответствующие рассеянию на поперечном in-plane (а), поперечном out-of-plane (б) и продольно поляризованном фононах (в), распространяющихся в направлении <110>, а также рассеянию на поперечно поляризованном фононе, распространяющемся в направлении <010> (г). Все сравниваемые спектры получены при температуре 700К.

В результате проведенных измерений удалось показать, что в цирконате свинца ТА in-plane фононная ветвь в направлениях <110> имеет низкую энергию, сильно анизотропна (вдоль направлений <110> на дисперсионной поверхности ТА in-plane фонона наблюдается ярко выраженный минимум) и испытывает равномерное смягчение при понижении температуры в широком интервале волновых векторов. Полученные результаты послужили основой непротиворечивой модели фазовых переходов в соединениях со структурой перовскита.

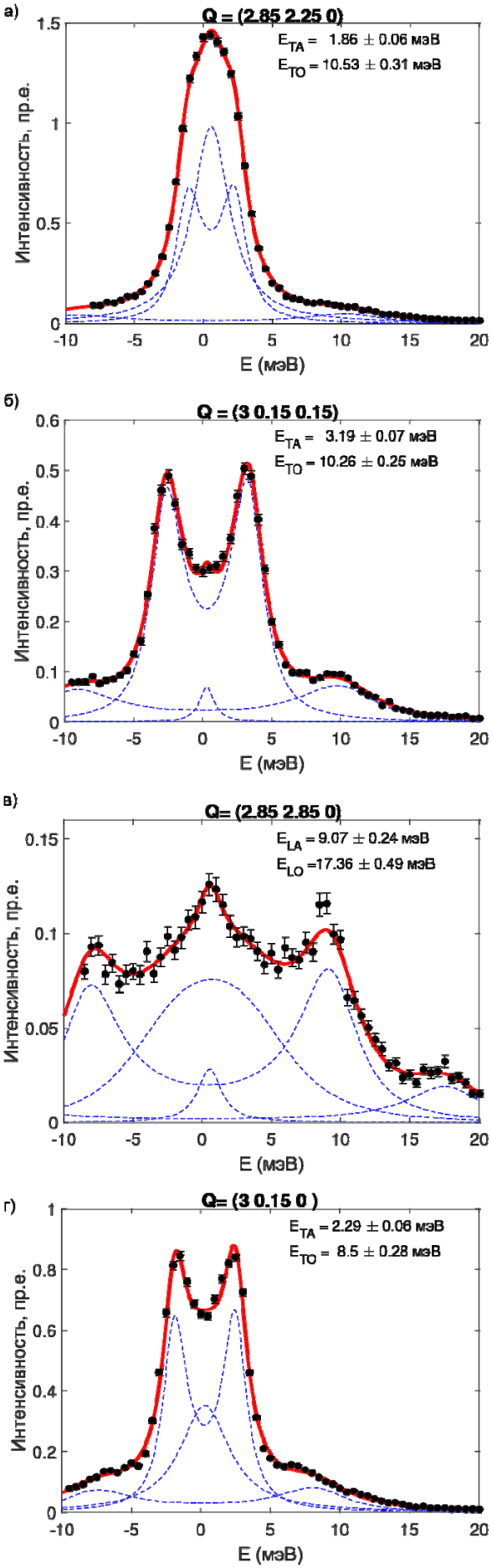


Рисунок 4. Спектры НРСИ в различных точках обратного пространства

Малые размеры исследуемых образцов значительно облегчает задачу проведения измерений в экстремальных внешних условиях, в частности, при приложении гидростатического давления. Нами была прослежена критическая динамика цирконата свинца в условиях приложения высокого давления [5]. Экспериментальные фононные спектры приведены на рис. 5.

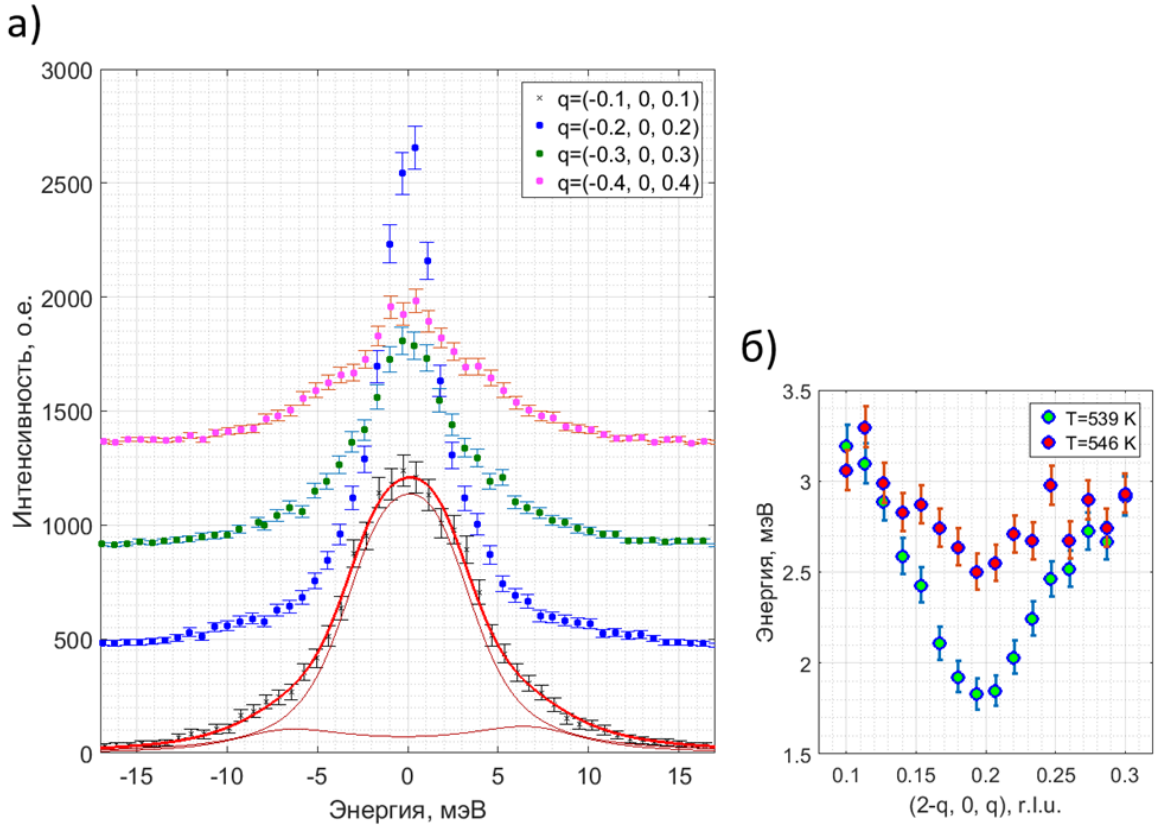


Рисунок 5. а) – Спектры неупругого рассеяния рентгеновского излучения для различных волновых векторов в окрестности узла Q = (2, 0, 0) в псевдокубическом Г-М направлении, содержащем максимум диффузного рассеяния. Спектры получены в цикле нагрева при T = 546 K и давлении в 13 кбар. б) – Температурная эволюция дисперсии мягкого фонона вдоль

Анализ данных показывает, что при охлаждении кристалла PbZrO3 при давлении 13 кбар из кубической параэлектрической фазы возникает новая фаза, предположительно имеющая орторомбическую симметрию. В этой фазе реализуется смягчение решеточной моды, локализованное в окрестности $q \approx (0.2, 0.2, 0)$. Указанное смягчение приводит к возникновению несоразмерной фазы, ненаблюдаемой при атмосферном давлении, которая может быть интерпретирована как «упущенная» фаза, предсказанная в работах [3,4].

Заключение

В работе описаны основные принципы метода неупругого рассеяние рентгеновского (синхротронного) излучения и рассмотрена аппаратная реализация метода. Приведены два примера экспериментальных исследо-

ваний методом НРРИ. Более подробно получаемые с помощью указанной методики результаты буду рассмотрены в докладе.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России, проект 3.1150.2017/4.6.

Литература

1. Ашкрофт Н., Мермин Н., Физика твердого тела – Мир, 1979. – 848 с.
2. Krisch M, Sette F. Inelastic x-ray scattering from phonons Light Scattering in Solids: Novel Materials and Techniques Topics in Applied Physics. — 2007.
3. A.K. Tagantsev, K. Vaideeswaran, S.B. Vakhrushev et al., "The origin of antiferroelectricity in PbZrO3" Nature Communications 4 2229 (2013)
4. R. G. Burkovsky, A. K. Tagantsev, K. Vaideeswaran, N. Setter, S. B. Vakhrushev, A. V. Filimonov, et al. “Lattice dynamics and antiferroelectricity in PbZrO3 tested by x-ray and Brillouin light scattering”; Phys. Rev. B 90, 144301 (2014)
5. Burkovsky,RG; et al.“Critical scattering and incommensurate phase transition in antiferroelectric PbZrO3 under pressure” Sci. Rep., v.7 ArtNo: #41512 (2017)
6. E. Mamontov, Yu.A. Kumzerov, S.B. Vakhrushev. Diffusion of benzene confined in the oriented nanochannels of chrysotile asbestos fibers, *Phys. Rev. E*, v. **72**, p. 51502 (2005)
7. E. Mamontov, Yu.A. Kumzerov, S.B. Vakhrushev. Translational dynamics of water in the nanochannels of oriented chrysotile asbestos fibers, *Phys. Rev. E*, v. **71**, p. 061502 (2005)
8. Филимонов А.В., Вахрушев С.Б. Фазовый переход - плавление-затвердевание воды в условиях ограниченной геометрии // *Вестник АмГУ. Серия "Естественные и экономические науки"*. - 2017. – Вып.79. – 150-153.

INELASTIC SYNCHROTRON RADIATION SCATTERING TECHNIQUE AS A NEW METHOD TO STUDY THE DYNAMICS OF THE CRYSTAL LATTICES

Vakhrushev S.B.[1,2]

[1]Ioffe Institute, St. Petersburg,
[2]Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg

The report highlights the main opportunities provided by the inelastic X-ray scattering (NRRI) technique for studying the atomic dynamics of functional materials. It gives an idea of the modern experimental possibilities offered by the NRRI and implemented today in the leading research centers of the world, about the main areas of research in which this technique is the most popular and effective. As examples, the results obtained in the team of Peter the Great SPbPU Center “Physics of Nanocomposite Materials” are cited.

УДК 538.935 19-74

СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК InSb, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ КОЛЛОИДНОГО СИНТЕЗА И ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

Кабанов В.Ф.[1], Михайлов А.И.[1], Гавриков М.В.[1], Крыльский Д.В.[2]

[1]Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов
[2]Научно-исследовательский институт прикладной акустики, Дубна

Проведены исследования квантовых точек InSb методами гранулометрического анализа, спектральной зависимости коэффициента поглощения, дифференциальных нормированных туннельных ВАХ, электронной микроскопии. Показано, что использование коллоидного синтеза и химического травления позволяют получать квантоворазмерные частицы с необходимой воспроизводимостью размеров.

Квантовые точки (КТ) на основе *InSb* вызывают особый интерес благодаря уникальным свойствам антимонида индия: ультравысокая подвижность электронов (до 78000 $см^2В^{-1}с^{-1}$), узкая прямая запрещенная зона (0.18 эВ), малые эффективные массы электронов (0.014 m_0, m_0 – свободная масса электрона) [1], большая длина волны де Бройля электронов ~ 55 нм. Все это позволяет использовать данный материал в разнообразных устройствах оптоэлектроники: транзисторах, сенсорах, ИК детекторах и ряда других.

Одним из направлений получения КТ полупроводников группы A_3B_5 является использование подхода в технологии, который называют синтезом «сверху-вниз». В этом случае монокристаллические пластины и слитки этих материалов подвергаются тонкому и сверхтонкому измельчению, химическому (нередко и электрохимическому) травлению, седиментации и т.д., в результате чего получаются наночастицы – сырье для квантовых точек [2]. КТ InSb также можно получить методом «снизу вверх» при совместном восстановлении индия и сурьмы из растворов их хлоридов с помощью $NaBH_4$ в присутствии стабилизатора [3].

Использование различных технологий получения КТ позволяет исследовать влияние на их свойства состава и структуры, их взаимодействия при сегрегации, решать проблемные вопросы физического моделирования электронных процессов в КТ. Особенно это важно для коллоидных КТ, кристаллическая и электронная структура которых определяется самоорганизованным зародышеобразованием при химическом синтезе, а не принудительным, как при эпитаксиальном росте.

Технологии получения образцов

1. При использовании технологии жидкостного химического травления исходные порошки InSb получали помолом монокристаллических пластин и слитков в планетарно-шаровой мельнице типа PULVERISETTE. После этого полученные порошки травились в смеси травителей аналогично [4].

Для отработки методики травления за основу была взята наиболее известная в технологии электронной промышленности окислительная перекисно-аммиачная смесь (pH = 11), состоящая из деионизованной воды, водного раствора аммиака и перекиси водорода. Был приготовлен раствор травления (РТ) со следующими объемными соотношениями H_2O: NH_4OH: H_2O_2: соответственно - 30:6:9.

2. Коллоидный синтез ядер КТ- InSb проводился в среде безводного олеиламина, с использованием в качестве прекурсоров хлорида индия $InCl_3$ и трис[бис(триметилсилил)амид] сурьмы $Sb[N(Si\text{-}(Me)_3)_2]_3$ согласно методике [5]. Дополнительная модификация методики заключалась в том, что в качестве прекурсора индия использована смесь ацетата и хлорида индия в соотношении 4:1. Галогенид в системе необходим для реакции, а добавка ацетата позволила свести к минимуму агрегационные процессы.

КТ на подложках наносились из раствора методом самоорганизации ансамблей на поверхности при контролируемом испарении растворителя и параметров слоя. Коллоидная суспензия наносилась каплей на чистую стеклянную подложку. После высыхания растворителя проводились исследования люминесценции, поглощения и отражения.

Методика проведения исследований

Полученные образцы были исследованы методами ИК-Фурье спектрометра IRAffinity-1 (Shimadzu Corp.), лазерного анализатора размера частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical Ltd.), сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа СЗМ SOLVER NANO, методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU. СЭМ оснащен системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350.

С целью более полного анализа особенностей электрофизических свойств полученных пленочных образцов с КТ, в частности, электронного спектра, в данной работе использована методика анализа экспериментальных туннельных нормированных дифференциальных ВАХ – зависимостей $(dI/dV)/(I/V)$ от напряжения V [6].

Результаты и численные оценки

Гранулометрический анализ КТ, полученных методом химического травления, показал (при подборе параметров процесса травления) типичные размеры наночастиц порядка 15 - 20 нм (рис. 1 (*а*)), что меньше длины волны де Бройля для электрона в InSb.

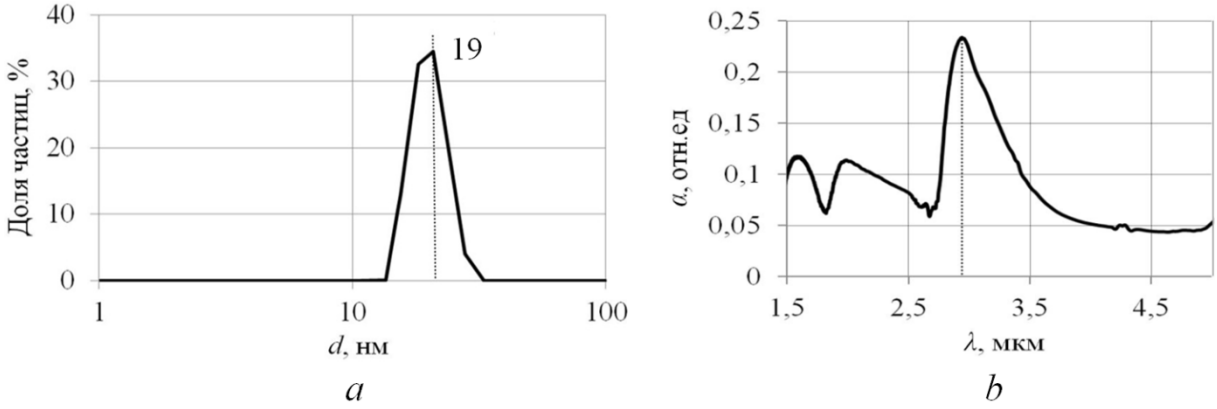


Рис. 1. (*a*) –гранулометрический анализ КТ InSb, (*b*) – спектральная зависимость коэффициента поглощения КТ InSb

Проведен спектральный анализ полученных КТ в диапазоне 1,5 – 5 мкм. Полученная типичная зависимость коэффициента поглощения α от длины волны представлены на рис. 1 (*b*)

Оценка размеров наночастиц по положению максимума на спектральной зависимости при использовании модели кубической формы КТ [7] показала характерные значения в диапазоне 18-20 нм.

В ходе исследований химически синтезированных КТ рассматривались и анализировались нормированные дифференциальные туннельные ВАХ при отрицательном потенциале смещения на подложке относительно зонда (рис. 2 (*a*)). Дискретный спектр энергии электронов проводимости квантово-размерного объекта обусловливает пики на нормированных дифференциальных ВАХ (указаны стрелками). Полученные экспериментально значения пиков приложенного напряжения ставились в соответствие с расчетными значениями уровней энергии электрона КТ (рис. 2, (*b)*). Таким образом, определялась область характерных размеров КТ, которые сопоставлялись с имеющимися данными.

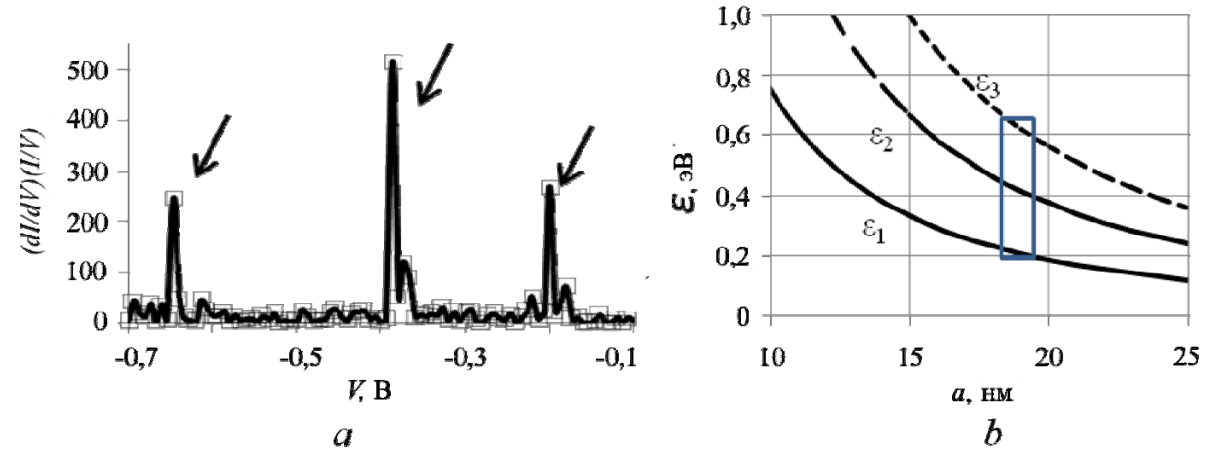


Рис. 2. (*a*) – типичные дифференциальные туннельные ВАХ КТ *InSb*, (*b*) – в соответствие с расчетными уровнями энергетического спектра

Анализ экспериментальных данных по положению пиков на дифференциальных нормированных туннельных ВАХ по группе образцов позволил провести оценку величины линейных размеров в диапазоне значений 15–20 нм (при погрешности измерений положения пиков не более 2kT).

Для выяснения справедливости приведенных оценок были проведены непосредственные измерения при помощи СЭМ. Результаты, представленные на рис. 3, показывают хорошее согласование с расчетными размерами КТ.

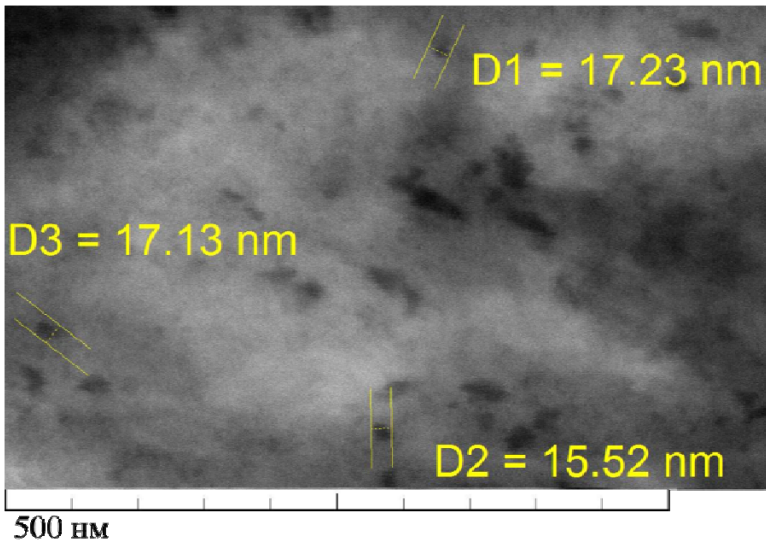


Рис. 3. СЭМ изображение КТ *InSb*

Выводы

Таким образом, можно сделать вывод, что метод жидкостного химического травления нанопорошка *InSb* и метод коллоидного синтеза ядер квантовых точек InSb позволяют получать наночастицы в широком диапазоне размеров до единиц нанометров с необходимой воспроизводимостью и точностью, пригодные для производства полупроводниковых квантовых точек.

Оценки размеров исследуемых образцов при использовании различных подходов (гранулометрический анализ, анализ спектральной зависимости коэффициента поглощения, анализ методом дифференциальных нормированных туннельных ВАХ и непосредственные измерения при помощи СЭМ) демонстрируют качественно и количественно согласованные результаты с погрешностью не более 15 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-07-00087.

Литература

1. J. Abautret, J.P. Perez, A. Evirgen, J. Rothman, A. Cordat, P. Christol. Characteriza-tion of midwave infrared InSb avalanche photodiode. // J. Appl. Phys., 2015. V. 117. P. 244502 (1-6).

2. Васильев Р.Б., Дирин Д.Н. Квантовые точки: синтез, свойства, применение. Москва. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. ФНМ, 2007. 34 с.
3. Yaemsunthorn, K. Synthesis of InSb nanocrystals in an air atmosphere and their photocatalytic activity from near-infrared to ultraviolet / K. Yaemsunthorn, T. Thongtem, S. Thongtem, C. Randorn // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2017. Vol. 68. P. 53-57
4. Томашик З.Ф., Шнелюк И.А., Томашик В.Н., Окрепка Г.М., Моравец П., Страйчук И.Б. Химическое травление GaAs, InAs, InSb водными растворами H2O2-HBr-этиленгликоль // Неорганические материалы. 2012. Т.48. № 9. С. 985-989.
5. Liu W., Chang A.Y., Schaller R.D., Talapin D.V. / Colloidal InSb Nanocrystals // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134. – P. 20258–20261
6. Mikhailov A.I., Kabanov V.F., Glukhovskoy E.G., Shishkin M.I., Gavrikov M.V. Methodology of analyzing the A2B6 semiconductor quantum dots parameters. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 2018. V. 9. P. 464–467.
7. A.I. Mikhailov, V. F. Kabanov, I. A. Gorbachev, and E. G. Glukhovsky. Study of the Properties of II–VI and III–V Semiconductor Quantum Dots. // Semiconductors, 2018. V. 52. P. 750–754.

PROPERTIES OF InSb QUANTUM DOTS, OBTAINED BY METHODS OF COLLOID SYNTHESIS AND CHEMICAL ETCHING

Kabanov V.F.[1], Mikhailov A.I.[1], Gavrikov M.V.[1], Krylsky D.V.[2]

[1] Saratov State University, Saratov, Russia
[2] Research Institute for Applied Acoustics, Dubna, Russia

InSb quantum dots were studied by particle-size analysis, spectral dependence of the absorption coefficient, differential normalized tunneling current-voltage characteristics and electron microscopy. It is shown that the using of colloidal synthesis and chemical etching allows obtaining quantum-sized particles with the required reproducibility of sizes.

УДК 53.043; 53.06 19-75

АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ПРОВОДИМОСТИ ЧЕРЕЗ КВАНТОВУЮ ТОЧКУ InSb МЕТОДОМ ТУННЕЛЬНЫХ ВАХ

Гавриков М.В., Кабанов В.Ф., Михайлов А.И.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

Проанализированы модельные представления механизма электронной проводимости через квантовую точку (КТ) InSb в соответствии с теорией автоэлектронной эмиссии. На основании расчетов туннельных ВАХ получены согласованные значения характерного размера КТ-InSb в интервале 18-22 нм. Анализ темновых и световых (в режиме стационарной подсветки) туннельных ВАХ позволил оценить правомерность использованных модельных представлений.

К числу перспективных для наноэлектроники материалов относятся узкозонные полупроводники из группы соединений A^3B^5, обладающие особенностями энергетического спектра электронов и самыми малыми значениями их эффективной массы. Это обеспечивает относительно большие значения длины волны де Бройля для электронов, исчисляемые десятками нанометров, что обуславливает высокие параметры размерного квантования [1, 2]. В нашей работе проведено физическое моделирование транспорта электронов в структуре квантовая точка – зонд с использованием результатов измерений на сканирующем туннельном микроскопе (СТМ-метод).

Модельные представления и оценки

Электронные и оптические свойства полупроводниковых наночастиц и наноструктур на их основе, в частности, ширина запрещенной зоны, длина волны излучения и поглощения, коэффициент экстинкции, зависят от их размерных параметров. Одним из наиболее важных физических эффектов, определяющих транспорт электронов в наноструктурах, является туннелирование. Процесс туннелирования электронов в наноструктуре, характерной для СТМ-измерений, описан в нашей работе [3]. В продолжение этой работы проводится анализ наноструктуры квантово-размерного объекта.

Важным для понимания электронных процессов в КТ и туннелирования электронов через уровни КТ является анализ модельных представлений автоэлектронной эмиссии из КТ в металлический контакт (в нашем случае – зонд туннельного микроскопа). Выбор модели автоэлектронной эмиссии в данном случае обусловлен тем, что расстояние между КТ и зондом порядка одного нанометра, а напряженность электрического поля – более 10^7 В/см.

Плотность тока автоэлектронной эмиссии описывается формулой [4]:

$$j_s = qn\left(\frac{kT}{2\pi m_0}\right)^{1/2} e^{-\frac{8\pi\sqrt{2m_0 A_S^3}}{3hqE}\theta} \quad (1)$$

В формуле (1): q ,m_0 - модуль заряда и масса электрона; θ значение функции Нордгейма; A_s - работа выхода электронов из полупроводника; E - локальная напряженность электрического поля; n - концентрация электронов проводимости КТ. Остальные обозначения в (1) стандартные.

Значения тока могут быть оценены: $I \sim 2\pi(a/2)^2 j_s$, где a – характерный размер КТ. Значения квантуемой энергии ε_i уровней энергетического спектра для модели КТ кубической формы с ребром a [5]:

$$\varepsilon_i = \frac{(\pi\hbar)^2}{2m^*}\frac{1}{a^2}\left(l^2 + m^2 + n^2\right) \quad (2)$$

где l, m, n = 1,2,3,...– натуральные числа, соответствующие номерам уровней КТ; m^* – эффективная масса электрона, a – размер КТ.

Туннелирование в рассматриваемой системе в основном определяется тремя уровнями минимума энергии так, что можно принять условие $l = m = n = 1$.

Для расчета ВАХ в модели полевой эмиссии необходимо определить плотность состояний в зоне проводимости КТ, которая зависит в основном от значений ε_i:

$$\varepsilon_i = \frac{(\pi\hbar)^2}{2m^*}\frac{3}{a^2} \quad (3)$$

Используя описанные выше условия, можно записать выражение для плотности тока автоэлектронной эмиссии с учетом туннелирования через три первых уровня квантовой точки в системе металл – квантовая точка – воздушный зазор – металл:

$$j_s = 3qn_1\left(\frac{kT}{2\pi m_0}\right)^{1/2} e^{-\frac{8\pi\sqrt{2m_0 A_S^3}}{3hqE}\theta} \quad (4)$$

где: $n_1 = n_0 \exp\left[-\varepsilon_1/(kT)\right]$; n_0 - эффективная плотность состояний, $m_0 = m^*$.

Изменение концентрации свободных носителей заряда должно привести к существенному изменению плотности тока (4). Это может быть реализовано, например, при освещении образцов источником «белого» света. В этом случае гарантированно реализуются переходы между первыми тремя уровнями расщепления уровня дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, соответственно. В режиме стационарной подсветки для избыточной концентрации фотоносителей можно записать:

$$\Delta n_F = \alpha\beta\tau F \quad (5)$$

где α – коэффициент поглощения, β – квантовый выход, рассчитанный на поглощённый световой поток, τ – время жизни фотогенерированного носителя (или, в рассматриваемом подходе – время жизни электрона в квазистационарных состояниях КТ); *F* – интенсивность светового потока с учетом энергии кванта света и площади квантовой точки, на которую попадает излучение.

Методика проведения исследований

Образцы КТ-InSb были синтезированы в НИИПА (Дубна) по технологии, описанной в работах [6 ,7]. Растворы КТ были исследованы с помощью лазерного анализатора размера частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical Ltd.) Полученные далее по технологии Ленгмюра-Блоджетт пленочные образцы КТ были исследованы методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа СЗМ SOLVER NANO. Результаты измерений обрабатывались по общепринятым методикам сканирующей зондовой микроскопии полупроводниковых наноструктур.

Результаты и обсуждение

Для выяснения справедливости использования модели автоэлектронной эмиссии были проведены расчеты ВАХ для КТ-InSb и сравнение результатов с экспериментальными данными.

Для расчетов использовались следующие данные:

InSb: $m^* = 0{,}013m_0$, $d = 1$nm, $A_s = 4{,}9$ eV, $\theta = 0{,}2$

Значение показателя θ-функции Нордгейма выбиралось на основании результатов предыдущих работ авторов [1].

Расчетные ВАХ по модели автоэлектронной эмиссии для КТ-InSb с различными характерными размерами *a* приведены на рис. 1 (*a*). В расчете использовалась модель «кубической» квантовой точки. Для сравнения на рис. 1 (*b*) приведены типичные экспериментальные ВАХ для КТ-InSb.

Оценки размеров КТ-InSb по методу сопоставления расчета электронного спектра (по модели «кубической» КТ) с анализом экспериментальных туннельных ВАХ [8] находились в диапазоне 18 - 22 нм, что хорошо согласуется с прямыми измерениями размера частиц на лазерном анализаторе размера (20 нм).

Анализ экспериментальных результатов и теоретических расчетов показал их качественное (вид ВАХ) и количественное (величины токов в рассматриваемом диапазоне напряжений) согласование. Оценки размеров КТ-InSb в методе сопоставления расчетных ВАХ с экспериментальными (по модели автоэлектронной эмиссии) находились в диапазоне 20 - 22 нм.

Полученные в режиме стационарной подсветки ($P_{изл}$=5 мВт) источником «белого» света экспериментальные ВАХ для КТ-InSb представлены на рис 2.

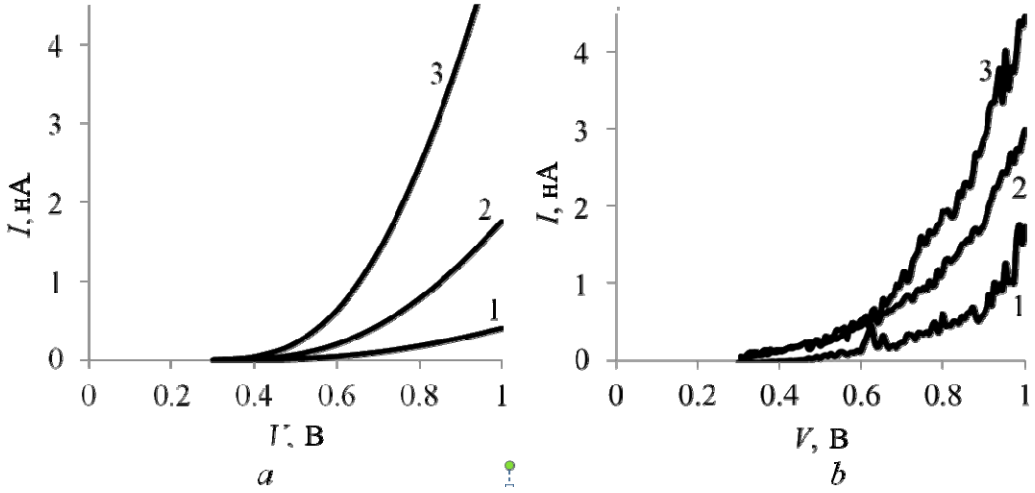


Рис. 1. (*a*) – расчетные ВАХ для КТ-InSb: 1) a = 20 нм, 2) a = 21 нм, 3) a = 22 нм; (*b*) – типичные экспериментальные ВАХ для КТ-InSb: 1, 2, 3 – различные образцы

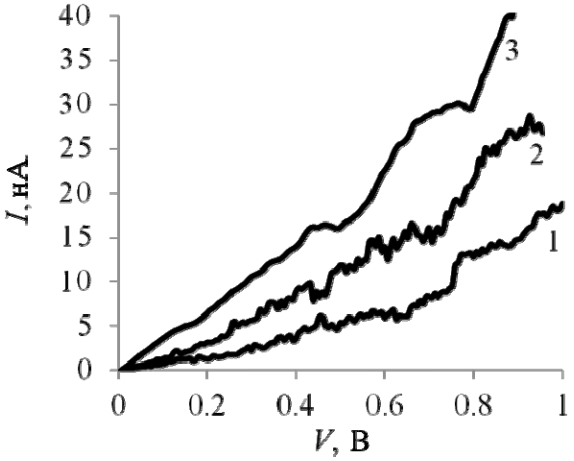


Рис. 2. Типичные экспериментальные ВАХ для КТ-InSb в режиме стационарной подсветки: 1, 2, 3 – различные образцы

Предполагая, что изменение тока на ВАХ обусловлено только фотогенерацией носителей ($n_ф >> n_1$), можно выявить качественное и количественное согласование полученных результатов со сформулированными модельными представлениями.

Выводы

Сформулированы и проанализированы модельные представления механизма проводимости через квантовую точку InSb в соответствии с теорией автоэлектронной эмиссии в диапазоне значений напряженности электрического поля (до 1 В/нм). Размеры КТ-InSb при сопоставления расчетных ВАХ с экспериментальными туннельных ВАХ (по модели автоэлектронной эмиссии) находились в диапазоне 20 - 22 нм.

Получено качественное и количественное согласование результатов при использовании различных подходов, что подтверждает правомерность сформулированных модельных представлений. Результаты работы могут быть использованы для уточнения понимания особенностей электронных процессов в рассматриваемых квантово-размерных объектах и их физической интерпретации.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 9-07-00086.

Литература

1. Mikhailov A.I., Kabanov V.F., Zhukov N.D. Peculiarities of field electron emission from submicron protrusions on a rough InSb surface. Technical Physics Letters, 2015, 41(11), P.1065–1067.
2. Angela Y. Chang et al. Carrier Dynamics in Highly Quantum-Confined, Colloidal Indium Antimonide Nanocrystals. ACS Nano, 2014, 8(8), P 8513–8519.
3. A.I. Mikhailov, V.F. Kabanov, N.D. Zhukov, E.G. Glukhovskoy. Features of the energy spectrum of indium antimonide quantum dots. NANOSYSTEMS: PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS, 2017, 8 (5), P. 596–599.
4. Egorov N.V., Sheshin E.P. Autoelectronic emission. Principles and devices. Intellect, Moscow, 2011, 703 p.
5. Dragunov V.P., Neizwestny I.G., Gridchin V.A. Fundamentals of nanoelectronics. University book; Logos; Fizmatkniga, Moscow, 2006, 496 p.
6. 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. № 5–6. С. 54-59.
7. Speranskaya, E.S., Goftman V.V., Goryacheva I.Yu. Preparation of Water Soluble Zinc-Blende CdSe/ZnS Quantum dots // Nanotechnologies in Russia. 2013. Vol. 8, Nos. 1-2. P. 129-135.
8. Mikhailov A.I., Kabanov V.F., Glukhovskoy E.G., Shishkin M.I., Gavrikov M.V. Methodology of analyzing the A2B6 semiconductor quantum dots parameters. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 2018. V. 9. P. 464–467.

ANALYSIS OF THE CONDUCTION MECHANISM THROUGH INSB NANOPARTICLEBY TUNNEL CVC METHOD

Gavrikov M.V., Kabanov V.F., Mikhailov A.I.

Saratov State University, Saratov, Russia

The model representations of the mechanism of electronic conductivity through InSb nanoparticle was formulated and analyzed in accordance with the theory of field emission. Based on the analysis of tunneling current-voltage characteristics of various methods of calculation obtained a consistent value of characteristic size InSb nanoparticle in the range of 18 to 22 nm. Analysis tunneling CVC (dark and light (stationary light)) allowed to evaluate the legitimacy of the formulated model representations.

УДК 538.935 19-78

АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ СПЛАВА $Bi_{0.94}Sb_{0.06}$

Мусаев А.А., Юзбашов Э.Р.

[1]Национальная Академия Авиации, Баку
[2]Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана, Баку
eltaj100@yahoo.com

На основе измеренных гальваномагнитных коэффициентов в слабом магнитном поле в монокристаллов $Bi_{0.94}Sb_{0.06}$ определены усредненные значения основных кинетических параметров исследуемого материала в интервале температур 77-300 К.

Исследования твердых растворов $Bi_{1-x}Sb_x$ (x = 0.03÷0.2) показывают, что эти растворы являются перспективными материалами для твердотельных охладителей, функционирующих на основе галвано- и термомагнитных эффектов [1]. Более того, эти материалы представляют большой интерес с теоретической точки зрения. Из-за малости характерных энергетических параметров твердых растворов Bi-Sb эти материалы очень чувствительны к внешним воздействиям (температуре, давлению, наличию электроактивных примесей, дефектов и т. д.). Изменяя внешнее влияние в сравнительно небольшом диапазоне, можно исследовать топологию поверхности Ферми, различные фазовые переходы, изменять статистику носителей заряда в довольно широком диапазоне и т. п. Именно поэтому эти материалы все еще исследуются как объемные материалы, тонкие пленки и наноразмерные структуры [2-4].

В работе проведено исследование температурной зависимости слабоольных гальваномагнитных коэффициентов сплава $Bi_{0.94}Sb_{0.06}$ в интервале температур 77–300 К. Монокристаллы $Bi_{0.94}Sb_{0.06}$ были выращены по методу Чохральского на экспериментальной установке [5] с использованием твердой подпитки. Два типа прямоугольных образцов были вырезаны из монокристаллического слитка электроискровым методом; большие ребра первой группы образцов были параллельны бинарной оси, а у второй группы были выровнены параллельно тригональной оси.

Для уменьшения влияния паразитных термомагнитных воздействий на точность измерения изотермических гальваномагнитных коэффициентов измерения проводились в специальном модуле, заполненном гелием. В связи с мерами предосторожности градиент температуры между контактами был уменьшен до 0,03÷0,05 К. Для уменьшения тепловых утечек по измерительным проводам и термопарам использовались тонкие (диаметром менее 0,1 мм) провода. Все измерительные провода и термопары были термостатированы. Расчет длины проводов с учетом термостатирования

проводился согласно работе [6]. Были измерены следующие компоненты тензора электрического сопротивления в слабом магнитном поле для сплава $Bi_{0.94}Sb_{0.06}$ – две составляющие удельного сопротивления (ρ_{11} и ρ_{33}), две компоненты эффекта Холла (R_{231} и R_{123}) и пять компонентов магнитосопротивления (ρ_{1111}, ρ_{1122}, ρ_{1133}, ρ_{3311}, ρ_{3333}).

Температурные зависимости коэффициентов удельного сопротивления и Холла показаны на рисунках 1 и 2.

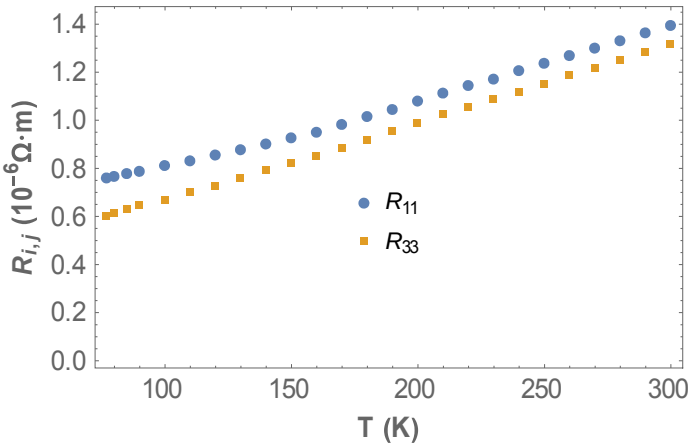


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициентов ρ_{11} и ρ_{33}

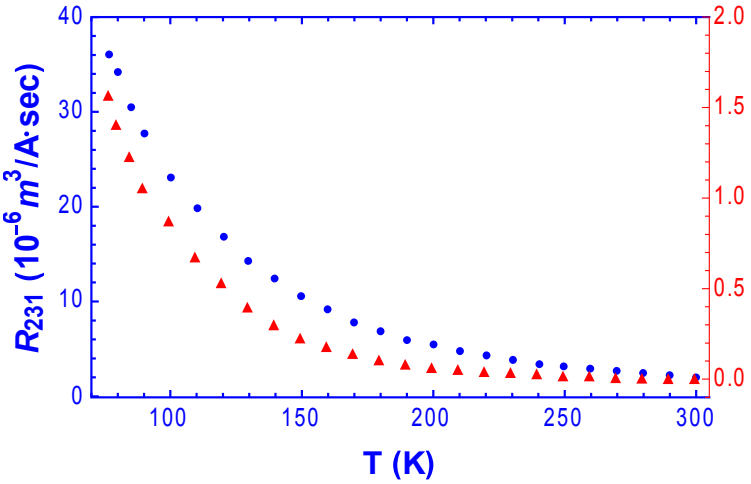


Рис. 2. Температурная зависимость компонентов эффекта Холла R_{231} и R_{123} (значения R_{123} приведены на правой шкале графика)

Как видно из рисунка 2 оба компонента Холла значительно уменьшаются с температурой. Такое уменьшение может быть вызвано увеличением концентрации носителей заряда. Однако, изменения коэффициентов Холла могут быть связаны с изменением соотношения подвижностей электронов и дырок. Поэтому температурная зависимость коэффициентов Холла в отдельности не может количественно охарактеризовать изменение концентрации носителей тока, и необходимо провести более сложные расчеты с учетом принятой модели энергетических спектров.

Из рисунка 3 видно, что общие черты температурных зависимостей всех измеренных компонентов магнитосопротивления идентичны.

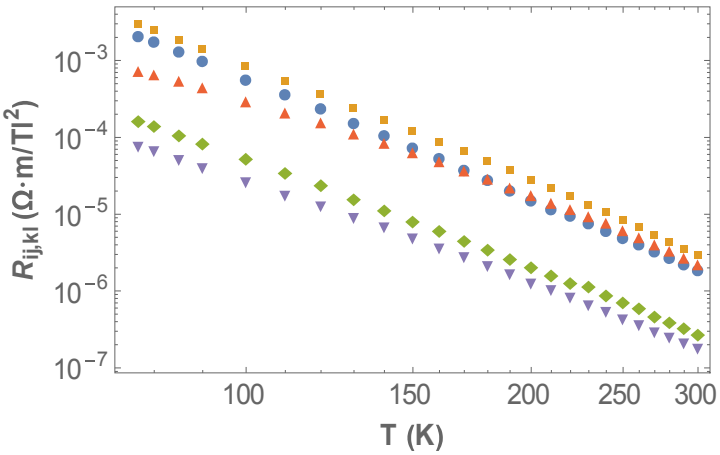


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициентов магнитосопротивления в двойной логарифмической шкале (■ – ρ_{1122}; ● – ρ_{1111}; ▲ – ρ_{3311}; ◆ – ρ_{1133}; ▼ – ρ_{3333})

Известно, что из-за сложного характера энергетической зонной структуры, резкой температурной зависимости энергетической щели и эффективных масс носителей заряда, особенностей энергетических эллипсоидов и механизмов рассеяния трудно определить все кинетические коэффициенты. Поэтому для описания особенностей кинетических параметров сплавов Bi-Sb были предложены некоторые модели структуры энергетической зоны и другие приближения. В рамках принятой модели и аппроксимации можно определить плотности носителей электронов N и дырок P; парциальные подвижности для электронов (μ_1, μ_2, μ_3) и дырок (ν_1, ν_2, ν_3) соответственно; угол наклона электронных изоэнергетических эллипсоидов к оси биссектрисы (φ_e) и т. д. Для точного расчета кинетических коэффициентов надо учесть температурные зависимости энергетической щели ε_g, парциальных эффективных масс электронов и дырок на дне соответствующего энергетического минимума m_i^e, m_i^h. Но, из-за отсутствия некоторых надежных параметров для оценочных целей обычно пользуются простыми моделями. Кроме того при поиске подходящих материалов для термоэлектрических преобразователей, часто достаточно знать усредненные значения кинетических параметров для монокристаллов или параметры для поликристаллических образцов того же состава.

В нашем случае для оценки значений некоторых кинетических коэффициентов достаточно использовать усредненное значение измеренных гальваномагнитных коэффициентов. Для этого мы использовали следующие формулы для удельного сопротивления, эффекта Холла и магнитосопротивления, соответственно [5]:

$$\rho=\frac{1}{3}\left(2\rho_{11}+\rho_{33}\right);\ R=\frac{1}{3}\left(2R_{231}+R_{123}\right);\ \frac{\delta\rho}{B^2}=\frac{1}{15}\left(\rho_{1111}+5\rho_{1122}+4\rho_{1133}+4\rho_{3311}+5\rho_{3333}\right) \quad (1)$$

На основе полученных усредненных значений можно оценить концентрацию и подвижности для носителей заряда. Для этого могут быть использованы следующие простые формулы:

$$\left.\frac{1}{\rho}=eN\mu\left(\frac{1+b}{b}\right);\ R=\frac{1}{eN}\left(\frac{1-b}{1+b}\right);\ \frac{\delta\rho}{R^2B^2}=\frac{b^2}{(b-1)^2}\ \right\} \quad (2)$$

Здесь N - концентрация электронов; μ и ν - подвижности электронов и дырок, соответственно; b обозначает отношение подвижностей электронов и дырок, то есть μ/ν. Разумеется, эти формулы соответствуют случаю вырождения носителей заряда и $N=P$. Более реалистичные формулы, учитывающие невырожденность носителей заряда в нашем случае, имеются, например, в [7]. Результаты расчетов по формулам (2) приведены в таблице.

Таблица. Кинетические коэффициенты для $Bi_{0.94}Sb_{0.06}$ в интервале температур 80-300 К

T, K	N, m^{-3}	μ, $m^2/V{\cdot}s$	ν, $m^2/V{\cdot}s$
80	2.09×10^{23}	37.06	4.63
90	2.57×10^{23}	29.02	3.63
100	3.09×10^{23}	23.43	2.93
110	3.62×10^{23}	19.39	2.42
120	4.24×10^{23}	16.06	2.01
130	5.00×10^{23}	13.21	1.65
140	5.84×10^{23}	10.96	1.37
150	6.81×10^{23}	9.12	1.14
160	7.92×10^{23}	7.62	0.95
170	9.27×10^{23}	6.29	0.79
180	1.06×10^{24}	5.33	0.67
190	1.21×10^{24}	4.52	0.56
200	1.33×10^{24}	3.95	0.49
210	1.51×10^{24}	3.39	0.42
220	1.71×10^{24}	2.91	0.36
230	1.85×10^{24}	2.61	0.33
240	2.08×10^{24}	2.26	0.28
250	2.27×10^{24}	2.02	0.25
260	2.49×10^{24}	1.79	0.22
270	2.71×10^{24}	1.60	0.20
280	3.03×10^{24}	1.40	0.17
290	3.37×10^{24}	1.23	0.15
300	3.79×10^{24}	1.07	0.13

Несмотря на приближенность некоторых начальных условий, полученные результаты достаточно хорошо описывают температурную зависимость кинетических коэффициентов. Разумеется, использование более сложных моделей структуры энергетической зоны для данного сплава и учет температурной зависимости параметров зоны позволило бы лучше проанализировать довольно сложные механизмы рассеяния в системе BiSb.

Литература

1. W.M. Yim, A.Amith – Solid State Electronics, 1972, v.15, pp.1141-1165.
2. S. Dutta, V. Shubhaa and T.G. Ramesha, Physica B: Condensed Matter, v. 405, No 5, (2010), p. 1239.
3. D. Choi. A. Balandin, and et. al. Appl. Phys. Lett. 89, (2006), p. 1415.
4. S. Dutta, V. Shubha, T.G. Ramesh, Florita D'Sa. Journal of Alloys and Compounds, 467, (2009), p. 305.
5. А.А. Мусаев. Гальваномагнитные эффекты, дисперсия геликоновых волн и рассеяние носителей тока в сплавах Bi-Sb при 77К-300 К. – Дисс. канд. физ.-мат. наук. – Баку, 1981.
6. Хаст Дж. – Приборы для научных исследований, 1970, № 5, с. 8-11.
7. Аскеров Б.М. Электронные явления переноса в полупроводниках. Москва: Наука, 1985.

АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ СПЛАВА $BI_{0.94}SB_{0.06}$

Мусаев А.А.[1], Юзбашов Э.Р.[2]

[1]Национальная Академия Авиации, Баку
[2]Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана, Баку
eltaj100@yahoo.com

On the basis of measured low magnetic field galvanomagnetic coefficients for single crystals of $Bi_{0.94}Sb_{0.06}$ the averaged values of the main kinetic parameters of the investigated material have been determined in the range of temperatures 77÷300 K.

УДК 538.956 19-79

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

Баринов А.Д.[1,2], Гуринович Т.Д.[3], Попов А.И.[1,2], Шальнева Д.М.[1]

[1]Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва
[2]Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН (ИНМЭ РАН), Москва
[3]Московский педагогический государственный университет, Москва

Исследованы частотные и температурные зависимости диэлектрических свойств (действительной части диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь) аморфных алмазоподобных кремний-углеродных пленок на основе кремнийорганического масла полифенилметилсилоксана. Показано, что материал представляет собой полярный диэлектрик. Определено, что при частотах выше 1 кГц относительная диэлектрическая проницаемость пленок близка к 6, а тангенс угла потерь лежит в диапазоне от 0,01 до 0,1.

Введение. Аморфные кремний-углеродные пленки как класс алмазоподобных плёнок обладают свойствами, улучшающими и дополняющими свойства плёнок алмазоподобного углерода. Широкое распространение получило применение данных плёнок в качестве защитных покрытий в оптоэлектронике, автомобилестроении, медицине и пр. Поэтому вопросу механических свойств алмазоподобных кремний-углеродных плёнок посвящено достаточно много научных работ. Однако рассмотрение их диэлектрических свойств в литературе встречается крайне редко.

Методика эксперимента. Изготовление кремний-углеродных пленок осуществлялось методом плазмохимического разложения кремнийорганического прекурсора – полифенилметилсилоксана (ПФМС), структурная формула которого представлена на рисунке 1.

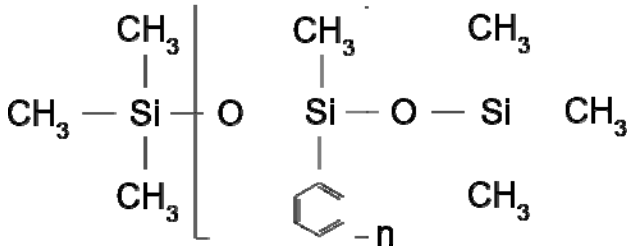


Рисунок 1 – Структурная формула молекулы ПФМС

Нанесение пленки осуществлялось при приложении к подложкодержателю напряжения смещения минус 200 В. Для проведения измерения диэлектрических свойств пленка толщиной 5 мкм напылялась на металлическую подложку, сверху методом вакуумного термического испарения наносился круглый алюминиевый электрод диаметром 8 мм.

Измерение частотных и температурных зависимостей диэлектрических свойств исследуемых материалов проводилось на установке для комплексного измерения диэлектрических свойств материалов Novocontrol Alpha-A (Novocontrol Tecnologies, Германия). Диапазон частот составлял от 0,01 до 10^7 Гц. Температура измерения варьировалась от минус 100 до 200 (от 175 до 475 К).

Частотные зависимости параметров материала измерялись по сдвигу фазы между приложенным синусоидальным напряжением и протекающим через образец током. Действующее значение синусоидального сигнала напряжения составляло 1 В. Схема замещения плоского конденсатора на основе исследуемого материала – параллельная.

Эксперимент и обсуждение результатов эксперимента. Зависимость ёмкости исследуемых образцов от частоты представлена на рисунке 2. Зависимость может быть разделена на два участка: с увеличением частоты при частотах менее 10 Гц наблюдается резкое уменьшение ёмкости на два порядка величины, которое при больших частотах сменяется плавным уменьшением с выходом на насыщение при высоких частотах.

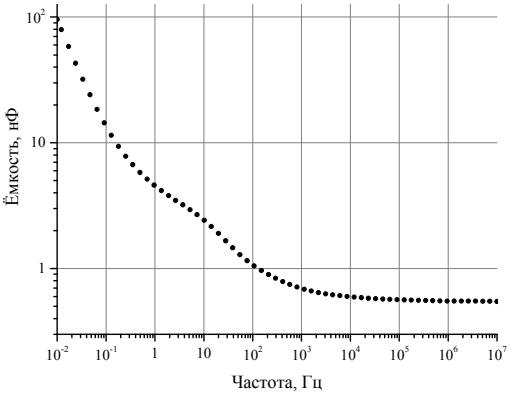


Рисунок 2 – Частотная зависимость емкости структуры

В работе [1] проводилась ИК-спектроскопия пленок ПФМС и исходного кремнийорганического масла. Исследования показали, что в кремний-углеродной пленке присутствуют неразрушенные фенильные кольца, а также фрагменты молекулы ПФМС. Данный результат позволяет говорить о том, что кремний-углеродная плёнка представляет собой полярный диэлектрик (как видно из рисунка 1, структура молекулы не симметрична), для которого характерны потери энергии при ориентации диполей в электрическом поле. Этот процесс требует преодоления внутренних сил трения вещества, что приводит к затратам части электрической энергии и превращению её в тепловую. Данное явление определяет появление абсорбционного тока, который определяет сверхбольшие значения ёмкости и активной проводимости при очень низких частотах (10^{-2}–1 Гц) [2].

Рассчитанная из емкостных измерений величина действительной части диэлектрической проницаемости (рисунок 3) по причинам, описанным выше, показывает существенно завышенное значение в области низких частот (ε_r до 100). Однако в диапазоне частот от 100 до 10^7 Гц величина диэлектрической проницаемости снижается до значений 6–8 (рисунок 3, вставка), что соответствует литературным данным по коэффициенту преломления, который при длине волны 630 нм находится в диапазоне от 1,7 до 2,9 [3].

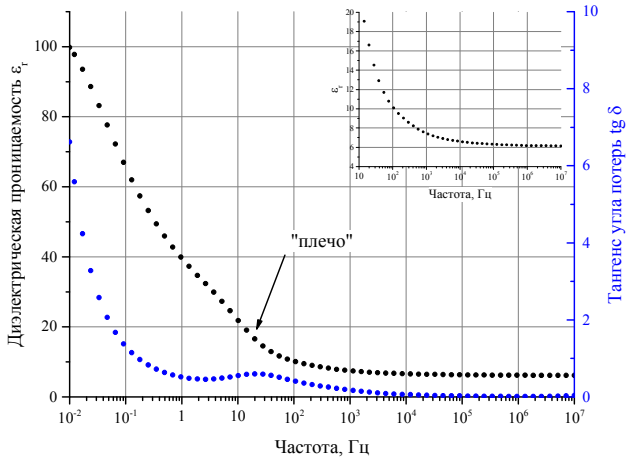


Рисунок 3 – Частотная зависимость относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь

Вместе с тем, на частотной зависимости диэлектрической проницаемости можно заметить «плечо» при частотах 10–30 Гц, которому соответствует пик тангенса угла диэлектрических потерь. При частотах выше 100 Гц тангенс угла потерь снижается от 0,2 до 0,01. Таким образом, при частотах близких к промышленной частоте 50 Гц при комнатной температуре данные кремний-углеродные пленки обладают повышенным уровнем диэлектрических потерь.

Исследование диэлектрических свойств при различных температурах показало следующее. С ростом температуры от 175 до 475 К диэлектрическая проницаемость в области низких частот до 10^4 Гц возрастает в несколько раз (рисунок 4), а в мегагерцовой области диэлектрическая проницаемость практически не меняется и остаётся на уровне 6–7.

Практически монотонное возрастание диэлектрической проницаемости с увеличением температуры представляет собой интересный результат. Так, согласно [2] увеличение диэлектрической проницаемости характерно для полярных диэлектриков в области низких температур за счет облегчения возможности ориентации диполей в материале. Однако при более высоких температурах за счет усиления хаотических тепловых колебаний молекул должно происходить уменьшение диэлектрической проницаемости, что в исследуемых образцах не наблюдается.

Аналогично для полярных диэлектриков характерен сдвиг максимума тангенса угла потерь в область высоких частот с увеличением температуры. Экспериментальные данные (рисунок 5, *а*) подтверждают тот факт, что исследуемый материал является полярным диэлектриком, так как на частотных зависимостях с ростом температуры происходит сдвиг максимума тангенса угла потерь в область высоких частот (пики отмечены стрелочками). Также наблюдается монотонное увеличение диэлектрических потерь с ростом температуры (рисунок 5, *б*), что может быть связано с ростом потерь от электропроводности, которые обеспечивают дополнительные потери помимо дипольных.

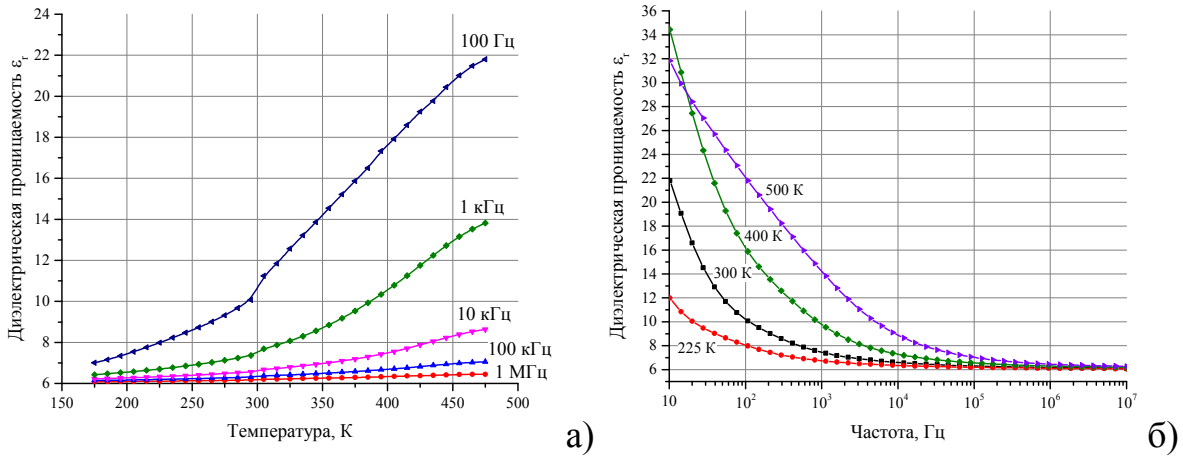


Рисунок 4 – Температурная (а) и частотная (б) зависимости действительной части диэлектрической проницаемости при разных температурах

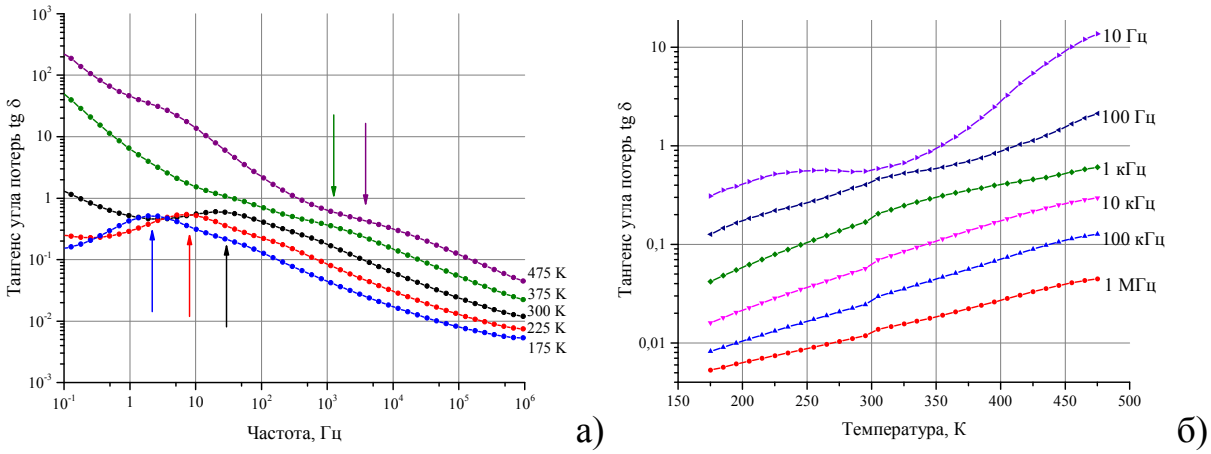


Рисунок 5 – Частотная при разных температурах (а) и температурная при разных частотах (б) зависимости тангенса угла диэлектрических потерь

Заключение. Проведенные исследования частотных и температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь кремний-углеродных пленок дают основания говорить об алмазоподобных кремний-углеродных пленках как о полярном диэлектрике с диэлектрической проницаемостью равной 6–7 в области мегагерцовых частот и тангенсом угла потерь порядка 0,01.

Авторы благодарят к.т.н. М.Л. Шупегина за изготовление образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-07-00021.

Литература

[1] Белогорохов, А.И. Исследование молекулярной структуры матрицы алмазоподобных кремний-углеродных нанокомпозитов / А.И. Белогорохов, М.Д. Додонов, М.Д. Малинкович [и др.] // Материалы электронной техники. – 2007. – № 1. – С. 69-71.

[2] Тареев, Б.М. Физика диэлектрических материалов : учеб. пособие для вузов. – М. : Энергоиздат, 1982. – 320 с.
[3] Polyakov, V.I. Optical and electrical properties of metal-diamond-like atomic-scale composite (DLASC) films and DLASC/Si heterostructures / V.I. Polyakov, A.I. Rukovishnikov, P.I. Perov [et al.] // Thin Solid Films. – 1997. – V. 292. – P. 91-95.

DIELECTRIC PROPERTIES OF AMORPHOUS SILICON-CARBON FILMS

Barinov A.D.[1,2], Gurinovich T.D.[3], Popov A.I.[1,2], Shalneva D.M.[1]

[1]National Research University MPEI, Moscow
[2]Institute of nanotechnology of microelectronics RAS, Moscow
[3]Moscow Pedagogical State University (MPGU), Moscow

The frequency and temperature dependences of the dielectric properties of amorphous diamond-like silicon-carbon films based on polyphenylmethylsiloxane were studied. It is shown that the material is a polar dielectric. It was determined that at frequencies above 1 kHz, the relative dielectric constant of films is close to 6, and the dielectric loss tangents in the range from 0.01 to 0.1.

УДК 544.723.2: 546.46: 546.161 19-81

МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Екимова И.А.[1,2], Минакова Т.С.[2], Рустамбек У.[1,2]

[1]Томский государственный университет
систем управления и радиоэлектроники, Томск
[2]Национальный исследовательский
Томский государственный университет, Томск

В работе проведены сравнительное изучение оксида и фторида магния, оксид-фторидных систем комплексом экспериментальных методов, а также анализ поверхностных свойств соединений в зависимости от входящих в их состав неметаллов. Показано, что для изучения поверхности оксидных материалов необходим комплексный подход, который включает: изучение состава, строения, свойств исходных твердых тел; модификацию их поверхности с целью прогнозирования новых свойств; получение материалов с новыми свойствами.

Ключевые слова: *поверхность, оксид магния, фторид магния, кислотность, фотосорбция, люминесценция*

Сведения о качественном, количественном составе поверхности и приповерхностных слоёв являются актуальными. При исследовании поверхности и поверхностных процессов не существует ни одного метода, даже «суперсовременного», который был бы универсальным. Важно подобрать комплекс методов, совокупность которых дала бы максимум необходимой информации. В этом смысле, очевидно, что для поставленных задач необходим комплексный подход, который включает: изучение состава, строения, свойств исходных твердых тел; модификацию их поверхности с целью прогнозирования новых свойств; получение материалов с новыми свойствами.

Цель работы – сравнительное изучение оксида и фторида магния, оксид-фторидных систем комплексом экспериментальных методов, а также анализ поверхностных свойств соединений в зависимости от входящих в их состав неметаллов.

Интерес к оксидам и фторидам магния вызван их многофункциональностью. Оксид находит применение в качестве составной части катализаторов, носителей активной фазы; наибольшее распространение получил как удобная модельная матрица для химического модифицирования. Фторид применяется в оптической промышленности, в виде монокристаллов и тонких пленок в нано- и микроэлектронике. И в какой бы отрасли они не использовались, качество готовой продукции на основе этих соединений зависит от химической природы, биографии образцов, наличия в

них примесей. Эти факторы являются определяющими в получении качественных материалов.

Для идентификации образцов был использован рентгенофазовый анализ с использованием дифрактометра XRD-6000 (CuK_{α}). Показано, что фторид магния обладает высокой кристалличностью и представляет собой индивидуальную фазу. Отмечено, что в промышленных образцах оксида магния присутствуют примесные фазы гидроксидов и карбонатов, а в образцах оксида магния, синтезированных в лаборатории, зафиксировано наличие примеси аморфной фазы.

Дисперсность исследуемых материалов определяли на лазерном анализаторе размеров частиц LA-950 фирмы HORIBA. Данные лазерной спектроскопии показали, что исследуемые порошки представляют собой полидисперсные системы (общий диапазон размеров частиц – от 1 до 350 мкм), распределение частиц по размерам является бимодальным практически для всех образцов. Различия в размерах и форме частиц исследуемых порошков видны и на микрофотографиях (рисунок 1).

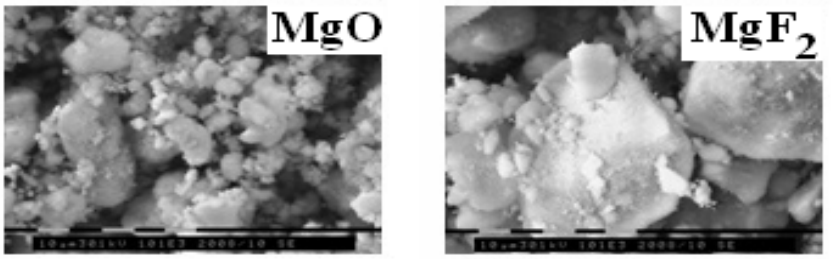


Рисунок 1 – РЭМ изображения поверхности образцов оксида и фторида магния

Оценка параметров пористой структуры и удельной поверхности синтезированных люминофоров проводилась методом БЭТ с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора TriStar 3020 Micrometrics (США). Пористость образцов была изучена адсорбционным методом с применением уравнения Томсона-Кельвина и показан их мезопористый характер с преобладанием мелких мезопор.

Результаты исследования методом pH-метрии показали, что расположение и характер кривых $pH_{сусп} = f(\tau)$ свидетельствует о совершенно разном кислотно-основном состоянии поверхности изучаемых нами соединений: поверхность оксида магния является сильноосновной и содержит сильные основные центры, поверхность фторида мания – слабоосновной. Установившиеся значения pH водных суспензий после 15 – 60 секунд соприкосновения образца с водой принимали за величину pH изоионного состояния, значения которых определяли также с помощью потенциометрического титрования: $pH_{иис}(MgO) = 10,8$; $pH_{иис}(MgF_2) = 7,1$. Отмеченные различия в кислотно-основном состоянии поверхности образцов прослеживаются и при изучении изменения pH водных суспензий во времени с

разбавленными растворами электролитов, содержащих небольшие количества соляной кислоты и щелочи со значением pH_0 от 4 до 9 (рисунок 2). Независимо от начального значения pH_o конечные величины $pH_к$ для оксида магния примерно одинаковы, а построение зависимостей в координатах ΔpH от pH_o представляют собой прямые с углом наклона ≈ 45° и тангенсом угла ≈ 1. Это связано с наличием сильных основных центров на его поверхности. Точка пересечения полученной прямой с осью абсцисс позволяет определить параметр $pH_{иис}$. Наличие более слабых центров поверхности фторида магния, приводит к разбросу значений $pH_к$, к величинам тангенса угла наклона ≈ 0,7-0,8, и коэффициент корреляции прямой при этом оказывается не выше значения 0,9.

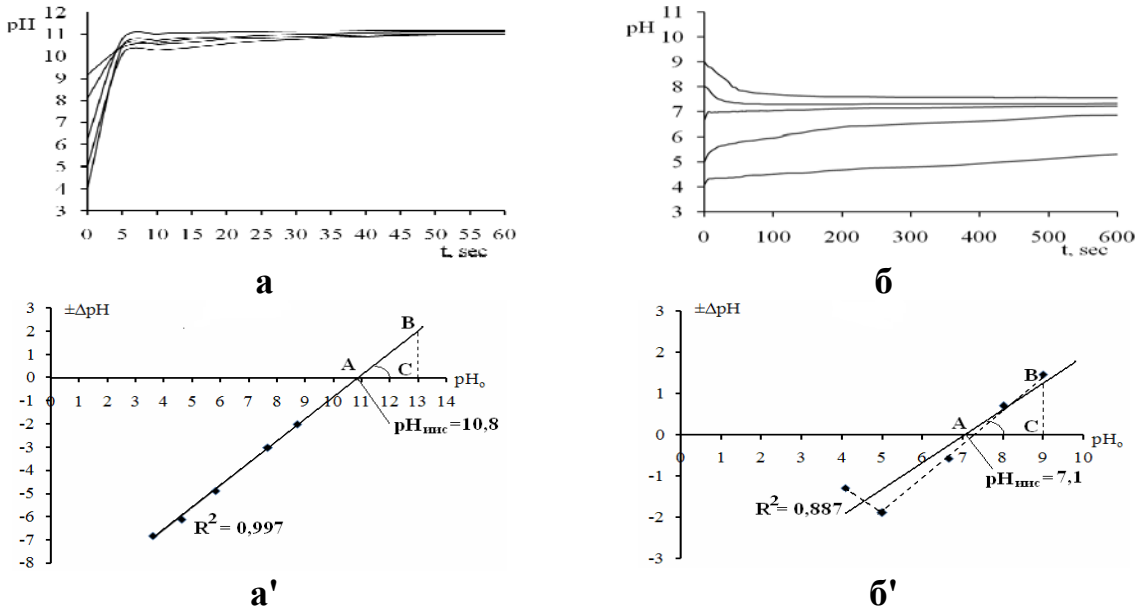


Рисунок 2 – Экспериментальные данные изменения pH суспензии оксида и фторида магния во времени при использовании разбавленных растворов электролитов (соляная кислота или щелочь) разной силы: а – оксид магния, б – фторид магния; зависимость ΔpH от pH_o для а' – оксида магния, б' – фторида магния

Для идентификации и дифференциации кислотно-основных центров поверхности был использован индикаторный метод [1, 2]. Для оксида магния преобладающими кислотно-основными центрами поверхности могут быть льюисовские и бренстедовские основные центры (MgO^-, O^{2-}, $OH^{\delta-}$), а также льюисовские и бренстедовские кислотные центры (Mg^{2+}, $OH^{\delta+}$) в значительно меньшем количестве, возможно присутствие также ОН-групп нейтрального характера и карбонатных поверхностных группировок (в соответствии с данными рентгенофазового и термического анализов). Что касается фторида магния, то кислотно-основные центры его поверхности могут быть представлены льюисовскими кислотными центрами (Mg^{2+}), льюисовскими основными центрами (MgO^-, F^-, O^{2-}), бренстедовскими ОН-

группами разного характера и карбонатными поверхностными группами. Наличие довольно широкого спектра бренстедовских центров подтверждают данные ИК-спектроскопии.

Для сравнения адсорбционной способности образцов оксида и фторида магния была изучена адсорбция паров воды вакуумным весовым методом с предварительной обработкой образцов при комнатной температуре и 573 К [3]. Изотермы адсорбции для всех образцов относятся к изотермам IV типа по классификации Брунауэра. Большей адсорбционной способностью к парам воды (судя по величине мономолекулярной адсорбции, рассчитанным в ммоль/м^2) обладает фторид магния, а сила взаимодействия при этом оказывается выше в случае оксида магния.

Известно, что адсорбционная способность твердых тел изменяется под действием фотоизлучения [4]. При этом наблюдается явления фотоадсорбции и фотодесорбции газов. В работе были исследованы фотоиндуцированные процессы в отношении кислорода и водорода на образцах оксида магния разной биографии.

Фотосорбционные исследования требуют тщательной очистки поверхности образцов. Поэтому предварительно проводились многочасовые прогревы в вакууме и затем в кислороде с целью стабилизации поверхности и освобождения ее от разного рода примесей. Для всех образцов наблюдается повышенная активность оксида магния по отношению к фотоадсорбции кислорода. Судя по величинам максимальной скорости и фотосорбционной ёмкости, фотосорбционная активность уменьшается при переходе промышленных образцов к стнтезированным в лаборатории для кислорода и возрастает для водорода. Меньшая фотосорбционная активность оксида магния, полученного из основного карбоната магния, обусловлена наличию аморфной фазы в его структуре. Отмечено, что образцы оксида магния разного способа получения являются наиболее фотосорбционно активными по отношению к кислороду и водороду по сравнению с фторидом магния. Они различаются по такому интересному эффекту, как фотоиндуцированная адсорболюминесценция [5, 6]. Мы наблюдали этот эффект на всех исследованных образцах оксида магния. В то время как на фториде магния такой эффект отсутствует.

Анализ литературных данных показывает, что наличие во фторидах металлов кислородсодержащих примесей приводит к изменению их химических и физических свойств, отражается на технических характеристиках готовой продукции (например, оптической керамики). В связи с этим в работе были получены системы «оксид магния – фторид магния» с разным содержанием компонентов. Использовали 2 метода синтеза – метод прямого фторирования и так называемый «кислый способ» – действие фтористоводородной кислоты на оксид магния.

Методы и подходы, описанные выше для индивидуальных соединений, применили при изучении поверхностных свойств системы «оксид магния – фторид магния».

Проведенные pH-метрические исследования показали, что эти системы по характеру изменения pH близки к фториду магния. Это говорит о том, что образование фторида магния начинается на поверхности кристаллов оксида магния и в процессе фторирования распространяется вглубь частиц: уже небольшие количества образовавшегося фторида магния приводят к значительному уменьшению $pH_{иис}$ для систем «оксид магния – фторид магния», указывая на его поверхностное расположение. Также метод pH-метрии оказался чувствительным к содержанию оксидных и фторидных соединений различного состава; способен разграничить получение систем (композитов) или механических смесей, а также проследить механизм их образования. На основании сравнения адсорбционных констант и характера начального участка изотерм адсорбции для систем с таковыми для оксида и фторида магния сделан вывод о менее прочной связи адсорбированных молекул воды с поверхностью системы. Этот вывод находится в согласии с полученными данными для фторида магния и подтверждает поверхностное протекание процесса фторирования. Выявлено, что синтезированные системы мало активны по отношению к парам воды. На основании этого был предложен метод синтеза магниевых оксидных и оксид-фторидных покрытий из водно-спиртовых пленкообразующих растворов и показана возможность их использования в качестве влагозащитных покрытий для ZnS-электролюминофоров.

Литература

1. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. Санкт-Петербург: Химиздат. 2016. – 276 с.
2. Минакова Т.С., Екимова И.А. Фториды и оксиды щелочноземельных металлов и магния. Поверхностные свойства. – Томск: Издательский Дом ТГУ, 2014. – 148 с.
3. Екимова И.А., Минакова Т.С. Адсорбционные исследования паров воды на оксидах и фторидах щелочноземельных металлов и магния // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. №2. 2013. № 2. С. 263–280.
4. Артемьев Ю.М. Рябчук В.К. Введение в гетерогенный фотокатализ. СПб.: Изд-во СПбУ. 1999. – 304 с.
5. Екимова И.А., Минакова Т.С. Кислотно-основные, адсорбционные и фотосорбционные свойства образцов оксида магния // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. №3. С. 330–334.

6. Екимова И.А., Минакова Т.С. Исследование поверхностных свойств оксидов и фторидов щелочно-земельных металлов и магния // Ползуновский вестник. 2009. №3. С. 256 – 258.

METHODS AND APPROACHES TO STUDYING THE PROPERTIES OF THE SURFACE OF OXIDE NANOMATERIALS

Ekimov I.A.[1,2], Minakova T.S.[2], Rustambek U.[1,2]

[1]Tomsky State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk
[2]National Research Tomsk State University, Tomsk

A comparative study of magnesium oxide and fluoride, oxide-fluoride systems by a complex of experimental methods, as well as an analysis of the surface properties of compounds depending on the non-metals included in their work were carried out. It has been shown that a comprehensive approach is needed to study the surface of oxide materials, which includes: studying the composition, structure, and properties of the initial solids; modification of their surface in order to predict new properties; obtaining materials with new properties.

Key words: *surface, magnesium oxide, magnesium fluoride, acidity, photosorption, luminescence*

УДК 538.956 19-115

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АС-ПРОВОДИМОСТЬ КЕРАМИКИ $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$

Алиханов Н.М-Р.[1,2*], Садыков С.А.[1]

[1]Дагестанский государственный университет, Махачкала

[2]Институт физики ДНЦ РАН, Махачкала

[*]*alihanov.nariman@mail.ru*

Поликристаллические образцы $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ (x = 0. 0.05; 0.1; 0.15; 0.2) были получены методом холодного прессования нанопорошка. Диэлектрическая проницаемость и ас - проводимость измеряются в диапазоне частот 1 кГц - 10 МГц в диапазоне температур 25-600 °C. Аномалии наблюдались на температурной зависимости вблизи температур 200ºC, 300 °C и температуры Нееля. Показано, что легирование Sm усиливает диэлектрические свойства, а в области частот менее 1 МГц увеличивает проводимость. На высокой частоте (более 1 МГц) при определенной температуре, в зависимости от состава $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$, проводимость проходит через максимум.

Мультиферроики привлекают большое внимание исследователей благодаря одновременному сосуществованию сегнетоэлектрических и магнитных свойств в одной фазе. Одним из наиболее перспективных мультиферроиков является $BiFeO_3$. Большой интерес к этому материалу обусловлен высокими температурами антиферромагнитного (T_N = 370ºC) и сегнетоэлектрического упорядочения T_C = 830ºC [1,2]. Уникальные свойства BFO и материалов на его основе открывают широкие перспективы для использования в различных магнитоэлектрических устройствах, спинтронике, сенсорной технике, магнитной памяти. Однако функциональность BFO ограничена наличием примесных фаз и различными видами структурных дефектов, которые возникают при его производстве и вызывают диэлектрические потери и большие токи утечки. Низкое удельное сопротивление, а также большой ток утечки ухудшают его сегнетоэлектрические свойства. Большинство авторов связывают ухудшение электрических свойств BFO с нестехиометрическим дефицитом кислорода [3,4], а также с наличием сопутствующих фаз [5].

В данной работе была изучена структура, частотные и температурные зависимости диэлектрических свойств и электропроводности керамики $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ (x = 0; 0.5; 0.1; 0.15, 0.2). Керамика BSFO была получена путем холодного прессования нанопорошков, термически обработанных при 600 °C. Анализ показал, что как BSFO-5, так и BFO кристаллизуются в ромбоэдрической структуре с пространственной группой R3c. Рентгеноструктурный анализ состава BSFO-10 указывает на наличие наряду с R3c, новой орторомбической (пространственная группа: Pbam) фазы. При 15%

замещении висмута кристаллическая структура полностью трансформируется из ромбоэдрической в орторомбическую фазу.

Измерения диэлектрической проницаемости (ε) и электропроводности переменного тока (σ_{ac}) проводились в диапазоне частот 1 кГц - 10 МГц в диапазоне температур 25-600°C. Обе составляющие ε испытывают сильную частотную дисперсию. Интенсивный рост действительной части ε' начинается выше 200°C, достигает своего локального максимума при ~230°C и носит частотно-зависимый характер, свойственный релаксорам. Максимальное значение ε'(T) достигает при ~ 300°C (рис. 1). Отметим, что зависимости ε'(T) для всех исследованных образцов в целом идентичны. Однако есть некоторые отличия. Таким образом, аномалия в области ~ 240°C отчетливо проявляется в композициях с более высокой концентрацией самария (BSFO15, BSFO20). Более того, максимум значений ε'(T) для этих соединений отличается почти на порядок от исходного состава BFO. При комнатной температуре и частоте 1 кГц ε увеличивается от 80 (x = 0) до 150 (x=0.2).

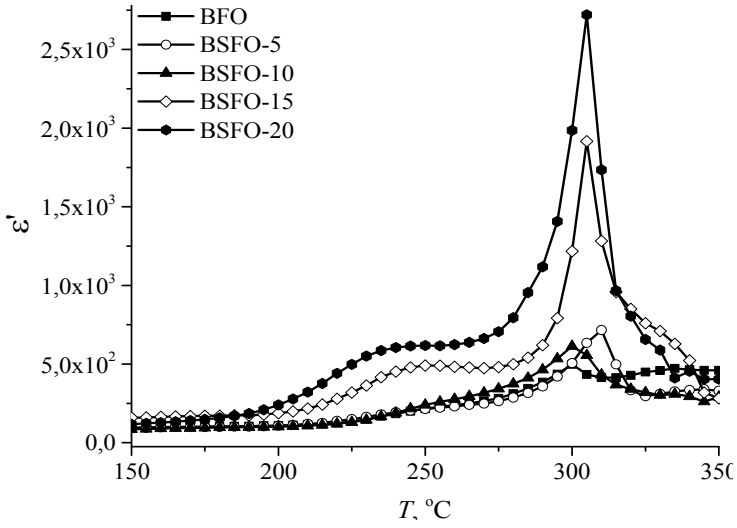


Рисунок 1. Температурная зависимость ε′(T) при 1 кГц для $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$

На рисунке 2 показан различный характер проводимости в разных диапазонах температуры и частоты. При низких частотах и температурах выше 300 °C проводимость всех композиций BSFO постепенно увеличивается до 600 °C. Как видно из рис. 2 (вставка), зависимость σ_{ac}(T) для 10 МГц достигает насыщения и проходит через максимум. Кроме того, максимальная температура проводимости смещается в область более низких температур с увеличением как частоты, так и процентного содержания самария.

Низкочастотная проводимость отождествляется с проводимостью постоянного тока (σ_{dc}). На частотах > 100 кГц поведение проводимости можно интерпретировать в рамках модели коррелированных барьерных прыжков (CBH) носителей заряда [6].

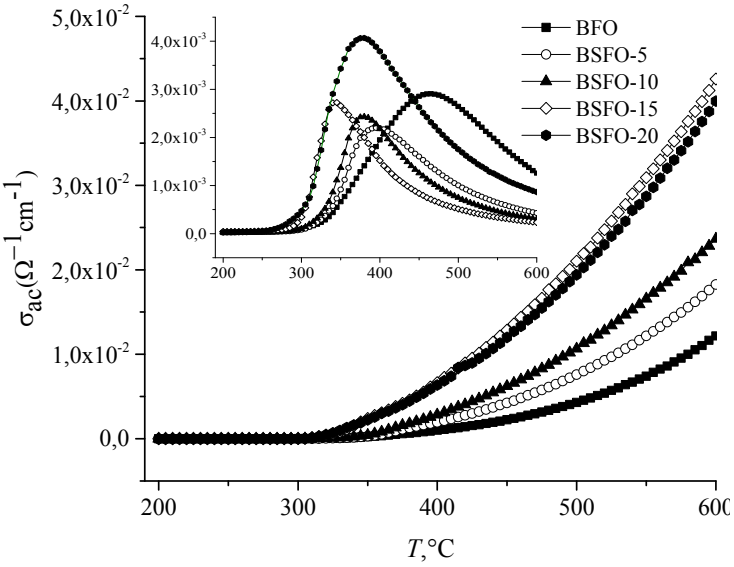


Рисунок 2. Тепловая зависимость $\sigma_{ac}(T)$ при 1 кГц и 10 МГц (вставка) для $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$

Литература

1. W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, Multiferroic and Magnetoelectric materials, *Nature* **442**, 759-765 (2006).
2. G. Catalan, J.F. Scott, Physics and applications of bismuth ferrite, *Adv. Mater.* **21**, 2463-2485 (2009).
3. T.D. Rao, S. Asthana, Evidence of improved ferroelectric phase stabilization in Nd and Sc co-substituted $BiFeO_3$, *J. Appl. Phys.* **116,** 164102 (2014).
4. E. Palaimiene, J. Macutkevic, D.V. Karpinsky, A.L. Kholkin, J. Banys, Dielectric investigations of polycrystalline samarium bismuth ferrite ceramic, *Appl. Phys. Lett.* **106,** 012906 (2015).
5. A. Lahmar, K. Zhao, S. Habouti, M. Dietze, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni, Off-stoichiometry effects on $BiFeO_3$ thin films, *Solid State Ionics*. **202** (1), 1-5 (2011).
6. S.R. Elliott, A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors, *Advances in Physics*. **36**, 135–217 (1987).

DIELECTRIC PROPERTIES AND
AS-CONDUCTIVITY OF $BI_{1-X}SM_XFEO_3$ CERAMICS

Alikhanov N.M-R.[1,2*], Sadykov S.A.[1]

[1]DSU, Makhachkala
[2]Institute of Physics DSC RAS, Makhachkala
[*]*alihanov.nariman@mail.ru*

Polycrystalline $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ samples (x = 0. 0.05; 0.1; 0.15; 0.2) were obtained by cold pressing the nanopowder. The dielectric constant and ac - conductivity are measured in the frequency diapason 1 kHz - 10 MHz in the temperature range 25-600°C. Anomalies were observed in the temperature dependence near temperatures of 200ºC, 300ºC and Néel temperature. It is shown that doping with Sm enhances the dielectric properties, and in the frequency range <1 MHz it increases the conductivity. At high frequency (> 1 MHz) at a certain temperature, depending on the composition of $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$, the conductivity passes through a maximum.

УДК 538.911 19-127

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Кодзасова Т.Л., Аллаяров А.У., Кодзасов В.А.,
Ширяев А.В., Дедегкаева Л.М., Леонтьева О.Ю.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

В работе приведены исследования свойств фотонных кристаллов наноструктурированного пористого анодного оксида алюминия. Оптические характеристики образцов определялись на спектрофотометрах СФ-2000, Specordplus 250. Проведены исследования эффекта фотолюминесценции изготовленных образцов наноструктурированного оксида алюминия.

Ключевые слова: *оксид алюминия, пористый оксид алюминия, люминесценция, электролит, спектр отражения, фотонный кристалл*

В течение последнего десятилетия возрастает интерес к синтезу микроструктур на основе нанопористого оксида алюминия для использования в оптоэлектронике.

Формирование наноструктурированного пористого оксида алюминия происходит при анодировании алюминия в определенных электрохимических условиях. При этом в оксиде алюминия самопроизвольно за счет процессов самоорганизации формируется система пор, образующих периодическую гексагональную плотноупакованную структуру. Достигнутый к настоящему времени уровень технологии изготовления пористого анодного оксида алюминия позволяет получать на его основе подложки с рядами наноразмерных пор одинакового диаметра и формы, представляющих собой прямые каналы.

Особый интерес представляют исследования фотонных кристаллов, их свойства определяются полученной микроструктурой. В настоящее время фотонные кристаллы уже разрабатываются для многих применений в области нанофотоники, таких как оптические запоминающие устройства, беспороговые лазеры, преобразователи солнечной энергии в электрическую.

В данной работе анодирование проводили на специализированной установке с использованием источника постоянного тока.

Образование анодного покрытия зависит от химического состава анодирующего электролита и выбранного режима электролиза. Некоторые используемые для анодирования электролиты вообще не оказывают растворяющего воздействия на оксидное покрытие или растворяют его в незначительной степени. Это приводит к быстрому завершению процесса и образованию тонкой пленки, которая обычно называется барьерной.

Поскольку пористость и показатели преломления определяются в частности и плотностью тока процесса электрохимического анодирования

алюминия, то изменяя эту величину можно получить структуры с различной пористостью в одном объеме с различными показателями преломления. Такими образом на основе ПОА можно создавать одномерные, двухмерные и трехмерные фотонные кристаллы с фотонной запрещенной зоной вплоть до инфракрасного диапазона.

В работе изготовлены образцы элементов фотонных кристаллов на основе наноструктурированного пористого анодного оксида алюминия, полученные в фосфорной и щавелевой кислотах при различных режимах анодирования.

Оптические параметры экспериментальных образцов на светопропускание и отражение определяли с помощью спектрофотометра Specord 250 Plus (Analytic, Jena AG, Germany) в диапазоне длин волн 190-1100нм. Отражение определяли при падении луча света на поверхность образца под углами 11, 30, 45 и 60 градусов, а светопропускание - при падении света под углами 0, 30 и 45 градусов.

Эффект люминесценции определен на спектрофотометре СФ-2000.

На рисунке 1 представлены спектры отражения образца фотонного кристалла НПАОА изготовленного в электролите на основе ортофосфорной кислоты при падении света, под углами 11,30,45 и 60 градусов.

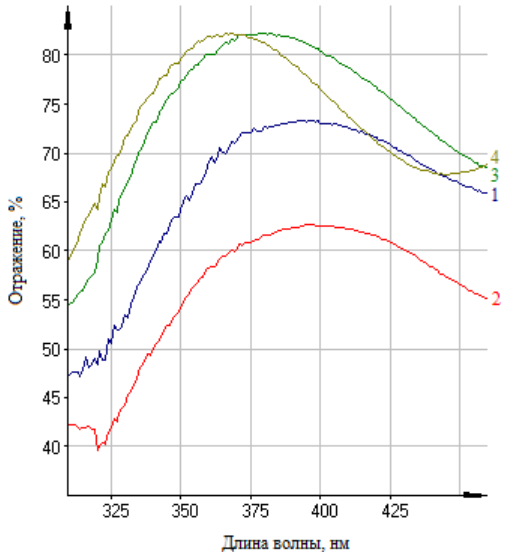


Рисунок 1 - Спектры отражения образца при падении света под углами: 1 - 11, 2 - 30, 3 - 45,4 - 60°

Анализ спектров отражения показывает, что, при увеличении угла падения света, коэффициент отражения увеличивается, а максимум отражения сдвигается в коротковолновую область. Это подтверждает наличие фотонных свойств у образца.

При термообработке образцов НПАОА замечено, что при температуре выше 400°С у образцов появляется голубое свечение, что говорит о проявлении термолюминесцентных свойств (рисунок 2).

При облучении образцов НПАОА УФ- светом, изготовленных анодированием в щавелевой кислоте, наблюдается эффект фотолюминесценции (рисунок 3).

На рисунке 4 представлен спектр фотолюминесценции образца НПАОА, изготовленного в щавелевой кислоте.



Рисунок 2 –Эффект термолюминесценции образцов НПАОА при температуре 450^{0}С

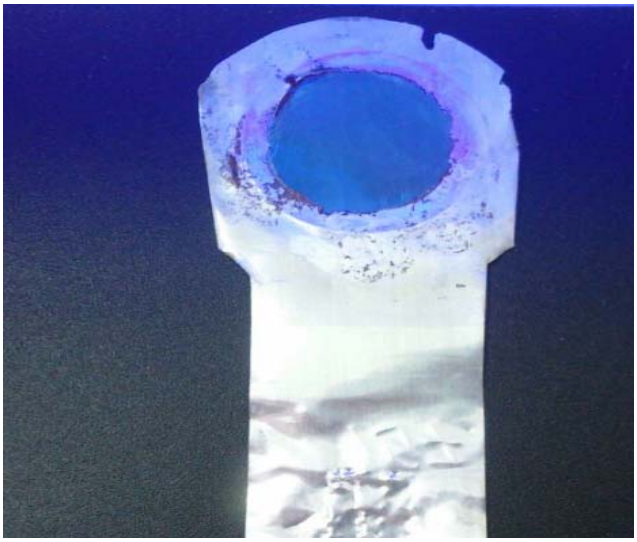


Рисунок 3- Фотография образца НПАОА, изготовленного анодированием в щавелевой кислоте, после УФ-облучения

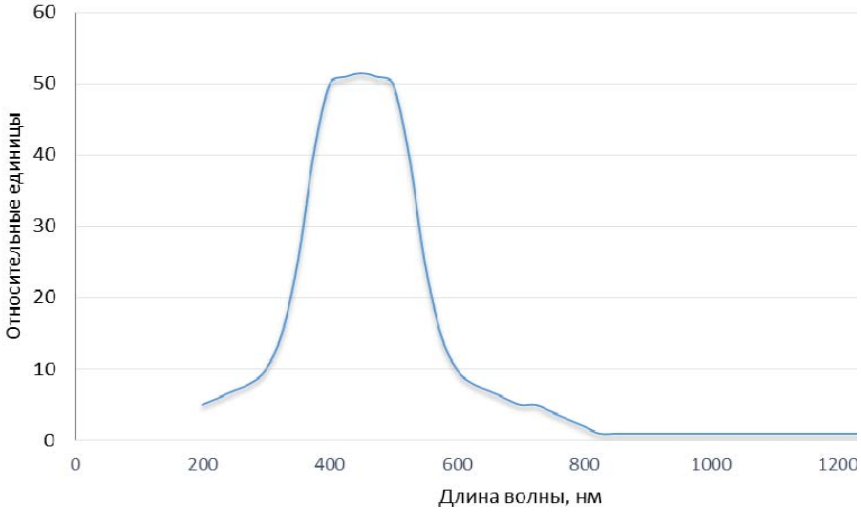


Рисунок 4 - Спектр фотолюминесценции образца НПАОА, изготовленного в щавелевой кислоте

Эффект фотолюминесценции в синей области спектра образцов оксида алюминия, изготовленных в щавелевой кислоте, наблюдается невоо-

руженным глазом и сохраняется при хранении образцов при комнатной температуре в течение года. Эффект фотолюминесценции образцов НПАОА, изготовленных в растворе фосфорной кислоты, не наблюдается.

Как следует из полученных данных, максимальное отражение в фотонной запрещенной зоне для исследованных образцов находится в интервале 32,5-56% и пики отражения находятся в видимой области спектра.

Из проведенной работы можно сделать следующие выводы:

- увеличение угла падения света на образец приводит к увеличению его коэффициента отражения;

- образцы элементов фотонных кристаллов на основе наноструктурированного анодного оксида алюминия, изготовленные в фосфорной кислоте при температуре выше 400 ^{O}C проявляют термолюминесцентные свойства.

- образцы элементов фотонных кристаллов на основе наноструктурированного анодного оксида алюминия, изготовленные в щавелевой кислоте, при их облучении УФ-светом проявляют фотолюминесцентные свойства.

- образцы элементов фотонных кристаллов на основе наноструктурированного анодного оксида алюминия, изготовленные в фосфорной кислоте, при облучении их УФ-светом фотолюминесцентные свойства отсутствуют.

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, 2004,151с.

2 Аверьянов, Е.Е. Справочник по анодированию/ Е.Е. Аверьянов. – М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.

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.

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF PHOTONIC CRYSTALS BASED ON POROUS ALUMINUM OXIDE

Kodzasova T.L., Allayarov A.U., Kodzasov V.A.,
Shiryaev A.V., Dedegkaeva L.M., Leontieva O.U.

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz

The project presents the study of the properties of photonic crystals of nanostructured porous anodic aluminum oxide. Optical characteristics of the samples were determined by spectrophotometers CF-2000, Specordplus 250. The effect of photoluminescence of the produced samples of nanostructured aluminum oxide.

УДК 537.312.7; 621.382; 004.335 19-145

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕМРИСТОРНОГО УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ СМЕШАННОГО ОКСИДА МЕТАЛЛОВ

Бобылев А.Н., Удовиченко С.Ю, Бусыгин А.Н., Ибрагим А.Х.

Тюменский государственный университет, Тюмень

Методом одновременного магнетронного распыления двух катодов в реактивной среде кислорода получены тонкие пленки смешанных оксидов с разным отношением количества титана и алюминия. Описан метод получения смешанного оксида с заданным содержанием металлов путем контроля скоростей распыления катодов с помощью акустических пьезодатчиков. Показано, что внесение примеси Al в оксид титана улучшает электрофизические характеристики мемристора. Установлено существование оптимальной мольной доли примеси Al, при которой достигается максимальное отношение сопротивлений мемристора в высокоомном и низкоомном состояниях.

Наиболее перспективными мемристорными материалами, применяемыми для создания систем с искусственным интеллектом, с точки зрения стабильных и воспроизводимых характеристик являются смешанные оксиды переходных металлов. При внесении в оксиды четырехвалентных переходных металлов в качестве примеси атомов алюминия: $Ti_xAl_{1-x}O_y$ [1], $Hf_xAl_{1-x}O_y$ [2], уменьшается энергия связи ионов основного металла и кислорода и активизируется процесс обеднения слоя ионами кислорода за счет их дрейфа в электрическом поле на электрод. По сравнению с чистыми оксидами в смешанных оксидах происходит снижение напряжения переключения, в циклических измерениях наблюдается более высокая стабильность напряжения переключения между низкопроводящим и высокопроводящим состояниями и значений сопротивления в этих состояниях.

При осаждении смешанного оксида металлов методом атомно-слоевого осаждения в пленке присутствуют примеси участвующих в химических реакциях элементов. Это обстоятельство и неоднородность распределения концентраций элементов в слое и, как следствие, неоднородность электрического поля являются основными причинами нестабильности электрических характеристик устройства [3].

Метод реактивного магнетронного осаждения смешанного оксида металлов обеспечивает отсутствие примесей и более равномерное распределение элементов по толщине активного слоя по сравнению с методом атомно-слоевого осаждения [1, 2], что приводит к большей стабильности электрических характеристик мемристора – напряжения переключения, сопротивления в высокоомном и низкоомном состояниях [4].

Напыление эталонной пленки диоксида титана TiO_2 толщиной 30 нм проводилось в магнетронном модуле на постоянном токе, входящим в на-

нотехнологический комплекс NT-MDT «НаноФаб - 100». Электромагнитные клапаны на газовых магистралях установки позволяют регулировать расход газов с точностью до 0,1 ссм^3/мин. Диаметр распыляемой мишени – 78 мм. Вакуумная подготовка реакторной камеры осуществлялась при давлении $5 \cdot 10^{-5}$ Па. Напыление осуществлялось в импульсном режиме магнетрона при постоянной мощности 125 Вт и постоянном давлении 0,25 Па. Расход аргона для поддержания рабочего давления составлял 22 ссм^3/мин, расход кислорода составлял 8 ссм^3/мин.

Мемристоры изготовлены по технологии кроссбар путем последовательного напыления слоёв через маски электронного резиста (PMMA), выполненные на электронном микроскопе JSM-6510LV-EDS. Нижний электрод состоит из 5 нм адгезивного подслоя Ti и 30 нм слоя W. Активный слой – 30 нм TiO_2, $Ti_{0,93}Al_{0,07}O_x$, $Ti_{0,9}Al_{0,1}O_x$ и $Ti_{0,85}Al_{0,15}O_x$, соответственно в четырех экспериментах. Верхний электрод – 95 нм TiN. Ширина проводящих дорожек в месте пересечения составляет 1 мкм.

При распылении в магнетронном модуле одновременно второго катода из алюминия, работающем на постоянном токе, необходимо контролировать количественный состав выращиваемого слоя смешанного оксида металлов. Для этого были проведены следующие расчеты, результаты которых согласуются с экспериментальными данными.

Количественный состав пленки при постоянной скорости напыления должен оставаться однородным по толщине. Возле каждого катода в магнетроне имеется акустический датчик скорости напыления. Толщина напыленного на датчик слоя металла определяется выражением $d=m/\rho S$, где m – масса напыляемого вещества, ρ – его плотность, а S – площадь датчика. Отношение скоростей напыления при одновременном распылении двух катодов с постоянными скоростями равно отношению толщины пленок, осаждаемых на датчиках с одинаковой площадью: $d_1/d_2 = m_1\rho_2/m_2\rho_1$. Молекула стехиометрического оксида алюминия Al_2O_3 содержит два атома алюминия, молекула оксида титана в максимальной степени окисления (полностью оксидный режим реактивного распыления) TiO_2 содержит один атом титана. Следовательно, отношения количества вещества оксидов и их металлов отличаются в два раза: $\nu_{Ti}/\nu_{Al} = 2\nu_{TiO2}/\nu_{Al2O3} = 2\nu_1/\nu_2$. Представляя массу, как произведение количества вещества, молярной массы M и постоянной Авогадро, получим для отношения толщины пленок на датчиках и, соответственно для отношения скоростей распыления катодов следующее выражение:

$$D = \frac{d_1}{d_2} = 2\frac{\nu_1 M_1 \rho_2}{\nu_2 M_2 \rho_1},$$

Отношения скоростей напыления составили D (7 ат.% Al) = 19,4; D (10 ат.% Al) = 13,1; D (15 ат.% Al) = 8,28. Тестирование этой расчетной модели скорости распыления катодов проводилось при получении составов в

образцах 1-3: $Ti_{0,9}Zr_{0,1}O_2$, $Ti_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ и $Ti_{0,7}Zr_{0,3}O_2$, соответственно, для которых использовалось соотношение $\nu_{Ti}/\nu_{Al} = \nu_{TiO2}/\nu_{ZrO2} = \nu_1/\nu_2$. Полученные плёнки исследовались на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре (РФЭС) Thermo Fisher Scientific K-ALPHA (см. таблицу).

Таблица. Результаты измерений РФЭС

Образец	1	2	3
ν_{Ti}/ν_{Zr} расчетное	90/10	80/20	70/30
ν_{Ti}/ν_{Zr} измеренное	84,07/15,93	79,89/20,11	75,51/24,49

Таким образом, предложенный метод определения скорости распыления катодов позволял достаточно точно контролировать количественный состав выращиваемого слоя смешанного оксида металлов.

На рис. 1а представлена вольт-амперная характеристика мемристорного устройства на основе слоя из диоксида титана. Отношение сопротивлений в высокоомном Rh и низкоомном Rl состояниях при напряжении считывания 0,2 В имеет величину R = Rh / Rl ≈ 1,3. Для сравнения, в [5] это отношение в мемристоре со слоем диоксида титана толщиной 30 нм и платиновыми электродами равняется двум. Это напряжение выбрано в линейной области вольт-амперной характеристики, которое используется при работе мемристоров в аналоговом режиме.

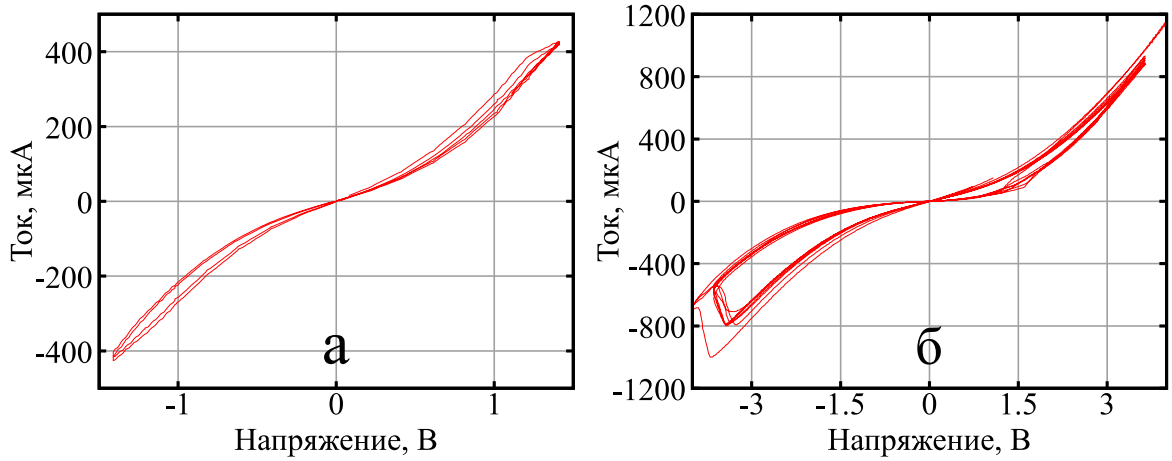


Рис. 1. Вольт-амперные зависимости в мемристоре с активным слоем чистого TiO_2 (а) и с 7 ат.% Al (б)

На рис.1б показана вольт-амперная зависимость в мемристоре с активным слоем Ti0,93Al0,07Ox. Внесение примеси Al в TiO2 на уровне 7 ат.% увеличивает R с 1,3 до 7,2. Дальнейшее увеличение доли примеси Al не приводит к росту отношения R (рис. 2).

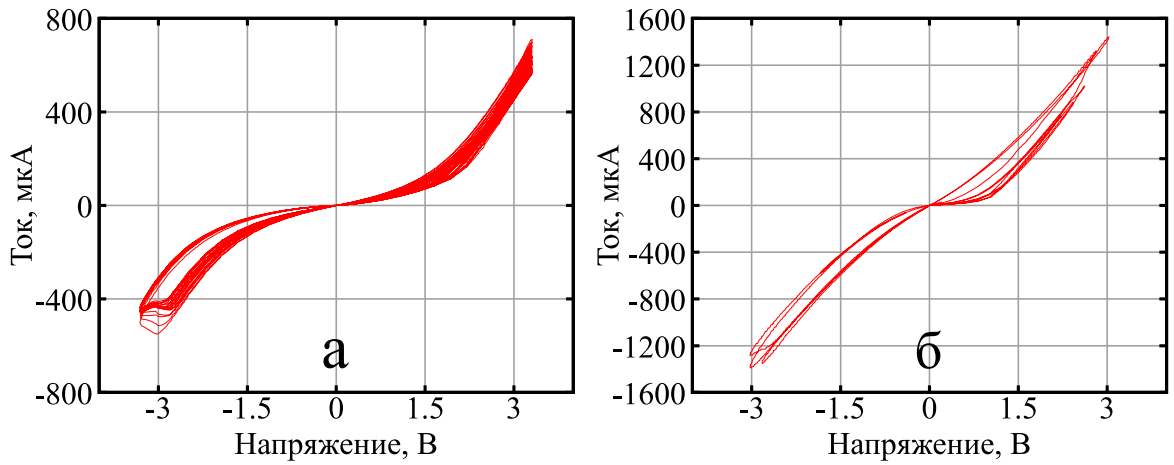


Рис. 2. Вольт-амперные зависимости в мемристоре с активным слоем Ti0,9Al0,1Ox (а) и Ti0,85Al0,15Ox (б). Максимальное отношение сопротивлений R при напряжении считывания 0,2 В равны 3,78 и 2,41, соответственно

Результаты экспериментов свидетельствуют о наличии оптимальной доли примеси алюминия в оксиде титана на уровне 7 ат. %, при которой наблюдается максимальное отношение сопротивлений в высокоомном и низкоомном состояниях (рис.3).

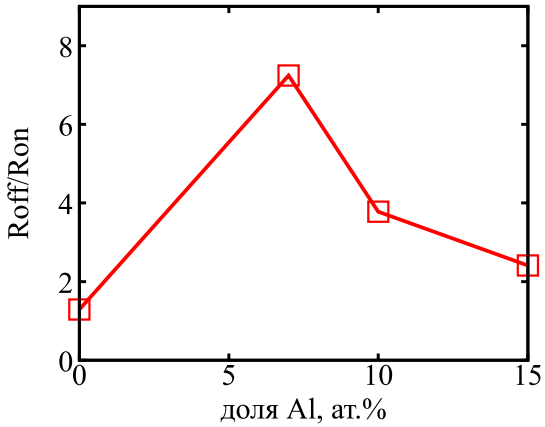


Рис. 3. Зависимость отношения сопротивлений в высокоомном и низкоомном состояниях от доли примеси Al

В смешанных оксидах металлов, используемых в твердотельных мемристорах, одним из элементов является титан, или цирконий, или гафний, а элементом примеси – трехвалентным металл с ионным радиусом, равным 0,7-1,2 ионного радиуса титана, или циркония, или гафния соответственно [3].

Можно ожидать, что в мемристорах на смешанных оксидах $Ti_xSc_{1-x}O_y$, $Hf_xSc_{1-x}O_y$, $Hf_xY_{1-x}O_y$, $Hf_xLu_{1-x}O_y$, $Zr_xSc_{1-x}O_y$, $Zr_xY_{1-x}O_y$, $Zr_xLu_{1-x}O_y$, также будет наблюдаться оптимальная доля примеси, соответствующая максимально повышенному отношению сопротивлений в высокоомном и низкоомном

состояниях. Причем чистые оксид в структуре $Ti/ZrO_2/Pt$ дает $R = 10^4$, а $Pt/HfO_2/HfO_{2-x}/TiN$ соответственно 10^3 [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках гранта №19-07-00272.

Литература

1. Alekhin A.P., Chouprik A.A., Gudkova S.A., Markeev A.M.. Structural and electrical properties of $Ti_xAl_{1-x}O_y$ thin films grown by atomic layer deposition // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2011. – V. 29. – P. 01A302.
2. Penga C.-S., Chang W.-Y., Lee Y.-H. et al. Improvement of Resistive Switching Stability of HfO_2 Films with Al Doping by Atomic Layer Deposition // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2012. – V.15. –№ 4. – P. H88-H90.
3. Алехин А.П., Батурин А.С., Григал И.П., Гудкова С.А. и др. Мемристор на основе смешанного оксида металлов // Патент № 2472254 РФ. Патентообладатель МФТИ, опубл. 10.01.2013.
4. Bobylev A.N., Udovichenko S.Yu. Electrical Properties of a $TiN/Ti_xAl_{1-x}O_y/TiN$ Memristor Device Manufactured By Magnetron Sputtering // Russian Microelectronics. – 2016. – V. 45. – № 6. – P. 396-401.
5. Gao L., Hoskins B., Strukov D. Correlation between diode polarization and resistive switching polarity in Pt/TiO2/Pt memristive device // Phys. Status Solidi RRL. – 2016. – V. 10. – № 5. – P. 1–5.
6. Hadiyawarman, Budiman F., Hernowo D.G.O. et al. Recent progress on fabrication of memristor and transistor-based neuromorphic devices for high signal processing speed with low power consumption // Japanese Journal of Applied Physics. 2018. – V. 52. – № 3S2. – P. 03EA06.

ELECTRICAL PROPERTIES OF MEMRISTOR DEVICE BASED ON MIXED METAL OXIDE

Bobylev A.N., Udovichenko S.Yu.

Tyumen State University, Tyumen

By the method of simultaneous magnetron sputtering of two targets in a reactive oxygen environment, mixed oxides with different amounts ratio of titanium and aluminum were obtained. A method for obtaining a mixed oxide with the given ratio of metals by controlling the targets sputtering rates using acoustic piezoelectric sensors is described. It is shown that the introduction of Al into titanium oxide improves the electrophysical characteristics of the memristor. The existence of an optimal fraction of Al impurity maximizing the memristor resistance ratio of the high-resistive and low-resistive states is established.

УДК 532.6; 53.083.98 19-148

РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КРАЕВЫХ УГЛОВ СМАЧИВАНИЯ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА МИКРОКАПЛЯМИ ИНДИЯ И ОЛОВА

Сергеев И.Н.[1], Хоконов А.Х.[1,2], Масаев М.Б.[1],
Ахматов З.А.[1], Кумукова Ф.И.[1]

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
[2]Кабардино-Балкарский научный центр РАН, Нальчик

Методом оптической микроскопии исследована смачиваемость пиролитического графита микрокаплями индия и олова. Микрокапли высаживались на подложки с помощью взрывного диспергирования при высоковольтном разряде и имели размеры в диапазоне 1…45 мкм. Отмечено существенное снижение контактного угла с ростом диаметра микрокапель исследованных металлов. Обнаружено улучшение смачивания оловом пиролитического графита после его электрохимической интеркаляции атомами калия.

Смачивание твердых подложек жидкими легкоплавкими металлами является важной проблемой при соединении разнородных материалов в микро- и наноэлектронике [1]. Для характеристики этого явления используют краевой угол смачивания θ, формирующийся на межфазной границе твердое тело – жидкость – газ. Экспериментальные и теоретические исследования последнего десятилетия показали, что при переходе к микро- и наномасштабам краевой угол смачивания проявляет размерную зависимость [2, 3], обусловленную изменением физических свойств жидкого металла, линейным натяжением жидкости на периметре смачивания, а также ростом влияния на θ микроструктуры и гетерогенности поверхности подложки.

В процессе этих исследований были разработаны методы получения металлических микрокапель – испарение металла с последующей конденсацией [2], распыление в газовой струе, различные микропипетки (для галлия и его сплавов) [4] и др. Однако все они не лишены недостатков. Для высаживания металлических микрокапель на различные подложки перспективным может стать метод взрывного диспергирования [5], который основан на сверхбыстром нагреве и разрушении металлического проводника при высоковольтном электрическом разряде [6]. Метод позволяет диспергировать практически любые металлы и сплавы, и дает возможность путем подбора режима электрического разряда получать микрокапли в диапазоне размеров от долей микрометра до нескольких десятков микрометров. Целью настоящей работы является изучение размерной зависимости краевых углов смачивания микрокапель индия и олова, высаженных на графитовые подложки методом взрывного диспергирования.

Для приготовления микрокапель легкоплавких металлов использовали индий марки Ин000 (99,999 %) и олово ОВЧ 000 (99,999 %). Образцы для диспергирования представляли собой полоски фольги толщиной 50…100 мкм и размерами 15×1 мм^2. Подложки в виде тонких пластин изготавливали из пиролитического графита двух видов – чистого и интеркалированного атомами калия. В наших исследованиях применяли напряжение разряда ~7 кВ с энергией взрыва ~2,5 Дж. Упрощенная схема экспериментальной установки для высаживания металлических микрокапель на различные подложки указанным методом приведена на рис. 1, а и б.

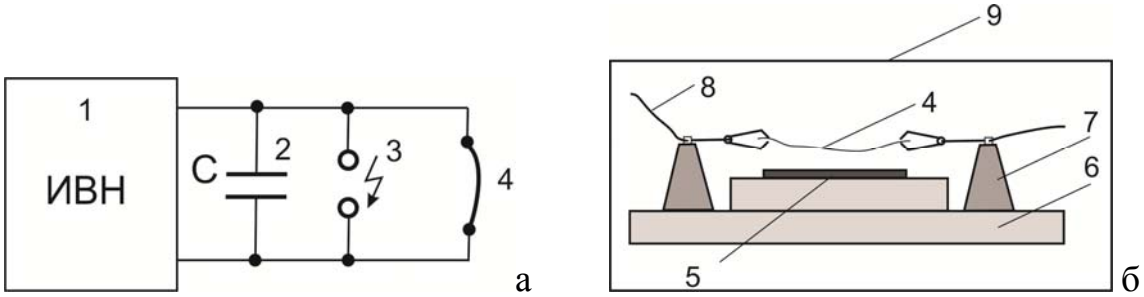


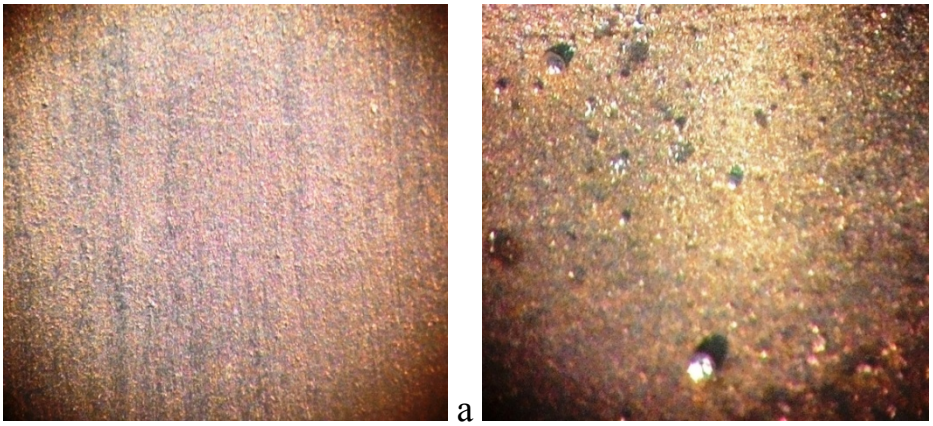
Рис. 1. Схема эксперимента по нанесению металлических микрокапель методом взрывного диспергирования. а: 1 – высоковольтный источник постоянного тока, 2 – высоковольтный конденсатор, 3 – электрический разрядник, 4 – фольговый образец для диспергирования; б: 5 – подложка, 6 – изолирующая пластина, 7 – диэлектрические держатели образца, 8 – подводящие провода, 9 – камера для диспергирования

Геометрические параметры мелкодисперсных металлических капель, высаженных на подложки, определяли по их цифровым изображениям, полученным с помощью оптического микроскопа, снабженного CCD-камерой. При использованной нами энергии диспергирования размеры капель In и Sn лежали в интервале 1…45 мкм с максимумом распределения ~12…15 мкм. На рис. 2 показана подложка из пиролитического графита, интеркалированного атомами калия, до (а) и после (б) высаживания микрокапель индия. Как видно из рисунка 2 б, закристаллизовавшиеся микрокапли имеют форму сферического сегмента или форму, близкую к сферической. Учитывая форму капель, расчет краевых углов проводили с использованием соотношений

$$R = \frac{1}{2}\left(\frac{d^2}{4} + h\right),\ \theta = \arcsin\left(\frac{d}{2R}\right) \text{ для } \theta < 90°,$$

$$\theta = 180^\circ - \arcsin\left(\frac{d}{2R}\right) \text{ для } \theta > 90°,$$

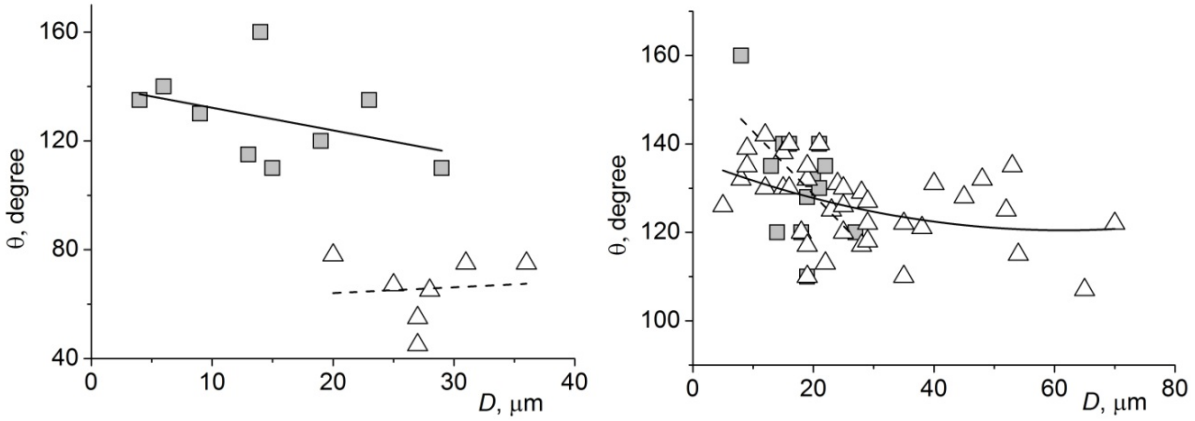
где R- радиус капли, d – диаметр ее основания, h – высота капли, θ - краевой угол смачивания.



а б

Рис. 2. Подложка из пиролитического графита, интеркалированного атомами калия, до (а) и после (б) высаживания микрокапель индия. Увеличение ×60

Экспериментальные зависимости краевых углов смачивания графитовых подложек от диаметра микрокапель олова и индия представлены на рис. 3. На рисунке приведены также линейные аппроксимации экспериментальных данных - сплошные линии соответствуют микрокаплям на пиролитическом графите, а пунктирные линии - на пиролитическом графите, интеркалированном атомами калия.



а б

Рис. 3. Размерная зависимость краевых углов смачивания микрокаплями олова (а) и индия (б) подложек из чистого пиролитического графита (заштрихованные квадраты) и пиролитического графита, интеркалированного атомами калия (треугольники)

Как видно из рис. 3 краевые углы смачивания на пиролитическом графите лежат в диапазоне 100…160°, что в среднем ниже литературных данных для макроскопических капель олова (~150°) и индия (~140°) на графите [2, 3]. Полученые значения θ характеризуются большим разбросом, что объясняется микронеоднородностью поверхности использованного нами графита. Однако тенденция снижения контактного угла с ростом размера капель от единиц до десятков микрометров хорошо заметна в 3-х из 4-х иссле-

дованных систем металл-графит. Кроме того, смачивание оловом пиролитического графита, интеркалированного атомами калия, существенно лучше, чем чистого графита. Наблюдаемое уменьшение краевого угла в этой системе достигает 60° и находится за пределами экспериментальной ошибки. Можно отметить, что в случае индия влияние интеркаляции графита на смачивание не проявляется или находится в пределах ошибки измерений.

Размерный эффект смачивания, наблюдаемый в наших экспериментах, можно связать с переохлаждением жидких капель, высаживаемых методом взрывного диспергирования [6]. Так, в работе [7] обнаружено существенное уменьшение контактного угла в случае переохлаждения мелкодисперсных капель олова, высаженных на углеродную пленку. При T< 350 К авторы цитируемой работы наблюдали переход от несмачивания к смачиванию, что связяли с уменьшением межфазной энергии капля – подложка.

Согласно литературным данным, электрохимическая интеркаляция графита атомами металлов влияет как на электрофизические свойства подложки, так и на микрогеометрию ее поверхности [8, 9]. Кроме того, нельзя исключать адсорбцию на межфазную границу из электролита. Однако, изменение θ с учетом идентичности интеркалированных подложек в системах Sn – углерод и In – углерод должно носить схожий характер, чего не наблюдается в эксперименте. Возможно, отсутствие эффекта в случае индия объясняется существенно более низкой, по сравнению с оловом, химической активностью.

Работа выполнена при поддержке грантов: РФФИ 18-02-01042а, РФФИ 16-29-13011 офи_м, Фонда содействия инновациям № 0038507.

Литература

1. Zhao X., Xu S., Liu J. Surface tension of liquid metal: role, mechanism and application // Front. Energy. 2017. V. 11 (4). P. 535–567.
2. Капиллярные свойства островковых пленок и малых частиц: К 20 монография / Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Крышталь, В.И. Ларин, В.Н. Сухов. – Х. : ХНУ имени В.Н. Каразина, 2015. – 212 с.
3. Dukarov S.V., Kryshal O. P., Sukhov V.N. Surface Energy and Wetting in Island Films // In: Wetting and Wettability, Rijeka: InTech, 2015.– P. 169–206.
4. Khondoker M.A.H. and Sameoto D. Fabrication methods and applications of microstructured gallium based liquid metal alloys // Smart Mater. Struct. 2016. V. 25. P. 093001 (23 pp).
5. Гревцев Н.В., Кашурников Ю.М., Летягин В.А., Махорин Б.И. Некоторые особенности движения и конденсации продуктов электрического взрыва проводников // Прикладная механика и техническая физика. 1974. № 2. С. 92-97.

6. Котов Ю.А. Импульсные технологии и наноматериалы. Избранные труды. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. – 458 с.
7. Дукаров С.В., Гладких Н.Т., Бородин С.А. Температурная зависимость смачивания в переохлажденных конденсатах олова на углеродной подложке // ФИП. 2003. Т. 1. № 1. С. 89-93.
8. Kang F., Leng Y., Zhang T.-Y. Electrochemical synthesis and characterization of formic acid graphite intercalation compounds // Carbon. 1997. V. 35. № 8. P. 1089-1096.
9. Li J.G. Role of electron density of liquid metals and bandgap energy of solid ceramics on the work of adhesion and wettability of metal-ceramic systems // J. Mater. Sci. Letters. 1992. V. 11. P. 903-905.

SIZE DEPENDENCE OF CONTACT ANGLES OF PYROLYTIC GRAPHITE BY INDIUM AND TIN MICRODROPLETS

[1]Sergeev I.N., [1,2]Khokonov A.Kh.,
[1]Masaev M.B., [1]Akhmatov Z.A., [1]Kumukova F.I.

[1]Kabardino-Balkarian State University, Nalchik
[2]Kabardino-Balkarian Scientific Center of RAS, Nalchik

The wettability of pyrolytic graphite with indium and tin microdroplets was studied by optical microscopy. Microdroplets were planted on substrates using explosive dispersion at a high-voltage discharge and had dimensions in the range of 1 ...45 μm. A significant decrease in the contact angle with increasing diameter of the microdroplets of the studied metals was noted. An improvement wetting of pyrolytic graphite by tin after its electrochemical intercalation by potassium atoms was found.

УДК: 536.421+536.713 19-161

ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ НАНОКРИСТАЛЛА ЗОЛОТА ОТ РАЗМЕРА И ФОРМЫ ПОВЕРХНОСТИ

Ахмедов Э.Н.

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра Российской академии наук, Махачкала

Используя сравнительно простую аналитическую модель, определены параметры парного межатомного потенциала для ГЦК-золота. Рассчитано как уравнение состояния, так и размерная зависимость всех решёточных свойств как при изохорическом, так и при изобарическом (P = 0) уменьшении числа атомов в нанокристалле. Показано, что изобарическая (при P = 0) размерная зависимость температуры плавления нанокристалла золота, лучше согласуется с экспериментом, чем рассчитанная изохорическая зависимость.

Изучение размерных зависимостей свойств нанокристаллов ведётся давно, но если в эксперименте эти зависимости изучают при изобарических условиях, то в теоретических работах размерные зависимости изучают при постоянной плотности, т.е. в изохорических условиях. В данной работе нами исследовано изменение свойств кристалла золота при различных температурах (T) как при изохорическом, так и при изобарическом ($P = 0$) уменьшении числа атомов в нанокристалле.

Золото выбрано потому, что этот метал практически не окисляется, поэтому он хорошо изучен, как экспериментально, так и теоретически. Это позволяет протестировать используемую методику в различных условиях. Кристалл золота (m = 196.967 a.m.u.) имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру, т.е. первое координационное число $k_n = 12$, коэффициент упаковки $k_p = 0.7405$. Парное взаимодействие атомов золота представлено в виде потенциала Ми-Леннард-Джонса:

$$\phi(r) = \frac{D}{(b-a)}\left[a\left(\frac{r_0}{r}\right)^b - b\left(\frac{r_0}{r}\right)^a \right]$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума, $b > a > 1$.

Параметры парного межатомного потенциала Ми-Леннард-Джонса для Au определенны методом, предложенным, в работе [1], путём подгонки под уравнение состояния $P(V/V_0,\ T = 300\ \text{K})$, модуль упругости $B_T = -[\partial P/\partial \ln(V)]_T$ и коэффициент теплового объёмного расширения $\alpha_p = [\partial \ln(V)/\partial T]_P$ при $T = 300$ K и $P = 0$: $\alpha_p = 42.0 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} [2], $B_T = 166$ GPa [3]. Здесь v/v_0 – нормированное значение объема, $v_0 = N(\pi/6k_p)r_o^3$, N – число атомов в кристалле. Были получены следующие значения параметров:

$$r_o = 2.875 \cdot 10^{-10}\ \text{m},\ a = 2.93,\ b = 12.82,\ D/k_B = 7411.5\ \text{K}.$$

Для определения размерных зависимостей применена модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (RP-модель) [4, 5], форму которого можно варьировать с помощью параметра формы: $f = N_{ps} / N_{po}$. N_{ps} – число атомов на боковом ребре, N_{po} – число атомов на ребре основания прямоугольного параллелепипеда. Ограничение системы поверхностью ведёт к обрыву связей на границе. Поэтому, если использовано приближение «взаимодействия только ближайших соседей», то значение первого координационного числа будет зависеть как от размера, так и от формы нанокристалла. При этом структуру кристалла полагаем неизменной $k_p = const$. В рамках RP-модели изменение нормированного среднего значения первого координационного числа при вариации N и f определяется согласно выражению [4, 5]:

$$k_n^* = \frac{k_n(N,f)}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f)\left(\frac{\alpha^2}{N}\right)^{1/3}$$

где $k_n(\infty) = k_n(N{=}\infty)$ – первое координационное число для макрокристалла, $\alpha = \pi/(6k_p)$ – параметр структуры. Функция формы имеет вид:

$$Z_s(f) = \frac{1+2f}{3f^{2/3}}$$

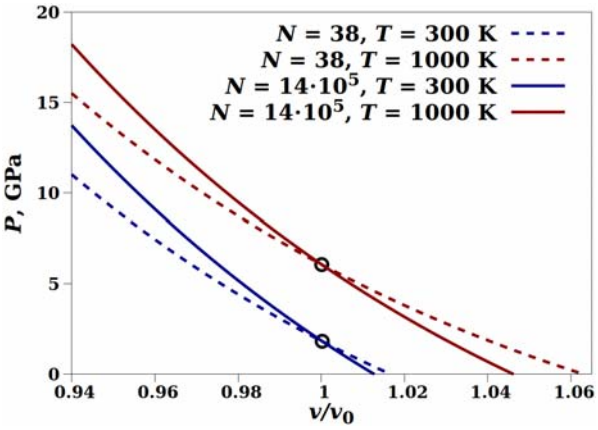


Рис. 1. Уравнение состояния нанокристалла и макрокристалла золота для двух температур

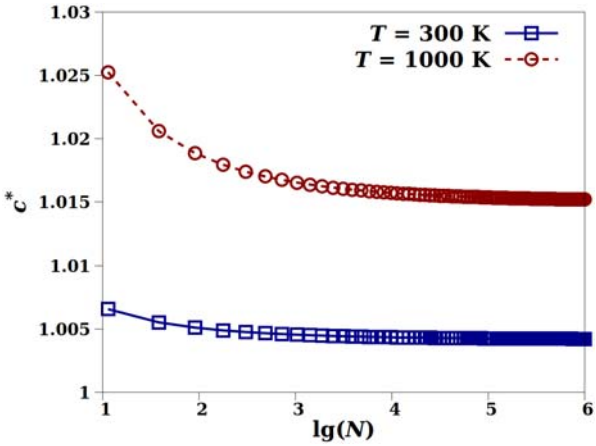


Рис. 2. Размерная зависимость среднего расстояния между центрами ближайших атомов

На рис. 1 представлены изотермо-изоморфные (при $T = 300$ K, 1000 K, $f = 1$) зависимости уравнения состояния от нормированного объема при числе атомов равном $N = 38$, $N_{po} = 3$ – пунктирные линии, и $N = 14 \cdot 10^5$, $N_{po} = 100$ – сплошные линии. Видно, что чем меньше число атомов в нанокристалле, тем больше он растянут при $P = 0$. Более наглядно это видно из рис. 2, на котором представлено среднее расстояние между центрами ближайших атомов c^*, нормированное на r_0. При уменьшении числа частиц $c^* > 1$. Это обусловлено наличием в системе поверхностного давления, которое определяется разницей $P_{\text{macro}} - P_{\text{nano}}$, и для соблюдения условия $P = 0$, кристалл растягивается. Линии уравнения состояния нанокристалла и мак-

рокристалла пересекаются в определённых точках ($T = 300$ K, $v/v_0 = 1.00026$, $P = 1.8187$ GPa), ($T = 1000$ K, $v/v_0 = 1.00013$, $P = 6.06275$ GPa). Ниже этой точки поверхностное давление будет сжимающим, а выше – растягивающим.

Температура плавления рассчитывалась по формуле, полученной в [6], на основании критерия Линдеманна:

$$T_m^* = \frac{T_m(N)}{T_m(\infty)} = \left[\frac{\Theta(N)}{\Theta(\infty)}\right]^2 \left[\frac{c(N)}{c(\infty)}\right]^2 = \left[\Theta^*(N)\cdot c^*(N)\right]^2.$$

Полученная нами изобарическая зависимость (при $P = 0$) функции T_m от lg(N) представлена на рис. 3, где также приведены оценки других авторов. Наши изобары рассчитаны для двух форм нанокристалла ($f = 1$ и $f = 5$) при изохорическом ($R = 1$) и изобарическом ($P = 0$) процессах. $R = r_0/c$ – линейная относительная плотность кристалла.

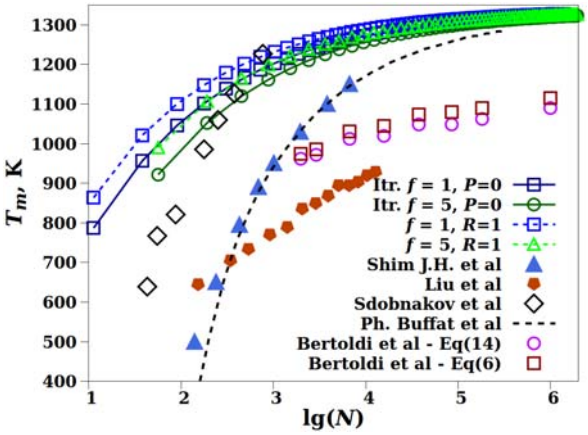


Рис. 3. Размерная зависимость T_m золота для изохорического и изобарического процесса

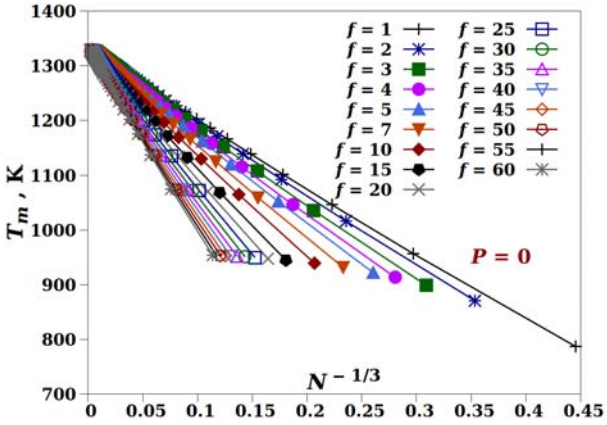


Рис. 4. Размерная изобарная ($P = 0$) зависимость температуры плавления для пластинчатых нанокристаллов

Как видно из рис. 3, размерная зависимость заметно усиливается при переходе от изохорического (пунктирная линия с открытыми квадратами для $f = 1$, $R = 1$ и кружками для $f = 5$, $R = 1$) к изобарическому (сплошная линия с закрытыми квадратами для $f = 1$, $P = 0$ и кружками для $f = 5$, $P = 0$) процессу. Пунктирной линией без символов показан результат экспериментальных исследований размерной зависимости температуры плавления золота из [7].

Изобарическая зависимость функции T_m от аргумента $N^{-1/3}$ при разных формах нанокристалла представлена на рис. 4 для $f > 1$ и на рис. 5 для $f < 1$. Как видно из рис. 3 – 5 зависимость $T_m(N)$ усиливается при отклонении формы нанокристалла от формы куба. Для RP-модели кривые $T_m(N, P = 0)$ на рис. 3 – 5 заканчиваются при минимально возможном размере нанокристалла ($N_{cr} = 11$ для куба). Величина N_{cr} увеличивается при отклонении значения f от единицы, т.е. при деформации кубической формы нанокристалла.

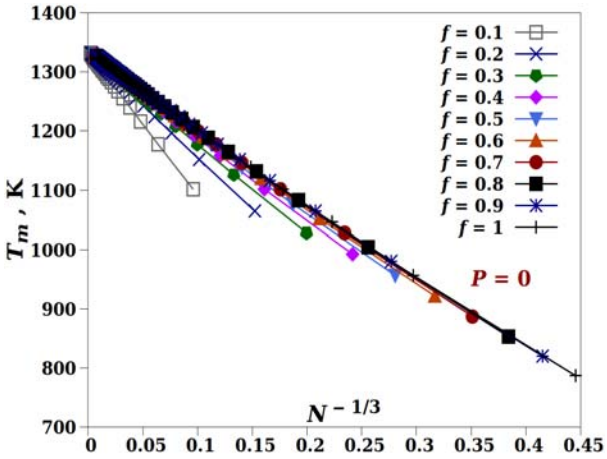


Рис. 5. Размерная изобарная ($P = 0$) зависимость температуры плавления для стержневидных нанокристаллов

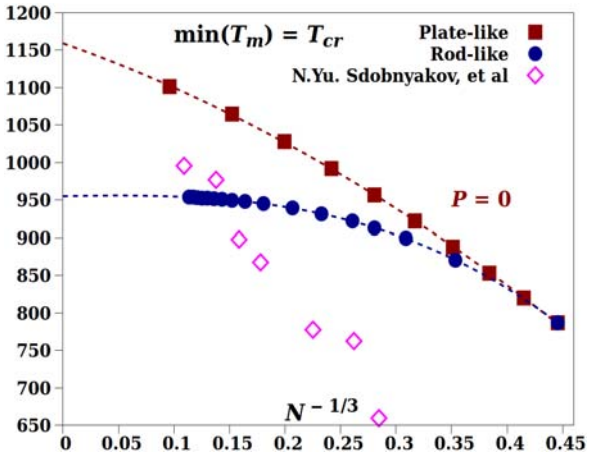


Рис. 6. Аппроксимация конечных точек зависимости $T_m(N)$ для некубичных форм нанокристалла

Если рассматривать конечные точки размерной зависимости температуры плавления $T_m(N_{cr}, P = 0)$, как точки начала кристаллизации, то их аппроксимация даст зависимость температуры кристаллизации (T_{cr}) от размера, т.е. MIN[$T_m(N_{cr}, P = 0)$] = $T_{cr}(N, P = 0)$.

На рис. 6 показана аппроксимация конечных точек размерной зависимости $T_m(N^{-1/3}, P = 0)$ для пластинчатых и стержневидных форм, которая определяет температуру начала кристаллизации: $T_{cr}(N^{-1/3}, P = 0)$. Символами на рис. 6 показаны оценки $T_{cr}(N^{-1/3})$, полученные в [8] методом Монте-Карло. Экстраполяция зависимости $T_{cr}(N^{-1/3}, P = 0)$ на макрокристалл (т.е. на $N^{-1/3} = 0$) дала значение: $T_{cr}(N = \infty, P = 0) = 955$ K (для стержней) – 1160 K (для пластин), как это показано на рис. 6. Это хорошо согласуется с правилом Турнбулла для отношения температуры начала кристаллизации к температуре плавления для макрокристалла чистого металла при $P = 0$: $T_{cr}/T_m = 0.7$–0.867 [9], а также оценками другого автора: $T_{cr}/T_m = 0.76$–0.83 [10].

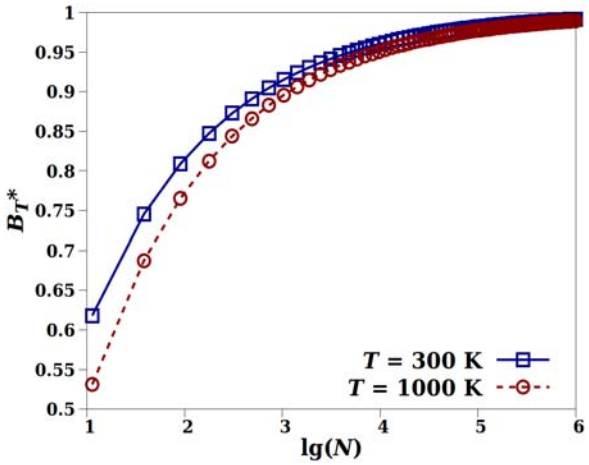


Рис. 7. Размерная зависимость нормированного модуля упругости для двух температур

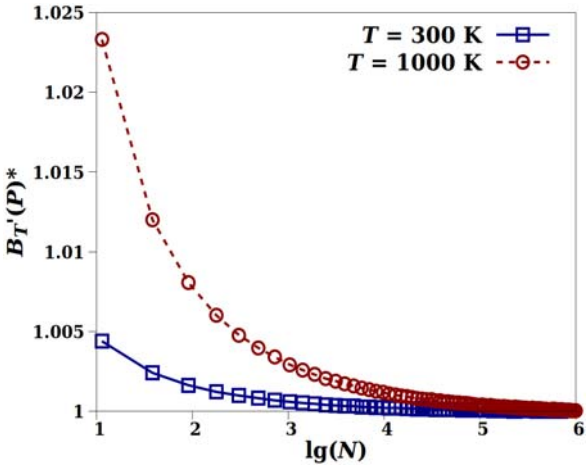


Рис. 8. Размерная зависимость производной по давлению модуля упругости для двух температур

На рис. 7 – 8 показаны размерные изотермо–изобарические зависимости, рассчитанные для $P = 0$ и $f = 1$, относительного модуля упругости B_T*, нормированного на значение для макрокристалла и его производной по давлению $B_T'(P)$* для двух температур 300 К (квадраты) и 1000 К (кружки). Как видно из рисунков, с уменьшением размера, модуль упругости уменьшается, а его производная увеличивается. С увеличением температуры размерные зависимости усиливаются.

На рис. 9 – 10 представлены размерные изотермо–изобарические зависимости, рассчитанные для $P = 0$ и $f = 1$, удельной поверхностной энергии σ грани (100) и её производной по температуре $\sigma'(T)$ вдоль двух изотерм: 300 K (квадраты) и 1000 K (кружки). Как видно из рисунков, с уменьшением размера поверхностная энергия и её производная уменьшаются. С увеличением температуры зависимость $\sigma(N)$ усиливается, а размерная зависимость $\sigma'(T)$ практически не изменяется с температурой.

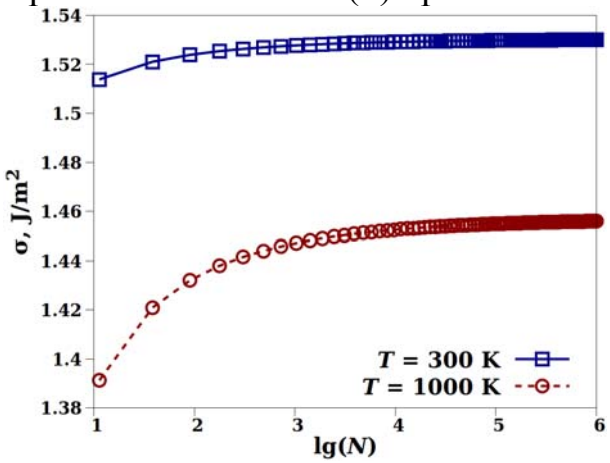


Рис. 9. Размерная зависимость поверхностной энергии

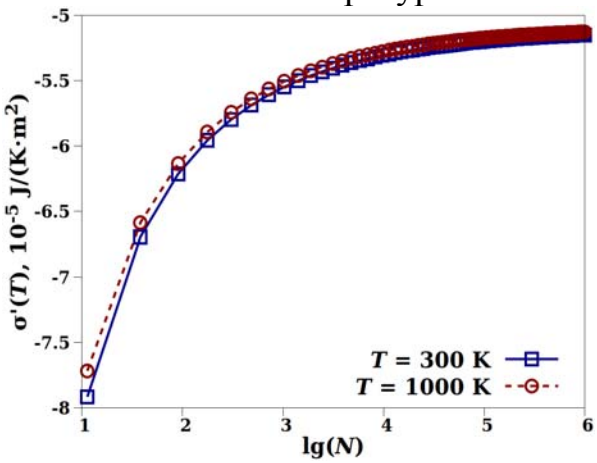


Рис. 10. Размерная зависимость производной по температуре $\sigma'(T)$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-11013_мк и Программы Президиума РАН (программа № I.13).

Литература

1. E.N. Akhmedov. Molybdenum lattice properties at high pressure // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2018, V. 121, P. 62-66. doi: 10.1016/j.jpcs.2018.05.01.
2. Новикова С.И. Тепловое расширение твёрдых тел, М.: Наука, 1974.
3. K. Takemura, A. Dewaele. Isothermal equation of state for gold with a He-pressure medium // Physical review B, 2008, V. 78, I. 10, P. 104119. doi: 10.1103/PhysRevB.78.104119.
4. Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 544 с.

5. M.N. Magomedov. On the statistical thermodynamics of a freestanding nanocrystal: Silicon // Crystallography Reports, 2017, V. 62, I. 3, P. 480-496. doi: 10.1134/S1063774517030142.
6. M.N. Magomedov. On the criterion of the crystal-liquid phase transition // The Physics of Metals and Metallography, 2008, V. 105, I. 2, P. 116-125. doi: 10.1007/s11508-008-2003-7.
7. P. Buffat, J.P. Borel. Size effect on the melting temperature of gold particles // Physical Review A, 1976, V. 13, I. 6, P. 2287. doi: doi.org/10.1103/PhysRevA.13.2287.
8. N.Y. Sdobnyakov, P.V. Komarov, D.N. Sokolov, V.M. Samsonov. Study of the thermodynamic characteristics of gold nanoclusters using a Gupta many-body potential // The Physics of Metals and Metallography, 2011, V. 111, I. 1, P. 13-20. doi: 10.1134/S0031918X1101012.
9. D. Turnbull, R.E. Cech. Microscopic observation of the solidification of small metal droplets // Journal of Applied Physics, 1950, V. 21, I. 8, P. 804-810. doi: 10.1063/1.1699763.
10. R. Kalyanaraman. Nucleation energetics during homogeneous solidification in elemental metallic liquids // Journal of Applied Physics, 2008, V. 104, I. 3, P. 033506. doi: 10.1063/1.2961329.

DEPENDENCE OF GOLD NANOCRYSTAL PROPERTIES ON THE SURFACE SIZE AND SHAPE

E.N. Akhmedov

Institute for Geothermal Research of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala

Using a relatively simple analytical model, the parameters of the pair interatomic potential for fcc gold are determined. Both the equation of state and the size dependence of all lattice properties are calculated for both the isochoric and isobaric (P = 0) decrease of the number of atoms in the nanocrystal. It is shown that the isobaric (at P = 0) size dependence of the melting point of a gold nanocrystal is in better agreement with experiment than the calculated isochoric dependence.

УДК 678 19-163

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ СКН И ПВХ

Кумыков Т.С.

Институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН, Нальчик

Спектры диэлектрической релаксации полимерных композиционных материалов на основе СКН и ПВХ исследованы в данной работе. Температурно-частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости изучены методом диэлектрической спектроскопии. С помощью данного метода оценены области применения новых полимерных композиционных материалов. Показано, что наличие жесткоцепного полимера ПВХ существенным образом влияет на изменение диэлектрических свойств КМП.

Введение

В последние годы для решения ряда фундаментальных и прикладных задач физики, а также конструирования новых приборов все шире используются полимерные композиционные материалы все чаще находят применение в нетрадиционных для себя сферах [1-3]. Например, в физике полупроводников и микроэлектронике ведутся интенсивные исследования, направленные на расширения круга полупроводниковых материалов с новыми свойствами, в частности на развитие такого направления, как молекулярная электроника. Одной из разновидностей полупроводниковых материалов являются органические (молекулярные) полупроводники - широкий класс веществ, относящихся по типу связи к молекулярным соединениям и обладающих заметной электропроводностью. К ним относятся, например, молекулярные кристаллы, полимеры, и т.д.

Такие материалы могут найти применение в качестве изоляции емкостных накопителей энергии, работающих на импульсном напряжении. КПМ для емкостных накопителей энергии должны обладать стабильными электрофизическими характеристиками в широком диапазоне частот внешнего электрического поля. Проблема заключается в том, что существенное повышение диэлектрической проницаемости КПМ возможно при условии высокой степени полярности и совместимости составляющих его компонентов. Повышение полярности компонентов органического происхождения ведет к возникновению частотных областей дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости, что обуславливает нестабильность характеристик самой полимерной матрицы. Введение мелкодисперсного наполнителя неорганического происхождения существенно модифицирует структуру и свойства КПМ за счет межфазных взаимодействий и образования граничного нанослоя вблизи частиц наполнителя [4–8]. Это определяет особенности временного распределения локального поля в отдельных об-

ластях полимерной системы и частотной дисперсии эффективной комплексной диэлектрической проницаемости КПМ. В этой связи, при разработке КПМ необходимо иметь информацию о частотном спектре комплексной диэлектрической проницаемости самой полимерной матрицы и основных закономерностях изменения параметров спектра диэлектрической релаксации при введении в полимерную матрицу частиц наполнителя неорганического происхождения. В [9, 10] показано, что применение пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ) в качестве полимерной матрицы позволяет получить КПМ с достаточно высоким удельным энергосодержанием (до 10^5 Дж/м^3) в миллисекундном диапазоне длительностей фронта импульсного напряжения. В этой связи целью данной работы являлось исследование тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости КПМ на основе СКН и ПВХ в диапазоне частот от 50 до 65 кГц.

Экспериментальная часть

В работе использовались синтетический каучук нитрильный (СКН-26)

$$[-CH_2-CH=CH-CH_2-[-CH_2-\underset{\downarrow}{C}H]]_n$$

$$CN$$

и жесткоцепной полимер – поливинилхлорид (ПВХ)

$$[-CH_2-\underset{\downarrow}{C}HCL-]_n$$

в трех модификациях. Первая серия образцов состоит из чистого СКН-26, вторая модификация представляет собой структурно однородный композит, содержащий 80 % СКН-26 и 20 % ПВХ, третий композит содержит 95 % СКН-26 и 5 % ПВХ.

Образцы смешивались на лабораторном валковом оборудовании. Вальцы нагревали до температуры 145 °С. В первую очередь на валки накручивали каучук (СКН 26), затем добавляли ПВХ. Полимерную смесь, перемешивали в течение 15 мин, добавляя вулканизирующие добавки. Вырезали из полимерной смеси «шкурку» круглой формы и клали в пресс-форму. Пресс-форму клали под вулканизационный пресс, нагретый до температуры 140 °С и термостатировали в течение 15-20 мин. Затем дали давление 100 атмосфер и держали под давлением 15-20 мин. Охлаждали пресс до комнатной температуры 10-15 мин. Из спрессованной полимерной композиции вырезались образцы в виде дисков толщиной 1-2 мм и диаметром 50 мм. Перед испытанием они выдерживались при температуре 20 °С и 65 % относительной влажности в течение 24 часов. После этого образцы помещались в испытательную камеру.

Измерения проводились с помощью резонансного метода, суть которого заключается в измерении добротности измерительного контура и емкости включенного в этот контур конденсатора с исследуемым образцом при резонансе с параллельным контуром, содержащим конденсатор известной емкости. Измерения велись при частоте от 50 до 65 кГц. Погреш-

ность измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь составили 5 % и 3 % соответственно.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Результаты исследования температурно-частотной зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь СКН-ПВХ-матрицы приведены на рис. 1-3. Видно, что у всех образцов наблюдается максимум, в величину которого вносит свой вклад жесткоцепной полимер ПВХ.

Наличие низкого значения диэлектрической проницаемости у чистой полимерной матрицы связанно с подвижностью полимерных цепочек в электрическом поле. В композиционных материалах на основе матрицы из смеси полимеров СКН-26 и ПВХ при соотношении 90 % и 10 % значение диэлектрической проницаемости меньше, т.к. внесение в полимерную матрицу жесткоцепного полимера ПВХ уменьшает подвижность полимерных цепочек, а при соотношении 70 % на 30 % наблюдается увеличение.

В переменном электрическом поле изучаемые образцы ведут себя неоднозначно. У чистой матрицы наблюдается незначительное падение емкости в начальный момент времени, при подаче на образец электрического поля. У композиционных же материалов наблюдается стабильное во времени значение диэлектрической проницаемости.

Изучение частотных зависимостей эффективной диэлектрической проницаемости в переменном поле 220 В. Показано, что при низких частотах (50 Гц) исходная полимерная матрица и композиты на ее основе проницаемости.

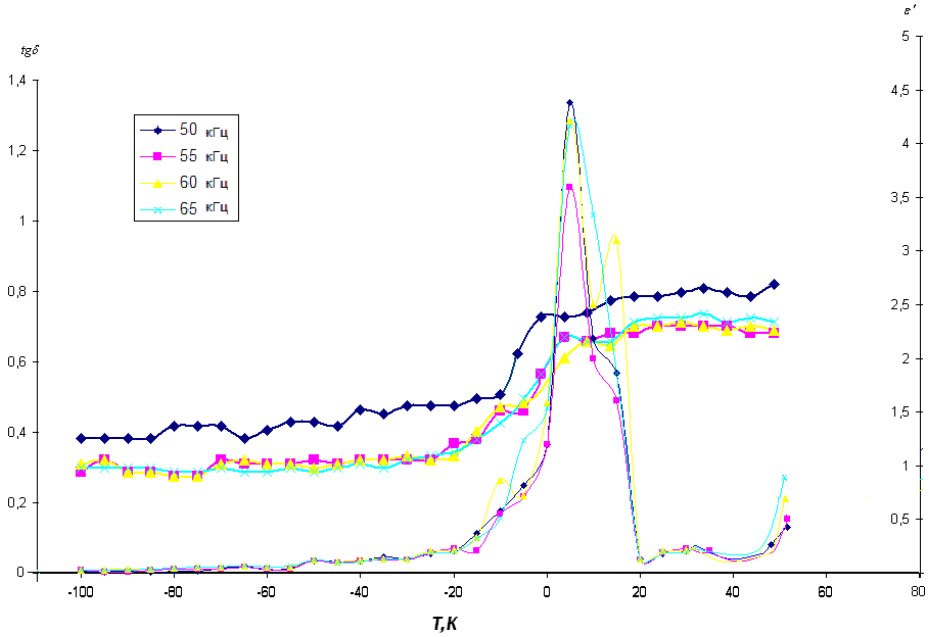


Рисунок 1. Температурно-частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости полимера СКН-26 100 %

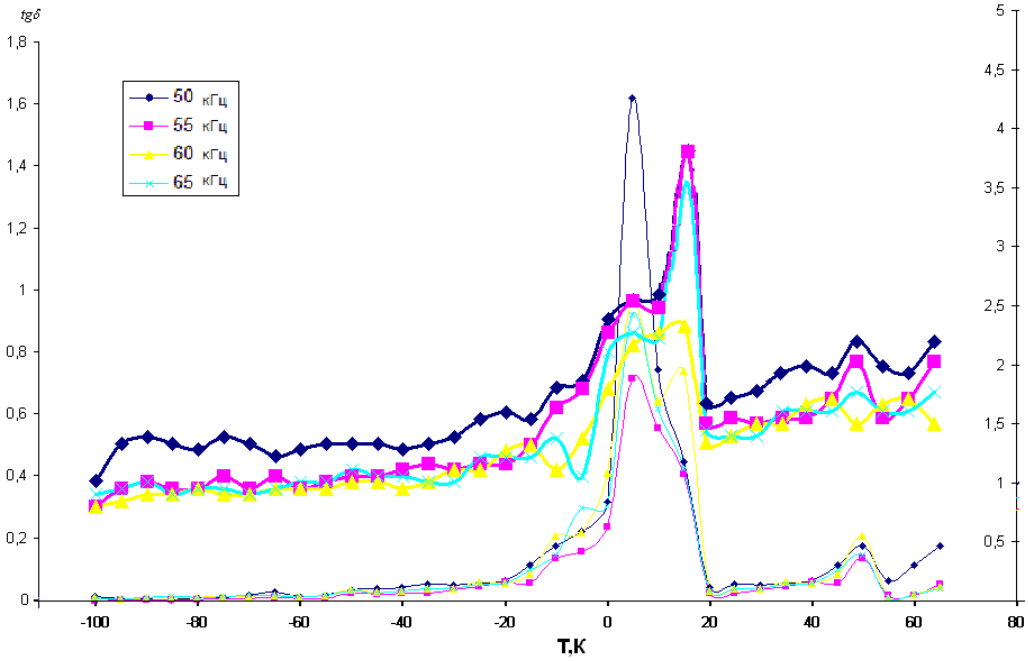


Рисунок 2. Температурно-частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости полимерной смеси СКН-26 90 % + ПВХ 10 %

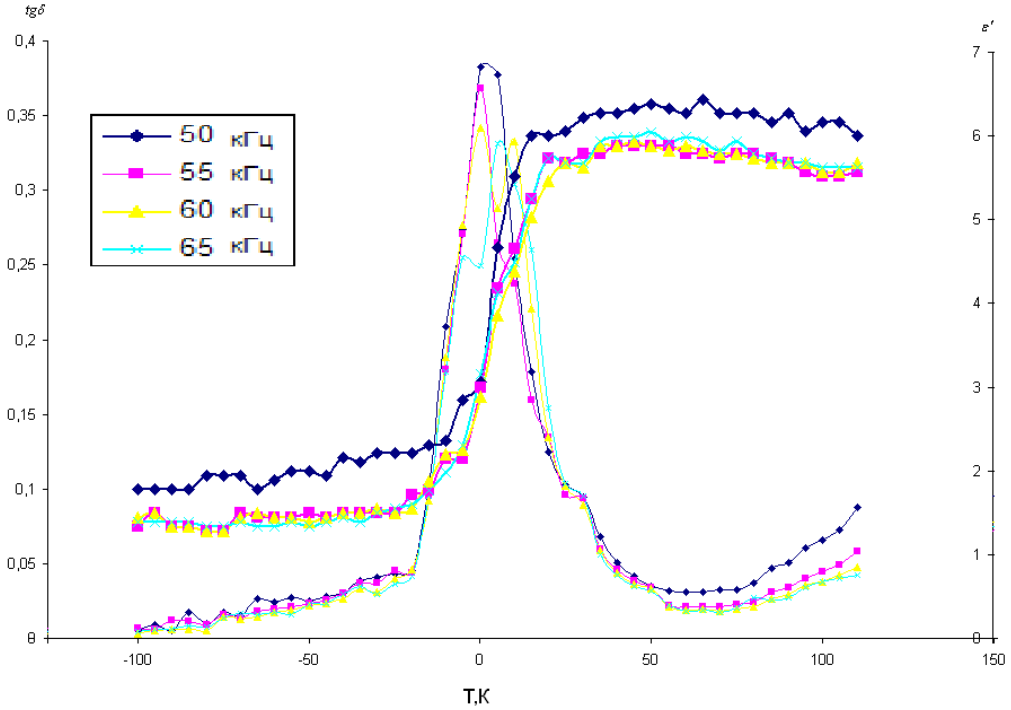


Рисунок 3. Температурно-частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости полимерной смеси СКН-26 70 % + ПВХ 30 %

С увеличением частоты происходит падение ε, и, начиная с частоты 55 Гц и выше, диэлектрическая проницаемость низкая, и ее изменения практически не происходит. Полученные результаты можно объяснить тем, что при высоких частотах полимерные цепи не успевают перестраиваться

при изменении электрического поля и, вследствие этого, полимерная матрица находится в стабильном состоянии, т.е., внутри самой полимерной матрицы не происходит никаких перегруппировок полимерных цепочек. У полимерной матрицы при частотах 50 Гц значение диэлектрической проницаемости примерно в 2 раза выше, чем у композита на ее основе с 30 % содержанием ПВХ. Вероятно, это связано с экранированием электрических зарядов на жесткоцепном полимере ПВХ полимерной матрицей.

Для данных материалов исследовалось поведение тангенса потерь при наложении переменного электрического поля. На рисунках видно, что диэлектрические потери с полимерной матрицей при внесении жестко цепного полимера ПВХ уменьшаются в 3 раза. Также заметно, что максимум смещается в область низких температур. Смещение положения максимума tgδ обусловлено увеличением времени релаксации этих групп вследствие усиления взаимодействия между ними.

С увеличением частоты происходит падение тангенса угла диэлектрических потерь, причем в области частоты 65 кГц наблюдается двойной максимум.

Проведенные исследования показали, что у всех образцов, как чистой полимерной матрицы, так и у композитов на ее основе наблюдается зависимость диэлектрической проницаемости от частоты измеряемого поля. При увеличении частоты имеет место резкое падение диэлектрической проницаемости. Обнаружено высокое значение диэлектрической проницаемости матрицы на основе смеси полимеров, которое в несколько раз превышает значение диэлектрической проницаемости отдельно взятых полимеров (таблица).

Таблица. Значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для различных полимерных матриц [11]

	СКН-26	ПВХ
ε	10,2	3,24
tgδ	0,310	0,02

В постоянном электрическом поле композиционные материалы находятся в стабильном состоянии, что является положительной характеристикой материала. Существенное влияние оказывает термическое воздействие, после которого происходит увеличение тангенса потерь, но у композитов он значительно ниже, чем у чистой полимерной матрицы.

Полученная полимерная матрица из смеси полимеров СКН-26+ПВХ имеет существенно более низкое значение диэлектрической проницаемости, чем отдельно взятые исходные полимеры. Это позволит в дальнейшем получать полимерные композиционные материалы с заданными диэлектрическими свойствами, что является одним из необходимых условий их применения в микроэлектронике.

Литература

1. Стадник А.Д., Кирик Г.К. Полимерные композиты и нанокомпозиты в магнитных полях, 2005, 239 с.
2. Волков А.В., Москвина М.А., Зезин С.Б. // ВМС. – 1980. Сер. А, – Т. 45, – №2, – С. 283-291.
3. Волков В.А., Москвина, Волынский, Бакеев Н.Ф**.** ВМС, – 1999, – Сер. А, – Т 41, – №6, – С. 963-969.
4. Липатов Ю.С. Структура, свойства наполненных полимерных систем и методы их оценки // Пластмассы. – 1976. – № 11. – С. 6–10.
5. Gefle O.S., Lebedev S.M., Uschakov V.Ya. The mechanism of the barrier effect in solid dielectrics // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1997. – V. 30. – P. 3267–3273.
6. Lewis T.J. Interfaces and nanodielectrics are synonymous // Proc. Intern. Conf. Solid Diel. – 2004. – July 5–9, V. 2. – P. 792–795.
7. Lebedev S.M., Gefle O.S., Pokholkov Y.P. The barrier effect in dielectrics. The role of interfaces in the breakdown of inhomogeneous dielectrics // IEEE Trans. Diel. Electr. Insul. – 2005. – V. 12. – №3. – P. 537–555.
8. Tanaka T. Dielectric nanocomposites with insulating properties // IEEE Trans. Diel. Electr. Insul. – 2005. – V. 12. – № 5. – P. 914–928.
9. Gefle O.S., Lebedev S.M., Pokholkov Yu.P., Agoris D.P., Vitellas I. Influence of polarisation on breakdown strength of polymeric composite dielectrics // IEE Proc. Sci. Meas. Technol. – 2001. – V. 148. – № 3. – P. 125–128.
10. Гефле О.С., Лебедев С.М., Ткаченко С.Н. Поведение композиционных материалов с наполнителем из сегнетоэлектрической керамики в электрическом поле // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 64–68.
11. Энциклопедия полимеров // Издательство «советская энциклопедия» Москва 1972, С. 311-443.

THE STUDY OF DIELECTRIC PROPERTIES OF POLYMER BLENDS BASED ON SCN AND PVC

Kumykov T.S.

Institute of Applied Mathematics and Automation
of Kabardin-Balkar Scientific Centre of RAS, Nalchik

The spectra of dielectric relaxation of polymer composite materials based on SCN and PVC are investigated in this paper. Temperature-frequency dependences of complex permittivity were studied by dielectric spectroscopy. With the help of this method the fields of application of new polymer composite materials are estimated. It is shown that the presence of rigid-chain polymer PVC significantly affects the change in the dielectric properties of the CMP.

УДК 537.9; 538.911 19-166

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖЗЕРЕННОГО ТРАНСПОРТА ЭЛЕКТРОНОВ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК УЗКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Жуков Н.Д., Гавриков М.В., Ягудин И.Т.

Общество с ограниченной ответственностью «НПП Волга», Саратов.

На образцах в структуре мультизеренного слоя коллоидных квантовых точек (КТ) узкозонных полупроводников InSb и PbS при протекании тока транспорт электронов в межзёренных нанозазорах осуществляется термо-эмиссией из КТ без оболочки и туннельной эмиссией – из КТ с оболочкой. Инжекция электронов в КТ происходит туннельной эмиссией и пролётом через оболочку. Для КТ без оболочки для тока наблюдается ограничение пространственным зарядом подобно кулоновской блокаде.

Данное исследование имеет практическое значение для создания приборных мультизёренных наноструктур (МЗС). Исследование физики процессов в МЗС относится к области неупорядоченных структур – полупроводниковых поликристаллов. Многочисленные публикации в литературе по поликристаллическим материалам относятся к структурам плотной упаковки с практически нулевыми зазорами между кристаллитами-зёрнами [1]. Для них используются физические модели рассеяния электронов на границах зёрен и контактных явлений. Спецификой рассматриваемых нами МЗС являются относительно большие зазоры между зёрнами, при которых электроны испытывают эмиссию из зерна в зазор и инжекцию из зазора в зерно. Эти процессы исследованы нами на отдельных зёрнах поверхности подложек с использованием метода сканирующей туннельной микроскопии [2, 3].

В нашей работе [4] проведено исследование механизмов тока в МЗС наночастиц наиболее перспективных для применений полупроводников (Si, GaAs, InAs, InSb). Детальный анализ вольтамперных характеристик позволил установить, что их поведение определяется механизмом межзёренной туннельной эмиссии из приповерхностных электронных состояний субмикронных частиц. Определены параметры эмиссионного процесса, и получена формула зависимости тока I от напряжения V.

Особый интерес представляют МЗС на основе квантовых точек (КТ) узкозонных полупроводников, для которых могут проявляться внутри- и межзёренные размерные эффекты, оказывающие сильное влияние на транспорт электронов [2].

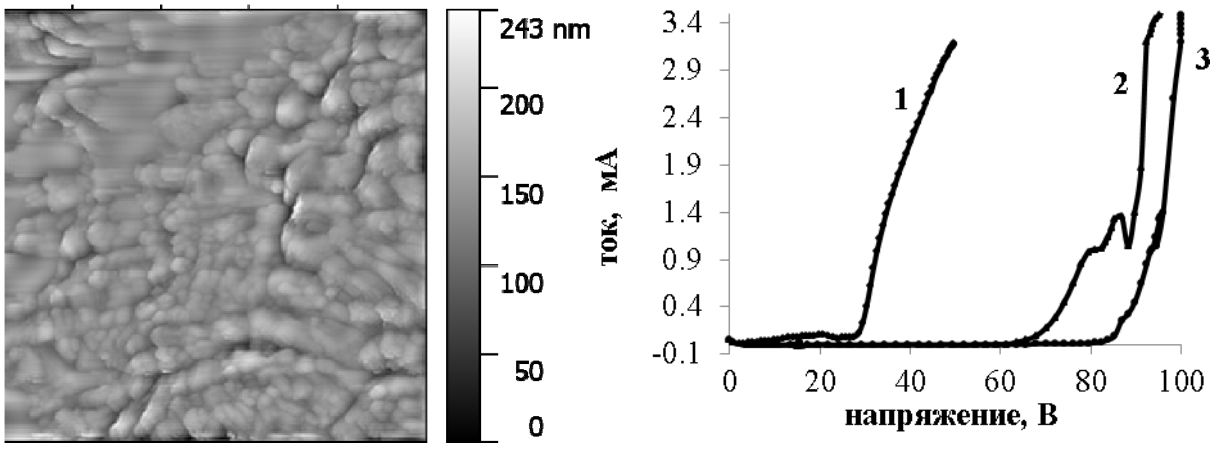
В работе исследованы коллоидные квантовые точки, синтезированные в НИИПА (Дубна): КТ-InSb без оболочки и КТ с оболочкой – InSb/CdS, InSb/InP, PbS/CdS.

Образцы МЗС изготовлены осаждением КТ из растворов летучей жидкости на стеклянную подложку с встречно-штыревыми алюминиевыми плё-

ночными электродами методом самоорганизации ансамблей на поверхности подложки при контролируемом испарении растворителя [5]. На рисунке 1*а* приведено типичное фрагментарное изображение поверхности слоя, полученное на 3D-атомно-силовом (АСМ) микроскопе. Покрытия имели слоистую структуру плотно упакованных островков с неровностями между ними не более 10 nm, имеющих местами взаимное плотное контактирование.

Исследование проведено на основе измерений вольтамперных характеристик (ВАХ). Для измерений ВАХ-МЗС использовался нестандартный генератор однополярного низкочастотного импульсного «пилообразного» напряжения до 300 V, длительность импульсов - 500 μs, скважность - 128. Параметры элементов схемы и режимы подбирались с учётом отсутствия влияния на ВАХ реактивных составляющих, переходные процессы контролировались по осциллограммам. Методические подробности приведены в нашей работе [4]. Исследования ВАХ отдельных наночастиц проводились на сканирующем туннельном микроскопе СЗМ SOLVER NANO путём их многократных повторяющихся измерений и усреднения. Экспериментальные ВАХ обрабатывались в программе Microsoft Excel и для анализа использовались только те, для которых аналитическая аппроксимация кривых давала максимальные значения величин коэффициентов достоверности, но не менее 0.99.

На рисунке 1*б* приведены ВАХ-МЗС разных вариантов структур с характерным поведением – резким пороговым по напряжению возрастаниием тока.



а ***б***

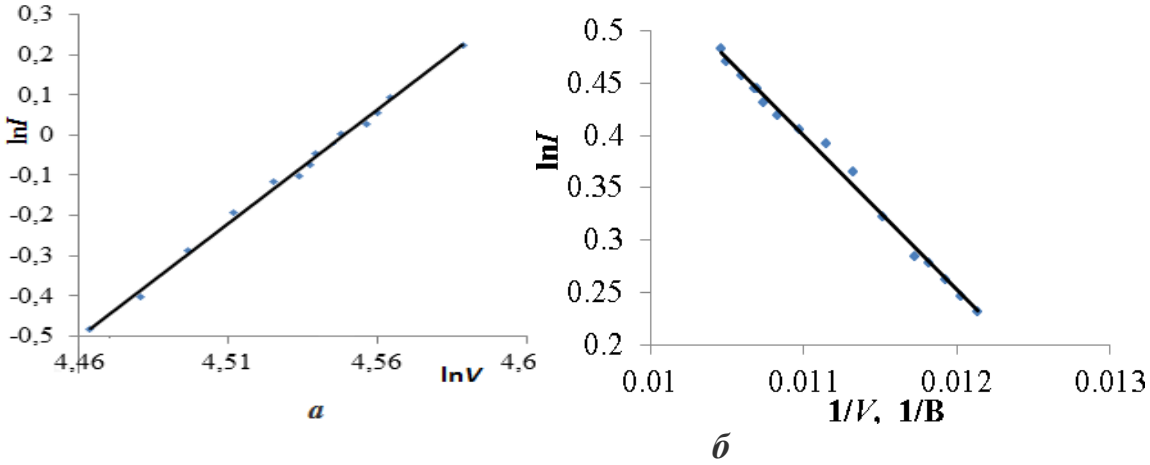
Рисунок 1 – ***а:*** 3D-АСМ-отображение фрагмента поверхности мультизёренного слоя. ***б***: ВАХ МЗС квантовых точек PbS/CdS (1), InSb (2), InSb/InP (3)

Для объяснения полученных результатов и выбора моделей транспорта электронов проводилось СТМ-исследование отдельных наночастиц на проводящей подложке.

Анализ всех ВАХ (ток *I* в функции от напряжения *V*) и выбор моделей проводились на основе классических представлений транспорта электронов

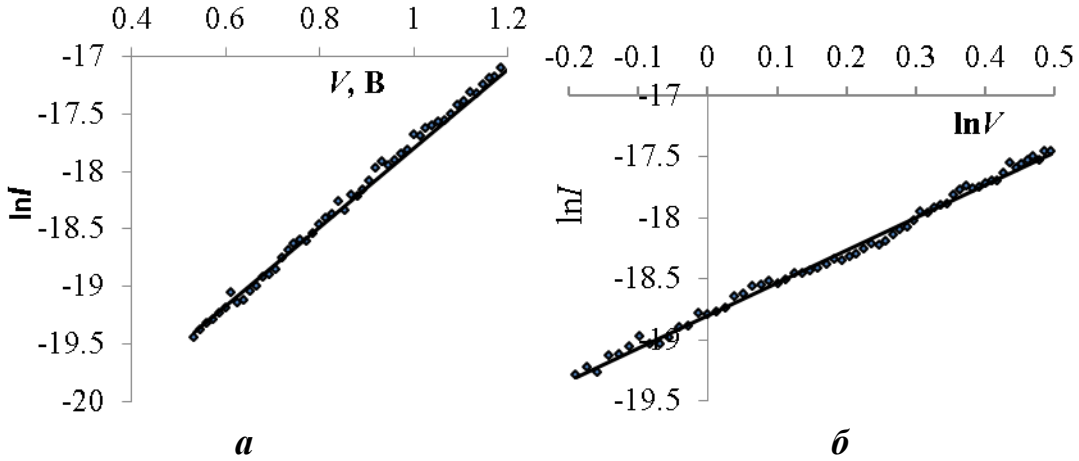
через гетерограницу в полупроводник: термоэмиссии – I~exp[B_eV], туннельной эмиссии – I~exp[B_t/V], ограниченного зарядом тока $I \sim V^C$ ($2 < C < 3$).

На рисунках 2 и 3 представлены, как примеры, типичные ВАХ МЗС и СТМ в характерных координатах.



а *б*

Рисунок 2 – ВАХ-МЗС: ***а*** – InSb, ***б*** – InSb/InP



а ***б***

Рисунок 3 – ВАХ-СТМ эмиссии из КТ-InSb (***а***) и зонда (***б***)

В таблице 1 сведены основные результаты измерений. Производились 20-25 измерений на каждом образце, делались случайные выборки по 5-7 измерений, находились усреднённые параметры аппроксимаций, приведённые в таблице. Максимальные отклонения от среднего были ± (10−15) %.

Таблица – Свод данных по результатам измерений ВАХ

Парам ВАХ	СТМ, минус на п/п-ке			СТМ, плюс на п/п-ке			МЗС		МЗС
	InSb	InSb/CdS	InSb/InP	InSb	InSb/CdS	InSb/InP	InSb	InSb/InP	PbS
B_e	3.43		15.75						1.2
B_t	2.23	-6.98	-6.63		-4.72	-3.3/-3.9*		-140	-9.1
C				2.67			4.9		2.25

Из полученных данных можно сделать модельное представление межзёренного транспорта электронов.

При эмиссии из квантовых точек (-V на образце) для КТ-InSb наблюдается два участка ВАХ: в области малых напряжений (до 1.2 В) – термоэмиссия с величиной параметра B_e~3.43 и в области больших напряжений (более 1.2 В) – туннельная эмиссия с параметром B_t~2.23. Для КТ-InSb/CdS и InSb/InP преоладающим является туннельно-эмиссионный механизм при B_t~7. Отношение показателей, равное примерно трём, объясняется тем, что определяющей величиной в формуле для параметра B_t является значение корня квадратного из величины эффективной массы [2], отношение которых в данном случае равно примерно трём (m_{InSb}~0.015m_0; m_{CdS}~0.2 m_0; m_{InP}~0.1m_0, www.xumuk.ru). Такой результат может указывать на то, что эмиссия происходит из слоя оболочки, а не из ядра КТ.

При эмиссии из зонда (+V на образце) ВАХ для КТ-InSb/CdS и InSb/InP определяется туннелированием и пролётом электронов в ядро КТ через оболочку. Параметр B_t при этом имеет значение, промежуточное между ядром (InSb) и оболочкой (CdS и InP). Для образца КТ-InSb/InP, при напряжениях более 1.5 В, наблюдалась зависимость Фаулера-Нордгейма (в таблице 1 параметр обозначен «3.9*»), то есть ВАХ определялась эмиссией из зонда. Это может указывать на облегчённый характер туннелирования через оболочку InP, имеющего лучшие свойства размерного квантования, чем оболочка CdS.

Для КТ-InSb наблюдалась характерная степенная зависимость, по которой можно судить о кулоновском ограничении тока пространственным зарядом (ТОПЗ) КТ (табл.1, C~ 2.67). Этот эффект подобен кулоновской блокаде и является прямым доказательством квантовой размерности наночастиц.

ВАХ-МЗС для КТ-InSb имели вид ТОПЗ, но с более высоким значением параметра C (табл.1, C~4.9). ВАХ для КТ- InSb/InP имели явно туннельный характер с большим значением параметра B_t~140. Исходя из модели протекания тока через последовательно расположенные КТ с перескоками через многие межзёренные нанозазоры [4] и используя отношение параметров B_t (140:2.23), можно считать, что в линиях тока в среднем ~(50-60) зазоров, то есть слой состоит из порядка 100-200 КТ (1-2 мкм).

Таким образом, структура мультизёренного слоя квантовых точек для протекания тока и транспорта электронов имеет межзёренные нанозазоры, в которых электроны при эмиссии из полупроводника преодолевают барьеры термо-эмиссионным способом для КТ без оболочки и туннельно-эмиссионным – для КТ с оболочкой. При инжекции в полупроводник квантовой точки электроны испытывают туннельную эмиссию и пролёт через оболочку и ограничение пространственным зарядом подобно кулоновской блокаде.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 17-07-00139.

Литература

1. Винников А.Я. [Электронный ресурс]: Дис. канд. физ.-мат. наук. ГОИ, Ленинград, 1983. http://sinp.com.ua/work/1001894/Teoriya-elektroprovodnosti-neuporyadochennyx-polikristallicheskix
2. Жуков Н.Д., Глуховской Е.Г., Мосияш Д.С. Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50, № 7, с. 911-917.
3. Жуков Н.Д., Глуховской Е.Г., Хазанов А.А. Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50, № 6, с. 772-776.
4. Жуков Н.Д., Мосияш Д.С., Синёв И.В., Хазанов А.А., Смирнов А.В., Лапшин И.В. Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43, № 24. с. 72-79.
5. Адрианов В.Е., Маслов В.Г., Баранов А.В., Федоров А.В., Артемьев М.В. Оптический журнал. 2011. Т. 78. № 11. С. 11-19.

RESEARCH OF INTERTRACULAR TRANSPORT OF ELECTRONS OF COLLOIDAL QUANTUM POINTS OF UNIQUE SEMICONDUCTORS

Zhukov N. D., Gavrikov M.V., Yagudin I.T.

Limited Liability Company NPP Volga, Saratov

On samples in the multigrain layer structure of colloidal quantum dots (QDs) of narrow-gap InSb and PbS semiconductors with the flow of current, electron transport in intergranular nano-gaps is performed by thermal emission from QDs without a shell and tunneling emission from QDs with a shell. Electron injection into QDs occurs through tunnel emission and passage through the shell. For QDs without a shell for current, space charge limitation is observed, like the Coulomb blockade.

УДК 53.01-04; 535.1-3; 537.9; 54.03; 621.3 19-167

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe, PbS, InSb

Хазанов А.А.[1], Крыльский Д.В.[2], Жуков Н.Д.[1]

[1]Общество с ограниченной ответственностью «НПП Волга», Саратов
[2]Научно-исследовательский институт прикладной акустики, Дубна

Синтезированы коллоидным методом квантоворазмерные частицы (квантовые точки, КТ) полупроводников CdSe, InSb, PbS. Измерены спектры фотолюминесценции и проведен их математический анализ. Проведено сравнение полученных этим методом данных о размерах частиц с результатами независимых измерений методами динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что спектральный анализ люминесценции позволяет с высокой степенью достоверности судить о размерах КТ и их дисперсии.

Свойства квантоворазмерных частиц (квантовых точек, КТ) зависят от их размеров, формы, структуры, состава. В условиях коллоидного синтеза структура КТ формируется на принципе самоорганизации и существенно зависит от параметров технологического процесса. Исследование КТ в их исходном состоянии (суспензии) проводится оптическими методами – люминесценция, рассеяние, поглощение. Расширение возможностей применений коллоидных КТ связано с их синтезом и исследованиями свойств в инфракрасном спектральном диапазоне, для чего требуются узкозонные полупроводники. Интересными, в этой связи, являются полупроводники A_3B_5, имеющие наиболее широкий диапазон свойств, наилучшие параметры размерного квантования, возможности большого выбора по самым разным требованиям. Публикации по результатам исследований КТ A_3B_5 многочисленны, но в большинстве своём посвящены эпитаксиально-мезаскопическим вариантам. Работы по коллоидным КТ полупроводниковых соединений A_3B_5 находятся в начальной стадии.

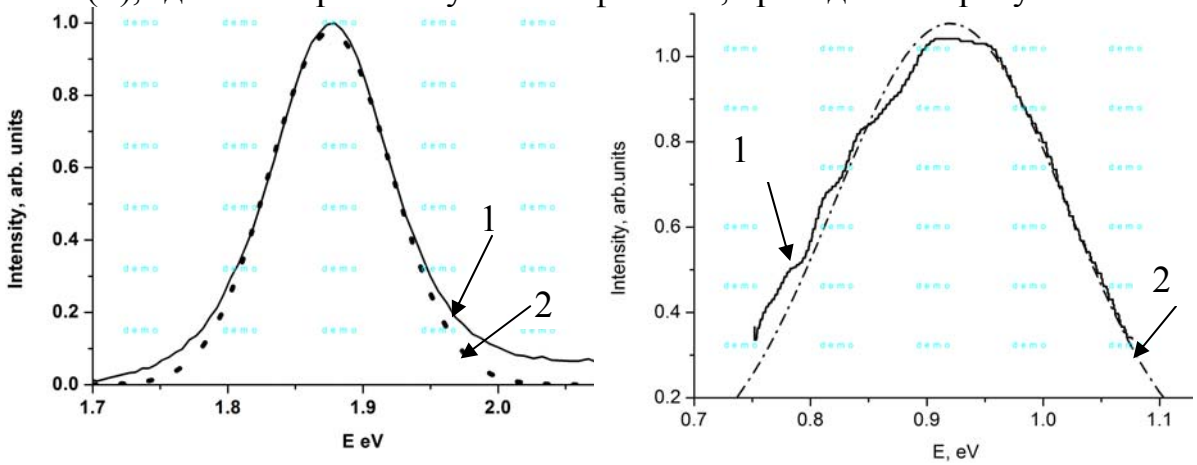
В данной работе исследованы спектральные особенности люминесценции коллоидных полупроводниковых квантовых точек широкозонного CdSe и узкозонных InSb и PbS.

Квантовые точки были синтезированы в НИИ ПА (Дубна) по методике, описанной в [1].

Измерение фотолюминесценции проводилось при помощи монохроматора МДР-41 со сменными дифракционными решетками. В качестве источника возбуждающего излучения использовались светодиоды и галогеновая лампа. Фотоприемниками служили ФЭУ-62, фотосопротивление PbS и InGaAs-детектор в каждом отдельном спектральном интервале диапазона от 300 до 3000 нм. Образцы представляли собой кварцевые кюветы с суспензией КТ в толуоле; объёмная доля КТ в суспензии варьировалась

от 0.1 до 3 %. Люминесценция в КТ CdSe возбуждалась фиолетовым светодиодом, а регистрировалась с помощью ФЭУ-62.

Полученные спектры фотолюминесценции, пересчитанные в координаты $I(E)$, где E – энергия излученных фотонов, приведены на рисунках1 и 2.



a) *b)*

Рисунок 1 – Спектры фотолюминесценции КТ CdSe (a) и PbS (b). 1 – эксперимент, 2 – аппроксимация кривой Гаусса

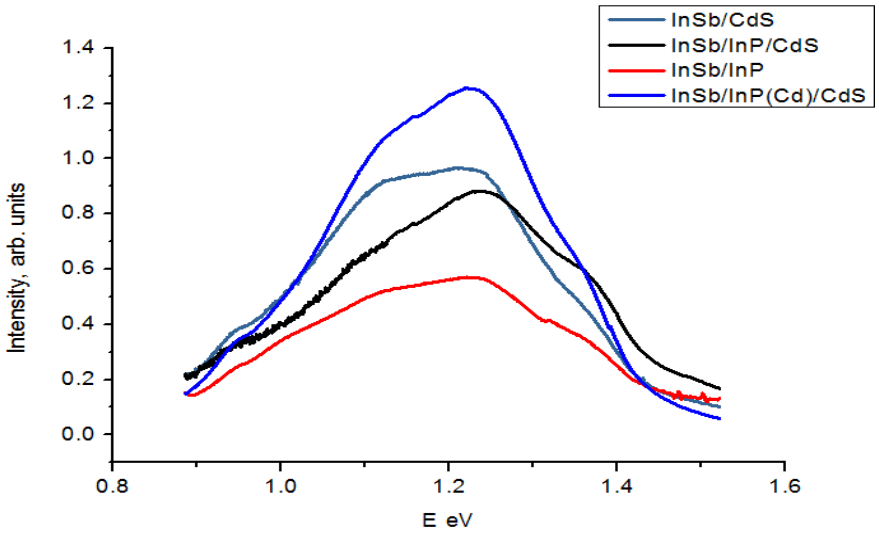


Рисунок 2 – Спектры фотолюминесценции КТ-InSb с различными вариантами оболочки

Спектральные зависимости люминесценции КТ CdSe и PbS (рис. 1*a* и 1*b*, соответственно) хорошо (параметр достоверности более 0.99) аппроксимируются гауссовым распределением $\exp[-(\lambda-\lambda_0)^2(2\sigma_\lambda^2)^{-1}]$ (пунктирные линии на рис. 1) с найденными путем подбора значениями среднеквадратичного отклонения $\sigma_\lambda \sim 0.5\Delta\lambda$, где: λ – длина волны излучения, λ_0 – длина волны в максимуме спектрального распределения, $\Delta\lambda$ – ширина спектральной полосы по уровню 0.5.

Для случая сильного конфайнмента (размер КТ меньше радиуса экситона Бора) при использовании приближения эффективной массы спектр разрешённых состояний электрона представляется в виде [2]:

$$\varepsilon_{glp} = h^2(8m)^{-1}(g^2a_x^{-2}+l^2a_y^{-2}+p^2a_z^{-2})$$

где: g, l, p = 1,2,3,...– квантовые числа; a_x, a_y, a_z – размеры квантовой частицы вдоль осей x, y, z. Для случая кубической симметрии ($a_x=a_y=a_z=a$): $\mathcal{E}_{glp} = h^2(8ma^2)^{-1}(g^2+l^2+p^2)$. Энергия того или иного уровня, отсчитанная от потолка валентной зоны, находится последовательным подбором квантовых чисел, который для первых четырёх уровней даст числовую последовательность суммы в скобке формулы – 3; 6; 9; 12. Тогда:

$$\mathcal{E}_n = h^2(8ma^2)^{-1}(3n) \approx 0.95n(m/m_0)^{-1}a^{-2}, \qquad (1)$$

где: n = 1; 2; 3; 4 – последовательные номера первых четырёх уровней (подзон), a – размер ребра кубической частицы в нанометрах, m_0 – масса свободного электрона в вакууме.

По экспериментальным данным для значений спектрального максимума λ_0 по формуле (1) вычислены значения размера КТ в максимуме распределения – a_0 (табл.). Предварительно измерялись размеры КТ на приборе Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern. По гистограммам распределения было установлено, что оно – гауссово со значениями среднеквадратичного отклонения $\sigma_a \sim 0.5\Delta a$, где Δa – величина разброса размеров по уровню 0.5 кривой распределения.

Таблица. Сводка данных

Материал	Сингония решётки	E_g, эВ	Параметр решётки, нм	m/m_0	ε	a_0, нм	λ_0, нм	$a_{\text{расч}}$, нм
CdSe	гексагон.	1.74	0.41/0.71	0.13	9.5	6-8	660	7.2
InSb	кубич.	0.17	0.65	0.013	17.7	4-5	1000-1100	4.5-5.0
PbS	кубич.	0.41	0.59	0.10	170	2-4	1350	3.6

Спектры фотолюминесценции КТ InSb с различными оболочками (рис. 2) имеют более сложную форму и не могут быть аппроксимированы одной гауссовой кривой. На всех спектрах, независимо от состава оболочки, присутствуют характерные особенности, свидетельствующие о наложении нескольких спектральных линий с интервалом между ними порядка 0,1 эВ, четко выявляющиеся на графиках производной dI/dE (рис. 3). Положение линий на оси энергий не зависит от наличия и состава оболочки. Можно предположить, что причиной этого является наличие в образце КТ разных размеров, причем набор размеров дискретен и определяется количеством атомных слоев, составляющих ядро КТ. Расчет размера КТ по формуле (1) для пика с наибольшей интенсивностью дает результат около 5 нм, что хорошо согласуется с результатом непосредственных измерений на просвечивающем электронном микроскопе libra 120 (рис. 4).

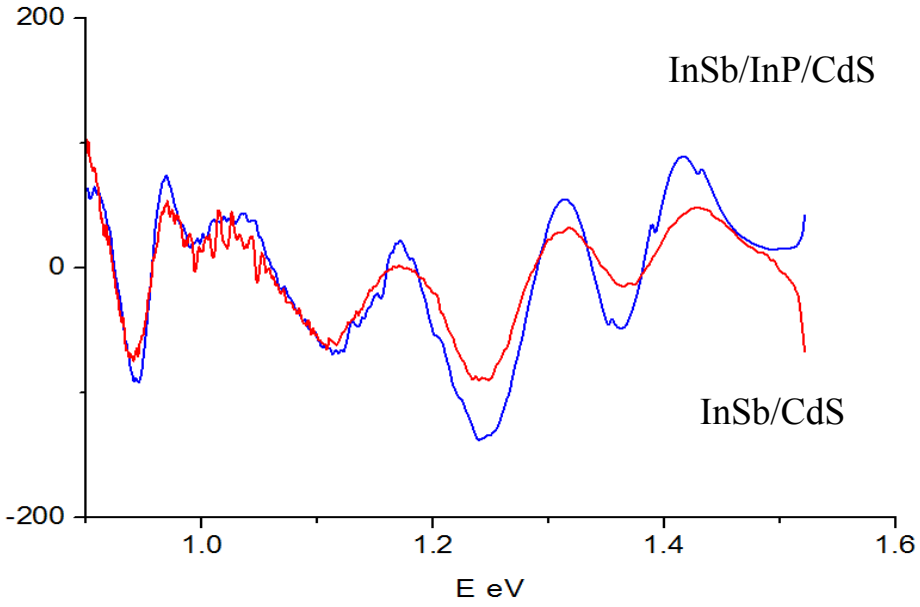


Рисунок 3 – Дифференциальные спектры фотолюминесценции КТ InSb с различными оболочками

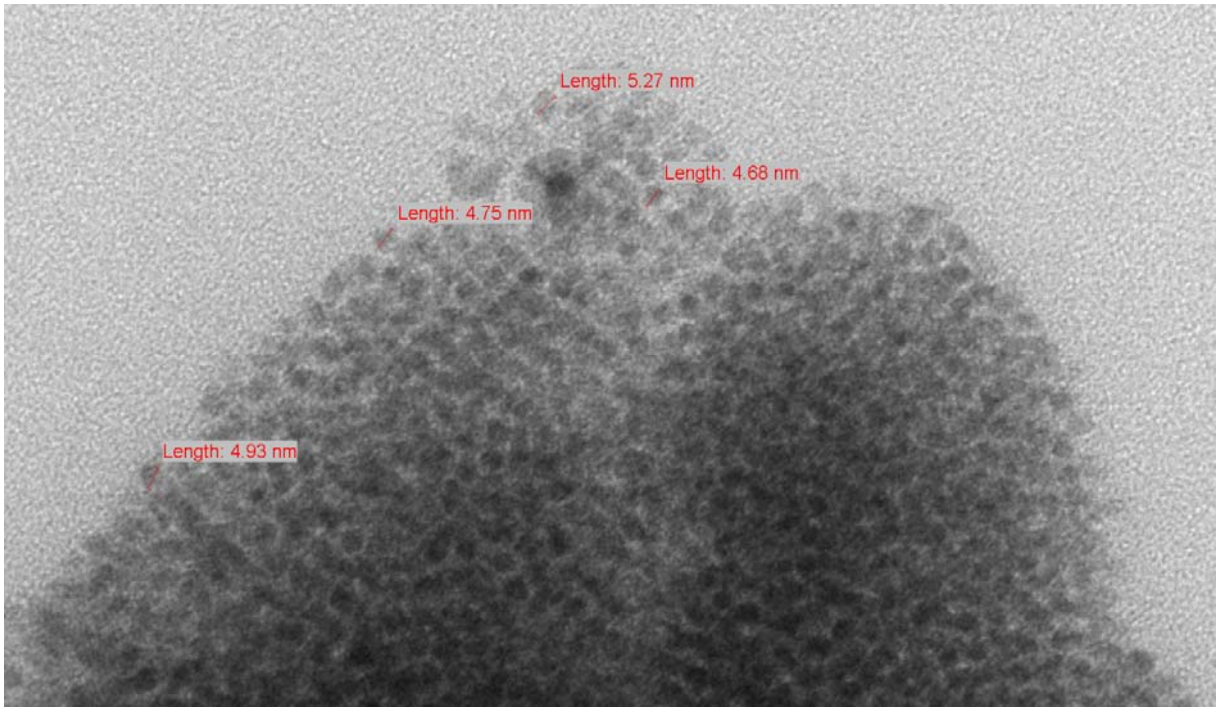


Рисунок 4 – ПЭМ-микрофотография КТ InSb

Таким образом, полученное хорошее соответствие спектральной характеристики люминесценции и размеров КТ позволяет утверждать, что спектр люминесценция точно определяется ими, а спектральная полоса – их разбросом. Точно проведённый спектральный анализ люминесценции позволяет с высокой степенью достоверности судить о размерах КТ и их дисперсии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке грантов РФФИ 17-07-00407 и 18-07-00586.

Литература

1. Дежуров С.В., Трифонов А.Ю., Ловыгин М.В., Рыбакова А.В., Крыльский Д.В. Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 5–6. С. 54-59.
2. Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А.Основы наноэлектроники: учебное пособие. М.: Изд-во «Логос». 2006. 495 с.

STUDY OF THE PHOTOLUMINESCENCE SPECTRUM OF COLLOID QUANTUM POINTS CdSe, PbS, InSb

[1]Khazanov A.A., 2Krylsky D.V., [1]Zhukov N. D.

[1]NPP Volga Limited Liability Company, Saratov
[2]FSUE "Research Institute for Applied Acoustics", Dubna

Quantum-sized particles of semiconductor compounds CdSe, PbS, InSb were synthesized by colloid method. The photoluminescence spectra were measured and their mathematical analysis was performed. A comparison was made of the particle size data obtained by this method with the results of independent measurements by dynamic light scattering and transmission electron microscopy. It is shown that spectral analysis of luminescence makes it possible to determine the size of QDs and their dispersions with a high degree of reliability.

УДК 539.893, 539.3 19-171

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Воропаев С.А., Душенко Н.В., Мартынов Л.Ю.

Институт геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) РАН, Москва

Рассмотрены особенности взаимодействия лазерного излучения с широкозонными полупроводниками и стеклоуглеродом, приводящие к возникновению парамагнитных свойств получающейся нанопены. С помощью развитого экспериментального метода кавитации синтезированы сходные наночастицы углерода и проанализирована их структура. Поставлена задача выявления ключевых параметров, влияющих на развитие парамагнитности аллотропных форм углерода и рассмотрены приложения результатов для микроэлектроники и природных процессов.

Введение

Как хорошо известно, основные аллотропные формы углерода (алмаз, графит, фуллерены, нанотрубки и др.) являются диамагнетиками. Но недавно обнаружены ситуации, когда они начинают проявлять пара- и ферромагнитные свойства, причем не только в случае наличия допирующих атомов (B, N, Al и др.), но и за счет структурных несовершенств «чистого» углерода. Физическим свойством, представляющим особый интерес, является магнитная восприимчивость, χ, связанная с низко-энергетическим электронным спектром. В целом, углеродные аллотропные формы проявляют диамагнитную восприимчивость в диапазоне $\chi \approx -4 / -650\ 10^{-9}$ м^3/кг (табл.1).

Таблица 1. Магнитная восприимчивость χ основных аллотропных форм углерода [1]

Аллотропная форма углерода	Алмаз	Графит	УНТ	Фуллерены
χ, 10^{-9} м^3/кг	-5,6	-5,0 / -375	-215/ -652	-4,4

Исключение представляет двумерная ромбоэдрическая фаза полимеризованного фуллерена С60, который является ферромагнетиком [2] и наблюдается магнетизм в активированных углеродных волокнах из-за несвязанных π-электронов [3]. Вообще, теория предсказывает экстремальный парамагнетизм для наноразмерных углеродных форм в местах сочленения разных форм гибридизации атомов углерода – sp2 и sp3 [4]. Это связывают с возникновением неспаренных электронов из-за неэквивалентных конфигураций, которые становятся «свободными» носителями магнитного момента.

Одним из экспериментальных подтверждений этого феномена является недавние эксперименты по взаимодействию лазерного излучения со стеклоуглеродом в аргоне [5]. Была получена «пена» из углерода в виде аэрогеля низкой плотности с иерархической структурой, когда графитовые листы гиперболической формы сопрягаются с тетраэдрическими слоями. Проведенный анализ методами масс-спектроскопии показал общее количество не - (C, H) атомов менее 500 ppm, атомов (Fe+Ni) менее 110 ppm. Следовательно, примеси были исключены как существенные вкладчики в измеренные магнитные свойства. Были обнаружены парамагнитные свойства вплоть до температуры 90 К, а на некоторых образцах и ферромагнитные свойства с узкой петлей гистерезиса (рис. 1)

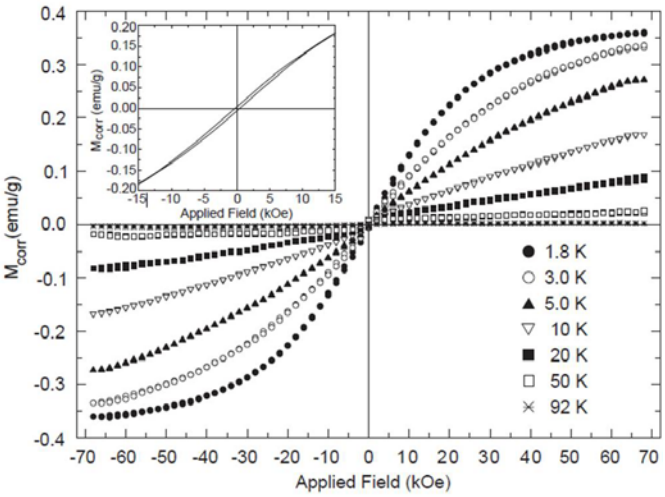


Рис. 1. Намагничивание как функция приложенного внешнего поля при T = 1.8 – 92 K. Вставка: Петля гистерезиса при T=1.8 K, коэрцитивная сила H_c=420 Oe (kA/м) [5]

Экспериментальные результаты

Стеклоуглерод является продуктом термической переработки сетчатых полимеров, содержащих большое количество связей C-O и изолированных циклов. Рентгенография стеклоуглерода показала, что размеры образующихся турбостратных кристаллитов крайне малы, и очень велика доля аморфного углерода, атомы которого находятся в sp, sp^2 и sp^3 состояниях. С другой стороны, в ГЕОХИ РАН под руководством академика Э.М. Галимова были экспериментально получены сложные углеродные композиты графитовой, алмазной и n-алмазной фазы при кавитации в углеродсодержащей жидкости (бензол, толуол, этанол) [6-8]. На Рис. 2 показаны фотографии образцов кавитационных наноалмазов, которые представляют собой частицы размером 10-30 нм. В работе [7] указано, что эти частицы представляют собой смесь двух разных кристаллических фаз – обычной алмазной фазы и фазы ГЦК-углерода (n-алмаза). Наличие этих двух фаз при кавитации может объясняться неоднородностью давления и темпера-

туры при сжатии пузырька и соответственно различными условиями синтеза углеродных наночастиц. На рисунке 3 приведена электронная дифрактограмма характерных образцов n-алмаза, для которых присутствуют линии 200, 222 и 240, запрещенные в алмазной решетке. В таблице 2 приведены данные дифрактограмм, полученных с образцов кавитационного синтеза, из работы [8] и табличные значения для ГЦК решетки с параметром решетки, равном алмазному. Видно очень хорошее совпадение, что показывает наличие n-алмаза в продуктах кавитационного синтеза.

Нанофаза углерода, впоследствии названная n-алмаз, была впервые обнаружена в экспериментах по получению тонких пленок углерода [9]. В этой работе было указано на то, что на электронной дифрактограмме, снятой с углеродных нанопленок и ошибочно приписываемой алмазу, присутствуют запрещенные в алмазной кристаллической структуре линии (200) и (220). Была принята гипотеза о гранецентрированном кристалле углерода (ГЦК) с параметром решетки, совпадающим с параметром решетки алмаза a=3,57 А. Впоследствии было проведено много экспериментальных и теоретических исследований n-алмаза, в частности, было экспериментально показано что параметр решетки этой фазы немного ниже, чем у алмаза [10]. Для n-алмаза приведены данные от 0,3539 нм до 0,3563 нм и для алмаза от 0,3567 до 0,357 нм, плотность ГЦК-углерода 1,7 г/см^3 , погрешность измерений составляла 0,1%. Моделирование из первых принципов ГЦК-структуры углерода показывает неустойчивость этой фазы для параметров решетки выше, чем a=0,308нм [11], что явно противоречит эксперименту.

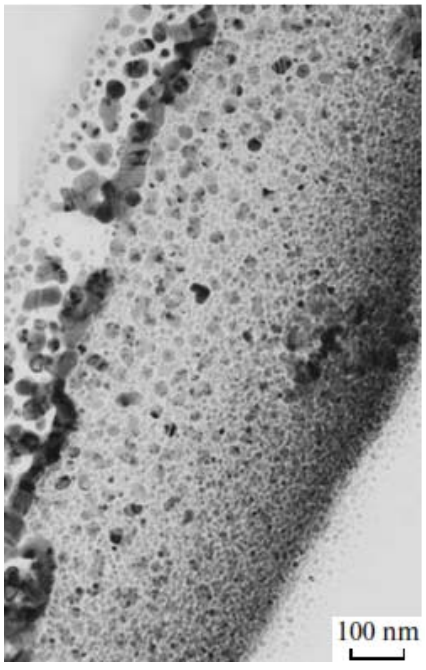


Рис. 2. Наноалмазы, полученные из бензола при кавитации. Фотография сделана на сканирующем электронном микроскопе [7]

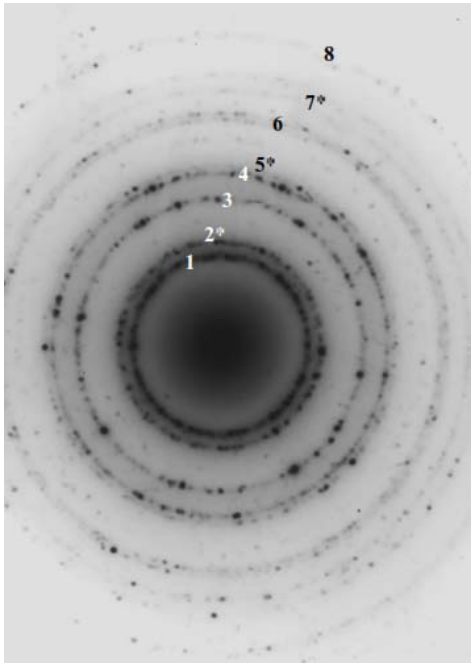


Рис.3. Электронная дифрактограмма *n*-алмаза (просвечивающий электронный микроскоп) [7]

Таблица 2. Межплоскостные расстояния по результатам обработки дифрактограмм рисунка 2. * - запрещенные в алмазе линии. Нормировка к плоскости 111

Номер линии и плоскость (hkl)		Кавитационный алмаз [9], А	N-алмаз [3], А	ГЦК-решетка, А
1	111	2,06	2,06	2,06
2*	200	1,79	1,78	1,783
3	220	1,26	1,26	1,261
4	311	1,08	1,07	1,0754
5*	222	1,03	1,04	1,0297
6	331	0,821	0,818	0,8182
7*	240	0,796	0,796	0,7976
8	422	0,729	0,726	0,7281

Заключение

Наличие трех различных твердых фаз углерода в продуктах кавитационного синтеза позволяет рассмотреть гипотезу непрерывного перехода графит - n-алмаз - алмаз путем заполнения соответствующих ячеек (вакансий) в алмазной решетке. Такая модель рассмотрена в [11], где вводится параметр заполнения α, причем α=0 для ГЦК-фазы и α =1 для алмаза, и на основе теории функционала электронной плотности проводится расчёт энергии связи в зависимости от α. Мы рассматриваем возможность построения единой модели кристаллических связей графита, алмаза и n-алмаза на основе механического подхода, подразумевающую также непрерывный переход одной фазы в другую. В частности, предпринята попытка построения единого закона взаимодействия, позволяющего описать геометрию и упругие свойства как алмаза, так и ГЦК-углерода. При наработке достаточного количества продуктов кавитационного синтеза, было бы интересно измерить их магнитные свойства. Наличие несогласованных конфигураций электронных состояний, как и в случае с нанопеной стеклоуглерода, должно приводить к заметным парамагнитным эффектам.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект 19-05-00554 А.

Литература

1. Stamenov P., Coey J. M. D. Journal Magn. Magn. Mater., vol. 290 – 291 (2005), p. 279.
2. T.L. Makarova, B. Sundqvist, R. Hoehne, P. Esquinazi, Y. Kopelevich, P. Scharff, V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, Nature, vol. 413 (2001), p. 716.
3. Y. Shibayama, H. Sato, T. Enoki, Phys. Rev. Lett. vol. 84 (2000), p. 1744.

4. Ovchinnikov A. A., Spector V. N. Synth. Met., vol. 27 (1998), p. 615.
5. Rode A. V. et al. Journal Magn. Magn. Mater., vol. 290 - 291 (2005), p. 298.
6. Галимов Э.М., Кудин А.М., Скоробогатский В.Н., Плотниченко В.Г., Бондарев О.Л., Зарубин Б.Г., Страздовский В.В., Аронин А.С., Фисенко А.В., Быков И.В., Баринов А.Ю. Доклады Академии наук, т. 395 (2004), с. 187.
7. 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. Доклады Академии наук, т. 440 (2011), с. 326.
8. С.А. Воропаев, В.М. Шкинев, А.Ю. Днестровский, Е.А. Пономарева, А.С. Аронин, О.Л. Бондарев, В.В. Страздовский, В.Н. Скоробогатский, А.А. Елисеев, Б.Я. Спиваков, Э.М. Галимов. Доклады Академии наук, т. 446 (2012), с. 388.
9. H. Hirai, K. Kondo. Proc. Japan Acad., vol. 67B (1991), p. 22.
10. B. Wen, J.J. Zhao, T.J. Li. Int. Mater. Rev., vol. 52 (2007), p. 131.
11. Konyashin I., Khvostov V., Babaev V., Guseva M., Mayer J., Sirenko A. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 24 (2006), p. 17.

THE FEATURES OF THE INTERACTION OF LASER RADIATION WITH WIDE-GAP SEMICONDUCTORS

Voropaev S.A., Dushenko N.V., Martynov L.Yu.

Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry
V.I.Vernadsky (GEOKHI) RAS, Moscow

The features of the interaction of laser radiation with wide-gap semiconductors and glassy carbon, giving rise to the paramagnetic properties of the resulting nanofoam. Using the developed experimental method of cavitation the complex carbon nanoparticles were synthesized and their structure was analyzed. The task is to identify the key parameters affecting the development of paramagnetic allotropic forms of carbon and consider the application of the results for microelectronics and natural processes.

УДК 621.315.592 19-173

ВЛИЯНИЕ РАДИОЦИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА РЕЛАКСОРНЫЕ СВОЙСТВА СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $TlInS_2$

Сардарлы Р.М.[1], Матиев А.Х.[2], Наурузов А.А.[2]

[1]Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана, Баку
[2]Ингушский государственный университет, Магас

В кристаллах $TlInS_2$ определены плотность состояний уровней, вызванных радиационными дефектами, радиус локализации дефектного центра и длина прыжка. Показано, что путем воздействия γ-облучения можно изменить диэлектрические свойства сегнетоэлектриков и получить устойчивое релаксорное состояние. Перенос заряда в области существования устойчивого релаксорного состояния осуществляется путем туннелирования из электронных уровней в запрещенной зоне через потенциальные барьеры, вызванные несоразмерной сверхструктурой кристалла $TlInS_2$.

Предыдущие исследования [1-4] показали, что легирование кристалла $TlInS_2$ некоторыми примесями приводит к сильной релаксации диэлектрической восприимчивости в области несоразмерной фазы. Влияние электронного и γ-облучения на температурную зависимость диэлектрической проницаемости ε(T) и электропроводность σ(T) кристаллов $TlInS_2$ исследовалась в работах [5, 6]. Целью настоящего сообщения является установление возможности получения релаксорного состояния в кристалле $TlInS_2$.

Монокристаллы $TlInS_2$ были выращены модифицированным методом Бриджмена-Стогбаргера. Измерения проводились на гранях, вырезанных перпендикулярно плоскостям спаянности. Измерения ε(T) и σ(T) проводились с помощью моста переменного тока Е7-12 на частоте 1 МГц Образцы представляли собой параллелепипеды размерами 5x2x2 мм.

На рис. 1 приведены зависимости o(T) кристалла $TlInS_2$ для необлученных (кривая 1) и облученных (кривые 2-4) образцов дозами 100, 200, 400 Мрад. Как видно из рис. 1 , дозы облучения до 200 Мрад слабо влияют на зависимость ε(T). При достижении экспозиционной дозы в 400 Мрад наблюдается радикальное изменение зависимости ε(T). Обнаруживается сильное размытие кривой ε(T) в температурной области T_C - T_i и уширение ее в область высоких температур (кривая 4). Как известно [7, 8], размытый характер зависимости ε(T) является необходимым условием существования релаксорного состояния. Достаточным же условием является то, что диэлектрическая проницаемость меняется по закону $\varepsilon = A + B(T - T_0)^{-2}$ (см. вставку к рис. 1). Как видно из рисунка, зависимость $\varepsilon^{-1/2}(T)$ пересекает температурную ось при $T_f = 156$ К (температура Фогеля-Фулчера). Эта характеристическая для релаксорного сегнетоэлектрика температура при которой происходит замораживание полярных диполей и кристалл из состояния сегнетоэлектрического (или дипольного) стекла переходит в упорядоченное сегнетоэлектрическое состояние.

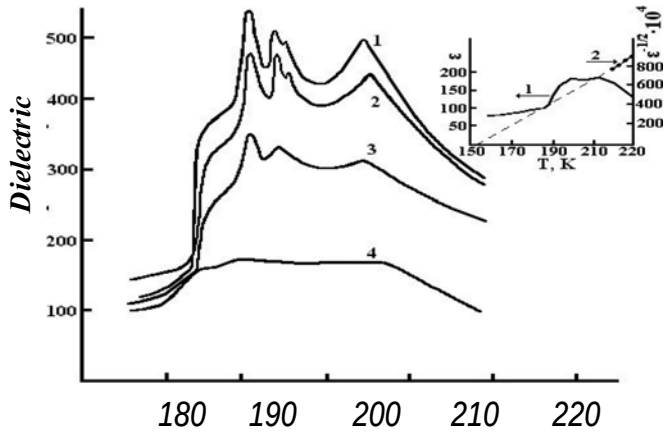


Рис.1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости e(T) кристалла $TlInS_2$: кривая 1 - без облучения, кривые 2, 3, 4 - облученные дозами 100, 200, 400 Мрад, соответственно. Во вставке к рисунку приведена зависимость e-1/2(T) для кривой 4

Как известно [7], основной причиной, приводящей к размытию фазового перехода, является наличие неупорядоченного распределения зарядов в кристалле. Тот факт, что при облучении дозой в 400 Мрад мы получаем релаксорный сегнетоэлектрик или сегнетоэлектрическое стекло указывает на то, что при облучении в объеме кристалла возникают зарядовые центры, которые объясняются механизмом Варли [8]. Согласно нему термозаполнение этих уровней и будет определять нижнюю температурную границу существования сегнетоэлектрического стекла [9-10]. Известно, что наличие примеси в полупроводнике приводит к возникновению локализованных состояний с энергиями вблизи уровня Ферми [11-13]. Следует отметить, что даже в специально не легированных кристаллах $TlInS_2$, $TlGaSe_2$ и $TlGaS_2$, согласно [14-17], имеет место прыжковая проводимость. На рис. 2(a) приведена температурная зависимость электропроводности a(T) исходного кристалла $TlInS_2$ и облученного дозой 400 Мрад (Рис. 2b). На Рис. 2b можно выделить три температурные области, характеризующиеся различными механизмами переноса зарядов. Высокотемпературная ветвь зависимости до температуры T_d = 250 К, соответствующей температуре перехода соединения в релаксорное состояние (температура Бернса), имеет экспоненциальный характер с наклоном 0,32 эВ и соответствуеттермовозбуждению носителей в разрешенную зону. В температурном интервале T_d - T_f проводимость характеризуется монотонно убывающей энергией активации. Измерения частотной зависимости электропроводности при температуре 200К в области частот 10^3-10^6Гц показали, что эта зависимость близка к зависимости $f^{0,8}$. Эти данные свидетельствует о том, что перенос заряда в этой температурной области осуществляется с помощью прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми [12, 13]. Таким образом, возникает уникальная возможность управлять динамикой решеточной подсистемы,

находящейся в несоразмерной фазе, посредством воздействия на энергетический спектр электронной подсистемы дефектов.

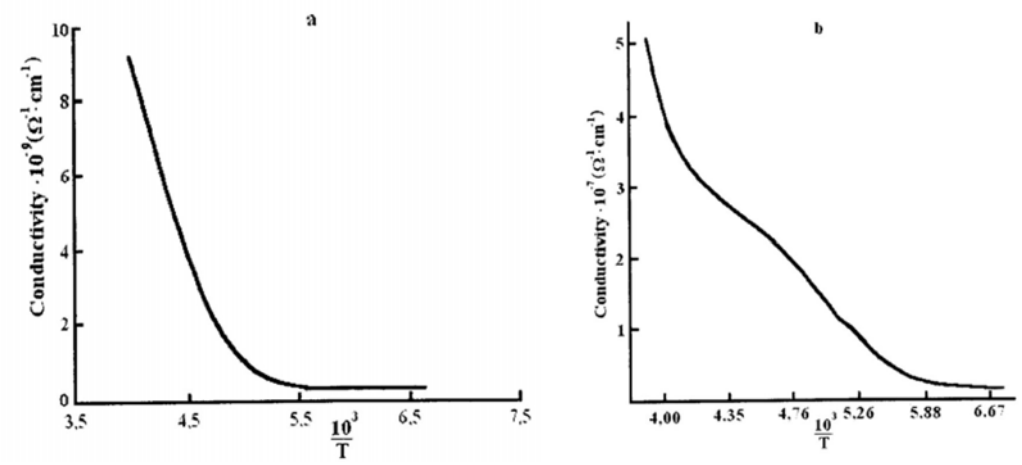


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности σ(T) кристалла $TlInS_2$: a - для исходного кристалла; b - облученного дозой 400 Мрад

Проводимость, частотная зависимость которой при $f << \nu_{фон}$ имеет вид $\sigma \sim f^{0,8}$, согласно [12-13], должна описываться следующим выражением:

$$\sigma(f) = \frac{\pi^3 e^2 kT[N(E_F)]^2}{96} \alpha^{-5} f\left[\ln\left(\frac{\nu_{фон}}{f}\right)\right]^4, \qquad (1)$$

где e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, N_f — плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми, a=1/α — радиус локализации, a — постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда $\Psi = e^{-\alpha k}$, $\nu_{фон}$ - частота фонона.

По формуле (1) вычислена плотность состояния на уровне Ферми из экспериментальных значений проводимости в температурной области, в которой соединение $TlInS_2$ находится в состоянии дипольного стекла. При T=200 К Уфон = 10^{12} Гц, f=10^6 Гц, получаем:

$$N_F^2 = 2{,}4 \cdot 10^{47} \sigma_{ac}(f) \alpha^{-5}. \qquad (2)$$

Если предположить, что концентрация радиационных дефектов в $TlInS_2$ порядка 10^{18}см$^{-3}$, то характерные размеры локализованных нанообластей будут a ~ 10 нм. Если считать эти размеры радиусом локализации ($\sigma_{ac}(f)\alpha$ - в Ом$^{-1}$см$^{-1}$), то плотность локализованных вблизи уровня Ферми состояний примет значение $N_F = 10^{19}$ эВ$^{-1}$см$^{-3}$. В случае термически активированных перескоков носителей между локализованными состояниями среднее время прыжка с участием фонона определяется следующим выражением [12, 13]:

$$\tau^{-1} = \nu_{фон} \exp(-2\alpha R), \qquad (3)$$

здесь R — средняя длина прыжка из одного локализованного состояния в другое.

Из экспериментальной зависимости $\sigma_{ac}(f)\alpha$ для т-1 можно найти среднюю частоту, при которой выполняется зависимость f0,8, что, соответствует среднему времени прыжка $\tau = \mu S$

Средняя длина прыжка вычислялась по формуле:

$$R = \left(1/2\,\alpha\right)\ln\left(\nu_{фон}/f\right)$$

Поскольку частоты фононов имеют порядок $\nu_{фон}=10^{12}$Гц, то в нашей измеряемой области частот длина перескоков будет колебаться в области $70\text{-}10^5$нм, что примерно в 7-10 раз превышает среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда.

В работах [14-17] измерена *ac*- и *dc*-проводимость в специально нелегированных кристаллах $TlInS_2$ и его слоистых структурных аналогах $TlGaS_2$ и $TlGaSe_2$. Следует отметить, что во всех этих кристаллах наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. ДАналогичные результаты были также получены для слоистых кристаллов GaS и GaSe [18].

Температурная область, лежащая между T_f и T_d характеризуется участком, в котором наблюдается слабая температурная зависимость проводимости (210-240K) Рис. 2(b). Следует отметить, что такой характер проводимости при низких температурах (T<170K) характерен для кристаллов этого класса [14-17]. Он свидетельствует о наличии безактивационной прыжковой проводимости, при которой прыжки носителей заряда по локализованной зоне происходят с испусканием фонона [13]. Для γ-облученного соединения $TlInS_2$ такой характер проводимости наблюдается ниже 170K, то есть в упорядоченной сегнетоэлектрической фазе. В этом случае происходит расщепление параболических зон в мини зоны, разделенные малыми запрещенными энергетическими зонам. Резонансное туннелирование осуществляется из электронных уровней квантовой точки через потенциальные барьеры, что и приводит к наблюдаемому ослаблению температурной зависимости проводимости в области существования релаксорного состояния.

На основе проведенных исследований определена плотность состояний дефектных уровней в облученном кристалле $TlInS_2$, определен радиус локализации и длина прыжка. Предполагается, что перенос заряда в области существования устойчивого релаксорного состояния связан с туннелированием из электронных уровней квантовой точки через потенциальные барьеры, вызванные сверхрешеткой кристалла $TlInS_2$.

Литература

1. Р.М. Сардарлы, О.А.Самедов, И.Ш.Садыхов. ФТТ, 45 (2003) 1067.
2. A. Sardarli, I.M. Filanovsky, R.M. Sardarli, O.A. Samedov, I.Sh. Sadigov, I.I. Aslanov, Proceedings of International Conference on MEMS, NANO and Smart Systems. Banff, Alberta, Canada, July 20 to July 23, (2003) 159.

3. Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, И.Ш. Садыхов, А.И. Наджафов, Н.А. Эюбова, Т.С. Мамедов, Неорганические материалы, 39 (2003) 406.
4. Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.И. Наджафов. ФТТ, 45 (2003) 1085.
5. A.K. Aliev, E.Z. Aliev, B.A. Natig. Phys. Stat. Sol. (a), 114 (1989) K119.
6. А.У. Шелег, К.В. Иодковская, С.В. Родин / ФТТ, 39 (1997) 1088.
7. D. Viehland, S.J. Jang, L.E. Cross, M. Wilting, J. Appl. Phys., 68 (1990) 2916.
8. J.H.O. Varley, Nature, 174 (1954) 886.
9. Р.Ф. Мамин, ФТТ, 43 в. 7 (2001) 1262.
10. В.В. Лагута, М.Д. Глинчук, И.В. Кондакова, ФТТ, 46 в.7 (2004) 1224.
11. R.M. Sardarli, O.A. Samedov, I.Sh. Sadykhov, Ferroelectrics, 298 (2004) 275.
12. Н. Мотт, Э. Девис, Электронные процессы в некристаллических веществах. М, Мир, (1974) 472.
13. Б. И. Шкловский, А.Л. Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников. М., Наука, (1979) 416.
14. С.Н. Мустафаева, В.А. Алиев, М.М. Асадов, ФТТ, 40 в.1 (1998) 48.
15. С.Н. Мустафаева, ФТТ, 46 в.6 (2004) 979.
16. С.Н. Мустафаева, В.А. Алиев, М.М. Асадов, ФТТ, 40 в.4 (1998) 612.
17. С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, В.А. Рамазанзаде, ФТТ, 38 в.1 (1996) 14.
18. V. Angelli, C. Manfredotti, R. Murri. Il Nuovo Cimento, 38 B (1977) 327.

RELAXOR PROPERTIES AND CONDUCTIVITY MECHANISM ON GAMMA IRRADIATED $TLINS_2$ CRYSTALS

Sardarli R.M., [2]Matiyev A.Kh., A.A. Nauruzov

[1]Institute of Radiation Problems of the NAS of Azerbaijan, Baku
[2]Ingush State University, Magas

Density of condition of levels induced by radiation defects in $TlInS_2$ crystal were determined. Localization radius of the defective center and length of a jump were determined. Influence of gamma irradiation could be received steady relaxor condition. It was supposed, that the carry of a charge in the field of existence relaxor condition was connected with tunneling from electronic levels in exclusion zone received by radiating influence, through potential barriers caused by a superlattice of $TlInS_2$ crystal.

УДК 621.315.592 19-174

КРАЙ ПОГЛОЩЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $Tl(GaS_2)_{1-x}(InSe_2)_x$ (x=0÷0,1)

Керимова Э.М.[1], Гасанов Н.З.[1], Матиев А.Х.[2], Дакиева И.И.[2]

[1]Институт физики НАН Азербайджана, Баку
[2]Ингушский государственный университет, Магас

Выращены совершенные монокристаллы твердых растворов двойного замещения $Tl(GaS_2)_{1-x}(InSe_2)_x$ (x=0÷0,1). Установлено, что край оптического поглощения этих твердых растворов формируется прямым экситоном с положительным температурным коэффициентом, составляющим в среднем $2\cdot10^4$ эВ/К. Обнаружена немонотонность изменения энергии экситона в зависимости от состава твердого раствора, хотя общий характер этой зависимости - смещение в длинноволновую область. Это говорит о довольно сложном процессе, происходящем в зонной структуре полупроводникового кристалла $TlGaS_2$, связанном с частичной заменой GaS_2 на $InSe_2$.

Внимание исследователей уже давно привлекают твердые растворы тройных полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$ (A - Tl; B - In, Ga; C - S, Se, Te), дающие широкий спектр возможностей варьирования их физическими параметрами, что позволяет успешно применять их в качестве разнообразных детекторов, оптических анализаторов, фото- и рентгенопреоб- разователей и др. Физико - химические свойства системы $TlGaS_2$ - $TlInSe_2$ исследовались в работе [1], где на основе дифференциально-термического и рентгенофазового анализов построена диаграмма состояний и показано, что в этой системе образуются ограниченные твердые растворы, причем растворимость $TlInSe_2$ в $TlGaS_2$ составляет около 50 мол.%. Исследованию фото- и рентгенопрово- димости монокристаллов $Tl(GaS_2)_{1-x}(InSe_2)_x$ ($0{,}1 \le x \le 0{,}5$) посвящена работа [2], в которой установлено, что фото- и рентгеночувствительность этих твердых растворов растет по мере увеличения x, а максимум спектральной чувствительности при этом смещается в сторону длинных волн.

Твердые растворы $Tl(GaS_2)_{1-x}(InSe_2)_x$ (x=0÷0,1) были синтезированы нами в графитизированных кварцевых ампулах по методике, указанной в [1]. Затем модифицированным методом Бриджмена-Стокбаргера были выращены их совершенные монокристаллы.

Для изучения спектров оптического поглощения полученных твердых растворов образцы скалывались от монокристаллического слитка и имели форму тонких пластинок толщиной от 20 до 50 мкм. Надо отметить, что все указанные составы имели слоистую структуру, что позволяло получать качественные однородные образцы. Свет направлялся на образцы. Свет направлялся на образцы параллельно кристаллографической оси с, т.е. перпендикулярно слоям. Исследования спектров оптического пропускания проводились при помощи разработанной нами установки на основе

КСВУ-6М и азотного криостата с возможностью стабилизации температуры в интервале 77÷380К (точность стабилизации составляла ±0,5К). В качестве монохроматора использовался МДР-6, приемник излучения – ФЭУ-100. Разрешение установки было не хуже 2Å. Оптическая система была построена исключительно из алюминиевых зеркал с подобранными фокусными расстояниями.

Известно, что край поглощения кристалла $TlGaS_2$ формируется прямой экситонной линией, которую удается наблюдать вплоть до температур 180-200К. Кроме того,$TlGaS_2$ обладает весьма редко параллельно кристаллографической оси с, т.е. перпендикулярно слоям. Исследования спектров оптического пропускания встречающейся у полупроводников температурной зависимостью ширины запрещенной зоны, имеющей положительный коэффициент. Все это вызывает интерес к исследованию края встречающейся у полупроводников температурной зависимостью ширины запрещенной зоны, имеющей положительный коэффициент. Все это вызывает интерес к исследованию края оптического поглощения твердых растворов $Tl(GaS_2)_{1-x}(InSe_2)_x$, полученных на основе полупроводникового соединения $TlGaS_2$ замещением блока GaS_2 на $InSe_2$ вплоть до 10 атомных процентов.

Как показал наш эксперимент, несмотря на двойную замену, структура края поглощения монокристаллов $TlGaS_2$ и твердых растворов $Tl(GaS_2)_{1-x}(InSe_2)_x$ при x=0,005-0,1 существенно не отличается. Во всех изученных составах наблюдается краевая экситонная полоса поглощения, связанная с рождением прямого экситона.

Нами были изучены температурные зависимости положения экситонного пика для всех составов в интервале температур 77^180К. Эти зависимости приведены на рис. 1, откуда видно, что для всех изученных составов сохраняется положительный знак температурного коэффициента максимума экситонной полосы, т.е., если принять во внимание слабую зависимость энергии связи экситона от температуры, это говорит о росте ширины запрещенной зоны всех этих соединений с температурой.

Также можно наблюдать немонотонность изменения энергии экситона в зависимости от состава твердого раствора. Эта зависимость представлена на рис. 2 для температуры 77К. Пока неясно, с чем связан такой сложный характер смещения экситонного пика при замене GaS_2 на $InSe_2$, однако естественно было бы ожидать уменьшения ширины запрещенной зоны при такой замене, так как соединение $TlInSe_2$ имеет по сравнению с $TlGaS_2$ намного более узкую запрещенную зону. Следует отметить, что, как можно видеть из рис. 1, $\partial E_{экс}/\partial T$ температурный коэффициент экситонного пика слабо меняется с изменением состава твердого раствора и составляет примерно $2\text{-}10^{-4}$ эВ/К.

Вышеуказанные экспериментальные результаты свидетельствуют о довольно сложном процессе происходящих в зонной структуре полупроводникового кристалла $TlGaS_2$ изменений, связанных с частичной заменой GaS_2 на $InSe_2$.

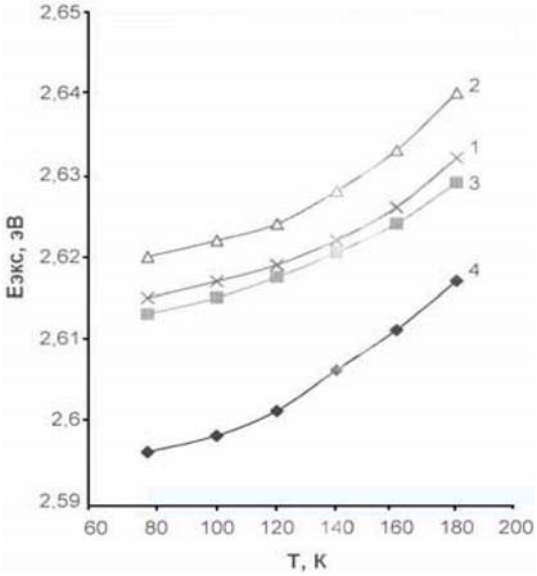


Рис. 1. Температурные зависимости энергетического положения экситонного пика в монокристаллах $(TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$, значения x: 1 - 0; 2 - 0,005; 3 - 0,02; 4 - 0,1

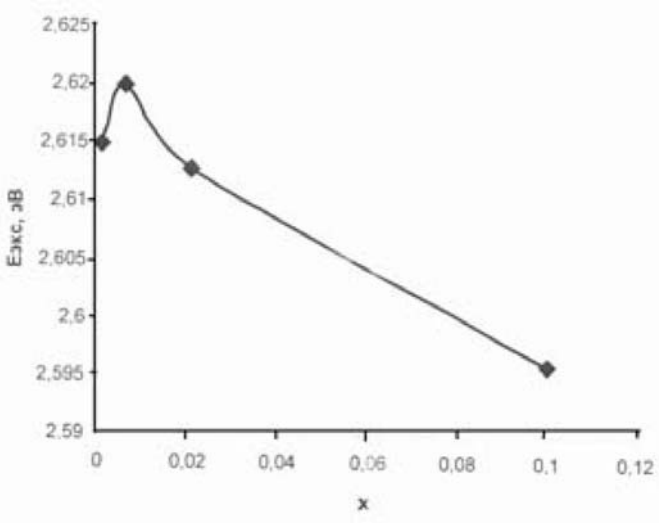


Рис. 2. Зависимость положения экситонного пика в твердых растворах $(TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ от состава при температуре 77 К

Литература

[1] Э.М. Керимова, Г.Д.Гусейнов, Дгагамалиев, Ф.М. Сеидов Физико-химическое исследование системы $TlInSe_2$ - $TlGaS_2$. Доклады АН Аз. ССР. Сер. физ.-мат. наук. 1987, №6, с.81-84.

[2] Э.М.Керимова, С.Н.Мустафаева, Р.Н. Керимов, Г.А.Гаджиева Фото- и рентгенопроводимость твердых растворов $(TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$. Неорганические материалы. 1999, т.35, №11, с.1313-1314.

EDGE OF OPTICAL ABSORPTION IN $Tl(GaS_2)_{1-x}(InSe_2)_x$ (x = 0-0,1) MONOCRYSTALS

[1]E.M. Kerimova, [1]N.Z. Hasanov, [2]A.Kh. Matiyev,[2] I.I. Dakieva

[1]Institute of Physics of the NAS of Azerbaijan, Baku

[2]Ingush State University, Magas

The perfect single crystals of solid solution of double replacement $Tl(GaS_2)_{1-x}(InSe_2)_x$ (x=0÷0,1) have been grown up. It is established that the edge of optical absorption of these solid solutions is formed by straight line exciton with the positive temperature factor averaging $2\cdot10^4$ эВ/К. There have been found nonmonotonic changes of exciton energy depending on solid solution structure, though the combined character of this dependence is the displacement to longwavel range. There has been shown complex process taken place in band-structure $TlGaS_2$ of semiconductor crystal connected with partial replacement of GaS_2 for $InSe_2$.

УДК 621.315.592 19-175

ПРЫЖКОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $TlInS_2$

Мустафаева С.Н.[1], Декажев М.М.[2]

[1]Институт физики НАН Азербайджана
[2]Ингушский государственный университет, Магас

Установлено, что при температурах T≤ 200K в слоистых монокристаллах $TlInS_2$ как вдоль, так и поперек их естественных слоев в постоянном электрическом поле имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. В области температур 110÷140K в монокристаллах $TlInS_2$ установлено наличие безактивационной прыжковой проводимости. Оценены расстояния прыжков в области безактивационной прыжковой проводимости R=275Å и перепад потенциальной энергии носителей заряда на длине прыжка R в электрическом поле F: $eFR=(3,37\div7,4)\cdot10^3$ эВ.

Слоистые монокристаллы $TlInS_2$ являются высокоомными полупроводниками ($\rho = 10^{10}\div10^{11}$ Ом·см при T=293K), характеризуются малой концентрацией свободных носителей заряда в разрешенной зоне и высокой плотностью состояний в запрещенной зоне (E_g =2,5эВ при 293K) [1-3]. В [2] изучена прыжковая проводимость в монокристаллах $TlInS_2$ на переменном токе.

Целью настоящей работы явилось установление механизма проводимости в монокристаллах $TlInS_2$ на постоянном токе при T<300K. Известно, что в полупроводниках с высокой плотностью локализованных состояний вблизи уровня Ферми в постоянном электрическом поле при низких температурах наблюдается прыжковая проводимость по запрещенной зоне, которая доминирует над проводимостью, обусловленной термовозбужденными носителями заряда в разрешенной зоне.

Ниже приведены результаты изучения процессов переноса заряда в слоистых монокристаллах $TlInS_2$ в постоянном электрическом поле и при низких температурах. Проводимость образцов определяли как вдоль ($\sigma \perp C$), так и поперек (σIIC) слоев кристаллов. Контактным материалом при изготовлении образцов в двух конфигурациях служил вплавленный индий, который обеспечивал омический контакт с $TlInS_2$. Образцы для измерений имели толщину порядка 80÷130 мкм. Напряженность постоянного электрического поля, приложенного к образцам, составляла $(1,2\div2,7)10^3$ В/см для разных образцов. Проводимость образцов была измерена в области температур 110÷296 К. Образцы в процессе измерений помещались в гелиевый криостат марки «УТРЕКС» с системой стабилизации температуры (точность стабилизации 0,02 К).

На рис. 1 приведены температурные зависимости $\sigma \perp C$ (кривая 1) и с σIIC (кривая 2) для монокристалла $TlInS_2$. Высокотемпературные ветви

этих зависимостей носили экспоненциальный характер и имели наклон ~ 0,4эВ. После экспоненциального спада проводимости $\sigma \perp C$ и $\sigma \| C$ начинали увеличиваться и в области температур ~ 220 К проходили через максимум. Такой аномальный ход $\sigma \perp C$ и $\sigma \| C$ обусловлен, вероятно, фазовым переходом. Наличие в монокристаллах $TlInS_2$ фазового перехода в несоразмерную фазу при Т=220К установлено также и в [4,5]. После максимума вплоть до Т=140К наблюдался очень медленный спад $\sigma \perp C$ и $\sigma \| C$, характеризующийся монотонно убывающей с температурой энергией активации проводимости. Этот факт позволяет утверждать, что в области температур (140÷200)К перенос заряда вдоль и поперек слоев монокристалла $TlInS_2$ осуществляется с помощью прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по состояниям, лежащим в узкой полосе энергий (ΔЕ) вблизи уровня Ферми [6]. Примерное значение энергии активации ΔЕ в этой области температур составляло менее 10^{-2} эВ, а в области температур $110 \div 140$ К $\sigma \perp C$ и $\sigma \| C$ вообще переставали зависеть от температуры. Независящая от температуры проводимость может быть объяснена туннельным переходом носителей заряда в сильном электрическом поле из локализованных состояний в разрешенную зону.

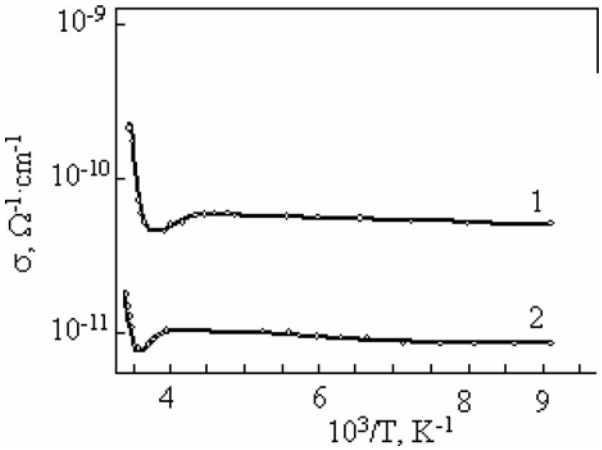


Рис. 1. Температурные зависимости $\sigma \perp C$ (кривая 1) и $\sigma \| C$ (кривая 2) для монокристалла $TlInS_2$

В нашем случае экспериментальные данные (относительно слабые поля $F=2,7 \div 10^3$ В/см, удаленность от поля пробоя) позволяют утверждать, что безактивационная проводимость в монокристаллах $TlInS_2$ в области температур 110÷140К осуществляется локализованными носителями заряда, т.е. является по существу прыжковой проводимостью. Для наблюдения такой проводимости необходимо, чтобы на длине характерного прыжка R перепад потенциальной энергии eFR носителей заряда в электрическом поле F был сравним с величиной разброса энергии ΔЕ локализованных центров вокруг уровня Ферми, где происходят прыжки. При этом носители заряда могут двигаться в направлении поля, испуская фононы при каждом перескоке [7]. Зная, что в $TlInS_2$ плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми $N_F = 6,5 \div 10^{18}$ эВ$^{-1}$см$^{-3}$ [2], мы оценили длину прыжков носителей заряда на постоянном токе по формуле [7]:

$$R(E) = \alpha^{1/4} (N_F\, eF)^{-1/4}, \qquad (1)$$

где α - численный множитель порядка 1. При $F=2,7\cdot10^3$ В/см R(F) было равно 275А (средняя длина прыжка в $TlInS_2$ на переменном токе при Т=293К составляла 117Å [2]). Наши оценки показали, что в исследованной области электрических полей $F=(1,2\div2,7)\cdot10^3$ В/см $eFR=(3,3\div7,4)\cdot10^{-3}$эВ, т.е. это значение сравнимо с шириной полосы энергий вблизи уровня Ферми ΔЕ, примерное значение которой мы оценили по наклону зависимости lg σ от 10^3 /Т при низких температурах ($\Delta E<10^2$ эВ). Величина разброса энергии АЕ вблизи уровня Ферми оценена нами также из условия [6]:

$$\frac{4}{3}\pi R^3 N_F \frac{\Delta E}{2} = 1,3, \qquad (2)$$

при этом для ΔЕ было получено значение $3,5\text{-}10^{-3}$ эВ. Выполнение в наших экспериментах условия eFR≥AE подтверждает тот факт, что безактивационная проводимость при температурах Т≤140К обусловлена переносом локализованных носителей заряда по запрещенной зоне монокристаллов $TlInS_2$.

Интересным экспериментальным фактом является то, что в диапазоне температур 110÷200К, в котором в монокристаллах $TlInS_2$ имеет место прыжковая проводимость, степень анизотропии проводимости ст±С/стцС почти не зависит от температуры (рис. 2), а в области температур 260÷290К $\sigma \perp C / \sigma IIC$ резко растет(примерно в 3 раза), однако, оставаясь по величине намного меньшей, чем в кристаллах $TlGaSe_2$ [8] и $TlGaS_2$ [9].

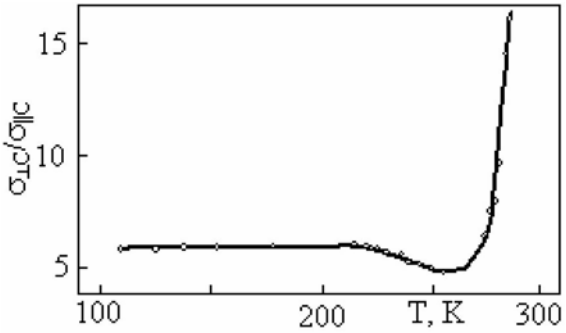


Рис. 2. Температурная зависимость степени анизотропии проводимости в монокристалле $TlInS_2$

Итак, полученные экспериментальные результаты показали, что при температурах Т<200К вдоль и поперек слоев монокристаллов $TlInS_2$ имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, которая при Т≤140К становится безактивационной.

Литература

1. С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов. Вкн.: Неоднородные электронные состояния. Новосибирск, ИНХ СО АН СССР, (1991) 198.
2. С.Н. Мустафаева, М.М.Асадов, В.А.Рамазанзаде, ФТТ, 38 (1996) 14.
3. С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, В.А. Рамазанзаде. Неорган. материалы, 31 (1995) 318.
4. С.Б. Вахрушев, В.В. Жданова, Б.Е. Квятковский, Н.М. Окунева, К.Р. Аллахвердиев, Р. А. Алиев, Р.М. Сардарлы, Письма в ЖЭТФ, 39 (1984) 24.

5. К.Р. Аллахвердиев, Н.А. Бахышов, Т.Г.Мамедов, А.И. Наджафов, ФТТ, 28 (1986) 2243.
6. Н. Мотт, Э.Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах, Мир, Москва, (1974).
7. Б.И. Шкловский, ФТП, 6 (1972) 2335.
8. С.Н. Мустафаева, В.А.Алиев, М.М.Асадов, ФТТ, 40 (1998) 48.
9. С.Н. Мустафаева, В.А.Алиев, Fizika, 3 (1997) 27.

NONACTIVATED HOPPING CONDUCTIVITY IN LAYER $TlInS_2$ SINGLE CRYSTALS

[1]Mustafaeva S.N., [2]Matiyev A.Kh., M.M. Dekazhev

[1]Institute of Physics of the NAS of Azerbaijan, Baku
[2]Ingush State University, Magas

It was shown that at temperatures T<200K hopping dc-conductivity at Fermi level takes place along σ_{IIC} and across $\sigma \perp C$ the layers in $TlInS_2$ single crystals. Presence of non-activated hopping conductivity was established in $TlInS_2$ single crystals in (110÷140)K temperature range. Hopping distance R=275A and potential-energy-change of current carriers at hopping distance R in electrical field F: eFR=(3,37÷7,4)·10^3 eV were evaluated.

УДК 532.538.4:541.1.14 19-178

К ВОПРОСУ О КИНЕТИКЕ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ В ПРОЦЕССЕ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ С ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСОМ

Багов А.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Рассмотрены математические закономерности кинетики роста жидкой зоны в процессе контактного плавления двойных металлических систем при наличии постоянного электрического тока, решение данной задачи, полученное как в аналитическом, так и в графическом виде, позволяет объяснить полученные ранее опытные данные.

Постоянный электрический ток может весьма существенно влиять на скорость роста жидкой прослойки, образовавшейся при контактном плавлении (КП). При этом, в зависимости от направления тока, скорость процесса может как увеличиваться, так и уменьшаться. Во втором случае при некоторой значительной выдержке рост жидкой зоны практически прекращается, и процесс переходит в равновесное состояние [1-4].

Были предприняты попытки [1,5] выяснить математический закон, выражающий кинетику перемещения межфазных границ при КП с электропереносом. Решение данной задачи сопряжено с определенными математическими трудностями, и поэтому осталось не вполне завершенным.

В лабораторной системе отсчета поток вещества одного из компонентов (В) в расплаве А-В при наличии электрического тока равен (с учетом возможного макроскопического течения [6] аналогичного смещению Киркендалла) [6, 7]:

$$J = -D\nabla c + DcFEez_B^*, \qquad (1)$$

где c - концентрация (число атомов (ионов)) B на единицу объема, D - коэффициент взаимной диффузии, E - напряженность электрического поля, z_B^*-эффективный заряд в относительных единицах элементарного заряда (е) [8], $F = V_A / VkT(\partial \ln a_B / \partial \ln n)$, V - объем моля раствора, V_A— парциальный мольный объем A, α_B — термодинамическая активность, n — атомные доли компонента B.

Кинетика перемещения границ расплав - твердая фаза определяется разностью потоков вещества по обе стороны от рассматриваемой границы [9, 10]:

$$J_{L1} - J_{S1} = -(c_1 - c_{S1})\frac{dl_1}{dt}, \qquad (2)$$

$$J_{L2} - J_{S2} = -(c_{S2} - c_2)\frac{dl_2}{dt}; \qquad (3)$$

где J_{Li} и J_{Si} - приграничные потоки со стороны расплава и твердой фазы *i,* (*i*=1,2) соответственно, l_i - абсолютные величины координат межфазных границ, c_i и c_{Si} - граничные концентрации со стороны расплава и твердой фазы *i* соответственно.

Обозначив соотношение J_{L1}/J_{S1} через α_i и подставив выражение для J_{Li}, т.е. (1), в (2) - (3), получим:

$$\frac{c_1 - c_{S1}}{1-\alpha_1} \cdot \frac{dl_1}{dt} = D(\nabla c)_1 - Dc_1 FEez_B^*, \tag{4}$$

$$\frac{c_{S2} - c_2}{1-\alpha_2} \cdot \frac{dl_2}{dt} = D(\nabla c)_2 - Dc_2 FEez_B^*; \tag{5}$$

где индексы 1 и 2 после скобок, это величины взятые для граничных концентраций в расплаве (c_1 и c_2 соответственно).

Приграничные градиенты концентрации можно записать в виде:

$$(\nabla c)_i = \gamma |c_0 - c_i| / l_i,$$

где c_0 - концентрация, приходящаяся на плоскость начального контакта, γ_i - безразмерный множитель, учитывающий степень отклонения кривой *c(x)* от линейного хода (у границы расплав-твердая фаза *i*). тогда уравнения (4)-(5) сводятся к виду:

$$\frac{di}{dt} = \frac{h_i}{l_i} - q_i, \tag{6}$$

где,

$$h_i = \frac{\gamma_i (1-\alpha_1) D |c_0 - c_i|}{|c_i - c_{Si}|},$$

$$q_i = \frac{(1-\alpha_1) Dc_i FEez_B^*}{|c_i - c_{Si}|}.$$

При отсутствии тока $q_i = 0$. При этом координаты межфазных границ, как видно из (6), будут изменяться по известному параболическому закону:

$$l_i^2 = 2h_{i0}t = k_i^2 t, \tag{7}$$

где k_i^2 - константа скорости перемещения рассматриваемой межфазной границы при КП в отсутствии электропереноса, $h_{i0} = h_i|_{E=0}$.

Если вектор тока совпадает по направлению с координатой (которая отсчитывается от плоскости начального контакта в сторону границы 2), то *E>0*. Тогда при $z_B^* < 0$ будем иметь: $q_i < 0$. При этом, как видно из (6), электроперенос будет увеличивать скорость перемещения межфазных границ.

Подобный эффект будет наблюдаться и при $E<0$ и $z_B^* > 0$. Но если $Ez_B^* > 0$ (и следовательно, $q_i > 0$), то будет иметь место замедление скорости процесса. При этом величина (6) будет уменьшаться и при некоторой выдержке перемещение границ практически остановится. При этом, приравняв (6) к нулю, получим предельные значения абсолютных величин координат межфазных границ:

$$l_i^M = \frac{h_i}{q_i}. \tag{8}$$

Используя вспомогательную переменную $y = h_i - q_i l_i$, уравнение (6) преобразуем к виду:

$$(h_i - y)dy = -yq_i^2 dt .$$

Его решение с учетом начального условия $(l_i|_{t=0} = 0)$ имеет вид:

$$l_i(t) + \frac{h_i}{q_i}\ln\left|\frac{h_i - q_i l_i(t)}{h_i}\right| = q_i t \tag{9}$$

рассмотреть теперь особенности решения (9) для каждого режима рассматриваемого процесса.

1. Замедляющий режим $q_i > 0$. Учитывая (8), запишем (9) в виде:

$$r_i + \ln|1 - r_i| = -\frac{q_i^2 t}{h_i},$$

где $r_i = l_i(t)/l_i^M$. Поскольку $0 \le l_i(t) \le l_i^M$, то $0 \le r_i \le 1$. Поэтому знак модуля в (10) можно опустить. Так как $l_i(t) = r_i l_i^M$, то, учитывая (8) и (10), получаем:

$$l_i^2 = \frac{r_i^2 h_i^2}{q_i^2} = \frac{r_i^2 h_i t}{\frac{q_i^2 t}{h_i}} = \frac{r_i^2 h_i t}{f(r_i)}, \tag{11}$$

где $f(r_i) = -(r_i + \ln(1 - r_1))$.

Задавая определенные значения величины l_i^M и варьируя $l_i(t)$ от 0 до l_i^M, мы получим соответствующие значения параметра $r_i = l_i t / l_i^M$ и функции $f(r_i)$. Тогда (11) позволит вычислить график зависимости $l_i^2(h_i t)$. На рисунке (правая часть) приведены построенные способом кривые для l_i^M равная 2, 3 и 4 мм.

Соотношение (8), с учетом приведенного после (6) определения величин h_i и q_i, показывает, что $l_i^M \sim 1/E$. Поэтому при отсутствии электропереноса ($E=0$) имеем: $l_i^M \to \infty$. При этом $l_i^2 \to t$, см. (7).

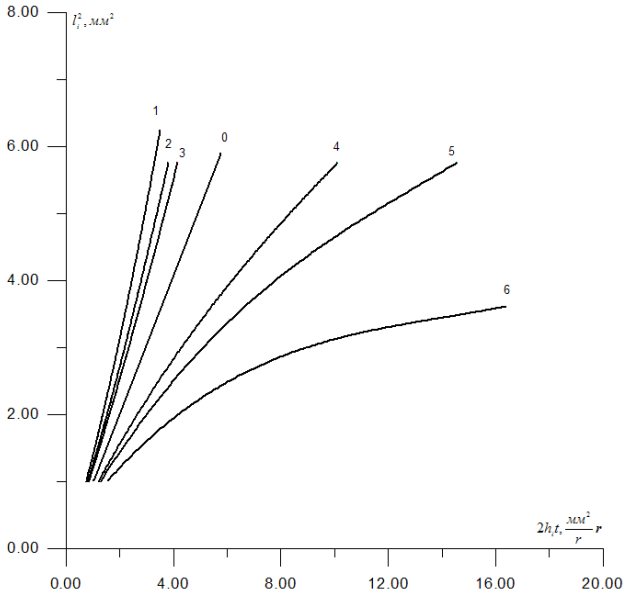


Рисунок. График роста квадрата координаты границы расплав - твердая фаза $i(i=1,2)$ при КП с электропереносом. Номера кривых соответствуют следующие параметрам: 1-3: ускоряющий режим при $l_i^* = 2;3\ и\ 4\ мм$ 4-6: замедляющий режим при $l_i^M = 4;3\ и\ 2\ мм$; 0 - бестоковый режим КП

Можно оценить время достижения равенства $l_i(\tau) = r_{iP} l_i^M$, где $r_i p$ - некоторое заданное значение параметра r_i. Из (11), учитывая (7) и считая $h_i \approx h_{i0} = k_i^2/2$, получаем:

$$\tau = \frac{f(r_i p) l_i^2(\tau)}{h_i r_i^2 p} \cong f(r_i p) \frac{(l_i^M)^2}{h_{i0}} = 2 f(r_i p) \frac{(l_i^M)^2}{k_i^2}. \qquad (12)$$

Таким образом, можно оценить время, за которое система практически достигает состояния стационарного равновесия. Если $r_i p = 0.95$, а $l_i^M = 0.5$ см, то при $k_1^2 = 2 \cdot 10^{-5} см^2/с$ формула (12) дает: $\tau = 0.51 \cdot 10^5 с = 14.2\ часа$. Учитывая (8) и считая $h_i \cong k_i^2/2$, уравнение (6) для замедляющего режима можно записать в виде:

$$\frac{dl_i}{dt} = \frac{k_i^2}{2}\left(\frac{1}{l_i} - \frac{1}{l_i^M}\right), \qquad (13)$$

тогда как в отсутствие электропереноса ($l_i^M \to \infty$) мгновенные скорости перемещения межфазных границ при КП равны: $k_i^2/2l_i = k_i/2\sqrt{t}$.

2. Ускоряющий режим ($q_i < 0$). Введем обозначение:

$$\frac{h_1}{q_1} = -l_i^*, \qquad (14)$$

где l_i^* - некоторое характерное значение величины l_i. Разделив обе части на l_i^*, получим (обозначив $r_i = l_i(t)/l_i^2$):

$$r_i - \ln(1 + r_i) = \frac{q_i^2(t)}{h_i}. \qquad (15)$$

Поскольку $l_i(t) = r_i l_i^*$, то учитывая (14) и (15), получаем:

$$l_i^2 = \frac{r_i^2 h_i^2}{q_i^2} = \frac{r_i^2 h_i t}{\frac{q_i^2 t}{h_i}} = \frac{r_i^2 h_i t}{g(r_i)}, \qquad (16)$$

где $g(r_i) = r_i - \ln(1 + r_i)$. Задавая определенные значения величины l_i^* и варьируя $l_i(t)$, мы получим соответствующие значения параметра $r_i = l_i(t)/l_i^0$ и функции $g(r_i)$. Тогда (16) позволит построить график зависимости $l_i^2(h_i t)$.

На рисунке 1 (левая часть) показаны вычисленные таким образом кривые для $l_i^* = 2;3\ и\ 4\ мм$.

Соотношение (14), с учетом данного выше определения величины h_i и q_i, показывает, что $l_i^2 \sim 1/E$. Поэтому частному случаю (*E=0*) соответствует: $l_i^2 \to \infty$. При этом будет справедлива параболическая зависимость (7).

Учитывая (14) и считая $h_i \approx h_{i0} = k_i^2/2$, уравнение (6) для ускоряющего режима можно записать в виде:

$$\frac{dl_i}{dt} = \frac{k_i^2}{2}\left(\frac{1}{l_i} + \frac{1}{l_i^*}\right). \qquad (17)$$

Учитывая, что при отсутствии электропереноса $q_i = 0$ и $l_i^0 \to \infty$, из (17) можно сделать следующий вывод. Величина l_i^* имеет определенный физический смысл: при $l_i = l_i^*$ мгновенная скорость перемещения границы (расплав - твердая ваза *i*) будет в 2 раза превышать значение этой величины при отсутствии тока (в таком же размере l_i^*). При $l_i = l_i^*$ имеем $r_i = 1$. При этом $g(r_i) = 1 - \ln 2 \approx 0.307$. Тогда из (16) получаем, считая $h_i = k_i^2/2$; $l_i^2/t = \left(k_i^2/2g(1)\right)1.63k_i^2$, тогда как при $E = 0$ отношение $l_i^2/t = k_i^2$ (см. (7)).

Кривые, показанные на рисунке 1, подобны соответствующим экспериментальным графикам, опубликованным в [1]. При этом расчетные кривые отражают общий случай рассматриваемого процесса и поэтому справедливы для любой бинарной системы (где возможен процесс КП с электропереносом) и для любой температуры опыта, поскольку возможные значения параметров h_i и l_i^M (или l_i^*) должны соответствовать конкретным условиям эксперимента.

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. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова. Нальчик, 2016

2. Ахкубеков А.А., Савинцев С.П., Багов А.М. К вопросу о влиянии электропереноса на контактное плавление в двойных металлических системах. Расплавы. 2006. № 3. С. 70-75
3. Ахкубеков А.А. Диффузия и электроперенос в низкоплавких металлических системах при контактном плавлении. Дисс... д.ф.-м.н.- Нальчик, 2001.-312 с.
4. Ахкубеков А.А., Савинцев СП., Багов А.М. Кинетика формирования расплава, образующегося в результате контактного плавления, в условиях замедляющего действия электропереноса//Расплавы, 2005, № 1, с. 54-58.
5. Белащенко Д.К. Исследование расплавов методом электропереноса/ М.:Атомиздат, 1974, 88 с.
6. Ахкубеков А.А., Багов А.М. О смещении инертных меток при контактном плавлении бинарных металлических систем при наличии электропереноса
Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2009. Т. 73. № 7. С. 961-963.
7. Ахкубеков А.А., Багов А.М. Влияние электропереноса на эффект киркендалла и парциальные протяженности жидких зон, возникающих при контактном плавлении в металлических системах. Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2010. Т. 74. № 8. С. 1223-1225
8. 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.
9. Jost W. Diffusion in solids, liquids, gases/ New York: Academic Press, 1952, p. 558.
10. Савинцев СП. Контактное плавление двойных систем в нестационарно-диффузионном режиме//Металлы, 1998, №4, с. 36-40.

DISCUSSING BOUNDARY DISPLCACEMENT KINETICS UNDER CONTACT MELTING WITH ELECTROTRANSFER

Bagov A.M.

Kabardino-Balkarian State University

The paper sheds the light on the mathematical causalities of liquid alloy growth kinetics under contact melting of binary metal systems involving direct current. A solution of the problem in both descriptive and illustrative explanations provides explaining the obtained empirical evidence.

УДК 539.211 19-181

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СОСТАВ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ *n*-ТИПА

Бжихатлов К.Ч., Люев В.К.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

При низкотемпературном отжиге сегрегация легирующего элемента приводит к сильному обогащению поверхностного слоя, что вызывает перестройку электронной структуры поверхности. Это изменение электронной структуры проявляется на спектрах характеристических потерь энергии. Отжиг монокристаллов до 400–500 К приводит к увеличению плотности поверхностных электронных состояний. Расчеты поверхностного потенциала с использованием экспериментальных данных температурной зависимости поверхностной концентрации, показал, что вследствии сегрегации легирующей примеси, происходит рост поверхностного потенциала по линейному закону.

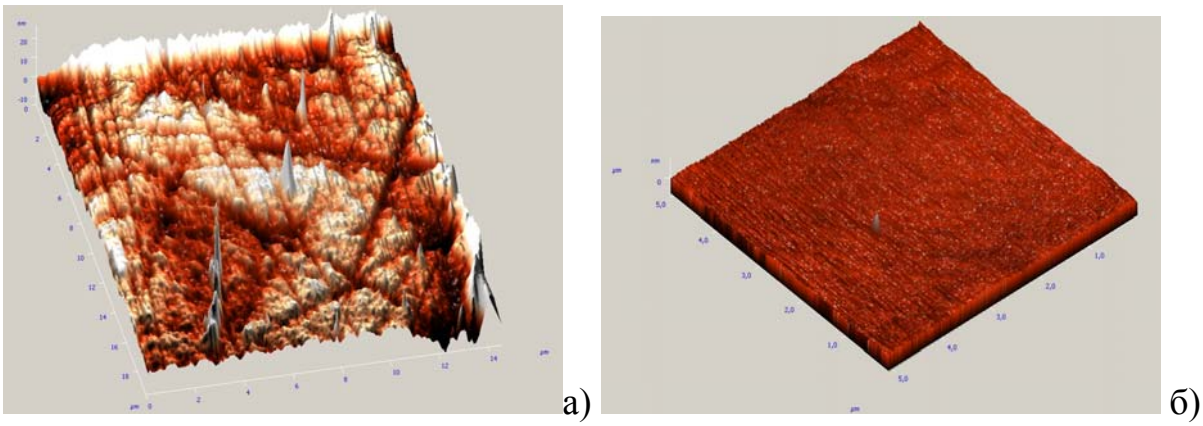
Ключевые слова: *атомно-силовая микроскопия (АСМ), Оже-электронная спектроскопия (ОЭС), сегрегация, поверхностный слой, характеристические потери, легирующий элемент, отжиг, поверхностная концентрация, поверхностный потенциал*

Физические свойства поверхности твердых тел зависят от химического состава и структуры, формирующихся в процессе различных технологических воздействий. Среди известных методов направленного изменения состава и структуры поверхности полупроводников, а следовательно и физико – химических свойств поверхности, специфическими особенностями обладают методы поверхностного легирования. Одним из методов легирования поверхности полупроводника различными металлами является поверхностная сегрегация. Она приводит к перераспределению компонентов системы между поверхностным слоем и объемом образца. Введение дополнительных атомов примеси на поверхность полупроводника изменяет ее структурные, электронные свойства и электрофизические параметры.

В работе [1] (было показано, что процессы абсорбции позволяют получить высоколегированный поверхностный слой отжигом в вакууме при невысоких температурах. При низкотемпературном отжиге сегрегация легирующего элемента приводит к сильному обогащению поверхностного слоя, что вызывает перестройку электронной структуры поверхности, а, следовательно, и изменение электрофизических параметров.

В данной работе проводилось исследование поверхности монокристалла кремния КЭМ – 0,003 (111), легированного при выращивании и прошедшего стандартную механическую обработку (резку, шлифовку, полировку), состава поверхностного слоя и некоторых электрофизических

свойств с использованием ряда современных методов исследования (АСМ, Оже – спектроскопия и СХПЭЭ).Для исследования использовались монокристаллы кремния, легированные при выращивании мышьяком марки КЭМ – 0,003 (111), широко используемые при создании дискретных приборов и интегральных схем. Образцы размером 8х12 мм вырезались алмазной иглой из пластин с ориентацией (111) , имеющих толщину 1 мм и прошедших стандартную механическую шлифовку и полировку. Перед загрузкой в исследовательскую камеру кристалл промывался в спирте и сушился. Финишная очистка поверхности осуществлялась в рабочей камере циклами ионно-аргонной бомбардировки при энергии 1 кэВ и плотности тока 10 мкА/см^2 с последующим кратковременным (5мин) отжигом при температуре 1073 К. На рис. 1 представлены 3-D изображения исходной поверхности исследуемого кристалла и после ионно-аргонной очистки.



а) б)

Рис. 1. (а) 3-D изображение исходной поверхности КЭМ – 0.003 (111); (б) поверхность КЭМ-0.003 (111) после ионно-аргонного травления

Контроль за чистотой поверхности осуществлялся по оже-спектрам. На рис. 2 приведены Оже – спектры исходной поверхности и в процессе очистки.

После получения чистой поверхности приступали к исследованиям методом СХПЭЭ. СХПЭЭ отличается от других методов исследования высокой чувствительностью к изменению электронного строения поверхности твердого тела. Перевод экспериментальной установки из одного режима работы в другой занимает не более 5 мин.

Электрические свойства поверхности полупроводникового материала во многом определяются существующими на его поверхности локальными электронными уровнями. Одна из причин возникновения отклонения потенциала от периодичности и создания поверхностных уровней это адсорбция атома или молекулы на поверхности кристалла. Локализация электрона на таком уровне и означает химическую адсорбцию атома. По мере удаления атома от поверхности кристалла локальный уровень изменяет свое энергетическое положение в запрещенной зоне, приближается к зоне проводимости и в пределе исчезает.

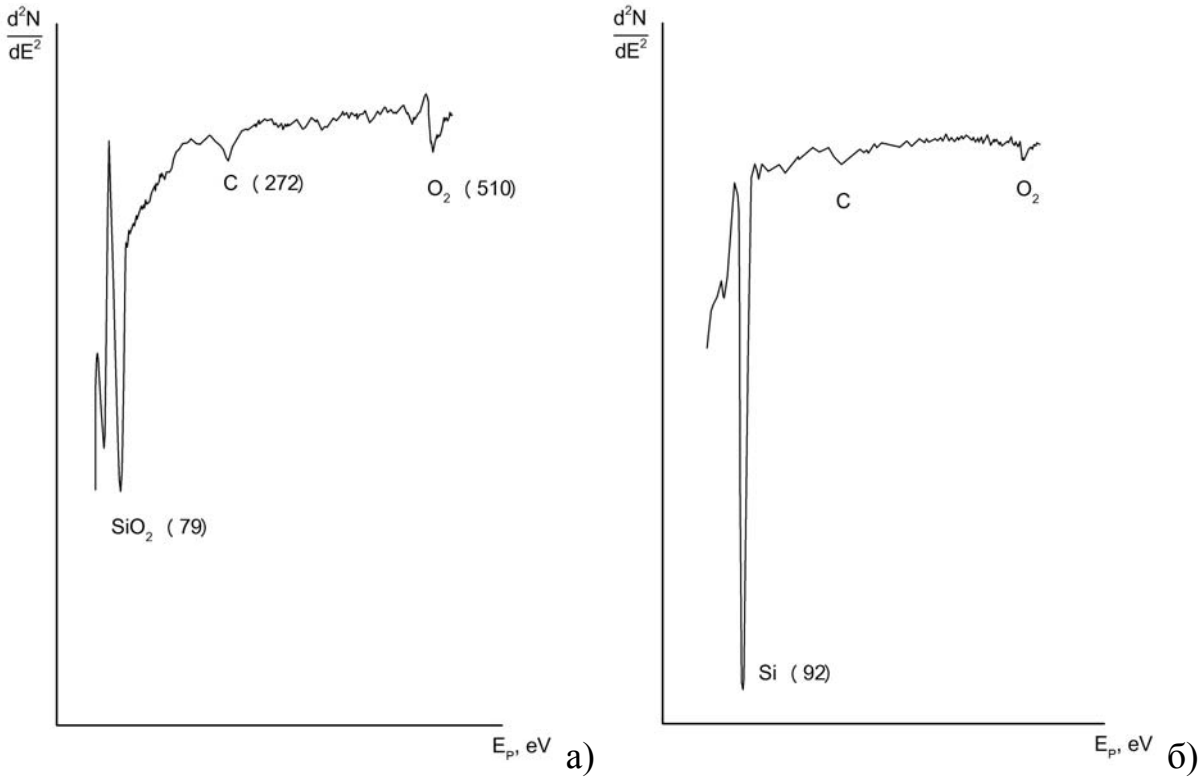


Рис. 2. Оже спектры: а) – исходной поверхности;
б) – после 5 минут ионно-аргонного травления

Из многих способов исследования поверхности на первое место выходят использующие анализ взаимодействия электронных пучков с поверхностью. Они позволяют получать не только качественные, но и количественные характеристики наружных слоев твердых тел. Среди них особое место занимает спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ). На поверхности кремния (чистой или покрытой тонким слоем адсорбента) в определенных условиях может формироваться новое двумерное вещество - поверхностная фаза. Под поверхностной фазой понимается тонкая пленка на поверхности (толщиной - 1 монослой), которая находится в состоянии термодинамического равновесия с кремниевой подложкой и имеет состав, структуру и свойства, отличающиеся от состава, структуры и свойств "объемного" кремния, "объемного" адсорбата и их возможных "объемных" соединений. При анализе кремниевой подложки, покрытой поверхностной фазой, спектр ХПЭЭ имеет вполне определенное распределение пиков потерь и поэтому может служить характеристикой данного двумерного вещества [2].

Таблица 1. Значения ХПЭЭ т энергий максимумов
и минимумов ($-dR/dE_P$) (E_P) для КЭМ-0,003

E_{PF}, эВ (КЭМ-0,003 (111))		Пики ХПЭЭ, эВ (E_P = 100 эВ)	
максимум	минимум	КЭМ-0,003 (111) (наши данные)	Si (111)
3,2			
	4,2		
4,8		4,8	4,8
	5,5		
6			
	6,4		
6,9		6,75	
	7,3		
8,8		9	8,0
	9,4		
10		10,75	10,2
	11,4		
12,6			
	14	14,25	14,3
15,2			
	17	17,75	17,5
18,8			
	22,4		
23,4			

В работе [3] было отмечено, что если имеет место процесс абсорбции однозарядных донорных частиц примеси, то наличие сегрегированного заряда в поверхностном слое полупроводника приводит к возникновению потенциала $\varphi(z)$, который затухает от некоторого значения $\varphi^{(\sigma)}$ на поверхности до его объемного значения φ. Этот потенциал вызывает перестройку электронной структуры поверхности. Изменение электронной структуры проявляется на спектрах характеристических потерь энергии. Отжиг монокристаллов до 400 – 550К приводит к увеличению плотности поверхностных электронных состояний.

Нами зарегистрированы спектры по температурной зависимости интенсивностей пиков характеристических потерь энергии электронов. Спектры записывались в режиме N’(E) N’’(E), при энергии первичного электрона 100эВ. Зарегистрированные пики потерь сопоставлялись с литературными данными чистой и окисленной поверхности Si(111) полученными с энергиями 100, 300 и 400эВ. [4]

При исследовании поверхности монокристалла кремния КЭМ – 0,003 в температурном интервале 293 – 550К методом электронной спектроскопии характеристических потерь энергии, зарегистрированные пики

потерь представлены на рис.3. Температура отжига контролировалась платина – платинародиевой термопарой.

На спектрах потерь энергии реальной (окисленной) поверхности Si, пик, соответствующий поверхностному плазмону чистого кремния (14,3 эВ) отсутствует. Зарегистрированный пик (12,5 эВ) соответствующий поверхностным плазменным колебаниям пленки SiO_2, после нескольких циклов ионно-аргонной обработки с последующим высокотемпературным отжигом, исчезает.

Общепризнанно, что в кремнии пик поглощения E_1=17,2эВ существует благодаря возбуждению объемного плазмона. Для возбуждения поверхностного плазмона теория дает величину ≈12эВ. Однако из экспериментальных данных, опубликованных в литературе, следует, что пик, соответствующий поверхностным плазменным колебаниям, находится в области 10- 11эВ. На полученных спектрах им соответствуют пики потерь 9 эВ и 10.75 эВ. Анализ температурной зависимости показывает, что отжиг приводит заметному изменению плотности поверхностных электронных состояний. Интересным является поведение потерь 9 эВ. Температурная зависимость интенсивности этих потерь схожа с температурной зависимостью поверхностной концентрации мышьяка [1]. Это позволяет предположить, что потери энергии 9 эВ непосредственно связаны с сегрегацией легирующей примеси в кремнии.

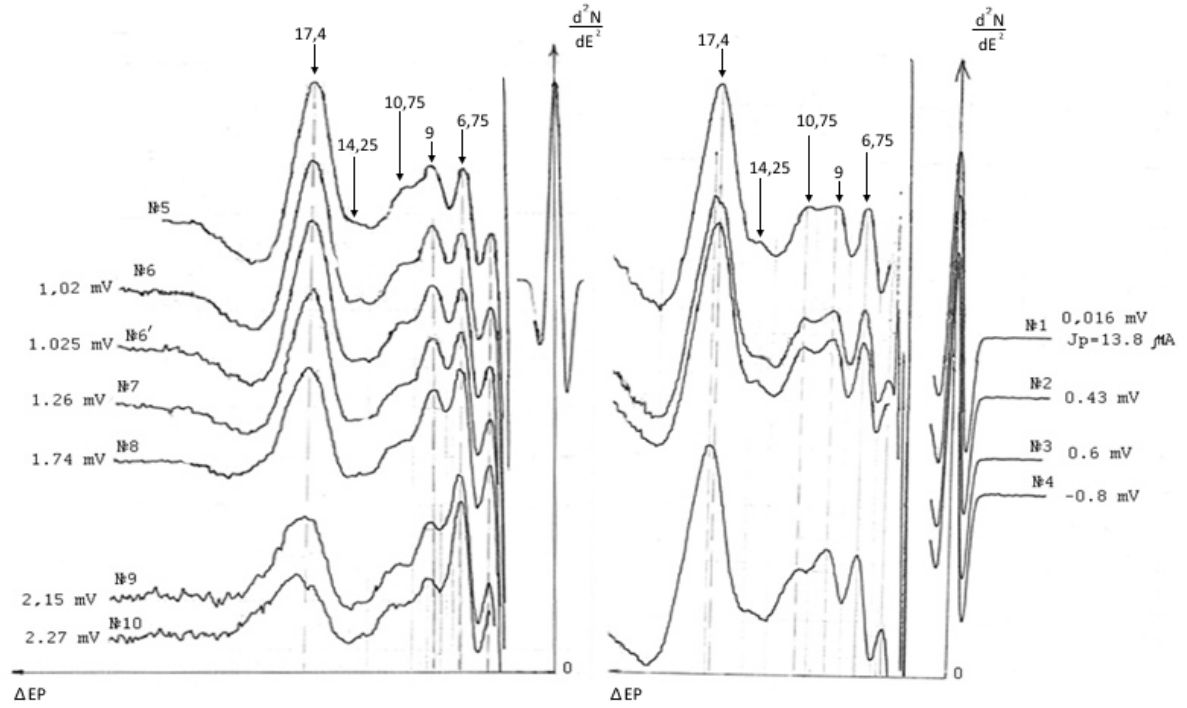


Рис. 3. Спектры ХПЭЭ чистой поверхности КЭМ-0,003 в зависимости от температуры отжига

Расчеты поверхностного потенциала для атомарно-чистой поверхности кремния легированного мышьяком, проводился по формуле [3]:

$$\Delta\phi = \phi^{(\sigma)} - \phi = (2kT / q_1 1)\ln[1 + z / 2(2q_1^2 x_1^{(\sigma)} n_1 / (\varepsilon\varepsilon_0 kTx_1))^{1/2}], \qquad (1)$$

где Δφ – поверхностный потенциал, $x_1^{(\sigma)}$ – поверхностная концентрация, k – постоянная Больцмана, T – температура, q – заряд электрона, ε - диэлектрическая проницаемость вакуума, ε_0 - диэлектрическая проницаемость кремния, z – расстояние соответствующее диффузионной длине, проходимой сегрегирующими ионами в течение времени t_0, t_0 – время за которое достигается равновесная концентрация примеси на поверхности.

При расчётах были использованы ранее полученные методом электронной оже спектроскопии значения поверхностной концентрации легирующего элемента (до температуры максимума). Рассчитанная зависимость представлена на рис.4.

Таблица 2. Расчет поверхностного потенциала для атомарно-чистой поверхности кремния легированного мышьяком (КЭМ-0,003)

$X^{(\sigma)}$ [1]	Δφ	$X^{(\sigma)}$ [1]	Δφ
0,3	0,526	2,5	0,73
0,6	0,562	2,7	0,748
1	0,593	2,9	0,766
1,2	0,614	3	0,782
1,5	0,636	3,1	0,799
1,8	0,658	3,3	0,817
2	0,676	3,4	0,833
2,2	0,695	3,5	0,85
2,4	0,713		

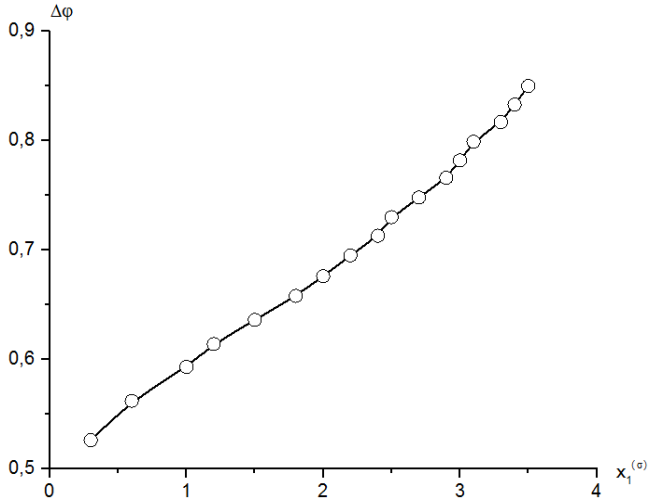


Рис. 4. Зависимость поверхностного потенциала Δφ от поверхностной концентрации мышьяка $x_1^{(\sigma)}$ на поверхности кремния

Видно, что с ростом поверхностной концентрации в 10 раз происходит рост поверхностного потенциала примерно на 0,32 В. Вследствие сегрегации легирующей примеси, рост поверхностного потенциала идет по линейному закону.

Литература

1. V.K. Lyuev, A.M.Karmokov and A.A.Shezukhov. Surfact segregation of Posphorus, Antimony, and Arsenic in Silicon-Based Binary Solid Solutions. // Colloid Journal, Vol. 58, №4, 1996, pp. 478-483
2. Киселев В.Ф., Козлов С. И. Влияние адсорбционно-десорбционных процессов на поверхностные электронные состояния германия и кремния // Поверхность. Физика, химия, механика. 1982, № 2, С. 13—24.
3. Lyuev, V.K., Karmokov, A.M., Shebzukhov, A.A. Surface segregation of a donor-type dopant in silicon and germanium single crystals // Russian Journal of Physical Chemistry A, 1998, V. 72, № 6, P. 992-995.
4. В.Г. Лифшиц, Ю.В. Луняков. Спектры ХПЭЭ поверхностных фаз на кремнии. – Владивосток: Дальнаука, 2004г.

ANNEALING EFFECT ON THE COMPOSITION AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF N-TYPE SILICON SURFACE

Bzhikhatlov K.Ch. Luev V.K.

Kabardino-Balkarian State university, Nalchik

During low-temperature annealing, the segregation of the alloying element leads to a strong enrichment of the surface layer, causing a rearrangement of the surface electron structure. This change in the electron structure is manifested in the characteristic energy loss spectra. Annealing of single crystals at 400–500 K leads to an increase in the density of surface electron states. As shown by the calculations of the surface potential using experimental data on the temperature dependence of the surface concentration, dopant segregation causes a linear increase in the surface potential.

УДК 535.51 19-183

РАСЧЕТ ПРОФИЛЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ПО ГЛУБИНЕ В ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОМ СЛОЕ ПОЛУПРОВОДНИКА ПО ЭФФЕКТИВНЫМ ЗНАЧЕНИЯМ ОПТИЧЕСКИХ ПОСТОЯННЫХ ПОДЛОЖКИ

Калмыков Ш.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
shagir@kbsu.ru

Разработан способ определения профиля оптических констант по глубине в ионно-имплантированном слое полупроводника. Способ основан на секционировании всего имплантированного слоя полупроводника на тонкие слои, оптические постоянные которых рассчитываются по экспериментальным зависимостям поляризационных углов от координаты слоев и эффективным оптическим константам ионно-имплантированного кремния, служащего подложкой для каждого из них. Параметры рассчитанных профилей для нескольких образцов соответствуют распределению дефектов, известному в литературе.

Введение

В работах [1, 2] показана возможность расчета толщины и показателя преломления анодного окисла, выращенного на поверхности ионно-легированного кремния по эффективным значениям показателей преломления и поглощения облученного кремния, служащего подложкой для анодного окисла. Под эффективными оптическими постоянными неоднородной подложки принимались и принимаются в данной статье значения, вычисляемые по измеренным поляризационным углам Δ и Ψ на чистой поверхности этой подложки (рис. 1) по формуле для однородной среды [3, 4]

$$n_1^2 - k_1^2 = n_0^2 \sin^2 \varphi_0 \left[1 + tg^2 \varphi_0 \frac{\cos^2 2\Psi - \sin^2 2\Psi \sin^2 \Delta}{\left(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta\right)^2} \right]; \qquad (1)$$

$$2 n_1 k_1 = n_0^2 \sin^2 \varphi_0 tg^2 \varphi_0 \frac{\sin 4\Psi \sin \Delta}{\left(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta\right)^2}, \qquad (2)$$

где n_0 - показатель преломления окружающей среды; φ_0 - угол падения света на образец; Ψ, Δ - поляризационные углы отражающей системы, определеные экспериментально.

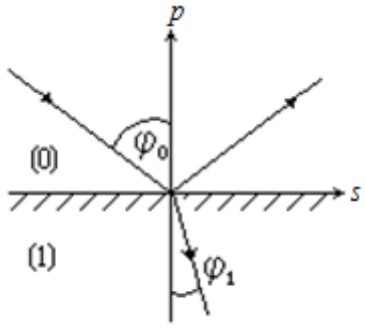


Рис. 1

На этой основе был разработан и применен способ определения распределения оптических констант по глубине в ионно-имплантированном слое полупроводника, заключающийся в аппроксимации полиномом 2-й степени эксперименталь-

ных зависимостей эффективных оптических констант ионно-имплантированного кремния от толщины нарушенного слоя на ней. Было установлено, что полученные таким образом профили оптических констант исследованных образцов хорошо согласуется с профилями распределения радиационных дефектов в ионно-имплантированных слоях кремния, найденными другими методами.

Настоящая статья посвящена применению этого метода к поглощающим пленкам и определению распределения радиационных дефектов в ионно-имплантированных слоев кремния.

Расчет показателей преломления *n* и поглощения *k* однородной пленки по эффективным оптическим постоянным неоднородной подложки

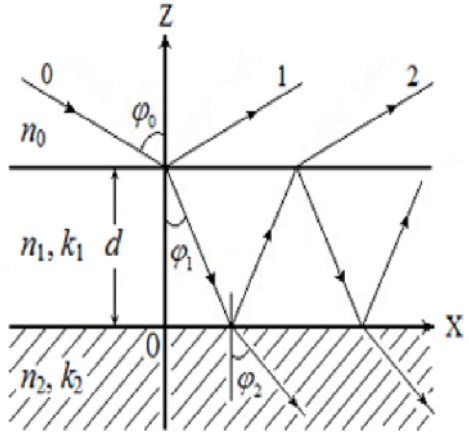


Рис. 2. Отражение света от системы среда(0)-пленка(1)-подложка(2)

Проведем расчеты n и k однородных поглощающих пленок на подложках, конструируемых на основе модели «однородный поглощающий слой на однородной подложке» с резкой границей раздела между ними (рис. 2). Как известно, математическая модель такой системы имеет вид [3, 4]

$$tg\Psi e^{i\Delta} = \frac{r_{01p} + r_{12p}e^{-2i\beta}}{1 + r_{01p}r_{12p}e^{-2i\beta}} \times \frac{1 + r_{01s}r_{12s}e^{-2i\beta}}{r_{01s} + r_{12s}e^{-2i\beta}}, \quad (3)$$

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 плёнки) может быть выражен через длину волны в вакууме λ, угол падения φ_0, комплексные показатели преломления среды N_0 и плёнки N_1 и толщины плёнки d:

$$\beta = 2\pi\left(\frac{d}{\lambda}\right)\left(N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

Уравнение (3), называемое *основным уравнением эллипсометрии*, выражает функциональную связь поляризационных углов Ψ и Δ трехслойной отражающей системы, измеренных в заданных экспериментальных условиях (n_0, φ_0 и λ) с показателями преломления и поглощения плёнки (n_1 и k_1), подложки (n_2 и k_2) и толщины плёнки d.

Конструкции тонкая однородная поглощающая пленкана неоднородной подложкедля расчета n и k пленки создавались из решения прямой задачи эллипсометрии с шагом по толщине пленки d=20 Å для модели с параметрами с оптическими константами $n_1 = 4,63$, $k_1 = 0,76$, $n_2 = 3,865$, $k_2 = 0,023$ и толщиной слоя равным 2000 Å. Такие значения оптических констант имеет аморфизованный ионной имплантацией слой кремния [3]. Таким образом, получили “образец”, состоящий из 100 однородных слоев с

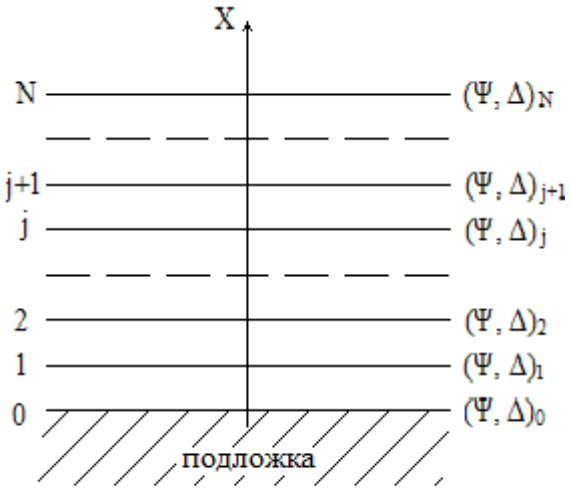


Рис. 3

одинаковыми толщинами и оптическими постоянными и поляризационными углами, характеризующими всю систему, расположенную ниже поверхности рассматриваемой пленки (например, j-той пленки на рис. 3). По значениям $(\Psi, \Delta)_j$ рассчитывали эффективные оптические постоянные $n_{эф}$ и $k_{эф}$ по формулам (1) и (2), которые характеризуют подложку и слой до j-той границы. Ясно, что система, расположенная ниже этой j-той границы и характеризуемая величинами $n_{эф}$ и $k_{эф}$, является подложкой для вышележащей пленки. Следовательно, рассчитывая оптические константы n_j и k_j каждой пленки по эффективным значениям оптических постоянных $n_{эф}$ и $k_{эф}$ нижележащей системы, служащей подложкой для нее, с помощью основного уравнения эллипсометрии (3), мы должны каждый раз получить заданное значение оптических постоянных слоя, т.е. $n_j = 4{,}63$ и $k_j = 0{,}76$. Расчеты провели для всех пленок и для разных комбинаций их толщин и в разных областях слоя. Результаты представлены графически в виде зависимости n и k от координаты расположения пленок в слое на рис. 4.

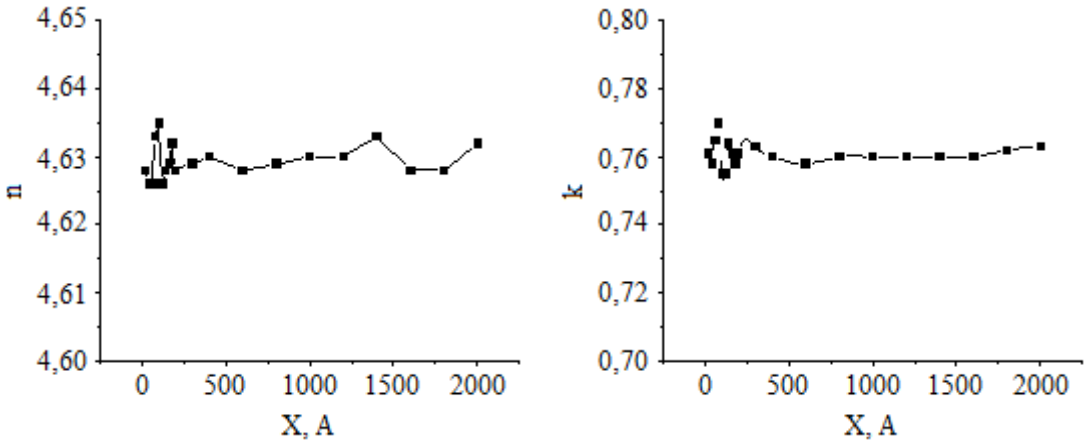


Рис. 4

Из графиков видно, что наибольший разброс значений n и k относительно заданных (4.63 и 0,76) имеет место в основном для сверхтонких (20 Å) пленок и составляет тысячные доли единиц.

Рассчитанные рассмотренным способом значения показателей преломления n и поглощения k пленок и округленные до 2-го знака после запятой полностью совпадают с заданными их значениями в модели.

Таким образом, описанный нами в [1,2] способ расчета параметров однородной пленки по эффективным оптическим константам неоднород-

ной подложки $n_{эф}$ и $k_{эф}$ оказался корректным и, следовательно, позволяет обходить проблему моделирования структуры сложной подложки.

Определение распределения оптических постоянных по глубине в ионно-имплантированном слое кремния по эффективным оптическим константам неоднородной подложки эллипсометрическим методом

Изложенный выше способ расчета параметров однородной пленки можно применить для определения распределения оптических постоянных по глубине в ионно-имплантированном слое полупроводника по экспериментальным зависимостям поляризационных углов $\Delta(x)$ и $\Psi(x)$, если эти зависимости сняты с таким мелким шагом, в пределах толщины которого n и k можно считать постоянными. Если в эксперименте это условие не соблюдалось, можно оцифровать кривые $\Delta(x)$ и $\Psi(x)$ с требуемым шагом и приступить к расчетам профиля распределения оптических постоянных по глубине в ионно-имплантированном слое полупроводника $n(x)$ и $k(x)$. Таким образом, алгоритм определения профилей $n(x)$ и $k(x)$ будет следующим:

1) измерение $\Delta(x)$ и $\Psi(x)$;

2) оцифровка экспериментальных кривых $\Delta(x)$ и $\Psi(x)$ с требуемым шагом;

3) расчет значений $n_{эф}$ и $k_{эф}$ системы лежащей ниже каждой границы от поверхности образца по значениям $\Delta_j(x)$ и $\Psi_j(x)$ и которая служит подложкой для прилегающей сверху пленки (на рис. 3 в случае реального образца отсчет ведется сверху вниз);

4) расчет оптических констант каждой пленки n_j и k_j, толщина которой равна шагу оцифровки; 5) и, наконец, построение графиков $n(x)$ и $k(x)$ по полученным результатам.

Следуя этому алгоритму, рассчитали профили распределения оптических постоянных $n(x)$ и $k(x)$ в ионно-имплантированных слоях кремния для которых зависимости $\Delta(x)$ и $\Psi(x)$ получали измерениями Δ и Ψ на эллипсометре ЛЭФ-3М-1 по методике, описанной в [1, 2].

Исследованию подвергались пластины кремния типа КДБ-10 (111), облученные при комнатной температуре ионами фосфора P^+ с энергией 100 кэВ и дозами: $1{,}25\cdot 10^{15}$; $6{,}25\cdot 10^{15}$ и $6{,}25\cdot 10^{15}$ (ион/см^2). Пластины кремния облучались при плотности тока, исключающей существенный нагрев образца ($j = 0{,}02 \div 0{,}1$ мкА/ см^2), в направлении, составляющем с осью $\{111\}$ угол 7°.

Расчеты проводили по программам ПОИСК [5], Эллипс0 [6], GetData Graph Digitizer [7] и Origin [8].

Результаты и их обсуждения

Результаты измерений зависимостей $\Delta(x)$ и $\Psi(x)$ для трех исследованных образцов, которые потом оцифровывались, представлены на рис. 5.

Такие результаты приводились и обсуждались в работе [2].

Рассчитанные по разработанному нами алгоритму графики $n(x)$ и $k(x)$ по оцифрованным значениям кривых $\Delta(d)$ и $\Psi(d)$на рис. 5 приведены на рис. 6.

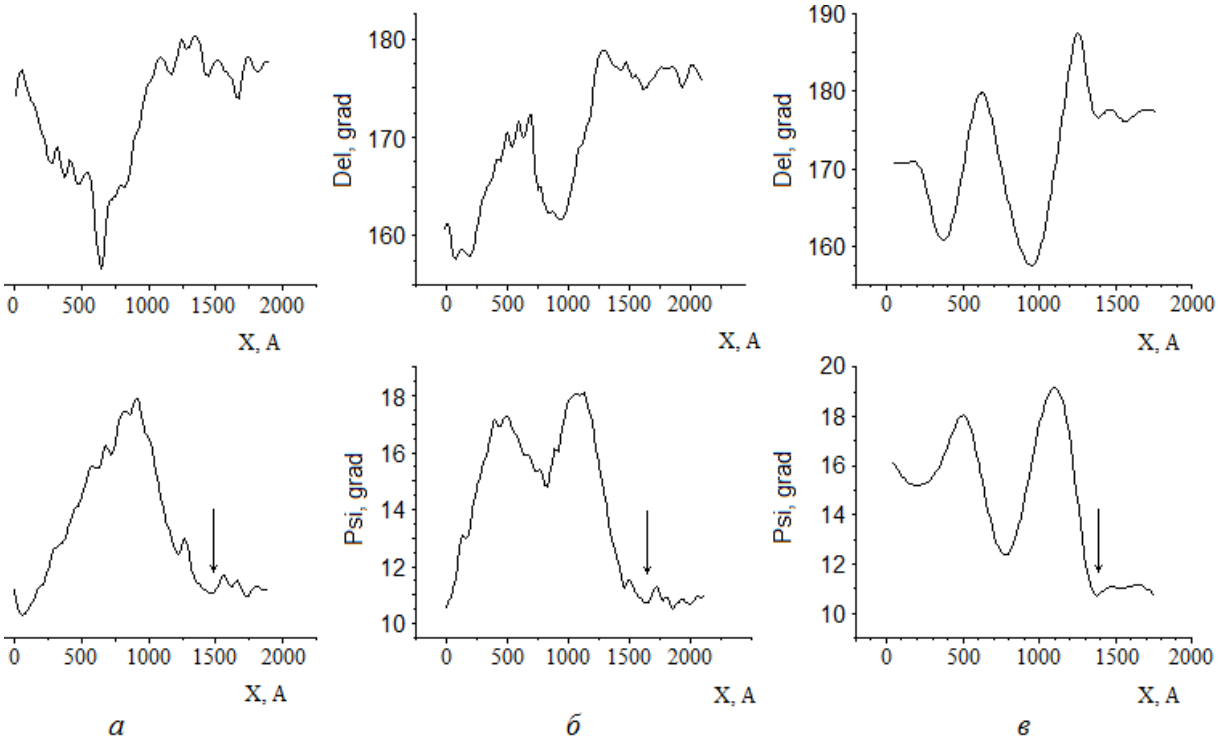


Рис. 5. Экспериментальные зависимости $\Delta(x)$ и $\Psi(x)$ в легированных слоях кремния ионами фосфора с энергией 100 кэВ дозами в ион/см^2: *а* – $5\cdot10^{14}$, *б* - $7.5\cdot10^{14}$, *в* - $6{,}24\cdot10^{15}$

Из рис. 5 видно, что кривые $n(x)$ и $k(x)$ носят сложный характер. Оптические постоянные n и k, меняясь с глубиной периодически, проходят по траекториям (кривая 1), средние линии которых имеют куполообразную форму. Куполообразную форму действительно имеет распределение радиационных дефектов в ионно-имплантированных слоях кремния. Возможно, сложный характер $n(x)$ и $k(x)$ обусловлен распределением по глубине дефектов по типам, приводящим к образованию слоистой структуры по оптическим свойствам.

Функцией, усредняющей кривую, обладающей периодичностью, является полином 2-й степени. В результате аппроксимации кривых 1 полиномом 2-й степени получаем кривые 2, описывающие общий характер распределения показателей преломления оптических постоянных по глубине слоя $n(x)$ и $k(x)$.

Основными параметрами распределения радиационных дефектов в ионно-имплантированном слое служат толщина имплантированного слоя, средний проективный пробег ионов R_p и среднеквадратичный разброс пробегов ΔR_p.

Из графиков *а* и *б* следует, что толщина имплантированного слоя находится в пределах 180÷ 200 *нм*. В этом диапазоне находятся значения толщины нарушенного слоя, определяемые из расчетных [9] и экспериментальных [10] кривых распределения радиационных дефектов. Заметно меньшее значение этой величины для графика *в* по сравнению с двумя другими вызвано распылением поверхности образца, ощутимым при высоких дозах облучения.

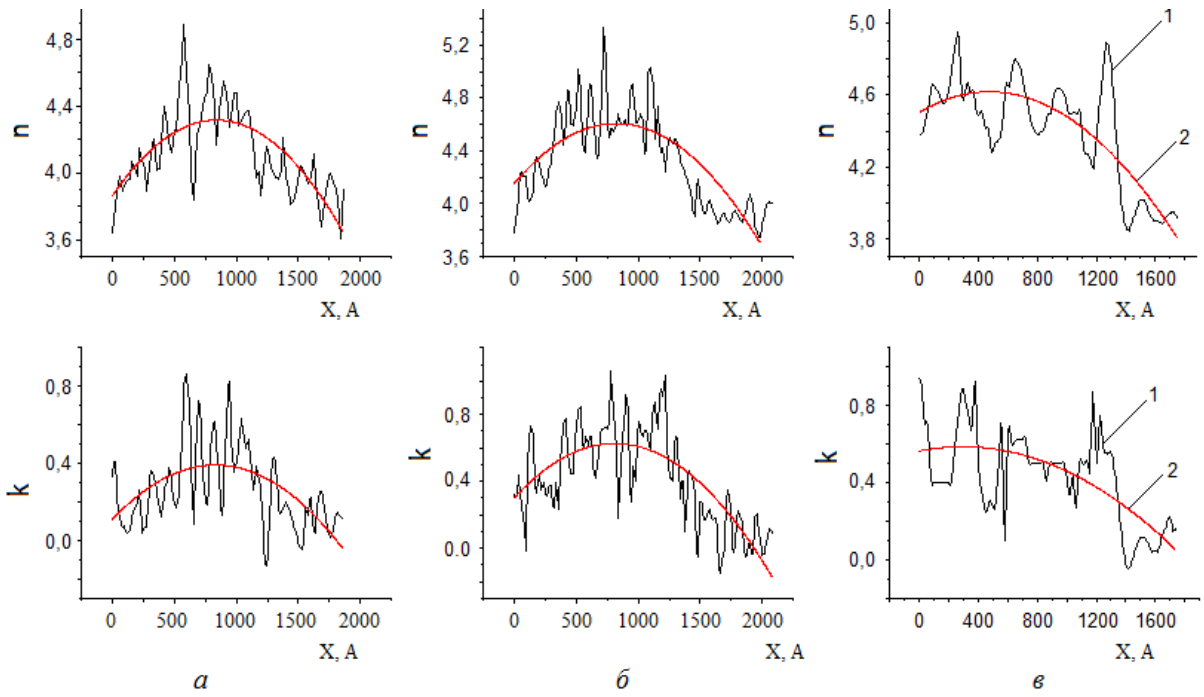


Рис. 6. Распределения оптических постоянных n и k по глубине в имплантированном слое кремния, легированном P^+ с E=100 кэВ и дозами в ион/см^2: *а* – $5\cdot10^{14}$; *б* - $7{,}5\cdot10^{14}$; *в* - $6{,}24\cdot10^{15}$: 1- рассчитанные зависимости $n(x)$ и $k(x)$ по экспериментальным $\Delta(x)$ и $\Psi(x)$ на рис. 4; 2 - полиномиальная линия 2-й степени

Координаты максимальных значений n и k, найденные по полиномиальным линиям, составляют: *а* - n_{max}(4,317; 82 нм), k_{max}(0,39; 82 нм); *б* - n_{max}(4,609; 83 нм), k_{max}(0,622; 83 нм); *в* - n_{max}(4,616; 46 нм), k_{max}(0,588; 30 нм).

Как видно, 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).

Положение максимума концентрации дефектов $R_d = 0{,}8R_p$ [11], средний проективный пробег R_p для P^+ с E=100 *кэВ* в кремнии равен 124 нм [12], следовательно, $R_d \approx$ 100 нм. Положения n_{max} и k_{max}, найденные по полиномиальным кривым, значительно меньше этого значения. Сложный характер зависимостей $n(x)$ и $k(x)$ и эти расхождения нельзя считать обусловленными методикой расчета, так как на модельном эксперименте (рис. 4) такой сильной «вибрации» величин не наблюдалось.

Литература

1. Калмыков Ш.А., Каров Б.Г., Хоконов Х.Б. Сб. Физика межфазных явлений. Нальчик: КБГУ, 1984, с. 101-106.
2. Исследование ионно-имплантированных слоев кремния эллипсометрическим методом. Калмыков Ш.А. В кн. Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы X Международной научно-технической конференции — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2018. − 478 с.

3. Ржанов А. В., Свиташев К. К., Семененко А. И. и др. Основы эллипсометрии.- Новосибирск: Наука, 1979 г. – 424 с.
4. Азам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. – 583 с.
5. 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.
6. Панов М.Ф. Свид. РФ № 2010611459 Ellips0// СПбГЭТУ (ЛЭТИ), 2010.
7. GetData Graph Digitizer. getdata-graph-digitizer.com.
8. Программа для построения графиков Origin. originlab.com/index.
9. Brice D.K. Spatial distribution of energy deposited into atomic processts in ion-implantedsillicon. - Rad.Eff., 1970, v.6, №1-2, p. 77 - 78.
10. 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.
11. Зорин Е.И., Павлов П.В., Тетельбаум Д.И. Ионное легирование полупроводников. М: Энергия, 1975. – 128 с.
12. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей: /Л.Ф. Буренков, Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, М.М. Темкин; Минск: БГУ, 1980. – 352 с.

CALCULATION OF THE PROFILE OF DISTRIBUTION OF OPTICAL CONSTANTS BY DEPTH IN THE ION-IMPLANTED SEMICONDUCTOR LAYER BY EFFECTIVE VALUES OF OPTICAL CONSTANT SUBSTRATES

Kalmykov Sh. A.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik
shagir@mail.ru

A method has been developed for determining the profile of optical constants by depth in an ion-implanted semiconductor layer. The method is based on sectioning the entire implanted semiconductor layer into thin layers, the optical constants of which are calculated from the experimental dependences of the polarization angles on the coordinates of the layers and the effective optical constants of ion-implanted silicon, which serves as a substrate for each of them. The parameters of the calculated profiles for several samples correspond to the distribution of defects known in the literature.

СЕКЦИЯ 2

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЯ В МАТЕРИАЛАХ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 546.24 19-03

ОСТВАЛЬДОВСКОЕ СОЗРЕВАНИЕ В КРИСТАЛЛАХ $TlGaTe_2$

Халилова К.Г.[1], Алиева Н.А.[2], Абдуллаев Н.М.[1]

[1]Институт физики им. Г.М. Абдуллаева НАН Азербайджана, Баку
[2]Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, Баку
Xelilova_Kemale79@mail.ru

Показано что кристаллизация наноостровков на поверхности кристалла $TlGaTe_2$ сопровождается их коаленсенсией с переходом процесса в оствальдовское созревание.

***Ключевые слова**: коалесценция, процесс созревания, флуктуация, оствальдовское созревание*

Ввдение

Полупроводниковые кристаллы $TlGaTe_2$ принадлежат к классу соединений группы $A^3B^3C^6_2$, кристаллизующихся в тетрагональной пространственной группе D_{4h}^{18} (структурный тип TlSe). Характерной особенностью кристаллов указанного выше типа является то, что они представляют собой цепочки Ga −Te вытянутые вдоль тетрагональной оси **c** кристалла. Рассмотренная в работе [1] показана кинетика фазовых переходов первого рода, характерная для $TlGaTe_2$ многостадийный процесс, который сопровождают различные нелинейные явления. К таким стадиям обычно относят стадии зародышеобразования, сепаратного роста зародышей новой фазы, коалесценцию и позднюю стадию, т.е. оствальдовское созревание (ОС), на которой рост более крупных островков осуществляется за счет растворения более мелких. Этот процесс является следствием разности лапласовского давления на больших и маленьких зародышах. Указанные процессы имеют совершенно различные масштабы по времени. Наиболее быстро протекает стадия зарождения, затем − стадия сепаратного роста и т.д. Эта иерархия времен означает, что быстрые процессы успевают "подстроиться" под медленные.

Целью этой работы является выявление оствальдовского созревания нанообъеков на поверхности кристалла $TlGaTe_2$.

Эксперимент

Рассмотрены на атомно-силовом микроскопе (АСМ) изображения поверхности отожженных монокристаллов $TlGaTe_2$. Эксперименты проведены с помощью сканирующего электронного микроскопа марки NC-AFM.

Как видно из рисунков 1−3, полученные результаты свидетельствуют о том, что рост островков новой фазы определяется двумя основными процессами – переносом вещества к островку, т.е. собственно процессом диф-

фузии (рис. 2), и переходом атомов через межфазную границу раздела старая фаза − новая фаза. В них рассматривались процессы роста островков, которые контролируются не только скоростью диффузии, но и скоростью перехода атомов через границу между источником диффузии и островком.

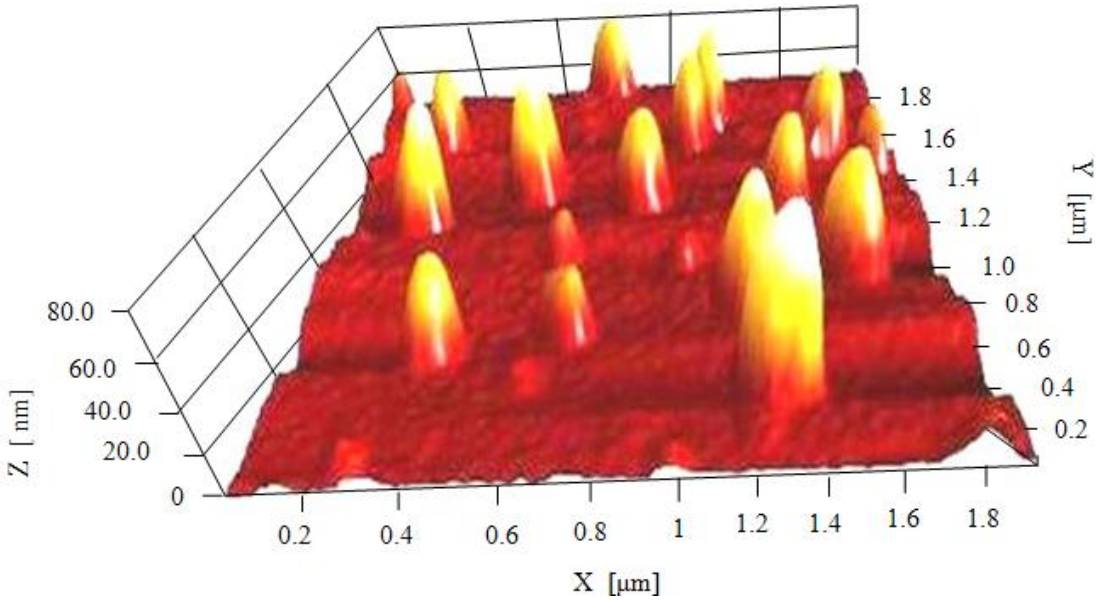


Рис. 1. АСМ-изображения в 3D- масштабе наноостровков поверхности $TlGaTe_2$ прошедших в режиме оствальдовского созревания и достигших максимальной высоты h_{max} = 58 нм; h_{min} = 20 нм

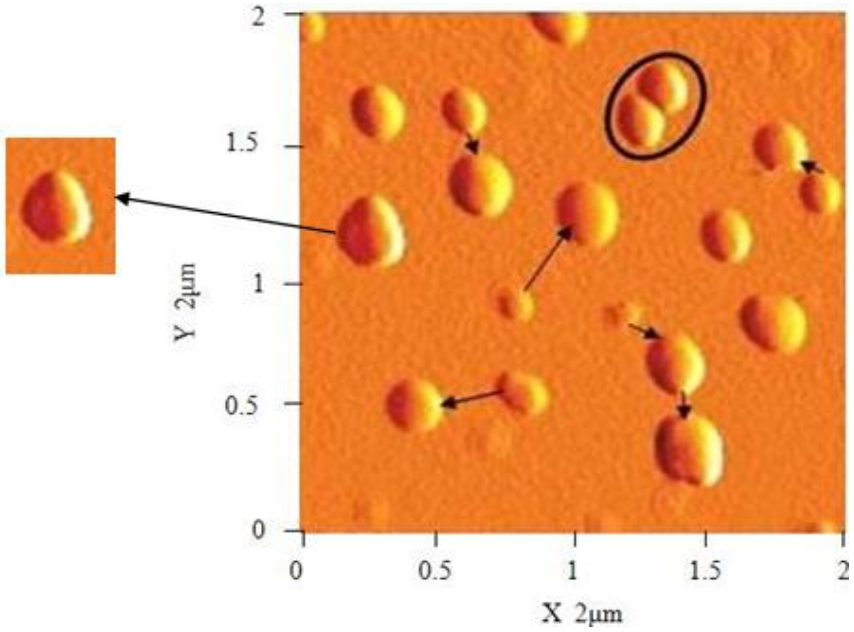


Рис. 2. АСМ-изображения в 2D-масштабе наноостровков в процессе коалесценции и формирования режима оствальдовского роста. Кружком обозначены сблизившиеся наноостровки, которые созрели к слиянию, стрелки указывают направление диффузии наночастиц в процессе формирования оствальдовского созревания

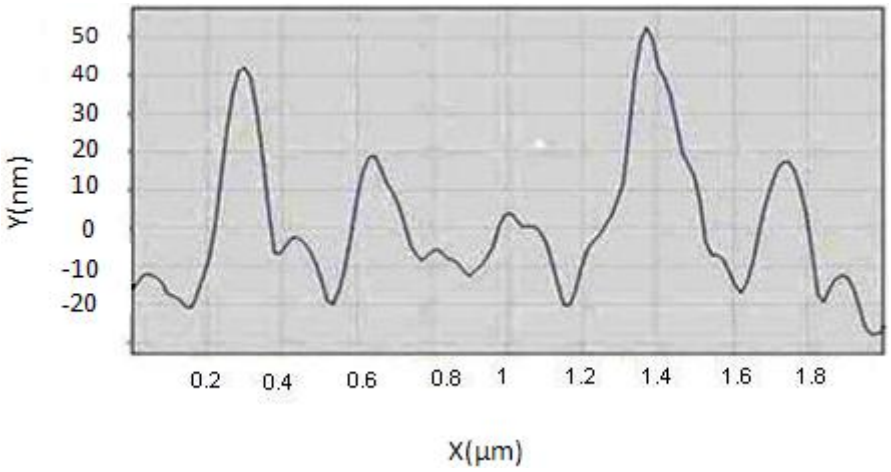


Рис. 3. Профилограмма размеров наноостровков на поверхности $TlGaTe_2$. Высота НО колеблется от 0,1 до 12,0 нм

Полученные результаты в работе обсуждены в рамках модели предполагающей образование в $TlGaSe_2$ внутренних электретных полей, связанных с зарядами, локализованными на уровнях как в объеме, так и на поверхности кристалла. Обнаружена резкая трансформация указанных полей в узкой области температур вблизи 135 К [2].

Это свидетельствует о слабой анизотропии эффективных масс носителей заряда в монокристаллах $TlGaTe_2$ удельная проводимость параллельно цепочкам значительно превосходит удельную проводимость перпендикулярно им, то есть при низких температурах проводимость в направлении сильной связи существенно превышает проводимость в направлении слабой связи [2]. Следует отметить, что такой характер анизотропии проводимости характерен для цепочечных кристаллов TlSe и $TlInTe_2$ изоструктурных $TlGaTe_2$.

Рассмотрена теория конденсации в открытой системе при степенных зависимостях скорости роста от числа частиц и полной концентрации от времени с произвольными индексами. Так в [1] очень важной задачей является сформированная на стадии нуклеации функция распределения зародышей по размерам подвержена флуктуационному расплыванию.

В этой работе проведен анализ условий наступления стадии оствальдовского созревания (ОС) с учетом флуктуаций. Показано, что критерий Кукушкина−Осипова остается в силе. Вместе с тем, вид начального условия и характер эволюции распределения на стадии ОС существенно изменяются под действием флуктуаций.

Радикальным упрощающим обстоятельством является возможность разделения процесса конденсации на стадии с разными масштабами времени. Самой быстрой стадией является установление стационарного тока зародышей через прикритическую область, затем следуют стадии нуклеации, изолированного роста и ОС. Для наступления ОС необходимо, чтобы на асимптотической стадии критический размер рос быстрее, чем средний.

Если скорость роста числа частиц в зародыше *di/dt* зависит от *i* степенным образом, а полная концентрация мономеров является степенью времени, то стадия ОС наблюдается при выполнении определенного неравенства, найденного Кукушкиным и Осиповым.

Обсуждение результатов

Механизм роста на изотропной подложке принципиально не отличается от механизма роста на кристаллической. Процесс образования конденсата разбивается следующие стадии: 1) зародышеобразование, 2) рост и коалесценция зародышей, 3) образование каналов, 4) образование сплошной пленки путем заполнения каналов.

Первая стадия − образование мелких кристаллических зародышей (диаметром 0,2−0,5 нм) протекает через несколько секунд после начала конденсации. Плотность зародышей высока (10^{10}–10^{11} $см^{-2}$). При соприкосновении зародышей начинается их коалесценция. На освободившейся благодаря коалесценции поверхности подложки появляются новые зародыши, разрастающиеся до соприкосновения с большими образованиями.

Коалесценция крупных островков конденсированной фазы протекает с трудом и медленно. Заполнение каналов и пустот происходит как путем образования в них новых зародышей, так и путем присоединения атомов непосредственно из молекулярного пучка или адсорбированного слоя (см. рис. 2).

Коалесценция мелких и крупных островков конденсированной фазы протекает неодинаково. Зародыши коалесцируют даже в том случае, когда они не соприкасаются друг с другом. Перенос вещества в этом случае осуществляется путем поверхностной диффузии. Такие зародыши могут также механически перемещаться по поверхности и сливаться друг с другом. Островки больше 20 нм в поперечнике коалесцируют при соприкосновении друг с другом посредством поверхностной самодиффузии и переноса массы через контактный перешеек. Одновременно протекает объемная самодиффузия. Если коалесцируют два островка с различной ориентировкой, то возникает внутренняя межзеренная граница. Такая граница смещается и выходит из сливающегося образования путем объемной диффузии (см. рис. 1−3).

На поверхности кристаллов $TlGaTe_2$ получена конечная стадия НО размером 250 нм.

Следовательно, коалесценция представляет собой слияние нескольких островков, и может сопровождаться рекристаллизацией, приводящей к тому, что взаимно разориентированные островки приобретают при слиянии единую ориентировку, что приводит к образованно крупных НО в монокристаллах $TlGaTe_2$.

Литература

1. Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.И. Наджафов, А.П. Абдуллаев, Э.А. Зейналова, Д.Г. Джаббаров Анизотропия прыжковой проводимости в монокристалле $TlGaTe_2$ Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasinin Xəbərləri Fizika-riyaziyyat və texnika elmləri seriyası, fizika və astronomiya 2005. № 5.
2. Мир-Гасан Ю. Сеидов, Р.А. Сулейманов, Р. Хамоев Электретные состояния и фазовый переход в приповерхностном слое в сегнетоэлектрике-полупроводнике $TlInSe_2$, ФТТ, 2006, т. 48, вып. 7, с. 1270-1273.
3. В.Г. Дубровский, Критерий наступления стадии оствальдовского созревания с учетом флуктуаций числа частиц в зародыше, Письма в ЖТФ, 2010, том 36, вып. 5, с. 53-61.
4. Куни Ф.М., Щекин А.К., Гринин А.П. Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара // УФН. 2001. Т. 171. С. 345-385.

OSTVALDOVSKOE MATURATION IN $TLGATE_2$ CRYSTALS

K.G. Khalilov[1], N.A. Aliyev[2], N.M. Abdullaev[1]

[1]Institute of Physics named after GM Abdullayev of
the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku
[2]Institute of Radiation Problems of NAS, Baku
Xelilova_Kemale79@mail.ru

It is shown that the crystallization of nanoislands on the surface of a $TlGaTe_2$ crystal is accompanied by their coalescence with the transition of the process to Ostwald ripening.

УДК 546.24 19-06

ТЕПЛОВОЕ ОСТВАЛЬДОВСКОЕ СОЗРЕВАНИЕ ЭВТЕКТИК ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СИСТЕМ $A^{IV}B^{VI}$-NiSb

Абдуллаев Н.А., Азимова С.Р., Алиев О.А.,
Джафарли К.М., Кахраманов К.Ш., Абдуллаев Н.М.

Институт физики им. Г.М.Абдуллаева НАН Азербайджана, Баку
sevinc_azimova_82@mail.ru

Показано, что в процессе эволюции ансамблей зародышей при кристаллизации эвтектик PbTe-NiSb и PbSe-NiSb ее рост на поздней стадии созревания происходит по механизму теплового оствальдовского созревания.

Ключевые слова: *зародыши, эволюция, эвтектика, расплав, стадии, тепловое созревание*

Введение

Термоэлектрические материалы типа $A^{IV}B^{VI}$ являются высокоэффективными в области 600−900 К, их сопряжение с металлами осуществляется на основе эвтектик [1] пайкой. При этом важно знать механизм миграции атомов между фазами эвтектики процессы поверхностной миграции нано-островков (НО), коалесценции, оствальдовского созревания (ОС), теплового созревания (*ТС*), эволюции морфологии эвтектик на стадии оствальдовского созревания. Эти и вопросы неизотермического созревания в многокомпонентных пленках, эволюция свойств растущих пленок на стадии ОС рассмотрены в работах [2-4].

Перемещения атомов и НО на поверхности происходят под действием различных внешних сил: соударения с быстрыми частицами потока, градиента температур, электрического и магнитных полей, увлечения движущимися ступенями и т.д. В механизме миграции островков, использовались лишь две основные модели, описывающие перемещение островка. В первой из них диффузия частиц происходит лишь по поверхности островка, причем частицы, прилегающие к поверхности раздела, остаются относительно нее неподвижными. Во второй модели островок считается скользящим по поверхности.

На основе анализа структур нанообъектов в тонких пленках и нанообъектов в слоистых кристаллах сформированных схожим образом, делается предположение о схожих стадиях в механизме конденсации наностровков, связанных с оствальдовским созреванием.

Рассмотрены процессы ОС по [2] на поздней стадии фазового перехода. Они начинаются когда пресыщение на подложке мало и стремится к нулю. Новых островков при этом больше не образуется. Физическая сущность ОС заключается в том, что на поздней стадии эволюции ансамбля

островков между ними возникает своеобразное взаимодействие. Это взаимодействие осуществляется через обобщенное самосогласованное диффузионное поле[2].

Целью настоящей работы было выявление эвтектик в системе $A^{IV}B^{VI}$-NiSb, процесс созревания которых происходит по тепловому оствальдовскому типу.

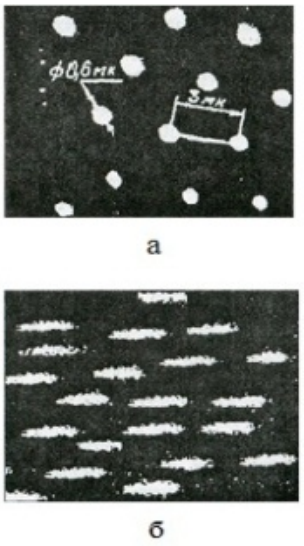
Для изучения их морфологических особенностей были использованы различные рентгеновские изображения, в том числе в лучах проходящих электронов (Pb, Te, Ni и Sb) на микроскопе JEOL JSM-50A(SEM).

Эксперимент

Для изучения их морфологических особенностей были использованы различные изображения, в том числе в лучах проходящих электронов (Pb, Te, Ni и Sb) на микроскопе JEOL JSM-50A(SEM). Эксперименты проведены также с помощью сканирующего электронного микроскопа марки NC-AFM.

Исследованием кинетики кристаллизации эвтектики систем PbSe(PbTe)-NiSb выявлено, что ориентационные соответствия устанавливаются путем конкурирующего роста фаз в процессе кристаллизации по типу теплового оствальдовского созревания.

В целом стадия роста тонких пленок характеризуется тем, что в ней начинается взаимодействие островков новой фазы, зародившихся ранее.



а

б

Рис. 1. Эвтектика PbTe-NiSb. Электронное изображение в лучах проходящих электронов (x50000):
а − поперечный шлиф;
б − продольный шлиф

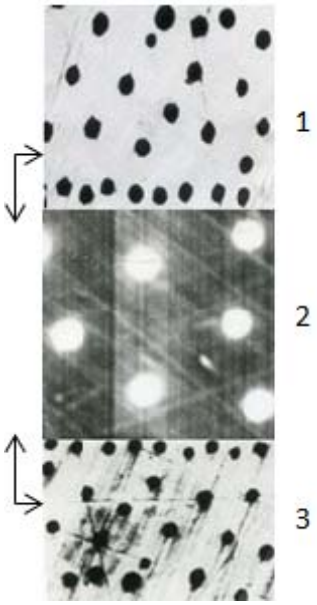


Рис. 2. Микроструктура ориентированного сплава доэвтетического состава системы PbTe-NiSb полученная на растровом электронном микроскопе JEOL JSM -50A SEM:
1 − поперечный шлиф, режим (SE) x1000;
2 − эвтектика;
3 − поперечный шлиф, режим (Сотро) x1000.
Стрелки слева указывают направление диффузии атомов к эвтектической точке

Микроструктура поперечного шлифа эвтектики дана на рис. 3.

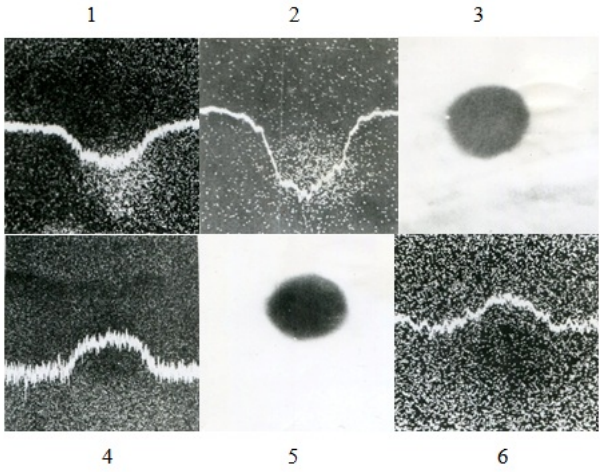


Рис.3. Микроструктура поперечного шлифа ориентированной эвтектики системы PbTe-NiSb:
1 − в режиме (Sb) x14000;
2 − изображение в характеристических лучах Sb с линейным распределением Sb x14000;
3 − изображение в характеристических лучах Ni совместно с линейным распределением Ni x14000;
4 −то же самое в лучах Pb;
5 − режим (SE) x15000;
6 − изображение в лучах Te совместно с линейным распределением Te x15000

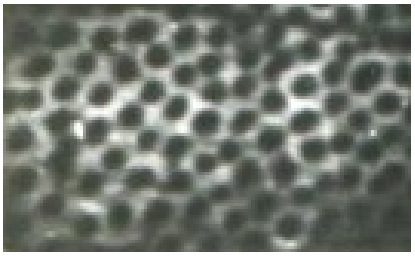


Рис. 4. Морфология поперечного шлифа эвтектики, подобная морфологии PbSe-NiSb (см. рис. 2), 68 мол. % PbSe – 32 мол. % NiSb

Кристаллизацию расплавов строго эвтектического состава мы рассматривали на примере так называемых «нормальных» эвтектик – таких эвтектических систем, в которых температуры плавления чистых компонентов близки друг к другу.

Нами была рассмотрена эволюция таких зародышей, как для левой, рис. 2 (1) и рис. 2 (3), так и для правой частей диаграммы состояния. Регулярность эвтектики видна из морфологии середины снимка (2). На рис. 4. представлен поперечный шлиф эвтектики PbSe-NiSb. Все многообразие способов слияния островков новой фазы на подложке для простоты мы свели к двум основным видам: жидко-подобному и твердофазному (как прилипание двух твердых тел). Основная проблема в теоретическом описании коалесценции (слияния) островков заключается в нелинейности и даже нелокальности данного процесса в пространстве размеров. Эта нелокальность приводит к целому ряду интересных физических эффектов, наблюдаемых экспериментально, а именно, возникновению нескольких максимумов у функции распределения зародышей по размерам, немонотонной временной зависимости степени заполнения подложки, появлению ярко выраженного максимума у поверхностной концентрации островков и т.д. Кроме того, при росте пленок некоторых материалов коалесценция приводит к перколяционному переходу.

Тепловое созревание в эвтектиках систем $A^{IV}B^{VI}$-NiSb

После того как на поверхности (0001) PbTe или PbSe при росте из раствора-расплава образовались островки новой фазы, они начинают увеличиваться, уменьшая переохлаждение расплава. Через некоторое время система выходит на стадию теплового созревания, аналогичную стадии диффузионного созревания, поскольку уравнение температуропроводности полностью аналогично уравнению диффузии [2].

Нами, рассмотрено тепловое созревание ансамблей островков в эвтектиках систем $A^{IV}B^{VI}$. На начальной стадии, когда переохлаждение еще достаточно велико, островки растут независимо друг от друга и имеют практически одинаковые размеры (см. рис. 2 (2)). С течением времени переохлаждение уменьшается за счет выделения теплоты кристаллизации и островки ачинают взаимодействовать друг с другом посредством обобщенного температурного поля.

При этом происходить рост больших, выделяющих тепло за счет более мелких островков, которые поглощают тепло и плавятся. Такой процесс, нами назван «тепловым» оствальдовским созреванием и в эвтектиках $A^{IV}B^{VI}$ что использовано нами в процессе описания.

Заключение

Показано что в процессе эволюции ансамблей зародышей, эвтектического состава, на стадии ОС рост зародышей происходит по механизму теплового ОС, т.е. только за счет снижения переохлаждения. Переохлаждение становится единым для островков обоих компонентов, а их критические размеры и функции распределения оказываются связанными между собой и подобными друг другу.

Проанализированы модели роста пленок из пара с учетом деталей процесса: распределения островков по размерам, коалесценции, ориентации островков, морфологической устойчивости.

Указанные процессы имеют совершенно различные масштабы времени. Наиболее быстро протекает стадия зарождения, затем - стадия сепаратного роста и т.д. Эта иерархия времен означает, что быстрые процессы успевают "подстроиться" под медленные. Продемонстрирован контроль роста островков граничной кинетикой. Показано, что рост островковой фазы определяется двумя основными процессами - переносом вещества и островку, т.е. собственно процессом диффузии, и переходом атомов через межфазную границу раздела старая фаза–новая фаза, т.е. граничной кинетикой: процессы роста островков контролируются не только скоростью диффузии, но и скоростью перехода атомов через границу между источником диффузии и островком.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики - Грант № EİF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/16/1.

Литература

1. М.И. Заргарова, К.Ш. Кахраманов, А.А. Магерамов, Р.М. Рошаль. Физико-химические основы выбора контактных материалов, Баку-Элм, 1990, с. 3-167.
2. С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Процессы конденсации тонких пленок**,** Успехи физических наук,1998**,** том 168, № 10, с. 1083-1116.
3. Куни Ф.М., Щекин А.К., Гринин А.П. Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара // УФН. 2001. Т. 171. С. 345-385.
4. В.Г. Дубровский, Критерий наступления стадии оствальдовского созревания с учетом флуктуаций числа частиц в зародыше, Письма в ЖТФ, 2010, том 36, вып. 5, с. 53-61.

THERMAL OSTWALD RIPENING OF EUTECTICS OF THERMOELECTRIC SYSTEMS $A^{IV}B^{VI}$-NiSb

N.A. Abdullaev, S.R. Azimova, O.A.Aliev,
K.M. Jafarli, K.Sh.Gahramanov, N.M.Abdullaev

Institute of Physics named after GM Abdullayev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku,
sevinc_azimova_82@mail.ru

It is shown that in the process of the evolution of embryo ensembles during the crystallization of PbTe-NiSb and PbSe-NiSb eutectics at a late stage of maturation, growth occurs according to the mechanism of thermal Ostwald ripening.

Keywords: *germ, evolution, eutectic, melt, mikrosection, stages, thermal ripening*

УДК 539.2, 548.7 19-10

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕННОЙ ГЕОМЕТРИИ

Филимонов А.В.[1], Вахрушев С.Б.[2], Кумзеров Ю.А.[2], Ravi Kumar[3]

[1]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург
[2]Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
[3]Indian Institute of Technology Madras, Chennai

Методом неупругого рассеяния нейтронов проведено исследование атомной динамики в процессе фазового перехода плавление/затвердевание воды, находящейся в условиях ограниченной геометрии (в каналах хризотилового асбеста). Установлено, что вода в ограниченной геометрии имеет высокую степень упорядочения протонов. Обнаружена новая модификация льда. Отличительной особенностью является упорядочение водорода на связях, которое ранее наблюдалось только в фазах высокого давления.

Введение

Вода − это самое известное и одно из самых загадочных веществ на земле. Первым наблюдавшимся человеком фазовым переходом является замерзание воды с образованием льда. Вода обладает богатым разнообразием кристаллических форм, из которых в настоящее время достоверно известно тринадцать. Структуры этих кристаллических модификаций обладают тем общим свойством, что каждая молекула воды в них образует ровно четыре водородных связи с соседними молекулами воды, причем эти связи направлены к вершинам правильного или немного искаженного тетраэдра. Во всех случаях (кроме льда X) молекула воды сохраняет свою целостность, являясь в двух из четырех водородных связей донором и в двух других — акцептором атома водорода. Особенно неоднозначным становится процесс плавления/замерзания воды в условиях ограниченной геометрии. Параметры перехода и структура льда существенно зависят от размера пор и каналов, характера интерфейсов топологии системы.

Среди известных кристаллических модификаций льда можно выделить пары, имеющие одинаковые структуры кислородных каркасов и различающиеся только положением атомов водорода и степенью протонной упорядоченности (рис. 1).

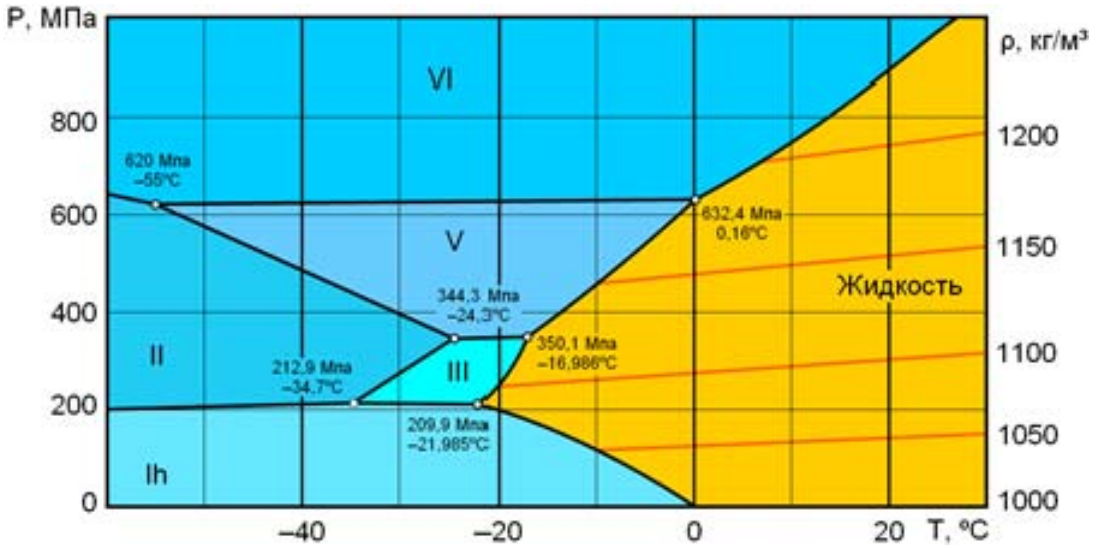


Рис. 1. Фрагмент фазовой диаграммы воды

Целью работы являлось исследование эволюции атомной динамики в процессе фазового перехода - плавление/затвердевание воды в каналах хризотилового асбеста. Эта система крайне интересна, так как может быть рассмотрена как аналог биологических мембран и напитанных водой горных пород. Проведенные нами ранее измерения неупругого рассеяния нейтронов выявили явные отличия от поведения объемной воды. Были проведены попытки исследования структуры замерзшей воды методами рентгеновской дифракции, однако не удалось выявить четкой дифракционной структуры, соответствующей одной из известных форм льда, что может быть объяснено малостью кластеров льда в наноканалах асбеста [1]. Для решения этой задачи был поставлен эксперимент по неупругому рассеянию нейтронов в воде, внедренной в наноканалы высокоориентированной матрицы хризотилового асбеста (рис. 2).

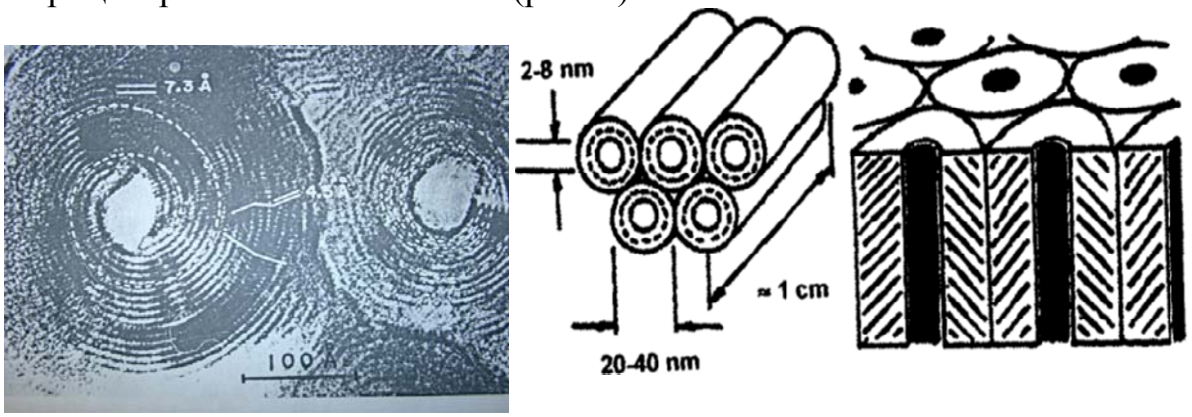


Рис. 2. Поперечное сечение каналов хризотилового асбеста, полученное с помощью СЭМ (а). Типичные макроскопические параметры отдельных волокон хризотилового асбеста (б)

Динамика жидкостей в условиях ограниченной геометрии сильно отличаются от динамики в объемном состоянии [2]. Трансформация динамики воды является наиболее изученной, ввиду ее практического значения. Большинство исследований поведения воды в условиях ограниченной геометрии, с применением метода рассеяния нейтронов, используют матрицы, обладающие трехмерной пористой структурой, либо регулярной (например, цеолиты и мезопористый кремнезем) или нерегулярной (стекло Vycor и пористые гели).

Следует отметить, что поведение воды в наноканалах также изучалось достаточно широко [2]. Однако большинство исследований ограничивались углеродными нанотрубками. Ограничением таких работ является невозможность прослеживания анизотропии динамики и, практически «нейтральным» интерфейсом, существенно отличающимся от практически важных случаев воды в пористых минералах и в биологических объектах.

Эксперимент и обсуждение

Нами был проведен эксперимент по неупругому рассеянию нейтронов на воде, внедренной в наноканалы высокоориентированной матрицы хризотилового асбеста [3−5]. Эксперимент проводился на спектрометре SEQUOIA импульсного нейтронного источника SNS (ORNL, USA). Интервал температур составлял 7 K < T < 280 K, т.е. перекрывал как область существования жидкой воды, так и возможные температуры замерзания, как в объемных образцах, так и в воде в условиях ограниченной геометрии.

Измерение картин рассеяния нейтронов проводилось в двух вариантах геометрии эксперимента:

− с осями канала ориентированными вдоль вектора передачи импульса Q в плоскости нейтронного рассеяния;

− перпендикулярно к плоскости рассеяния.

Это позволило нам проследить предпочтительное направление колебаний атомов водорода, соответствующих различным спектральным диапазонам.

На рис. 3 приведена функция рассеяния $S(Q, E)$ для неупругого рассеяния нейтронов для «влажного» асбеста при 7 K при ориентации Q вдоль вектора рассеяния (a) и перпендикулярно вектору рассеяния (b). При $T = 7$ K мы ясно видим сильный пик на отметке энергии колебаний $E = 8$ мэВ. Вид этого пика может быть однозначно отнесен к колебаниям решетки твердого льда, образующегося в порах (не на поверхности). Не было найдено сильной анизотропии. Следует отметить, что при $T = 220$ K мы не видим, что этот пик проявляется, т.е. кристаллизация происходит ниже 220 K.

При высоких энергиях (150 мэВ < E < 600 мэВ) спектры замерзшей воды оказываются практически идентичны тем, которые характерны для объемного льда. Мы наблюдаем резкое снижение интенсивности на ~ 467 мэВ в разностном спектре для вертикальной оси. Это, вероятно, свя-

зано с особенностью поведения гидроксильных групп в каналах для влажного образца по сравнению с сухим, вследствие возникновения водородных связей между этими гидроксильными группами и водой. В результате энергия связи для этих гидроксильных групп будет немного меньше, чем в сухом образце.

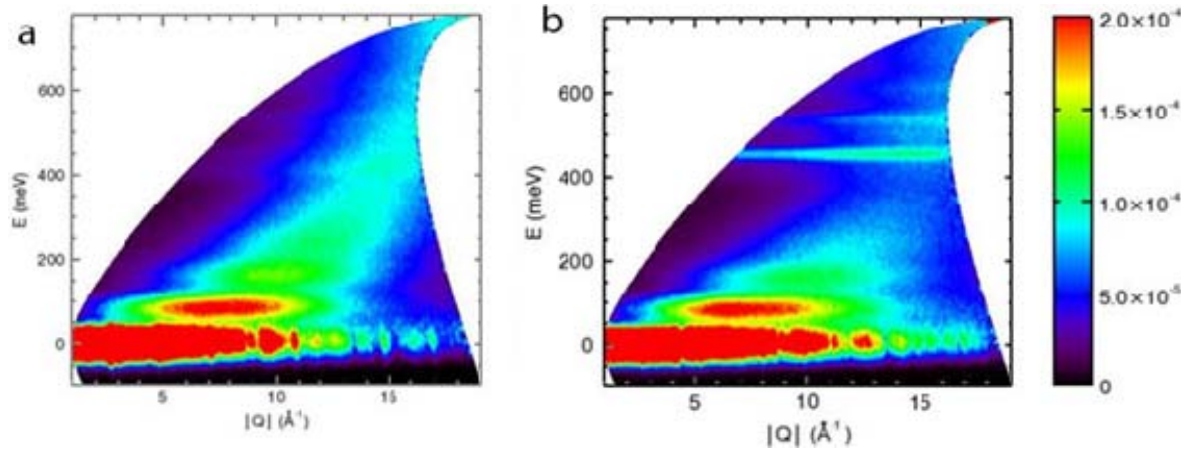


Рис. 3. Функция рассеяния $S(Q, E)$ для неупругого рассеяния нейтронов в хризотиловом асбесте с заполненными водой каналами при 7 К при ориентации Q вдоль вектора рассеяния (a) и перпендикулярно вектору рассеяния (b)

В либрационных колебаниях воды (E = 50−130 мэВ) выделяются 3 пика, которые четко отделены в случае образца с горизонтальной ориентацией оси (параллельными Q), так что вода в условиях ограниченной геометрии, вероятно, обладает сильной анизотропией. Резкие пики на разных фазах основного льда наблюдались пока только в спектрах неупругого рассеяния нейтронов на протонах упорядоченных фаз (лед-II, лед-VIII и частично показал лед-VI), а неупорядоченная фаза в этом диапазоне практически безликая, аналогично льду-IH. Мы можем сделать вывод, что вода в ограниченной геометрии в исследуемых волокнах имеет высокую степень порядка протонов.

Для того, чтобы подтвердить последний самый неожиданный результат, мы провели дополнительные измерения дейтерированной воды в протонированном асбесте. Это позволило нам выйти из диапазона сильных полос колебаний, наблюдаемых в самом асбесте.

Выводы

Вода в ограниченной геометрии в исследуемых волокнах имеет высокую степень упорядочения протонов.

Обнаружена новая модификация льда. Отличительной особенностью является упорядочение водорода на связях, которое ранее наблюдалось только в фазах высокого давления.

Кристаллическая структура матрицы (наличие групп –ОН перпендикулярных оси канала) «навязывает» анизотропию колебаний внедренным молекулам воды.

Работа в СПбПУ Петра Великого выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России, проект 11.5861.2017/БЧ. Вахрушев С.Б. благодарит за финансовую поддержку РФФИ грант № 16-52- 480016 «ИНД-оми».

Литература

1. Yu. Kumzerov, S. Vakhrushev. Nanostructures within Porous Media *in: "Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology"*, Ed. H.S. Nalwa. American Scientific Publishers (Stevenson Ranch, CA), v**. 7**, pp. 811-849 (2004).
2. Jichen Li, A. Kolesnikov. Neutron spectroscopic investigation of dynamics of water ice, *J. Mol. Liq.*, v. **100**, pp.1-39 (2002).
3. E. Mamontov, Yu.A. Kumzerov, S.B. Vakhrushev. Diffusion of benzene confined in the oriented nanochannels of chrysotile asbestos fibers, *Phys. Rev. E*, v. **72**, p. 51502 (2005).
4. E. Mamontov, Yu.A. Kumzerov, S.B. Vakhrushev. Translational dynamics of water in the nanochannels of oriented chrysotile asbestos fibers, *Phys. Rev. E*, v. **71**, p. 061502 (2005).
5. Филимонов А.В., Вахрушев С.Б. Фазовый переход плавление-затвердевание воды в условиях ограниченной геометрии // *Вестник АмГУ. Серия "Естественные и экономические науки"*. - 2017. – Вып.79. – 150-153.

PHASE TRANSITION IN CONDITIONS OF LIMITED GEOMETRY

Filimonov A.V.[1], Vakhrushev S.B.[2], Ravi Kumar[3]

[1]Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg
[2]Ioffe Institute, St. Petersburg
[3]Indian Institute of Technology - Madras, Chennai

The method of inelastic neutron scattering has been used to study atomic dynamics in the process of phase transition - melting / solidification of water under conditions of limited geometry (in the channels of chrysotile asbestos). It is established that water in a limited geometry has a high degree of ordering of protons. A new modification of ice has been detected. A distinctive feature is the ordering of hydrogen on bonds, which was previously observed only in high-pressure phases.

УДК 666.11.01 19-17

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЗАИМОДИФФУЗИИ КАТИОНОВ В СТЕКЛАХ ПРИ ПРОТЕКАЮЩЕЙ В НИХ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Старцев Ю.К.

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

Давно установленный факт зависимости свойств стекол от тепловой истории пока еще не учитывается при определении температурных зависимостей коэффициентов ионной диффузии, нашедшей широкое применение в современной технике. Диффузия, как и другие кинетические свойства стекла, должна выбирать температурно-временные режимы измерений коэффициентов с учетом изменяющейся в ходе эксперимента структурной температуры стекла. Подобный учет в опытах по определению кинетических коэффициентов вязкости применен для увеличения надежности аппроксимации температурных коэффициентов диффузии вне интервалов стеклования.

***Ключевые слова**: кинетические свойства стекол, диффузия ионов, вязкость*

Практическое использование транспортных процессов в стеклообразующих системах позволило уже в последнюю четверть прошлого века заложить основы теории новых материалов. На их основе функционирует интегральная оптика, созданы микролинзы для сканеров и лазерных принтеров, получены самофокусирующие волокна для передачи данных и изображений [1]. В немалой степени это оказалось возможным благодаря пониманию общности кинетических свойств изотропных неупорядоченных структур: вязкости, теплопроводности, переноса заряда (электропроводности), и диффузии (переносу вещества при наличии градиента его концентрации) [2].

Хорошо известно, что практически все свойства стекол, измеряемые в интервале стеклования или ниже его, в большей или меньшей степени зависят от тепловой истории или, строго говоря, от структурной температуры T_f.

Исследованиями ионной диффузии в неорганических стеклах занимаются уже давно как для целей практики, так и точки зрения теории процессов [3, 4]. Проблемам, связанным с этими исследованиями, посвящено огромное число работ: наиболее полная в настоящее время информационная база SciGlass содержит только экспериментальные результаты, опубликованные в двух сотнях работ. Их анализ, а также некоторых работ общего характера [5], показал, что лишь некоторые из опубликованных данных могут рассматриваться как достаточно надежные. В данной статье

приведены соображения относительно повышения точности определения как величины коэффициента диффузии или взаимодиффузии, так и их температурных коэффициентов с точки зрения выполнения условия сохранения изоструктурного состояния измеряемого образца в процессе получения концентрационного профиля и его последующей интерпретации.

Подвижности катионов и анионного каркаса стекла определяют такие его макро свойства как вязкость, электропроводность, числа переноса, ионообменные свойства, процессы фазовой дифференциации (нуклеация, кристаллизация, ликвационный распад и т.п.), называемых транспортными или миграционными. Кинетические, термодинамические и энергетические характеристики этих процессов связаны со структурой стекла, т.е. с особенностями распределения энергий связей элементов структуры стекла.

Широко известные методики исследования кинетики обмена щелочных катионов из стекла с катионами из расплава соли основаны на получении концентрационного профиля достаточной для последующего анализа глубины. С целью снижения погрешности определения коэффициента взаимодиффузии ионный обмен стремятся проводить при достаточно высокой температуре и период обработки доводят до нескольких суток. В этих условиях структура стекла может изменяться уже в ходе обмена за счет протекающей при этом структурной релаксации. До некоторой степени измерения температурной зависимости коэффициента диффузии аналогичны измерениям вязкости. И в том, и в другом случае эксперимент проводится в двух температурно-временных интервалах.

В первом случае, назовем его низкотемпературным, выбираются такие температуры, продолжительность измерений при которых не превышает некоторого заданного изменения величины структурной температуры, изменяющейся в процессе измерений. Условия таких измерений для вязкости были определены в [6], а в [7] приведены примеры температурных зависимостей вязкости в изоструктурных условиях (см. рис. 1 и 2).

Во втором случае, высокотемпературные измере-ния выполняются в условиях достижения структурной температурой фактической температуры и обычно называются измерениями равновесной температурной зависимости свойства (хотя строго говоря это тоже изоструктурные измерения, т.к. структура образца в ходе собственно процесса измерения остается постоянной). Условия измерений такого рода температурных зависимостей свойства были предметом работы [6].

Строго говоря, оба приведенных выше случая могут быть названы изоструктурными в том смысле, что в ходе всего процесса измерения структурная температура должна оставаться постоянной. Различие их в том, что в первом случае ($T = T_f$) структура образца успевает изменяться при реальных скоростях изменения фактической температуры, а во втором (T_f = const.) – при тех же изменениях T остается постоянной.

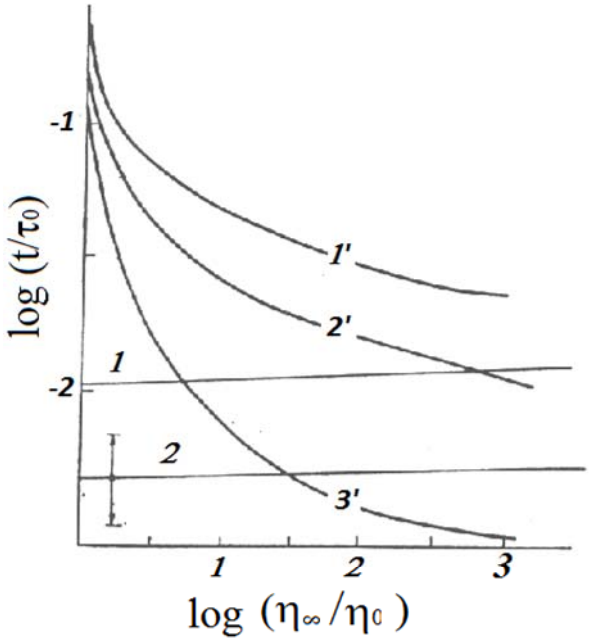


Рис. 1. Расчет зависимости относительного времени изотермической выдержки стекла от интервала изменения свойства $\lg(\eta_{oo}/\eta_0)$ для разных значений степени релаксации: 1, 1', - 0.95, 2, 2' - 0.97, 3' - 0.99 [6]

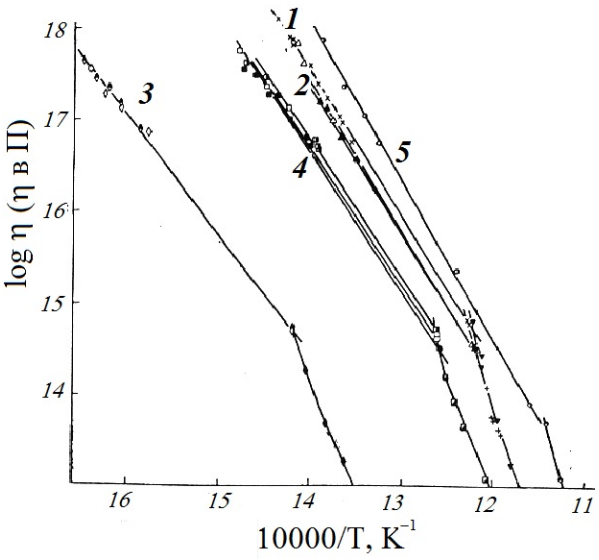


Рис. 2. Температурные зависимости вязкости log η некоторых стекол в условиях замороженной структуры (1-5) и метастабильного равновесия (1'-5'):1 и 1' - оконного, 2 и 2' - NBS № 710, 3 и 3' - С93-1, 4 и 4' - С52-1, 5 и 5' - Пирекс

Широко известные методики исследования кинетики обмена щелочных катионов в стекле при контакте его с солью, содержащей такие же или другие катионы при изучении само- и гетеродиффузии соответственно), основаны на получении концентрационного профиля такой глубины, при которой применяемый метод анализа содержания иона-диффузанта позволяет определить искомый профиль. Например, в соответствии с [8, с. 626], продолжительность диффузионного отжига должна быть такой, чтобы «изменение концентрации вследствие диффузии могло быть экспериментально обнаружено». С целью снижения погрешности определения коэффициента взаимодиффузии ионный обмен стремятся проводить при достаточно высокой температуре и/или период обработки доводят до нескольких суток. В этих условиях структура стекла может изменяться уже в ходе обмена за счет протекающей при этом структурной релаксации. В данной работе предлагаются рекомендации, основанные на релаксационной модели стеклования [2] и координационной релаксации [6, 9] следование которым позволит снизить (при прочих равных условиях) погрешности определения температурных зависимостей коэффициентов диффузии.

Выводы. Структурная релаксации стекла, протекающая при диффузионном отжиге образца, может изменять структурное состояние образца, в связи с чем встает вопрос о допустимой предварительной термообработки образца. Приведенный

в статье анализ экспериментальных данных и результатов моделирования ограничен теми методами определения величин коэффициента диффузии, которые сопряжены с термообработками образцов, в ходе которых на поверхности образуется слой, внутри которого имеется градиент концентрации, достаточный для последующего анализа тем или иным методом.

При измерении *равновесной* температурной зависимости коэффициента диффузии температурно-временной режим предварительной обработки образца

При измерении *изоструктурной* температурной зависимости коэффициента диффузии температурно-временной режим предварительной обработки образца

Полученные результаты могут найти приложение и для других диффундирующих частиц и в других средах, свойства которых претерпевают изменения структуры в том же диапазоне изменений внешних условий, в которых исследуется кинетика концентрационных изменений (аморфные металлы, стеклующиеся полимеры и т.п.).

Литература

1. Старцев Ю.К. Градиентные оптические среды на основе стекол: получение и применение // «Инновационные материалы в технологии и дизайне». Тез. докл. II Всеросс. научн.-техн. конф. с участ. мол. ученых. СПб.: СПбГИКиТ. 2016. С. 49-50.
2. Старцев Ю.К. Релаксационные явления в стеклах в интервале стеклования при отжиге, ионном обмене стекла с расплавом соли и в спаях: Дисс. докт. физ.-мат. наук.- СПбПУ им. Петра Великого. С.-Пб., 2001.- 301 с.
3. Евстропьев К. К. Диффузионные процессы в стекле. Л.: «Стройиздат». 1970. 168 с.
4. Бутаев А.М. Прочность стекла. Ионообменное упрочнение. Махачкала. 1997. 254 с.
5. Жабрев В.А. Диффузионные процессы в стеклах и стеклообразующих расплавах. СПб. 1998. 188 с.
6. Мазурин О.В., Старцев Ю.К., Поцелуева Л.Н. Расчет времени достижения высоковязкой жидкостью состояния метастабильного равновесия. // Физ. и хим. стекла. 1978. Т. 4. № 6. С. 675-682.
7. Мазурин О.В., Старцев Ю.К., Поцелуева Л.Н. Исследования температурных зависимостей вязкости некоторых стекол при постоянной структурной температуре. // Физ. и хим. стекла. 1979. Т. 5. N 1. С. 82-94.
8. Белащенко Д.К., Жуховицкий А.А. Диффузия. Физический энциклопедический словарь. М.: «Советская энциклопедия». 1960. Т. 1. С. 621-627.
9. Старцев Ю.К., Мазурин О.В. Расчет свойств и напряжений в слоях стекла, модифицируемых ионным обменом. 1. Основные положения модели. // Физ. и хим. стекла. 1994. Т.20. N 4. С. 467-482.

FEATURES OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE MEASURING OF COEFFICIENTS OF DIFFUSION CATIONS IN GLASSES WITH THE CHANGING OF STRUCTURAL RELAXATION IN THEM

Startsev Yu.K.

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

A long established fact that glass properties depend on thermal history has not yet taken into consideration when determining the temperature dependence of ion diffusion coefficients, found wide application in modern technology. Diffusion, as well as other kinetic properties of glass, must choose time-temperature regimes measurement coefficients taking into account changing during the experiment of fictive glass temperature. A similar account in experiments on the determination of the kinetic coefficients of viscosity gave a good example of a balanced approach.

Keywords: *kinetic properties of glasses, diffusion of ions, glass viscosity*

УДК 666.01 19-18

ВЫБОР ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ РАСЧЕТА ИЗМЕНЕНИЙ СВОЙСТВ СТЕКЛА ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТКИ

Старцев Ю.К.

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

Приведено сравнение параметров, используемых при расчете изменений свойств стекол в процессах отжига и закалки по методам Адамса и Вильямсона и Тула и Нарайанасвами. Во второй модели практически все параметры имеют простой физический смысл и их числовые значения могут быть установлены независимым экспериментом.

Ключевые слова: *стеклование, отжиг стекла. параметры релаксационной модели стеклования*

Специалистам в области технологии стекла известно, что свойства стекол и характер изменений этих свойств с температурой сильно зависят от тепловой истории стекла [1−4]. Однако до появления современных вычислительных ресурсов в большинстве случаев можно было лишь предсказывать, в каком направлении и ориентировочно на какую величину изменятся свойства стекла при его отжиге-закалке. В оптической промышленности была развита система чисто эмпирических расчетов зависимости показателя преломления от скорости охлаждения [2, 3], но эти расчеты оказались специфическими для выбранных режимов отжига. Адаптация методов отжига оптического стекла [4, 5] для других стекол потребовала выполнения дополнительных опытов и определения дополнительных подгоночных коэффициентов, поскольку задачи технического отжига строительного, тарного, электровакуумного и медицинского стекол преследуют иные цели.

Полвека тому назад начался рост числа публикаций, посвященных исследованию тех или иных аспектов отжига стекла. Это обстоятельство справедливо связывают с именами Тула и Нарайанасвами. Первый в двух публикациях [6, 7] изложил идеи того, что потом стали называть релаксационной или кинетической теорией стеклования. Второй - успешно применил представления Тула для решения задачи отжига и закалки листового стекла [8]. Своеобразным катализатором упомянутого всплеска научного интереса к проблеме изменения свойств стекла в интервале его стеклования оказались работы Гардона и Нарайанасвами [9], в особенности наиболее часто цитируемая статья [8].

Возникшее вслед за этим расширение применения вычислительных методов, и прообразов нынешних персональных компьютеров или ЭВМ, как их тогда называли. Все это вместе привело к разработке количествен-

ной модели стеклования, лежащей в основе современного понимания процессов, происходящих в стеклующихся материалах [10, 11].

В настоящее время расчет изменений свойств стекла после некоторого температурно-временного режима охлаждения может быть выполнен несколькими способами. Для любого выбранного способа нужны параметры, коэффициенты температурных зависимостей или, наконец, некоторые подгоночные величины, обеспечивающие лучшее согласие с независимым экспериментом. Заслужившая всеобщее признание методика расчета режима отжига Адамса и Вильямсона [1, 12] содержит лишь параметры, слабо связанные физическими свойствами стекла, но продолжает находить применение для тех начальных шагов в изучении стекол новых составов, когда известно лишь то, что стекло синтезировано и образец его получен.

Значительно сложнее с расчетом температурно-временного режима для тонкого отжига стекла и обработки результатов низкотемпературных отжигов, т. е. отжигов при температурах, лежащих значительно ниже стандартной температуры стеклования. Большая продолжительность этих процессов требует не только повышения точности и надежности количественной оценки изменения свойства (часто повторить продолжительный опыт просто не удается!), но и изменения процедуры определения необходимых параметров и числовых коэффициентов. С одной стороны, для таких расчетов должен быть пригоден тот же самый математический аппарат, что и для расчета «обычной» (характерной для отжига в «стандартном» интервале стеклования) структурной релаксации. С другой стороны, ряд количественных характеристик низкотемпературных процессов может значительно отличаться от тех, которые имеют место при высокотемпературной структурной релаксацией. Пока в этом направлении выполнено относительно немного работ, охватывающих, однако, стеклообразующие вещества самых разных типов [13]. Начатые нами исследования в этой области [11, 13] показали, как велик объем экспериментальной работы, включая опыты по продолжительному (тысячи часов!) отжигу.

Современная модель расчета напряжений в листовом стекле состоит из трех частей:

1) расчета распределения температуры по толщине листа, основанного на учете теплообмена поверхности стекла с окружающей средой, радиационного теплообмена как внутри листа стекла, так и между листом стекла и ограждающими печное пространство поверхностями, и кондуктивного теплообмена внутри стекла;

2) расчета изменений свойств стекла (удельного объема и вязкости) в разных слоях листа при заданных (рассчитанных в первой части программы) режимах изменения температуры; эта часть основана на применении релаксационной модели стеклования;

3) расчета напряжений, возникающих как результат неодинаковых изменений объема в различных слоях листа, и их изменений в результате релаксации напряжений.

Специально разработанная в [13] методика одновременного измерения расширения образца и его электропроводности показала, что действительно есть стекла, температуры стеклования которых для различных свойств не совпадают. Это дало авторам [13] основание для утверждения, что существуют стекла, структурная релаксация относительного удлинения образца (его длины) которых характеризуется как меньшими (промышленные многокомпонентные свинцовосиликатные стекла), так и большими временами релаксации (двухкомпонентное калиевосиликатное стекло), чем структурная релаксация электропроводности.

Практические приложения релаксационной теории стеклования к расчетам напряжений в спаях стекла с металлами, керамикой и другими стеклами имели большой успех, но конкретные случаи применения этих методов для решения практических задач пока весьма ограниченны. Нет, однако, сомнений, что начало широкого использования этих методов при нормализации материалов для изготовления спаев, совершенствования методов их контроля, разработке новых видов таких материалов, совершенствовании конструкций спаев и режимов их тепловой обработки — дело относительно недалекого будущего.

Общепринятое определение температуры стеклования, как точки пересечения линейно экстраполируемых в интервал стеклования низкотемпературной и высокотемпературной ветвей дилатометрической кривой, базируется естественным образом на практике измерений, характерной для подавляющего большинства аналоговых устройств.

Как отмечено выше, для описания структурной релаксации в неорганических стеклах используются различные алгоритмы, основанные на модели Тула-Нарайанасвами, названной здесь релаксационной моделью стеклования (РМС). Подробный ее анализ содержится в [14]. Согласно этой модели, все релаксационные изменения свойств стекла могут быть рассчитаны для заданных режимов тепловых обработок, если для выбранного состава стекла и для выбранного свойства $\boldsymbol{P}$ известно три постоянных: K_{Ps}, b_{Ps} и $\lg\tau_{Ps.}$ Здесь b_{Ps} представляет собой характеристику распределения времен структурной релаксации в веществе. Эта постоянная входит в уравнение Кольрауша, описывающее релаксацию свойства в выведенном из состояния равновесия веществе, когда изменением во времени характеристики скорости релаксационного процесса, так называемым наиболее вероятным временем релаксации Кольрауша, можно пренебречь. Постоянная K_{ps} характеризует отношение вязкости ко времени релаксации Кольрауша для веществ, находящихся в состоянии равновесия, то есть при $T_f = T$. Величина $\lg\tau_{Ps}$ входит в уравнение температурной зависимости времени релаксации Кольрауша для вещества, находящегося в стеклообразном состо-

янии (такого рода зависимости часто называют изоструктурными, то есть при T_f = const).

Таблица. Параметры, требующиеся для выполнения расчетов по моделям A&W и PMC, обсуждаемым по тексту (знаками + или – отмечены свойства, используемые или игнорируемые соответствующей моделью)

Свойство образца/стекла	Обозначение, размерность	A&W	PMC
Начальная температура	T_0, °C	+	+
Толщина стекла	d, мм	+	+
Температуры, отвечающие точкам отжига и начала деформации на температурной зависимости вязкости	T_{AP}, T_{SP}, °C	+	±
Температура стеклования при охлаждении с постоянной скоростью q	$T_{g,q}$, °C	+	±
Плотность стекла при комнатной температуре	ρ, г/см^3	—	+
Модуль упругости стекла	E, ГПа	+	+
Коэффициент Пуассона	ν	+	+
Удельная теплоемкость выше и ниже $T_{g,q}$	c_{pe} and c_{pg}, Дж/(кГ К)	—	+
Средняя теплопроводность	κ, Вт/(м К)	—	+
Коэффициент теплопередачи	k, Вт/(м^{2}К)	—	+
Температурная зависимость вязкости выше и ниже интервала стеклования	$\eta_e(T)_{Tf=T}$ $\eta_g(T)_{Tf=\text{const}}$	— —	± ±
Отношение вязкости ко времени структурной и механической релаксации	K_s K_σ	— —	± ±
Зависимости теплового расширения выше и ниже интервала стеклования	$\alpha_e(T)_{Tf=T}$ $\alpha_g(T)_{Tf=T}$	— +	+ +
Параметры структурной и механической релаксации	b_s b_σ	— —	+ +

В заключение отметим, что в полном алгоритме расчета структурной релаксации по PMC предусматривается, что указанные три постоянные могут быть различны для вязкости и для любого другого рассчитываемого свойства вещества. В этом случае общее число подлежащих определению и учету постоянных увеличивается и расчет усложняется. Однако, как показывает опыт, для очень многих оксидных стекол этим обстоятельством, учитывая реальную точность измерения температурно-временных изменений свойств, можно пренебречь.

Для проведения расчетов по алгоритму PMC необходимо знать температурную зависимость вязкости для вещества в состоянии метастабильного равновесия, а также параметры, перечисленные в Таблице. Все параметры определяются из независимых экспериментов, за исключением K_{Ps},

b_{Ps} и lg τ_{Ps}, которые именуются релаксационными постоянными и определяются из специально поставленных экспериментов по релаксации исследуемого свойства и затем используются для расчетов изменений этого свойства при любых температурно-временных режимах.

Литература

1. Adams L.H., Williamson E.D. The annealing of glass // J. Franklin Inst. 1920. V. 190. P. 597-632, 835-870.
2. Бартенев Г.М. Теория закалки стекла // Стекло и керамика. 1949. № 5. С. 16-20.
3. Инденбом В.Л. К теории закалки стекла // ЖТФ. 1954. Т. 24. № 4. С. 925-1000.
4. Лебедев А.А. О полиморфизме и отжиге стекла. Тр. ГОИ. Л. 1921. Т. 2. № 10. 20 с.
5. Стожаров А.И // Тр. ГОИ. Л. 1928. Т. 4. № 39. 36 с.
6. Tool A. Q., Hill E. F. On the constitution and density of glass. // J. Soc. Glass Techn. 1925. V. 9. P. 185-206.
7. Tool A.Q. Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range // J. Amer. Ceram. Soc.. 1946. V. 29. N 9. P. 240-253.
8. Narayanaswamy O.S. A model of structural relaxation in glass // J. Amer. Ceram. Soc.. 1971. V. 54. N 10. P. 491-498.
9. Gardon R., Narayanaswamy O.S. Stress and volume relaxation in the annealing of flat glass // J. Amer. Ceram. Soc. 1970. V. 53. N 7. P. 380-385.
10. Rekhson S.M., Mazurin O.V. Stress and structural relaxation in Na_2O-CaO-SiO_2 glass // J. Amer. Ceram. Soc. 1974. V. 57. No. 7. P. 327-328.
11. Мазурин О.В., Рехсон С.М., Старцев Ю.К. О роли вязкости при расчете свойств стекла. // Физика и химия стекла. 1975. Т. 1. № 5. С. 438 - 442.
12. Старцев Ю.К., Тагильцева Н.О. Отжиг стекла. Метод. указ. к лабор. работам. СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2012, 36 с.
13. Старцев Ю.К., Клюев В.П., Вострикова М.С. Определение температур стеклования по одновременно регистрируемым зависимостям расширения и электропроводности. - Физика и химия стекла, 1978, т.4, вып.3, с. 278-288.
14. Мазурин О. В. Стеклование. - Л., 1986. 158 с.

THE CHOICE OF PARAMETERS FOR THE CALCULATION OF GLASS PROPERTIES CHANGES DURING THE HEAT TREATING

Startsev Yu.K.

Saint-Petersburg State University of Civil Aviation, St. Petersburg
Saint-Petersburg State Technological Institute
St. Petersburg

Compares the parameters used in the calculation of the property changes of glass annealing and tempering processes on the methods by Adams and Williamson and by Tool and Narayanaswamy. Emphasized that virtually all parameters have simple physical sense and their numeric values can be set by an independent experiment.

***Keywords**: glass transition, glass annealing, relaxation model of glass transition*

УДК 538.911 19-21

ПРОВОДЯЩИЕ ПРОТЯЖЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ В ЛЕГИРОВАННОМ ТЕЛЛУРИДЕ ВИСМУТА

Кахраманов К.Ш.[1], Годжаев Э.М.[2],
Кахраманов С.Ш.[1,2], Мамедова С.И.[2]

[1]Институт физики НАН Азербайджана, Баку
[2] Азербайджанский Технический Университет, Баку

Формирование новых ковалентных связей через дальнодействующие орбитали крупных атомов Bi_2Te_3<In,Cu> создает связывающие состояния. Ангармоничность связей и мембранный эффект способствуют перекрытию электронных функций между слоевыми элементами, это приводит к образованию протяженных состояний, что в свою очередь приводит к увеличению концентрации носителей заряда, и проводимости. Изменения межатомных расстояний в кристалле в купе с центрами беспорядка усиливают эффект делокализации. Слабое магнитное поле также приводит к образованию протяженных состояний посредством делокализации заряда при спиновом ориентировании связей.

Теллуриды висмута являются слоистыми структурами, кристаллическая матрица …-$Te^{(1)}$-Bi-$Te^{(2)}$-Bi-$Te^{(1)}$-... которых состоит из разделенных слабыми взаимодействиями слоев. На состояние квинтетных слоев кристаллической решетки воздействуют также и процессы, происходящие в межслоевом пространстве, которые непосредственно влияют на перераспределение электронной плотности и изменения в фононной подсистеме. Известно, что в слоистых кристаллах часть сверхстехиометрического избытка и примесей формируется в межслоевом пространстве. Сдвиг зарядовой плотности вглубь слоя при уширении ван-дер-ваальсового промежутка [1], а также увеличение количества электронов от донорных примесей может приводить к взаимному отталкиванию неподелённых электронных пар на связи Bi-$Te^{(2)}$ и изменению валентного угла. Вследствие такого смещения заряда [2] происходит большее расщепление молекулярных орбиталей различных типов, при этом несвязывающие орбитали вовлекаются в образование ковалентных орбиталей. Орбитали Bi комбинируются с орбиталями Te, с образованием вместо исходных несвязывающих орбиталей новых связывающих орбиталей, т.е. связь приобретает метастабильный ионно-ковалентный вид. При гибридизации связей между атомами $Te^{(2)}$ и висмута исходная система перекрывается с *p*-орбиталью $Te^{(2)}$ и неподелённая электронная пара висмута переходит в сопряженную систему, сопровождаемую перераспределением электронной плотности.

Неоднородное распределение электронной плотности на решеточных центрах по обе стороны от Bi, вызванное изменением валентного состояния и ведущего к поляризации электронной системы может приводить к

появлению статических и динамических волн зарядовой плотности. Для волн зарядовой плотности присуще смешение связывающей орбитали со своей разрыхляющей, энергетически же, связывающие и разрыхляющие уровни располагаются симметрично относительно уровня Ферми. Цикл, состоящий из 75 К, при котором происходят флуктуации решеточного параметра кристаллов Bi_2Te_3, легированных примесями Cu и In, составляет ~0,0065 эВ [3]. Приблизительно такое же значение энергии наблюдается при флуктуациях кинетических параметров. Температурный ход этих параметров, по-видимому, проявляет и частичный вклад изменения связывающей и разрыхляющей связи, в зависимости от колебаний состояний отвечающих им около уровня Ферми. Это сопровождается сменой типов зарядового упорядочения, а также изменениями в выстраивании связей и изменениями в параметрах кристаллической решетки. Как видим, температура изменяет энергетическое состояние связей, которые меняя ориентацию, приводят к сжатию и разжатию кристалла в направлении оси "С". Смена валентных связей приводит к изменению зарядового упорядочения и возможно к ее поляризации как в случае со сверхпроводимостью в Bi_2Se_3<Cu> [4, 5].

Перераспределение электронной плотности может сопровождаться образованием протяженных состояний, проводящих по дальнодействующим гибридным орбиталям тяжелых элементов. Проводящие протяженные состояния сродни длинной молекуле, т.е. при определенной энергии туннельная связь через атомы тяжелых элементов образует химическую связь слабого типа, т.к. энергия взаимодействия крайних электронов с ядром слаба, слаба также и потенциально образуемая новая связь. Резонанс или гибридизация связей приводит к возникновению протяженных состояний, а увеличение или уменьшение энергии относительно уровня резонансного состояния приводит к разрушению протяженных состояний и отсутствию туннелирования. Согласно результатам исследования кинетических параметров кристаллов Bi_2Te_3, легированных примесями Cu-0,05 вес. % и In-0,1 вес. %, полученных вертикальной направленной кристаллизацией, шунтирование через протяженные состояния имело активационные пики при 100 и 150 К. Наблюдалось стимулирование этих состояний слабым магнитным полем и разрушение их при сильных полях: отрицательное магнетосопротивление ОМС до 10 кЭ. Увеличение температуры при магнетополевом воздействии приводило к усилению ОМС от 100 до 170 К, затем ОМС резко сходило на нет, т.е. эффект шунтирования по протяженному проводящему состоянию блокировался. Разрушение резонансной связи приводит возврату к предыдущей модели распределения связей в молекуле и соответственно электронной плотности в квинтете. За исключением основной, самой крупной особенности, экстремумы на температурных зависимостях коэффициента Холла (рис. 1) и электропроводности (рис. 2) а также концентрации (рис. 3) и подвижности носителей заряда (рис. 4) в

области 77-170 К возможны из-за увеличения электронной составляющей, при переходе локализованных электронов с заполненных уровней на незаполненные по мере увеличения температуры. Перетекание электронной плотности по связи Bi-Te$^{(2)}$, усиливающее ионность связи, сокращает межатомное расстояние, а увеличение концентрации свободных носителей проявляется на величине проводимости. Косвенное подтверждение этого – отрицательное магнетосопротивление ОМС при 100-170 К (рис. 5).

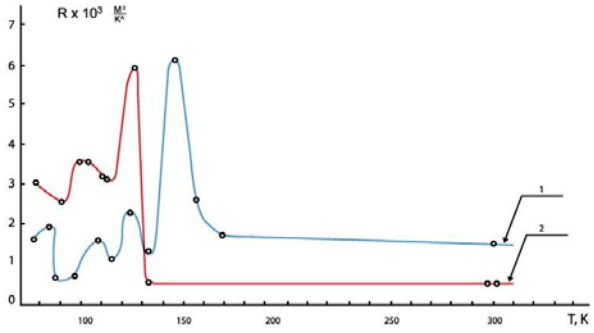


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента Холла -R образца Bi_2Te_3<In,Cu> при направлениях эксперимента: 1 - H ∥ C ⊥ J; 2 – H ⊥ C ⊥ J

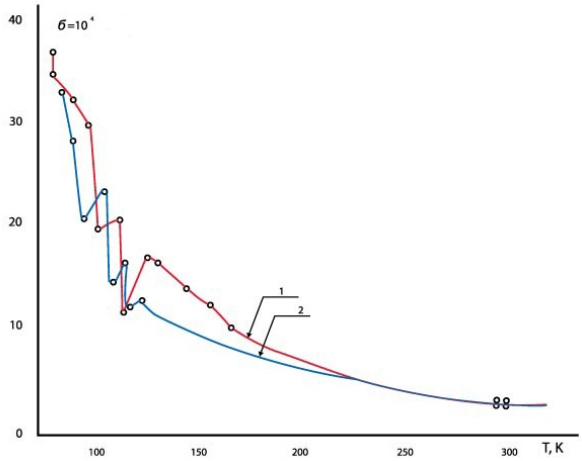


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности Bi_2Te_3<In,Cu> при направлениях эксперимента 1 - H ∥ C ⊥ J; 2 - H ⊥ C ⊥ J

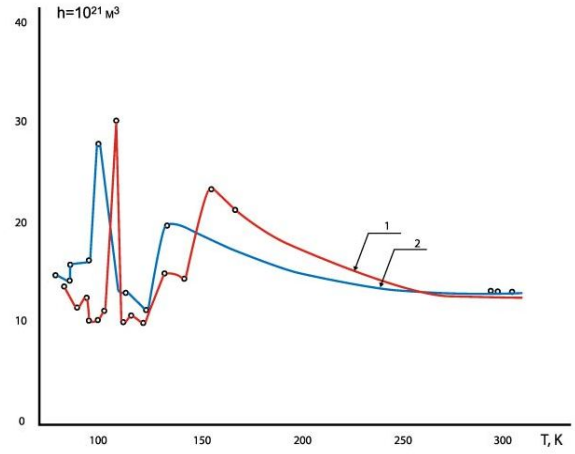


Рис. 3. Температурные зависимости холловской концентрации носителей заряда - n Bi_2Te_3<In,Cu> при направлениях эксперимента: 1 - H ∥ C ⊥ J; 2 - H ⊥ C ⊥ J

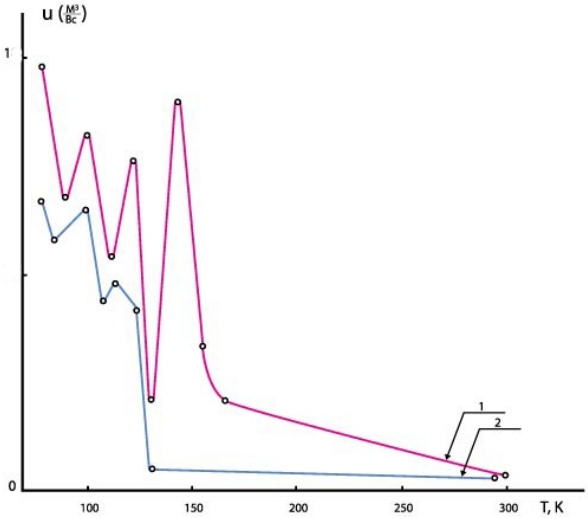


Рис. 4. Температурные зависимости подвижности -u Bi_2Te_3<In,Cu> при направлениях эксперимента: 1 - H ∥ C ⊥ J; 2 - H ⊥ C ⊥ J

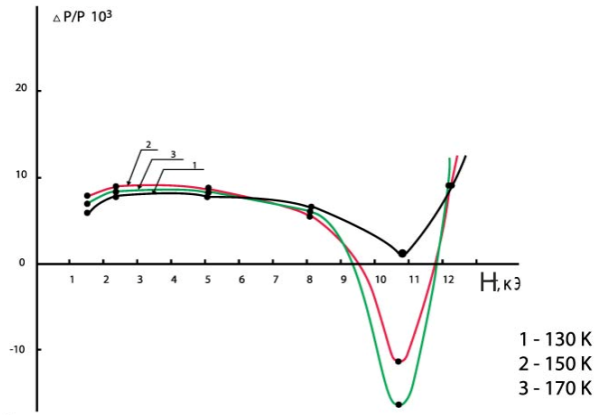


Рис. 5. Зависимости поперечного магнетосопротивления ΔP/P от магнитного поля H для образца Bi_2Te_3<In,Cu>

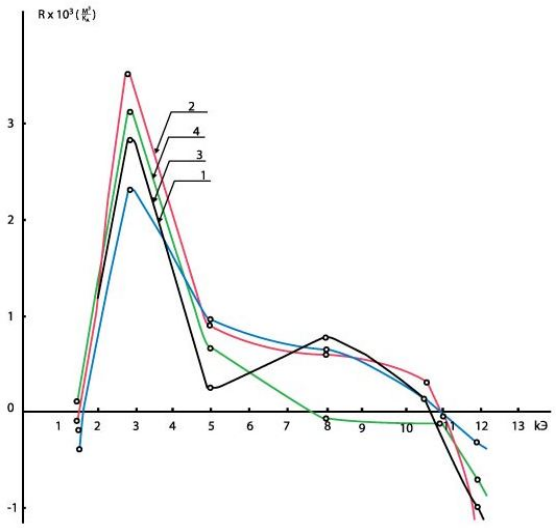


Рис. 6. Зависимость коэффициента Холла - R от магнитного поля образца Bi_2Te_3<In,Cu> при температуре: 1 – 110 К; 2 – 120 К; 3 – 150 К; 4 – 170 К

Ангармоничность связей, на которую указывали другие авторы как причину девиации связи при *T* 100К-150 К, является следствием перетекания электронной плотности по связи. Температурные зависимости упругих постоянных в слоистых кристаллах выявили тенденцию более быстрого изменения межслоевых упругих постоянных по сравнению с внутрислоевыми [6].

Отмечено, что изменение величин упругих постоянных с температуой является ангармоническим явлением и происходит благодаря двум процессам: фонон-фононному взаимодействию и деформации решетки вследствие теплового расширения. Ангармонизм сил связи между слоями существенно больше ангармонизма внутрислоевых сил. При этом доля вклада теплового расширения в это изменение значительно выше для „межслоевой“ упругой постоянной, чем для „внутрислоевой“ [7]. Внутрислоевые (внутри пятислойного пакета-квинтета) связи в халькогенидах висмута чувствительны к изменению величины межслоевого взаимодействия.

Слабое магнитное поле как видно приводит к делокализации именно электронов на метастабильной конфигурации орбиталей вблизи дефектных центров. Всплеск кинетических параметров возможно связан с делокализацией при образовании протяженных связей, ангармоничность связей и мембранный эффект способствуют перекрытию орбиталей между слоевыми элементами. Перекрытие электронных функций слоев приводит к образованию протяженных состояний, это в свою очередь приводит к увеличению концентрации носителей заряда, проводимости и пр. Слабое магнитное поле также приводит к образованию протяженных состояний посредством делокализации заряда при спиновом ориентировании связей.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики - Грант № EİF/ MQM/ Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/16/1.

Литература

1. Т.В. Меньщикова, С.В. Еремеев, Е.В. Чулков, О происхождении состояний двумерного электронного газа на поверхности топологических изоляторов, Письма в ЖЭТФ, 2011, том 94, выпуск 2, 110–115.
2. M. G. Vergniory, T. V. Menshikova, S. V. Eremeev, E. V. Chulkov, Ab initio study of *2DEG* at the surface of topological insulator Bi_2Te_3, Pis'ma v Zh. Eksper. Teoret. Fiz., 2012, Volume 95, Issue 4, 230–235.
3. Кахраманов С.Ш., Мехтиев Т.Р., Гусейнов Г.Г., Амиров А.С. Особенности термического расширения легированного теллурида висмута. Межгосударственная Конференция "Термоэлектрики и их применения − 2014" 18-19 ноября 2014 г., Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Санкт-Петербург, Россия, с.313-318.
4. Y.S. Hor, A.J. Williams, J.G. Checkelsky, P. Roushan, J. Seo, Q. Xu, H.W. Zandbergen, A. Yazdani, N.P. Ong, R.J. Cava. Superconductivity in $Cu_xBi_2Se_3$ and its Implications for Pairing in the Undoped Topological Insulator. Phys. Rev. Lett. 104, 057001, (2010).
5. Y. Ando, K. Segawa, S. Sasaki, M. Kriener. Experimental studies of the topological superconductor $Cu_xBi_2Se_3$. Journal of Physics: Conference Series 449 (2013) 012033.
6. Н.А. Абдуллаев. Особенности упругих свойств слоистых кристаллов. Физика твердого тела, 48, 623 (2006).
7. З.И. Бадалова, Н.А. Абдуллаев, Г.Х. Аждаров, Х.В. Алигулиева, С.Ш. Кахраманов, С.А. Немов, Н.Т. Мамедов. Ангармонизм колебаний кристаллической решетки монокристаллов Bi_2Se_3. Физика и техника полупроводников, 2019, том 53, вып. 3, с. 309-313.

CONDUCTIVE EXTENDED STATES IN DOPED BISMUTH TELLURIDE

Gahramanov K.Sh.[1], Gojaev E.M.[2], Gahramanov S.Sh.[1,2], Mamedova S.I.[2]
[1]Institute of Physics named after G.M. Abdullayev NAS of Azerbaijan, Baku
[2]Azerbaijan Technical University, Baku

The formation of new covalent bonds through the long-range orbitals of large atoms Bi_2Te_3<In,Cu> creates connecting states. The anharmonicity of the bonds and the membrane effect contribute to the overlapping of electronic functions between the layered elements, this leads to the formation of extended states, which in turn leads to an increase in the concentration of charge carriers, and conductivity. Changes in the interatomic distances in the crystal, coupled with the centers of disorder, enhance the effect of delocalization. A weak magnetic field also leads to the formation of extended states through charge delocalization during spin orientation of bonds.

УДК 533.9; 535.3; 543.423.1 19-30

ПРОЦЕССЫ ПРИ НАПЫЛЕНИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ОЛОВА НА ПОВЕРХНОСТЬ СТЕКЛА СЕРИЯМИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

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

Белорусский государственный университет, Минск

Изучены возможности получения пленок оксидов олова на поверхности стекла, с достаточно хорошими механическими характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными импульсами мишени из олова в воздушной атмосфере. Для установления условий исследованы процессы целенаправленного формирование компонентного и зарядового состава приповерхностной лазерной плазмы и проведены исследования ее методом лазерной искровой спектрометрии (ЛИС).

Полупроводниковые оксиды металлов наряду со многими уникальными оптоэлектронными свойствами характеризуются высокой реакционной способностью поверхности, обладают каталитической активностью и высокой чувствительностью электрофизических свойств к составу газовой фазы. Эти качества обусловили широкое использование их в качестве активных элементов химических газовых сенсоров, систем оповещения и других устройств газового контроля. Оксид олова (IV) – полупроводник, причем прозрачный для видимого света. Поэтому его используют (вместе с оксидом индия) для изготовления токопроводящих дорожек жидкокристаллических индикаторов и дисплеев, а также химических сенсоров. К последним относятся популярные сейчас датчики на CO/CH (угарный газ и углеводороды) на постах экологического контроля автомобилей. Для изготовления приборов наиболее часто используется моноимпульсный лазерный синтез [1, 2].

Следует отметить, что как показывают исследования, при использовании моноимпульсной абляции в лазерном факеле наблюдается микрокапельная фаза, которая препятствует прямому методу напыления. Требуется применение специальных сепараторов и т.д., что естественно существенно усложняет технологию [3]. Вместе с тем имеется довольно много работ, в которых показано, что анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределения состава лазерного факела, направляемого на подложку, возможно на основе дополнительного лазерного воздействия на первичную плазму.

Разработка эффективных методов управления энергетическим спектром лазерного факела, снижение доли высокоэнергичных ионов, полное устранение капель в процессе импульсного лазерного осаждения тонких пленок при использовании сдвоенных лазерных импульсов позволит решить задачу получения однородных сплошных пленок нанометровых тол-

щин, пленок неравновесного состава и пленок с различными структурными характеристиками.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы спектрометр включает в себя двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемыми энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM).

Динамика напыления на поверхность стекла наночастиц оксидов олова исследована при воздействии серии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на плоскую мишень из олова (марка О1), установленную под углом 45 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм. Исследования проведены при временных интервалах между импульсами от 0 до 20 мкс и двух энергий импульсов 49 (1 режим) и 35 мДж (2 режим).

Исследования процессов напыления от интервала между импульсами показали, что при интервалах от 0 до 6 мкс олово распыляется, но напыления пленки практически не наблюдается. С увеличением интервала наблюдается заметный рост пленки, особенно заметный в интервалах от 7 до 15 мкс. При дальнейшем увеличении интервала качество пленки существенно ухудшается. Проведенные параллельно спектральные исследования зарядового состава компонент приповерхностной плазмы показали, что в этом интервале интенсивность ионной линии олова Sn II (328,35 нм) существенно увеличивается, что способствует ускорению процессов образования оксидов (см. рис. 1*а*). При увеличении энергии импульсов примерно в полтора раза интенсивность ионной линии Sn II (2) для интервала 6-8 мкс выросла на ~ 30 %. При большем интервале интенсивность ее уменьшилась, по сравнению с Sn II (1).

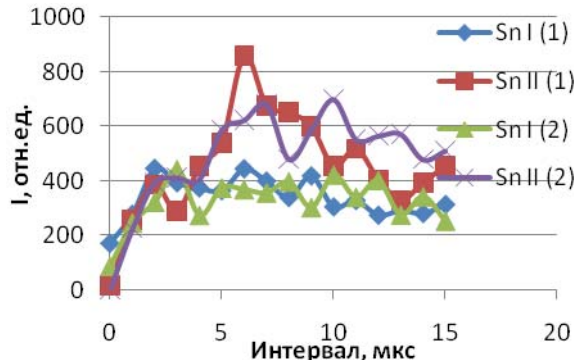


Рис. 1. Интенсивность атомной Sn I (317,502 нм) и ионной Sn II (328,35 нм) линий от интервала между импульсами и энергий: 1 – энергия импульса 49 мДж; 2 – 35 мДж

Изображения поверхности стекла с нанесенными пленками, полученные с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 (увеличение в 300 раз), приведены на рис. 2 (энергия импульсов 35 мДж).

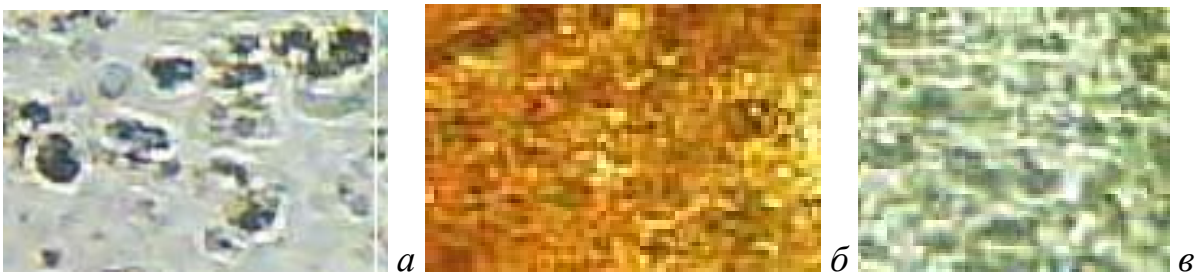


Рис. 2. Изображение поверхности стекла после напыления оксидов олова лазерными импульсами: *а* - одиночными и сдвоенными: *б* – 300 импульсов и *в* – 300 импульсов (после механической очистки) на полированную поверхность

На рис. 2 а приведено изображение поверхности при напылении оксидов олова одиночными импульсами. На поверхности наблюдается микрокапельная фаза (темные фрагменты), а оксиды практически не заметны.

На рис 2 б представлено изображение свеже напыленной сдвоенными импульсами поверхности, которая имеет довольно разрыхленную структуру. После механической очистки поверхности пластмассовым лезвием структура, а также цвет поверхности существенно изменились (рис. 2 в). Изменение цвета поверхности с коричневато-желтого на белый, свидетельствует о том, что первичная, более прочная пленка образована четырехвалентным оксидом олова типа SnO_2. Верхняя, более рыхлая, поверхность образована двухвалентным оксидом олова SnO.

При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей и микрокапельной фракции от первого импульса, давления ударной волны, обусловленные действием второго импульса. Температура плазмы, доходящая до нескольких десятков тысяч градусов, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии [4]. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия частиц и быстрому протеканию реакций (10^{-5}–10^{-8} с).

На примере синтеза тонкопленочных металлических покрытий показано, что использование высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов позволяет проводить лазерное напыление тонких пленок на стекло непосредственно в воздухе, снижая до приемлемого уровня негативное воздействие окружающей атмосферы на процессы осаждения (торможение осаждаемых частиц, внедрение атмосферных газов в объем пленки).

Литература

1. Шатохин А.Н., Путилин Ф.Н., Рыжиков А.С., Румянцева М.Н., Гаськов А.М.. Синтез газочувствительных нанокристаллических пленок на основе диоксида олова методом лазерной абляции. *В сб.:* Прикладные аспекты химии высоких энергий. II Всероссийская конференция. Тезисы конференции. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М. 2004.
2. Шатохин А.Н., Путилин Ф.Н., Рыжиков А.С., Румянцева М.Н., Гаськов А.М.. Влияние условий лазерного синтеза на физико-химические свойства металлоксидных нанокристаллических пленок. // Тезисы докладов конференции «Ломоносовские чтения». Секция Химия. МГУ. М. 2005.
3. Жерихин А.Н. Лазерное напыление тонких пленок. // Итоги науки и техники. Серия: Проблемы лазерной физики. - М. ВИНИТИ. 1990. - 107 с.
4. Воробьев В.С. Плазма, возникающая при взаимодействии лазерного излучения с твердыми мишенями. // УФН. – 1993 - Т. 163, № 12. – С.51–83.

THE DEPOSITION PROCESSES OF THIN TIN OXIDE FILMS ON THE SURFACE OF GLASS BY SERIES OF DOUBLE LASER PULSES

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

Belarusian State University, Minsk

The possibilities of forming thin tin oxide films with adequate mechanical properties on the surface of glass by double-pulse laser ablation of lead target in the air were studied. The ablation conditions were established in the process of studies of the desired component and charge composition of the surface laser plasma using the laser spark spectrometry (LSS) method.

УДК 533.9; 535.3; 543.423.1 19-31

СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ ЦИНКА И МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ ОРТОФОСФАТНЫХ СОЛЕЙ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ПОРИСТЫХ ОБРАЗЦОВ

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

Белорусский государственный университет, Минск

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

Материалы на основе оксидов металлов широко применяются в различных областях современной техники. В настоящее время разработка и исследование методов создания новых материалов пониженной размерности диктуется потребностями быстро прогрессирующих современных нанотехнологий. Изучение способов формирования стабильных наноструктур имеет как фундаментальное, так и прикладное значение.

Техника импульсного лазерного напыления является одним из основных инструментов современных нанотехнологий, расширяющая круг материалов, позволяющих совершенствовать устройства квантовой электроники. К достоинствам импульсного лазерного напыления как метода получения кластеров, фракталов относятся его универсальность по отношению к материалу, возможность практически исключить наличие посторонних примесей, гибкость метода и возможность контроля в процессе роста пленочных структур. Естественно, что развитие технологии импульсного лазерного напыления невозможно без модернизации используемых и разработки новых методик. Большое практическое значение для практики имеют физические способы получения многокомпонентных порошков, при которых образование частиц происходит в неравновесных условиях, например, воздействуя сдвоенными лазерными импульсами на пористые тела, содержащие в себе различные соединения металлов (высокие давления и температура) [1-4].

При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа [2], контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управлением составом плазмы [1], направляемой на подложку.

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

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Спектрометр включает в себя в качестве источника возбуждения плазмы двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемыми энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц и максимальной энергией излучения каждого из сдвоенных импульсов до 80 мДж на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов ~ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 100 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм.

Динамика развития процессов абляции и приповерхностного плазмообразования исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на поверхность пористых образцов с растворами солей $CuCl_2$ и $ZnCl_2$ с использованием в качестве анионов осадителей фосфатов в атмосфере воздуха при энергиях импульсов излучения 40-65 мДж и временных интервалах между сдвоенными импульсами 0-12 мкс [4].

В качестве модельных систем для закрепления сухих остатков растворов солей металлов нами выбраны беззольные фильтры — диаметр пор 5−10 нм. Для проведения экспериментов кусочек фильтра размером 20×20 мм наклеивался с помощью двухстороннего скотча на поверхность держателя образцов, а затем на поверхность фильтра наносились растворы солей фосфатов калия и затем соли меди и цинка.

Для оценки влияния между импульсного интервала на интенсивность линий меди на фильтры было нанесено по 10 мкл исследуемого раствора $CuCl_2$ с концентрацией 1 %. Следует отметить, что диаметр пятна разрушения при воздействии лазера составила 100 мкм. В результате на одну точку при концентрации 1 % приходится примерно 10−8 г исследуемого химического элемента. На рис. 1, в качестве примера, приведены зависимости интенсивности линии Cu I (λ=324,754 нм) в спектрах хлорида меди от интервала между импульсами и энергии импульсов.

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, наиболее интенсивной линия меди Cu I (λ=324,754 нм) наблюдается при возбуждении сухих растворов хлорида меди при энергии импульсов 57 мДж и между импульсном интервале 8-9 мкс.

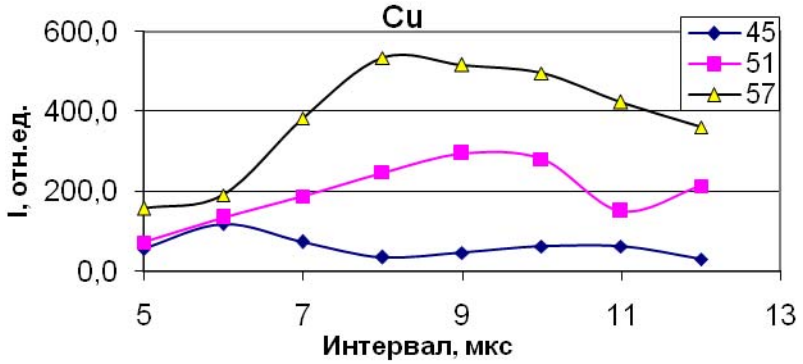


Рис. 1. Зависимость интенсивности линии меди Cu I (λ=324,754 нм) в спектрах от интервала между импульсами и различных энергий их (в скобках энергия импульсов, в мДж)

С использованием полученных параметров установки проведены исследования образцов с применением для осаждения используемых металлов фосфатов калия, так как фосфаты меди и цинка мало растворимы в воде. Использована следующая методика приготовления образцов. На фильтр размером 20×20 мм^2 наносилось 10 мкл определенного фосфата калия, затем проводилась сушка при температуре 40 °С в течении 15-20 мин. Поверх высушенного слоя наносилось 10 мкл раствора соли меди, цинка или их смеси (1 % по металлу).

Результаты исследований приведены на рис. 2-4.

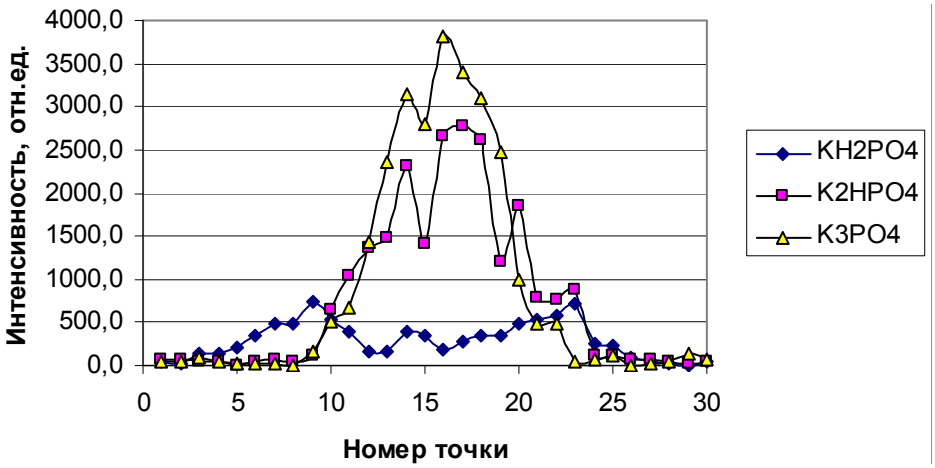


Рис. 2. Зависимость интенсивности линии меди Cu I (λ=324,754 нм) в спектрах солей меди по диаметру образца 20×20 мм^2 для различных фосфатов (в скобках)

Как видно из приведенных данных, наибольший эффект дает использование в качестве осадителя как меди, так и цинка ортофосфата калия.

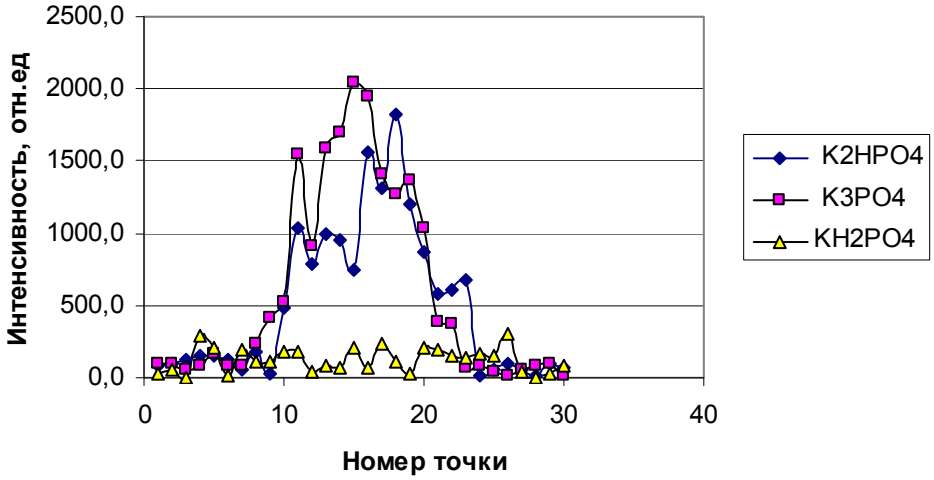


Рис. 3. Зависимость интенсивности линии цинка Zn I (λ=334,5 нм) в спектрах солей цинка по диаметру образца 20×20 мм^2 для различных фосфатов (в скобках)

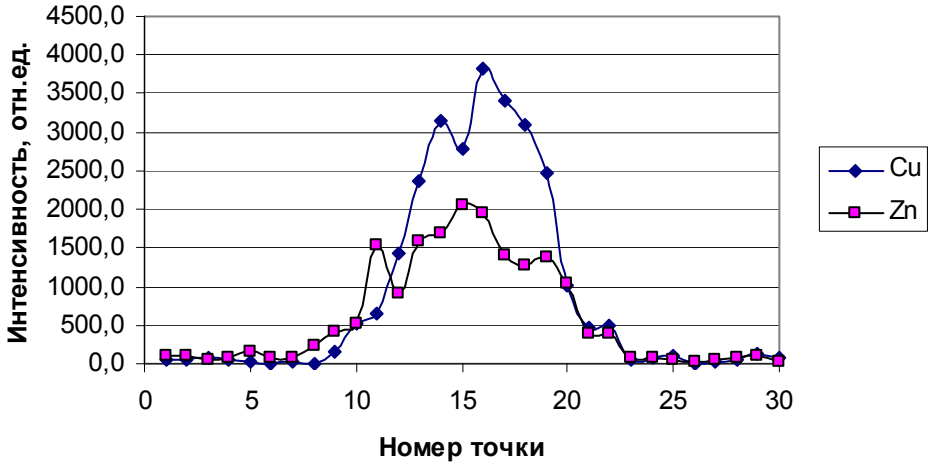


Рис. 4. Зависимость интенсивности линии цинка Zn I (λ=334,5 нм) и меди Cu I (λ=324,754 нм) в спектрах смеси солей цинка и меди по диаметру образца 20×20 мм^2 для ортофосфатов металлов

Динамика напыления на поверхность стекла наночастиц оксидов цинка и меди исследована при воздействии серии сдвоенных лазерных импульсов на мишень из цинка, установленную под углом 45 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм. Исследования проведены при временном интервале между импульсами 8 мкс и энергий импульсов 51 мДж.

Изображения поверхности стекла с нанесенными пленками, увеличенные с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 в 300 раз, приведены на рис. 5 а и *б* (энергия импульсов 51 мДж).

 а  б

Рис. 5. Изображение поверхности стекла после напыления оксидов цинка и меди сдвоенными лазерными импульсами: а – 200 импульсов б – 300 импульсов

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

Литература

1. Сухов Л.Т. Лазерный спектральный анализ. Новосибирск. 1990. – 143 с.
2. Жерихин А.Н. Лазерное напыление тонких пленок. Итоги науки и техники. Серия: Проблемы лазерной физики. - М. ВИНИТИ. 1990. - 107 с.
3. Анисимов С.И. Избранные задачи теории лазерной абляции. //УФН. - 2002. - Т.172, № 3. – С. 301-333.
4. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Химия. 1972. – 274 с.

SYNTHESIS OF ZINC OXIDE NANOCLUSTERS DOPED WITH COPPER FROM ORTHOPHOSPHATE SALTS IN POROUS SAMPLES SUBJECTED TO LASER ABLATION

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

Belarusian State University, Minsk

The surface laser plasma formed close to a porous body containing nanoquantities of various orthophosphate salts of zinc and copper and subjected to the effect of two sequential laser pulses has been studied by spectroscopic methods. It has been shown that there is a possibility to develop further the methods for the formation of metal oxide nanoclusters. Depending on the concentration of the initial metals in solutions, one can vary both the quantity and composition of metal oxide clusters.

УДК 621.315.592 19-33

ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИИ ФОСФОРА В СИЛЬНОЛЕГИРОВАННОМ ГАЛЛИЕМ ГЕРМАНИИ

Фомин В.М., Кобелева С.П., Анфимов И.М., Юрчук С.Ю., Турутин А.В.

НИТУ «МИСиС», Москва

В работе анализировали профили распределения фосфора (P) в сильнолегированном галлием (Ga) германии (Ge) в гетероструктуре $In_{0,01}Ga_{0,99}As/In_{0.56}Ga_{0.44}P/Ge$, полученные при формировании мультикаскадного солнечного элемента. В процессе диффузии формируются два p-n-перехода, что связно с большей растворимостью Ga, чем P в Ge со-диффузией этих элементов. Для расчета коэффициента диффузии (D_P) применяли метод координатно-зависимой диффузии, в котором учтены как диффузионная, так и дрейфовая компоненты движения атомов P. Показано, что диффузия P в присутствии Ga идет в составе акцепторных комплексов с вакансией Ge, как и в случае диффузии только P.

Введение

Фосфор и галлий являются основными легирующими элементами в германии, поэтому интерес к процессам их диффузии проявлялся с момента начала разработок технологии изготовления p-n переходов в германии [1-3]. Представление об этом процессе развивалось параллельно с изучением кристаллической структуры материала, типов и характеристик собственных дефектов (в основном используется информация о собственных точечных дефектах), совершенствованием технологии выращивания бездислокационных монокристаллов, развитием экспериментальной измерительной техники и математических методов описания диффузионных процессов. Однако до сих пор не существует универсальных моделей диффузии примесей даже в элементарных полупроводниках, в том числе и в Ge. Связано это в первую очередь с тем, что сами объекты исследования, а именно, характеристики полупроводниковых подложек, сопутствующие примеси и условия проведения процесса диффузии в той или иной степени различны и не всегда описываются авторами многочисленных работ подробно.

За последнее время появилось достаточно много работ по исследованию процесса диффузии фосфора в германии. В [1] впервые было впервые отмечено, что D_P в чистом германии зависит от концентрации фосфора (C_P). Авторы анализировали диффузионные профили, измеренные методом вторичной ионной масс-спектрометрии (SIMS). Было показано, что при концентрациях фосфора, превышающих собственную концентрацию электронов при температуре диффузии (n_i) профили имеют затянутый вид (box-shape) и D_P линейно растет с концентрацией фосфора. В последующих работах диффузионные профили типа box-shape анализировали исходя из

предположения, что диффузия фосфора в германии протекает через вакансионный механизм с образованием комплексов вакансия германия (V)-P в различном зарядовом состоянии и зависимость D_P от C_P связывали с зависимостью концентрации заряженных вакансий от концентрации электронов [4, 5]. Из последних работ на наш взгляд с практической точки зрения можно выделить работы [4, 5] в первую очередь потому, что в них предлагаются численные модели, позволяющие оценить их применимость для моделирования диффузионных процессов в германии. Однако численные значения коэффициентов диффузии у различных авторов заметно отличаются, что может быть связано в первую очередь с различным дефектным составом германия.

В связи с развитием технологии многокаскадных солнечных элементов (МК СЭ) возрос интерес к германию как к подложке и материалу первого каскада МК СЭ на основе соединений A^3B^5 [6]. При формировании первого каскада МК СЭ диффузия фосфора идет из буферного слоя InGaP в сильно легированный галлием германий. Растворимость Ga на интерфейсе InGaP/Ge выше, чем P, что приводит к образованию двух p-n переходов, и на профиле фосфора выделяются 3 участка, границы, которых определяются формирующимися p-n переходами [7, 8].

Целью данной работы является анализ диффузионных профилей и расчет коэффициентов диффузии фосфора в германии в условиях формирования p-n перехода первого каскада МК СЭ.

Изготовление образцов

Образцы для исследования получены методом МОС-гидридной эпитаксии на реакторе Veeco E450 LDM. Образец представлял германиевую подложку ориентацией (100), легированную галлием (N_{Ga}=10^{18} cm^{-3}), обработанную потоком фосфина при температуре 635 °C в течение 2.5 мин. Затем был нанесен буферный слой $In_{0.56}Ga_{0.44}P$ (1 мин., T=635 °C) и сильнолегированный слой $In_{0.01}Ga_{0.99}As$ (1,6 мин при той же температуре). Измерения профилей распределения галлия, фосфора и германия проведены методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке PHI-6600.

Расчет D_P методом координатно-зависимой диффузии

Для расчетов величины D_P в данной работе использовали модель координатной диффузии [9]. В этой модели рассматривается два механизма перемещения атомов — за счет градиента концентрации (собственно диффузия) и за счет дрейфа со скоростью V(x) под действием полей (электрических или полей упругих напряжений). Последняя будет играть заметную роль при наличии электрических полей в материале. Уравнение непрерывности записывается в виде:

$$\frac{\partial C_M}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial M}\left(D_M \frac{\partial C_M}{\partial M} - V(x) C_M\right) = 0. \quad (1)$$

Коэффициент диффузии D и дрейфовая скорость V определяются через один параметр — среднее расстояние между соседними местами λ и две переменные: вероятность скачкообразного процесса φ(x) и вероятность того, что ближайшее свободное место для диффузии будет пустым γ(*x*).

$$D(X)=\varphi(x)\gamma(x)\lambda^2$$

$$V(x)=\left(\gamma(x)\frac{\partial\varphi(x)}{\partial x}-\varphi(x)\frac{\partial\gamma(x)}{\partial x}\right)\gamma^2$$

Численное решение уравнения диффузии (1) находили методом конечных разностей. Полученные максимальные значения коэффициента диффузии $D_P \approx 10^{-12}$ см^2/с превышали известные в литературе данные для температуры 635°С (см. таблицу и рисунок), наблюдалась сильная зависимость D_P от расстояния до границы гетероструктуры. На рисунке представлена зависимость рассчитанного по методу КЗД D_P от расстояния до границы гетероструктуры, дающая максимальное соответствие экспериментального и теоретического профилей распределения фосфора.

Таблица. Значения коэффициентов диффузии фосфора и галлия по литературным данным

T, °C	Коэффициент диффузии, см^2/с					
	P [2]	P [3]	P [4]	P [5]	Ga [3]	Ga [2]
635	$5.78\cdot10^{-14}$	$4.34\cdot10^{-14}$	$1.4\cdot10^{-15}$	$8.81\cdot10^{-16}$	$2.26\cdot10^{-16}$	$6.02\cdot10^{-17}$

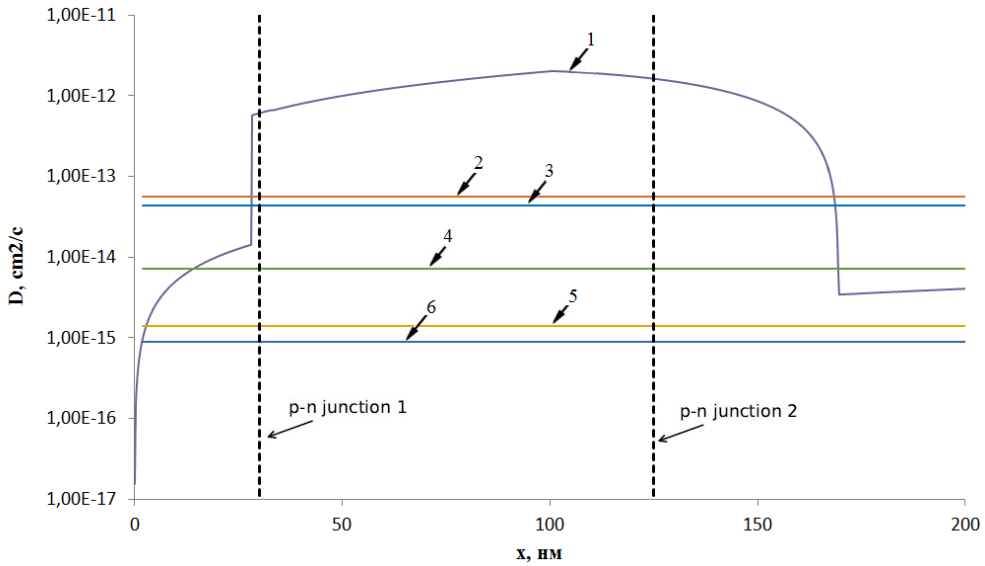


Рисунок – Зависимости коэффициента диффузии P в Ge от расстояния до границы гетероструктуры при температуре 635 °С. 1: Метод КЗД; 2: [2]; 3: [3]; 4: расчет коэффициента диффузии в данной работе методом [5] в сравнении с 5 [4]; 6: [5]

Обсуждение результатов

Мелкий *p*-*n*-переход, расположенный на глубине порядка 30 нм от границы слоя германия, образуется за счет того, что в слой германия помимо фосфора диффундирует и галлий, причем поверхностная концентрация последнего оказалась выше концентрации фосфора [7, 8]. В результате в контактном с гетеропереходом слое германия образуется *p*-*n*-*p*-структура и рабочий для СЭ элемента p-n переход лежит на глубине 120−130 нм. Оцененный для приповерхностной *p*-области коэффициент диффузии галлия в приближении закона Фика D_{Ga}=1,4 10^{-15} см^2/с оказался заметно выше известных литературных данных $6\cdot10^{-17}$−$2{,}3\cdot10^{-16}$ см^2/с [2, 3]. В области, в которой рассчитывали D_{Ga}, присутствует сильное поле первого p-n перехода, направленное к границе раздела, ускоряющее отрицательно заряженные атомы галлия, что и может приводить к заметному увеличению эффективного коэффициента диффузии.

D_P даже в электронной области, для которой известные диффузионные модели разрабатывались, заметно отличается от известных литературных данных. Как видно из рисунка, в области первого p-n перехода, поле которого направлено к границе гетероструктуры, D_P растет, т.е. диффузия фосфора ускоряется, а в поле второго *p*-*n*-перехода, направленного вглубь образца, наоборот замедляется. Так электрическое поле может действовать на отрицательно заряженные частицы, к примеру, акцептор Ga^-. Но фосфор при температуре диффузии полностью ионизирован, т.е положительно заряжен. Единственно возможный комплекс с участие фосфора, который может быть отрицательно заряжен - это комплекс P-V, т.к. вакансия германия − преимущественно акцепторный центр с зарядовыми состояниями −1 и −2.

В *n*-области полученный в данной работе коэффициент диффузии фосфора $D_P \sim 10^{-12}$ см^2/с заметно превышает максимально возможное значение по вакансионной модели, равное $3{,}6\cdot10^{-14}$ см^2/с. Это может быть связано как с ускорением диффузии фосфора в присутствии галлия, так и влиянием близко расположенного поля основного p-n перехода на процесс диффузии.

В целом можно отметить, что расчет распределения эффективного D_P в германии при температуре 635°C при диффузии из поверхностного слоя $In_{0.56}Ga_{0.44}P$ с использованием формализма модели КЗД показал, что основная тенденция моделей вакансионно-зависимого диффузионного процесса фосфора в германии — увеличение коэффициента диффузии с ростом концентрации свободных электронов — наблюдается и в исследуемой структуре. Однако величины коэффициентов диффузии оказываются на 1—2 порядка выше ожидаемых по известным диффузионным моделям. Одной из возможных причин такого увеличения D_P в германии может быть влияние отрицательно заряженных атомов галлия на распределение собственных точечных дефектов в образце, а также с возможностью образования донорно-акцепторных пар, диффузия которых в германии до настоящего времени не исследовалась.

Литература.

1. Matsumoto S, Niimi T. Concentration dependence of a diffusion coefficient at phosphorus diffusion in germanium. J. Electrochem. Soc. 1978; 125: 1307-1309.
2. Dunlap W, Brown JR, Brown D. P-n Junction Method for Measuring Diffusion in Germanium. Phys. Rev. 1952; 86:417. DOI: 10.1103/PhysRev.86.417.
3. Boltaks B. Diffusion in Semiconductors: Academic Press; 1963. 462 p.
4. Brotzmann S, Bracht H. Intrinsic and extrinsic diffusion of phosphorus, arsenic, and antimony in germanium. J. Appl. Phys. 2008; 103: 033508. DOI:https://doi.org/10.1063/1.2837103.
5. Canneaux T, Mathiot D, Ponpon J.-P., Leroy Y. Modeling of phosphorus diffusion in Ge accounting for a cubic dependence of the diffusivity with the electron concentration. Thin Solid Films. 2010; 518: 2394–2397. DOI: https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.09.171.
6. King R. R., D. Bhusari, D. Larrabee, X.-Q. Liu, E. Rehder, K. Edmondson, H. Cotal, R. K. Jones, J. H. Ermer, C. M. Fetzer, D. C. Law, N. H. Karam Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol. 20, No. 6, pp. 801–815, 2012.
7. Кобелева С.П., Анфимов И.М., Юрчук С.Ю., Выговская Е.А., Жалнин Б.В. Влияние гетероструктуры $In_{0,56}Ga_{0,44}P$ /Ge на диффузию фосфора в германии при формировании многокаскадного солнечного элемента // ПЖТФ.- 2012. V.38. N.24. P.33.
8. Кобелева С.П., Кузьмин Д.А., Юрчук С.Ю., Мурашев В.Н., Анфимов И.М., Щемеров И.В., Жалнин Б.В. Диффузия фосфора в германии на границе наногетероструктуры InGaP/Ge. // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. - 2011., - № 2. - С. 56—60.
9. Малкович Р.Ш. К анализу координатно-зависимой диффузии. ЖТФ т. 76, вып. 2 вып. (2006) с. 137-140.

FEATURES OF DIFFUSION OF PHOSPHORUS I
N HEAVILY DOPED GALLIUM GERMANY.

V.M. Fomin, S.P. Kobeleva, I.M. Anfimov, S.Y. Yurchuk, Turutin A.V.

National University of Science and Technology "MISIS". Moscow.

We analyzed the distribution profiles of phosphorus in gallium signal-ground germany in the heterostructure $In_{0,01}Ga_{0,99}As/In_{0.56}Ga_{0.44}P/Ge$ obtained by forming multicascade solar cell. In the diffusion process, two pn-junctions are formed, which is connected with the greater solubility of gallium than of phosphorus in germanium with the co-diffusion of these elements. To calculate the diffusion coefficient (D_P), the method of coordinate-dependent diffusion was used, which took into account both the diffusion and drift components of the motion of phosphorus atoms. It was shown that the diffusion of phosphorus in the presence of gallium occurs as part of acceptor complexes with a germanium vacancy, as in the case of diffusion of phosphorus only.

УДК 546.24 19-41

ФОРМИРОВАНИЕ МЕЖСЛОЕВЫХ НАНООБЪЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ *p*- И *n*-ТИПА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА И СУРЬМЫ

Кахраманов К.Ш., Абдуллаев Н.А., Кахраманов С.Ш.

Институт Физики НАН Азербайджана, Баку

В межслоевом пространстве на поверхности (0001) кристаллов (Sb_2Te_3 75мол% - Bi_2Te 25мол%)<Te> p-типа и (Bi_2Te_3 96mol % - Bi_2Se_3 4mol%) n-типа исследованиями методом АСМ выявлены морфологические особенности нанообъектов размерами ~ 1,5-2,0 нм до ~ 6-8 нм, наблюдалась граница перехода в область освальдовского созревания. Такой вид кристаллизации позволяет получать материалы с высокой термоэлектрической эффективностью посредством уменьшения теплопроводности кристаллической решетки за счет ограничения распространения и пространственной локализации фононов межслоевыми нанообъектами.

Законы формирования межслоевых поверхностей слоистых кристаллов и поверхностей, формирующихся на подложках, часто являются идентичными. Аналогичность процессов, происходящих на таких поверхностях, позволяет использовать схожие методы их анализа.

Изучение динамики поверхностного массопереноса и формирования наноструктур различной размерности в кристаллической решётке халькогенидов висмута и сурьмы важно в связи с возможностью получения высокоэффективных термоэлектрических материалов методом понижения теплопроводности кристалла. Это можно реализовать уменьшением скорости распространения фононов при их рассеянии на дефектах, гранях наноструктур и пространственным ограничением в них, а также уширением межслоевого пространства. В данной работе проведено исследование кинетики коалесценции с учетом максимального размера зерна, показана эволюция новой фазы и переход к конечному режиму коалесценции.

В [1] определена корреляция процессов образования объёмных нано-островков со значительным отклонением концентрации вакансий от равновесной и с наличием миграции атомов примеси из неустойчивых областей в межслоевое пространство $Te^{(1)}–Te^{(1)}$ $A^{V}{}_2B^{VI}{}_3$. Известно, что в системах, характеризующихся слабым взаимодействием, пленки растут по островковому механизму [2], островковые структуры возникают и в результате распада сплошных пленок из-за напряжений, имеющихся в пленке и приповерхностном слое [3]. Кинетика релаксации избыточной поверхностной энергии в ансамблях многокомпонентных и многофазных дисперсных частиц, находящихся в замкнутых системах исследована в [4]. В нашем случае под ансамблем многокомпонентных и многофазных дисперсных частиц подразумеваются нано островки (НО). НО появляются как промежуточный этап в процессе формирования структуры поверхности. При эволюции ансамблей на-

ноостровков выделяется теплота химических реакций, происходящих в процессе их роста, она повышает температуру системы и соответственно равновесные концентрации компонентов, тепловые и диффузионные поля становятся самосогласованными. Процессы возникновения и последующей эволюции зародышей новой фазы на поверхности полупроводников проходят через ряд стадий. На рис.1. отражен пример рассматриваемого процесса. На первой стадии происходит образование наноостровков – дисперсных частиц новой фазы. На второй стадии происходит перераспределение вещества между наноостровками, что связано с наличием избыточной поверхностной энергии и может быть осуществлено различными способами [5-6]. В [4] исследован процесс коалесценции или освальдовского созревания [7-8]. Каждый НО «чувствует» самосогласованное диффузионное поле частиц и атомов на поверхности, определяемое всем ансамблем частиц. При этом средний размер НО увеличивается в результате массопереноса от частиц меньшего размера к частицам большего размера. Это обусловлено уменьшением свободной энергии системы за счет уменьшения поверхности раздела фаз. Частицы с радиусом меньше критического $R<R_к$ растворяются в обобщенном поле, а частицы с радиусом больше критического $R>R_к$ растут; сам критический радиус $R_к$ все время возрастает. На вырезке рис.1 внизу показан “недоеденный” малый островок, который со временем с большой вероятностью объединится с крупной частью наноостровка.

Математический аппарат для описания таких процессов впервые был развит в работе [10] применительно к распаду пересыщенных твердых растворов. Далее в [4] показано, что функции распределения выделений фаз по размерам являются универсальными, зависящими только от действующих в системе механизмов массотеплопереноса, а типы фаз определяются соотношением между количествами растворенных веществ, температурой и константами химических реакций. При кристаллизации однокомпонентных расплавов формирующиеся НО также вступают во взаимодействие друг с другом, однако это взаимодействие осуществляется за счет образующегося теплового поля [11,12]. Авторами работы [13] в рамках подхода, учитывающего конечность максимального размера зерна в процессе фазовых переходов, найдены режимы коалесценции, при которых асимптотическое поведение функции распределения существенно отличается от классического распределения Лифшица-Слезова (ЛС). Обнаружено, что в случае, когда кинетика роста зерен контролируется процессами диффузии и растворения зерен, может возникать промежуточно-асимптотический режим коалесценции, сменяющийся на конечной стадии диффузионным режимом типа ЛС [13]. В работе [14] изложена кинетическая модель формирования тонких пленок, позволяющая в аналитическом виде описать все стадии ее формирования в зависимости от условий роста и физических параметров системы. Показано, что в режиме полной конденсации стадии зарождения, независимого роста и коалесценции островков существенно разнесены во времени, что сильно об-

легчает задачу теоретического описания ростового процесса. В процессе разования зерен новой фазы, при распаде пересыщенного твердого раствора, следует различать две стадии: стадию флуктуационного режима роста зародышей из пересыщенного раствора и стадию коалесценции, представляющую собой рост крупных зерен за счет растворения более мелких. Это хорошо продемонстрировано на рис. 2 и 3.

На рис. 1. представлено 3D-изображение наноостровков на поверхности (0001) кристаллов (Bi_2Te_3 96 mol % - Bi_2Se_3 4 mol%)- n-типа, снятые на атомно-силовом микроскопе (АСМ). Крупные нанообъекты являются продуктом слияния малых НО в результате освальдовского созревания на поверхности (0001) твердого раствора (Bi_2Te_3 96 mol % - Bi_2Se_3 4 mol%).

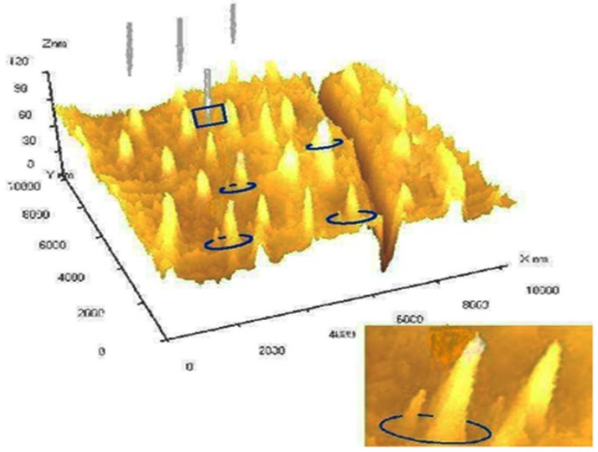


Рис.1. 3*D*-изображение поверхности (0001) кристаллов (Bi_2Te_3 96 mol%- Bi_2Se_3 4 mol%) *n*-типа, демонстрирует процесс освальдовского созревания

На поздней стадии фазового перехода флуктуационным процессом образования зародышей твердой фазы можно пренебречь, поэтому на этой стадии доминирует процесс коалесценции, или освальдовского созревания.

Рост островков в самосогласованном диффузионном поле с источниками атомов может происходить в режиме, когда пересыщение пара и газа атомов с течением времени падает и стремится к нулю, т.е. островки успевают поглощать все атомы, поставляемые источниками. Кинетика такого роста имеет свои особенности, что в данном случае наблюдаем на рис. 1, крупные островки растут в результате растворения мелких, а вещество лишь перераспределяется между островками.

На рис. 2. приведены АСМ- изображения в *3D*-масштабе начального этапа массопереноса и освальдовского созревания с наглядной демонстрацией многократной разницы по масштабу малых НО по сравнению с более крупными. Изображение, приведенное на рис.2. демонстрирует не только разницу размеров НО, но также процесс массопереноса и явную границу зоны коалесценции. На начальном этапе созревания НО (см.рис.1) плотность слившихся наноостровков высока, с ростом коалесценции плотность их распределения уменьшается. Освальдовское созревание уменьшает область малых НО, продолжается диффундирование (см. рис. 2, левая часть) в область с большей концентрацией слившихся НО. Наблюдаемое относится к начальной стадии неоднородых процессов освальдовского созревания на опреде-

ленном этапе, когда не сильно увеличиваются размеры НО (площадь основания и высота, площадь распределения одного НО до 1 нм). В выделенной области 6000 нм^2 возникает упорядоченность в расположении структур.

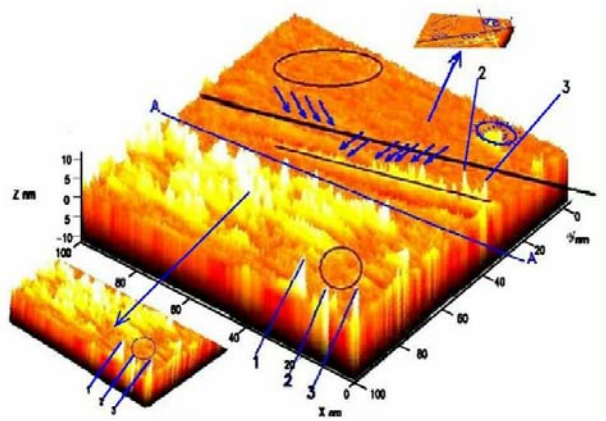


Рис. 2. Области раздела между зоной массопереноса и коалесценции (жирная черная черта вверху) на поверхности (0001)кристалла p-типа (Sb_2Te_3·75 mol % -Bi_2Te_3·25 mol %) <Te>, ниже отчетливый переход в режим ОС (линия А-А)

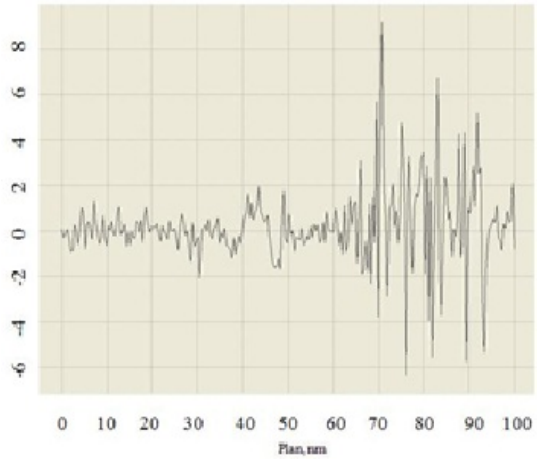


Рис. 3. Профилограмма выделенной области на поверхности, указанной на рис. 2 (Sb_2Te_3·75 mol % - Bi_2Te_3·25 mol %) <Te> , вдоль раздела конечной области массопереноса и режима ОС

На рис. 2. жирная черная линия разделяет верхнюю треть поверхности в область перехода в освальдовское созревание. Профиллограмма выделенной области дана на рис. 3. (h_1=1,0-1,5нм, h_2=15-17нм), вдоль раздела конечной области массопереноса и режима ОС, где, НО с малыми высотами переходят в область слившихся НО (область ОС). Малыми тонкими стрелками отмечен диффузионный массоперенос в область ОС. Линия А-А разделяет окончательный этап процесса коалесценции. Слева от сканированной поверхности выделена область конечного режима ОС и справа область массопереноса, приводящая к интенсивной диффузии и рельефу островкового типа. Образцы с такими межслоевыми нанообьектами обладают высокими значениями термоэлектрической эффективности $Z > 3{,}8 \cdot 10^{-3}\ K^{-1}$.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики - Грант № EİF/ MQM/ Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/16/1.

Литература

1. Кахраманов С. Ш., Абдуллаев Н. М. Неравновесные процессы при самоинтеркаляции в слоистых кристаллах типа $A^V{}_2B^{VI}{}_3$ // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 2018, т. 16, № 1, с. 141–152
2. Иевлев В.М., Трусов Л.И., Холмянский В.А. Структурные превращения в тонких пленках. // М.: Металлургия, 1982.
3. Жданов Г.С. Кинетика роста островков конденсированной фазы. //

4. ФТТ, 1984, Т. 26, №10, с. 2937-2942.
5. Кукушкин С.А. Эволюционные процессы в ансамблях дисперсных частиц на поверхности твердых тел. Механизмы начальных стадий формирования тонких многокомпонентных пленок. I.Консервативные системы. // ФТТ,1993, Т. 35, №6, с. 1582-1596
6. Трусов Л.И., Холмянский Д.А. Островковые металлические пленки. М.: Металлургия, 1973, 120 с.
7. Гегузин Я.Е., Кагановский Ю.С. Диффузионный перенос массы в островковых пленках. // УФН, 1978, Т. 125, № 7, с. 489-525.
8. Chakraverty B.K. // J. Chem. Sol, 1967, V. 28, № 12. p. 2407-2420.
9. Коропов А.В., Слезов В.В., Сагалович В.В. Диффузионный распад многокомпонентных островковых структур на реальной поверхности кристалла. // Поверхность. 1982, № 2, с. 63-72.
10. Kukushkin S.A. Evolution processes in multicomponent and multiphase films.// Thin Solid Films, 1992, V. 207, № 1-2, p. 302-312.
11. Лифшиц И.М., Слезов В.В. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов. // ЖЭТФ, 1958, Т. 35, № 2 . с. 479-492.
12. Кукушкин С.А. Кинетика кристаллизации однокомпонентных расплавов // ФТТ, 1985, Т. 27, № 10, с. 2987-2991.
13. Кукушкин С.А., Слезов В.В. Кинетика кристаллизации бинарных расплавов и распад пересыщенных твердых растворов в неизотермических условиях // ФТТ, 1987, Т. 29, № 12, с. 3657-3666.
14. Губанов П.Ю., Желтов Ю.В., Максимов И.Л., Морозов В. П. Кинетический кроссовер режимов коалесценции в пересыщенном однородном растворе. // Журнал технической физики, 2005, Т. 75, № 3, с. 81-83.
15. Дубровский В.Г, Цырлин Г.Э. Кинетика роста тонких пленок при зародышевом механизме формирования слоев. // ФТП, 2005, Т.39, №11, с. 1312-1318.

FORMATION OF INTERLAYER NANO-OBJECTS IN *p*- AND *n*-TYPE CRYSTALS OF BISMUTH AND ANTIMONY CHALCOGENIDES SOLID SOLUTIONS

Gahramanov K.Sh., Abdullayev N.A., Gahramanov S.Sh.

Physics Institute of Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku

In the interlayer space on the (0001) surface of crystals (Sb_2Te_3 75мол% - Bi_2Te 25мол%)<Te> p-type and (Bi_2Te_3 96mol % - Bi_2Se_3 4mol%) n-type, AFM studies revealed morphological features of nano-objects with sizes ~1.5-2.0 nm to ~ 6-8 nm, the boundary of the transition to the region of Ostwald ripening was observed. This type of crystallization allows obtain materials with high thermoelectric efficiency by reducing the thermal conductivity of the crystal lattice by limiting the propagation and spatial localization of phonons by interlayer nanoobjects.

УДК 544.726 19-42

ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ CdS – PbS МЕТОДОМ ИОНООБМЕННОГО СИНТЕЗА

Чуфарова Н.А., Уразова К.К., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург

В настоящей работе рассматривается возможность получения гетерофазных пленок в системе CdS – PbS, а также твердых растворов на их основе путем выдерживания тонкой пленки сульфида кадмия в водном растворе ацетата свинца $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Проведена термодинамическая оценка вероятности ионообменной реакции на границе «тонкая пленка CdS – водный раствор соли свинца». Исследовано влияние параметров эксперимента: морфологии пленки CdS (базовой матрицы), продолжительности ее контакта с раствором соли свинца, температуры – на интенсивность ионообменного процесса.

Перспективным методом получения тонкопленочных гетероструктур является метод ионообменного замещения, который представляет собой частный случай гидрохимического синтеза [1 – 3]. При взаимодействии тонкой пленки сульфида кадмия с водным раствором соли свинца, выбранного в качестве металла-заместителя, могут происходить разнообразные сорбционно-диффузионные физико-химические процессы. Наиболее вероятным процессом среди них является гетерогенная топохимическая ионообменная реакция с образованием твердых растворов замещения [4, 5]:

$$CdS_{тв} + xPb^{2+}_{р\text{-}р} \rightarrow Cd_{1-x}Pb_xS_{тв} + xCd^{2+}_{р\text{-}р}. \quad (1)$$

С целью проведения оценки вероятности протекания обменной реакции между ионами кадмия и свинца в системе «пленка CdS –водный раствор $Pb(C_2H_3O_2)_2$» в реакционных системах без комплексующих добавок и с добавками цитрата, этилендиамина и аммиака был проведен предварительный термодинамический расчет изменения энергии Гиббса [6]. Результаты расчета показали, что существует термодинамическая вероятность образования твердого раствора $Cd_{1-x}Pb_xS$ путем ионнообменного замещения кадмия в решетке CdS на ионы свинца (II) из водного раствора $Pb(CH_3COO)_2$ при pH ниже 8.

Ионный обмен имеет топохимический характер [5], поэтому внедрение свинца в структуру сульфида кадмия или замещение ионов кадмия, протекающее в несколько стадий, начинается с насыщения поверхностного слоя пленки CdS ионами свинца. Продолжение этого процесса сопровождается перемещением адсорбированных ионов свинца вглубь слоя сульфида кадмия вдоль границ зерен по механизму межкристаллитной диффузии и его проникновением в структуру кристалла с помощью внутрикристаллитной диффузии. Количество металла, накопленного поверхностью в

процессе адсорбционной стадии, будет зависеть от площади контакта тонкой пленки с раствором. Исходя из этого, одну из определяющих ролей на первой стадии его протекания играет морфология поверхности и архитектура исходной пленки.

Синтез базовых пленок CdS проводился из четырех реакционных смесей с различным лигандным фоном. Реакционная ванна содержала хлорид кадмия, лиганд (цитрат-ионы, этилендиамин, водный раствор аммиака, смесь цитрат-ионов и водного раствора аммиака), и тиокарбамид. Осаждение вели в течение 90 мин на ситалловые подложки марки СТ-50-1 при температуре 353 K. Использование различных по силе и природе лигандов позволяет регулировать количество свободных ионов кадмия в водной среде, оказывая влияние на скорость и механизм протекания процесса, обеспечивая получение слоев сульфида кадмия различной морфологии и удельной площади поверхности (рис.1).

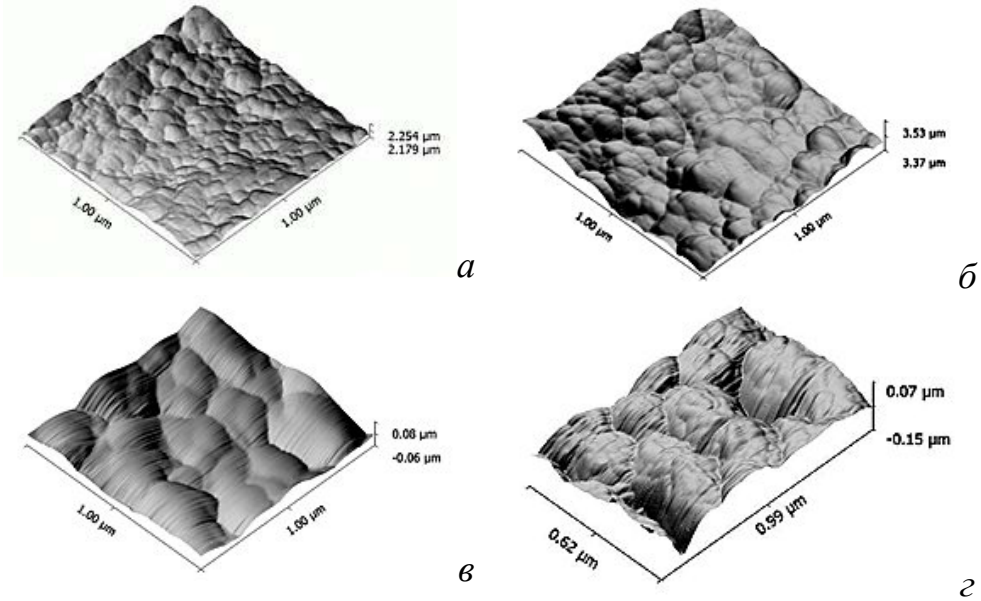


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности пленок сульфида кадмия, осажденных при температуре 353 K из аммиачной (*а*), этилендиаминовой (*б*), цитратной (*в*) и цитратно-аммиачной (*г*) реакционных смесей. Размер скана − 1×1 мкм

Морфология поверхности, в свою очередь, определяет площадь соприкосновения тонкой пленки с раствором. Вычисление эффективной для ионного обмена площади поверхности пленок сульфида кадмия на границе "$CdS_т/Pb^{2+}_{р\text{-}р}$", проведенное с учетом размера частиц, коэффициента их формы, плотности и шероховатости пленки, позволяет предположить, что наиболее перспективными для получения более богатых по свинцу твердых растворов на основе сульфидов кадмия и свинца являются рыхлые пленки сульфида кадмия, осажденные из цитратно-аммиачной реакционной смеси, обладающие максимальной поверхностью обмена

($S_{обм}$ = 154.4 $м^2/г$ по сравнению с 118.1 $м^2/г$ - для аммиачной, 68.3 $м^2/г$ - для этилендиаминовой и 63.9 $м^2/г$ - для цитратной систем).

Для подтверждения влияния морфологических особенностей базового материала на его способность к ионообменным трансформациям все синтезированные гидрохимическим осаждением пленки сульфида кадмия участвовали в дальнейшем процессе, т.е. их выдерживали в водном растворе соли свинца. Продолжительность контакта пленок и порошков с раствором составляла 540 минут при 368 K. На рис. 2 в виде гистограмм приведены результаты элементного анализа модифицированных пленок CdS, полученных из реакционных смесей с различным лигандным фоном.

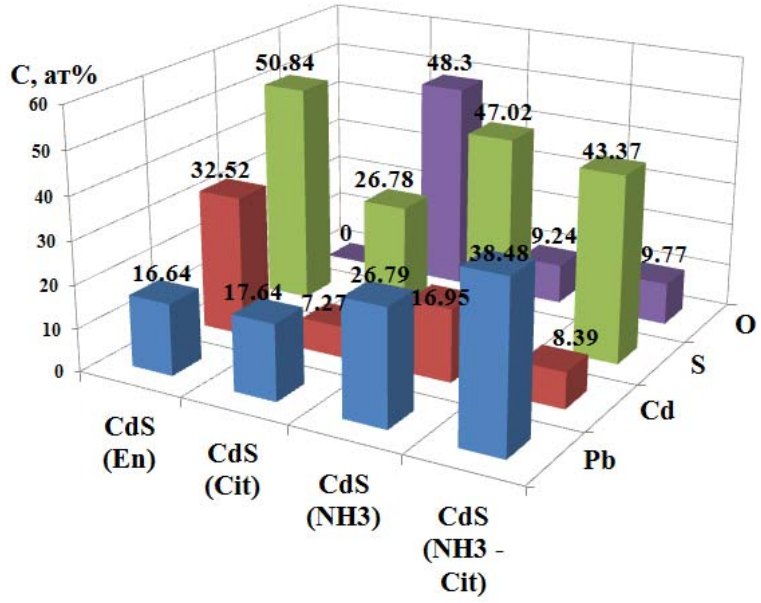


Рис. 2. Элементный состав пленок CdS, полученных из реакционных смесей с различным лигандным фоном, выдержанных в 0.04 М растворе соли ацетата свинца в течение 540 минут при 368 K

Все образцы состоят преимущественно из свинца, кадмия, серы и кислорода. Видно, что наибольшее количество свинца, вошедшее в состав пленки CdS в процессе ионообменного процесса, соответствует тонкопленочному образцу, где исходной пленкой являлся сульфид кадмия, полученный из цитратно-аммиачной реакционной смеси (38.48 ат.%), отличающийся наиболее развитой поверхностью. В пленке модифицированного CdS, синтезированного из этилендиаминовой реакционной смеси, обнаружено меньшее в 2.3 раза количество свинца (16.64 ат. %). Это обусловлено более плотной структурой поверхности исходного тонкопленочного сульфида кадмия. Для образцов CdS, осажденных из цитратной и аммиачной реакционных смесей, количество свинца, вошедшее в их состав при ионообменном процессе, равно 17.64 ат. % и 26.79 ат. %, соответственно.

Поскольку максимальное содержание в пленке металла-заместителя (свинца) соответствует сульфиду кадмия из цитратно-аммиачной реакци-

онной смеси, было целесообразно выбрать эти образцы в качестве объекта для дальнейшего изучения ионообменного процесса.

Интенсивность протекания обменного процесса на межфазной границе $CdS_т/Pb^{2+}_{р\text{-}р}$, выражающаяся в изменении элементного состава пленки, зависит от удельной площади поверхности базового материала, продолжительности ее контакта с раствором соли свинца и температуры процесса. На рис. 3 показано влияние продолжительности выдержки пленок CdS в водном растворе ацетата свинца (0.04 М) при 368 K на микроструктуру. Через 60 минут выдержки на микроизображениях пленки CdS наблюдается уменьшение размеров сферических глобул, формирующих слой, с 60–80 нм до 30–50 нм (рис. 3 *б*), а увеличение продолжительности контакта до 180–420 минут приводит к формированию кристаллитов кубической формы с размерами граней от 30 до 100 нм (рис. 3 *в-д*).

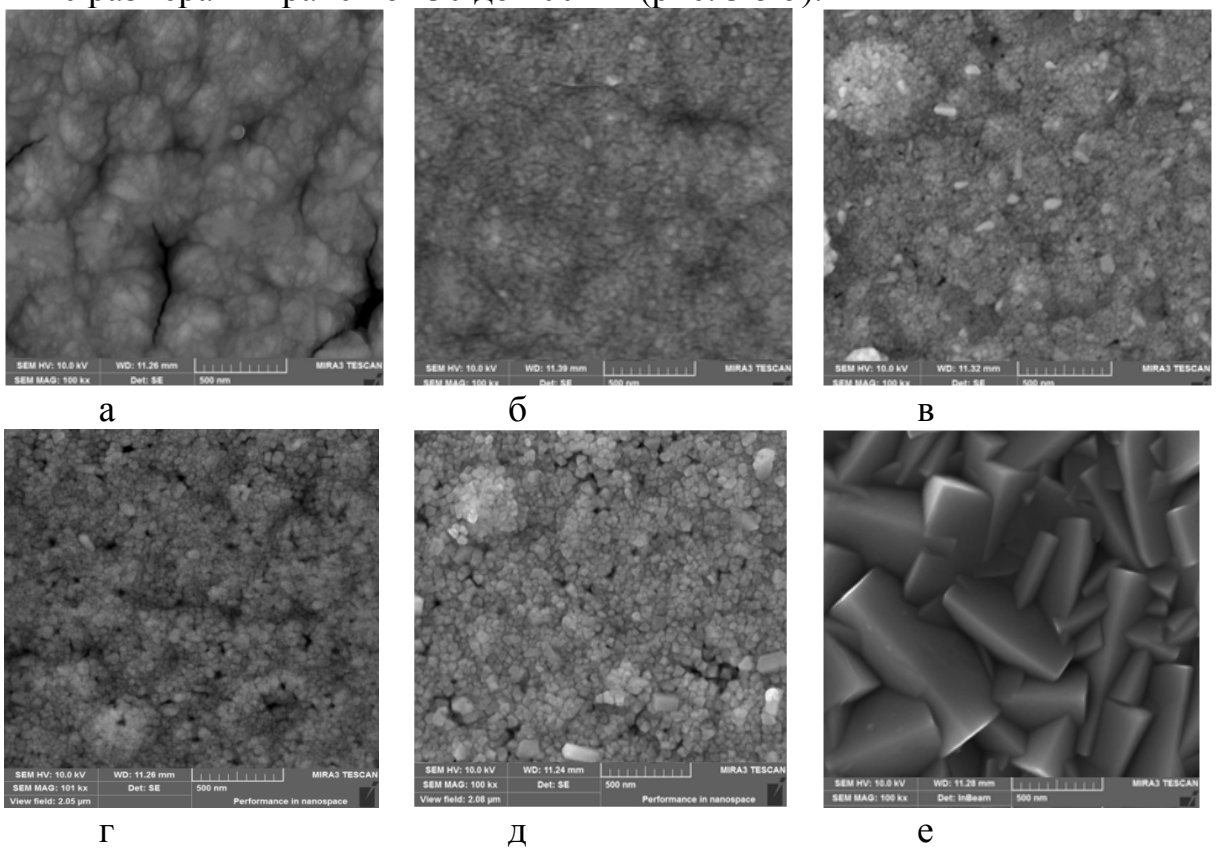


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения пленок CdS, выдержанных в 0.04 М растворе соли $Pb(CH_3COO)_2$ при температуре 368 K в течение, мин: 60 (*б*), 180 (*в*), 420 (*г*), 540 (*д*), а также бинарных соединений CdS (*а*) и PbS (*е*)

Элементный анализ образцов показал, что более длительный контакт пленки CdS с водным раствором соли свинца (540 минут по сравнению с 60 минутами) при максимальной температуре процесса (368 K) обеспечивает рост концентрации свинца в пленке в 5.5 раз (с 6.94 до 38.48 ат%). Увеличение температуры с 353 до 368 K повышает содержание свинца в пленке в 1.4 раза (с 27.1 до 38.48 ат %).

Литература

1. Сарыева, Р.Х. Гидрохимический синтез пленок халькогенидов металлов. Часть 21. Получение твердых растворов замещения в системе свинец – олово – сера методом ионообменного синтеза / Р.Х. Сарыева, З.И. Смирнова, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, М.Ю. Порхачев // Бутлеровские сообщения. − 2013. − Т. 33. − № 2. − С. 99–106.
2. Ristova, M. Silver doping of thin CdS films by an ion exchange process / M. Ristova, M. Ristov, P. Tosev, M. Mitreski // Thin Solid Films. – 1998. – V. 315. – P. 301−304.
3. Смирнова, З.И. Модификация пленки селенида свинца путем выдержки в растворе соли олова (II) / З.И. Смирнова, Л.Н. Маскаева, В.И. Воронин // Конденсированные среды и межфазные границы. − 2012. − Т. 14. − № 2. − С. 250 – 255.
4. Uma, N. Solution based cation-exchange process to control optoelectronic properties of cadmium sulphide thin films / N. Uma, M.K. Rabinal // American chemical science journal. − 2014. –V. 4. Iss. 2. – P. 151 – 165.
5. Смирнова, З.И. Синтез тонких пленок твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ионообменным замещением / З.И. Смирнова, Л.Н. Маскаева, В.И. Воронин, В.Ф. Марков // Бутлеровские сообщения. − 2010. − Т.21. − №7. − С. 29–33.
6. Юсупов, Р. А. Глубокий ионный обмен в металлосульфидных имплантантах / Р. А. Юсупов, О. В. Михайлов. – Казань: Фэн, 2004. – 220 с.
7. Forostyanaya N.A. Formation of solid solution via solid-state lead diffusion in chemically deposited CdS films/ N.A. Forostyanaya, L.N. Maskaeva, Z.I. Smirnova, S. Santra, G.V. Zyryanov, V.F. Markov, M.V. Kuznetsov // Thin solid films. – V.657. – P. 101 – 109.

FORMATION OF SOLID SOLUTIONS OF THE CdS SYSTEM - PbS BY THE METHOD OF ION-EXCHANGE SYNTHESIS

Chufarova N.A., Urazova K.K., Maskaeva L.N., Markov V.F.

Ural Federal University named after, Yekaterinburg

In this paper, the possibility of obtaining heterophase CdS – PbS films, as well as solid solutions based on them by keeping a cadmium sulfide thin film in an aqueous solution of lead acetate, is considered. A thermodynamic estimate was made of the probability of an ion-exchange reaction at the "thin CdS film - aqueous lead salt" border. The influence of the morphology of the CdS film (base matrix), the duration of its contact with lead salt solution, and the temperature on the intensity of the ion-exchange process was studied.

УДК 537.611.2 19-52

К ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ИЗИНГОВЫХ МАГНИТНЫХ СВЕРХРЕШЕТОЧНЫХ НАНОТРУБКАХ

Танрывердиев В.А., Тагиев В.С.,
Абдуллаев М.Н., Керимова Г.Г., Ибрагимов И.Н.

Институт Физики НАН Азербайджана, Баку
v_tagiyev@yahoo.com

В приближении теории молекулярного поля получены фазовые диаграммы на основе модели (l,r) цилиндрической магнитной сверхрешеточной нанотрубки, в которой l атомных слоёв материала «a» чередуются с r атомными слоями материала «b». Температура перехода T_c, для исследуемой системы, рассчитана, как функция констант внутри и межслоевого обменов по трансферматричному методу. Выяснено влияние поверхностного и внутрислоевого обмена на фазовые диаграммы сверхрешёточных нанотрубок, с различным числом слоев в элементарной ячейке.

Активное развитие электронной вычислительной техники, в том числе и в медицине вызвало значительный интерес к свойствам магнитных систем в нанометровом диапазоне таких, как наночастицы, нанопроволоки, нанотрубки, нанопленки, и т.д.[1,2]. Наноструктурные объекты обладают абсолютно новыми, нетипичными, весьма своеобразными магнитными свойствами по сравнению с таковыми, которые имеют место в объёмных материалах, и могут весьма плодотворно использоваться в биомедицине, нелинейной оптике, магнитных носителях, вычислительной технике, принося при этом значительную экономию энергии, времени и средств [3,4]. Экспериментально было предпринято много попыток для изготовления магнитных наноструктур с помощью электронно-лучевой литографии, осаждения с парожидкостной фазы и химическим методом. С развитием современной вакуумной и электронной технологии стало возможным искусственно изготавливать такие сложные и нестандартные структуры [5,6].

С точки зрения теоретического исследования данных структур современными математическими методами, то наиболее активно применяемыми являются такие, как метод функции Грина (ФГ), теория усредненного поля, теория эффективного поля с корреляциями, метод Монте-Карло, формализм трансферматриц, техника рекуррентных соотношений [7,8]. Во многих работах методом теории эффективного поля (ТЭП) изучались фазовые диаграммы и магнитные свойства наномасштабированных материалов [9-10]. В таких системах наблюдаются интересные свойства, как существование критической точки, критической конечной точки, реентерабельное поведение. В частности, различными теоретическими методами были исследованы критические явления, как в магнитных нанотрубках так и в

сверхрешеточных структурах [11]. В работе [12] в рамках приближении теории молекулярных полей, был рассмотрен фазовый переход в гексональной магнитной сверхрешеточной нанопроволоке. Хорошо известно, что температура перехода является функцией обменной связи, в частности, приближенно пропорциональна обменной константе. Приповерхностные магнитные атомы отличаются своим окружением и обменная константа может значительно отличаться от объемной. Из работы [13], посвящённой магнитным свойствам поверхности, можно видеть, что магнитная упорядоченность поверхностной системы может сосуществовать с магнитным беспорядком внутри его объёма. В настоящей работе рассмотрено влияние обменной связи между сердцевиной и поверхностной оболочкой, а также между атомами внутри этих систем, где контактируют два типа магнитных материалов *«a»* и *«b»*, на температуру фазового перехода всей системы. Данные исследования проводятся в рамках подхода теории молекулярных полей с использованием метода трансферматриц.

Схематическое представление модели цилиндрической магнитной сверхрешёточной нанотрубки (Ц.М.С.Н.) показана на рисунке 1, элементарная ячейка которой состоит из двух разных магнитных материалов *«a»* и *«b»*. Соответствующее число атомных слоев в *a(b)* есть *l(r)*. Соответственно постоянная элементарной ячейки равна *(l+r)a*. С другой стороны рассматриваемая система состоит их двух стенок, обозначенных, как поверхностная, а другая, как внутренняя (сердцевина).

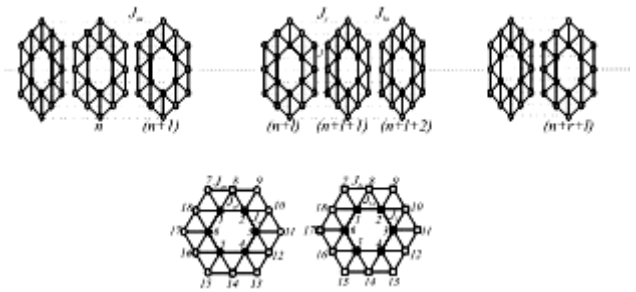


Рис. 1

Черные и белые кружки представляют собой магнитные атомы, составляющие оболочку внутренней и внешней поверхностей соответственно. Линия, соединяющая их соответствует обменным связям между наиближающими соседями. Материалы *«a»* и *«b»* имеют обменные константы J_{as}, J_a, J_{a1} и J_{bs}, J_b, J_{b1} между двумя соседними магнитными атомами на поверхностной оболочке, между атомами поверхности и сердцевины и между атомами самой сердцевины соответственно. Обменное взаимодействие между соседними спинами двух разнородных соседних материалов обозначено через J и изинговский гамильтониан системы может быть записан в виде:

$$H = -\sum_{i,\rho,\delta} J_{i,i}^{\rho,\rho+\delta}(S_i^{\rho} S_i^{\rho+\delta}) - \sum_{i,\rho}\left(J_{i,i-1}^{\rho,\rho}(S_i^{\rho} S_{i-1}^{\rho}) + J_{i,i+1}^{\rho,\rho}(S_i^{\rho} S_{i+1}^{\rho})\right), \qquad (1)$$

где i - есть индекс, указывающий на номер атомного слоя, ρ – отмечает положение атома и δ представляет сумму по всем наиближайшим соседям, только внутри этого слоя в плоскости XY, соответственно. Ось Z координатной системы направлена вдоль изучаемой нанотрубки. Спины наиближайших соседей в каждом слое связаны внутрислоевым обменным взаимодействием $J_{i,i1}^{(\rho,\rho+\delta)}$. Кроме этого также имеет место обменная связь $J_{i,i+1}^{\rho,\rho}$ между спинами наиближайших соседних слоёв. (межслоевой обмен). Для простоты вычислений влияние внешнего магнитного поля и одноионной анизотропии (т.е кристаллическое поле) не принимается во внимание.

В рамках модели молекулярного поля, можно сравнительно легко записать систему уравнений для усреднённых значений спиновых моментов $m^{(\rho)} = < S^{\rho} >$ (ρ = 1,2,…18) в следующем виде:

$$m_i^{(\rho)} = B_S\left[\left(\sum_{\delta} J_{i,i}^{\rho,\rho+\delta} m_n^{(\delta)} + J_{i,i+1}^{\rho,\rho} m_{i+1}^{(\rho)} + J_{i,i-1}^{\rho,\rho} m_{i-1}^{(\rho)}\right) \Big/ kT\right], \qquad (2)$$

где κ – есть Больцмановская константа, $B_s(x)$ – Брюльеновская функция. Когда температура достигает температуры фазового перехода, вся система становится размагниченной. Таким образом, вблизи критической температуры средняя атомная намагниченность каждого спина приближается к нулю. Для малых аргументов Брюльеновской функции всеми членами, порядок которых выше чем линейный, можно пренебречь в разложении:

$$B_S(x) \approx \frac{S+1}{3S} x\,. \qquad (3)$$

Используя (3) система уравнений (2) может быть решена методом рекуррентных соотношений [14], связав различные спины первого и второго атомных слоёв элементарной ячейки:

$$\begin{pmatrix} m_{n+l+2}^{(1)} \\ m_{n+l+1}^{(1)} \\ m_{n+l+2}^{(7)} \\ m_{n+l+1}^{(7)} \\ m_{n+l+2}^{(8)} \\ m_{n+l+1}^{(8)} \end{pmatrix} = R^{(a)} \begin{pmatrix} m_{n+1}^{(1)} \\ m_{n}^{(1)} \\ m_{n+1}^{(7)} \\ m_{n}^{(7)} \\ m_{n+1}^{(8)} \\ m_{n}^{(8)} \end{pmatrix}, \qquad (4)$$

где $R^{(a)}$ – есть матрица связи спинов различных слоев в материале типа «a». Также можно записать матрицу перехода в материале «b» - $R^{(b)}$. Комбинация матриц $R^{(a)}$ и $R^{(b)}$ порождает трансферматрицу $R = R^{(a)} R^{(b)}$, которая связывает спины левой части первого и второго атомных слоев соседних элементарных ячеек.

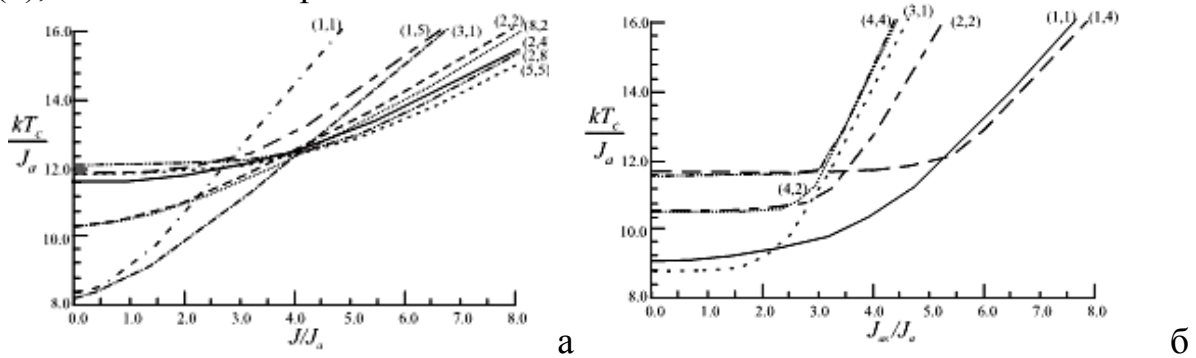
$$\begin{pmatrix} m^{(1)}_{n+l+r+2} \\ m^{(1)}_{n+l+r+1} \\ m^{(7)}_{n+l+r+2} \\ m^{(7)}_{n+l+r+1} \\ m^{(8)}_{n+l+r+2} \\ m^{(8)}_{n+l+r+1} \end{pmatrix} = R \begin{pmatrix} m^{(1)}_{n+1} \\ m^{(1)}_{n} \\ m^{(7)}_{n+1} \\ m^{(7)}_{n} \\ m^{(8)}_{n+1} \\ m^{(8)}_{n} \end{pmatrix}. \qquad (5)$$

Существующая симметрия изучаемой системы позволяет записать следующие соотношения $m^{(1,7,8)}_{n+l+r+2} = m^{(1,7,8)}_{n+1}$ и $m^{(1,7,8)}_{n+l+r+1} = m^{(1,7,8)}_{n}$. Используя вышеприведЕнные соотношения можно получить матричное уравнение для определения температуры перехода:

$$Det(R - E) = 0, \qquad (6)$$

где E есть единичная матрица (6x6).

Формализм нахождения температуры перехода, приведенный выше, является в некотором роде универсальным и может быть использован в системах с различным количеством атомных слоёв. Вся информация о температуре фазового перехода системы содержащаяся в обобщённом нелинейном уравнении (6), подходит для произвольной константы обменного взаимодействия.



а б

Рис. 2

На рис. 2а построены фазовые диаграммы в координатах $(kT_c/J_a; J/J_a)$ для случая ферромагнитных Ц.М.С.Н. для нескольких случаев (1.1), (1.5), (2.2), (3.1), (8.2), (2.4), (2.8) и (5.5). Здесь в скобке первой цифрой указано число слоёв в материале *«a»*, а второй цифрой - число слоев в материале *«b»*. Кроме того, все обменные константы для каждого материала берутся одинаковыми: $J_a = J_{as} = J_{a1}$; $J_b = J_{bs} = J_{b1}$; $J_b = 2J_a$; $J_s = J$. Анализ показывает, что если количество атомных слоёв, принадлежащих материалу типа *«b»* остаЕтся неизменным, критическая температура возрастает с уменьшением числа атомных слоев, принадлежащих материалу типа *«a»*. Например, критические температуры для Ц.М.С.Н. (1.1), (2.2) и (1.5) больше, чем для (3.1), (8.2) и (5.5) соответственно. Температура перехода увеличивается почти линейно с ростом J/J_a, когда отношение J/J_a бывает достаточно большим. В качестве обсуждения влияния поверхностных эф-

фектов на температуру перехода на рисунке 2б приведены фазовые диаграммы, как функции от J_{as}/J_a для случаев (1.1), (1.4), (2.2), (3.1), (4.4) ферромагнитных Ц.М.С.Н. Из кривых видно, что если число атомных слоев, принадлежащих материалу «b» одинаково, для указанных случаев, температура меньше для малых значений J_{as}/J_a, но с ростом J_{as}/J_a критическая температура для (3.1), (4.2) и (4.4) увеличивается более резко, по сравнению с (1.1), (2.2) и (1.4) соответственно. Причиной этого является то, что поверхностные спины, принадлежащие материалу «a», магнитно более упорядочены, чем другие спины.

Литература

[1] N.Zaim,A.Zaim, M.Kerouad, J.Magn. Magn.Mater 424,(2017)443-450.
[2] T. Barudzija, V.Kusigerski, N.Cvjeticanin, S.Sorgic, M.Perovic, M. Mitric, J. Alloy. Compd. 665 (2016) 261.
[3] Y. Cui, Q.Q. Wei, H.K. Park, C.M. Lieber, Sci. Mag. 293 (2001) (1289 5533).
[4] A. Fert, L. Piraux, J. Magn. Magn. Mater. 200 (1999) 338.
[5] Chen Wen-Bing and all. Chinese Phys. B 19 (2010) 087502.
[6] Wei Yang and all. Journal of Crystal Growth v.399, (2014) 1–6.
[7] E. Kantar, Y. Kocakaplan, Solid State Commun. 177 (2014) 1.
[8] T.M.Nguyen and M.G.Cottam Phys.Rev. B 71 (2005) 094406.
[9] Wei Jiang, Xiao-Xi Li, Li-Mei Liu, Physica E 53 (2013) 29.
[10] E. Albayrak, Phys. Lett. A 380 (2016) 458.
[11] T. Kaneyoshi, J. Magn. Magn. Mater. 323 (2011) 1145-1151.
[12] V.A. Tanriverdiyev, J. Magn. Magn. Mater. 393 (2015) 188.
[13] V.A.Tanriverdiyev, V.S.Tagiyev, S.M.Seyid-Rzaeva Phys.Stat. Sol. (b) 2003, 240.
[14] Xiao-Guang Wang, Shao-Hua Pan, Guo-Zhen Yang, Solid State Commun. 113 (2000) 59-62. (2005) 094406.

ABOUT THE THEORY OF PHASE TRANSITIONS IN ISING EXTREME MAGNETIC SUPERLATTICE NANOTUBES

Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku
v_tagiyev@yahoo.com

V.A. Tanriverdiyev, V.S.Tagiyev,
M.N. Abdullayev, G.G.Kerimova, I.N. Ibrahimov

Phase diagrams based on the (l,r) model of a cylindrical magnetic superlattice nanotube, in which l atomic layers of the material "a" alternate with the atomic layers of the material "b", are obtained in the approximation of the molecular field theory. The transition temperature Tc, for the system under study, is calculated as a function of the constants intralayer and interlayer exchanges by the transfer matrix method. The effect of surface and intralayer exchange on the phase diagrams of superlattice nanotubes with a different number of layers in the unit cell has been clarified.

УДК 536.42 19-56

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУРАХ ПОД ВНЕШНИМ ДАВЛЕНИЕМ

Мясниченко В.С., Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Богданов С.С.

Тверской государственный университет, Тверь
viplabs@yandex.ru, nsdobnyakov@mail.ru

В данной работе исследовался процесс структурообразования на примере биметаллической системы типа Au − Ag эквиатомного состава при различных внешних давлениях. Установлено, что на процесс образования ОЦК фазы внешнее давление влияет слабо, также как и размерный фактор. При этом сотношение между ГЦК, ГПУ, икосаэдрической фазами может существенно меняться как под влиянем внешнего давления, так и размерного фактора.

Введение

Нами ранее в [1] было изучено влияние внешнего давления на температуру фазовых переходов в биметаллических серебросодержащих наночастицах. Было установлено, что на температурный диапазон структурной стабильности биметаллических наночастиц (наносплавов) оказывают совокупное влияние следующие факторы: размер и начальная геометрическая форма наночастицы, состав наночастицы, тип и степень атомного упорядочения, наличие внешнего давления. Кроме того, в [2] была рассмотрена проблема влияния внешнего давления на термодинамическую стабильность металлических нанокластеров с «магическим» числом атомов.

К сожалению, в настоящее время работ, посвященных исследованию изменений структуры моно- и биметаллических наночастиц, крайне мало. Экспериментальные исследования, как правило, изучают локальные структуры образца при определенных внешних условиях. Однако, известно [3], что капиллярное давление может играть существенную роль в процессе коалесценции металлических наночастиц. Процессы структурообразования, например, в керамиках на основе оксида алюминия согласно [4] также существенно зависят от внешнего давления. Безусловно, внешнее давление будет играть важную роль при образовании наночастиц из газовой фазы. В [5] было показано, что скорость синтеза наночастиц может быть значительно увеличена, если синтез будет происходить при более высоком давлении с соответственно более короткими временами роста зародышей, что также достигается за счет высоких скоростей охлаждения. В молекулярно-динамических экспериментах [6] также исследуются механизмы фазовых переходов, степень метастабильности однодоменных нанокристаллов при влиянии внешнего давления.

Описание методики моделирования

В данной работе моделирование проводилось в рамках NPT ансамбля, начальная температура составляла 200 K, шаг температуры 0.5 K, а общее время эксперимента 1000 пс. Шаг по времени в МД эксперименте составлял 0.8 фс. При этом охлаждение системы происходило при различных внешних давлениях: 0.1 ГПа, 2 ГПа, 4 ГПа и 8 ГПа.

Была рассмотрена биметаллическая система типа $Au - Ag$ размерами 240 и 675 атомов (эквиатомного состава, начальные конфигурации представлены на рис. 1). Для вычисления сил, действующих между атомами, использовался модифицированный потенциал сильной связи [7].

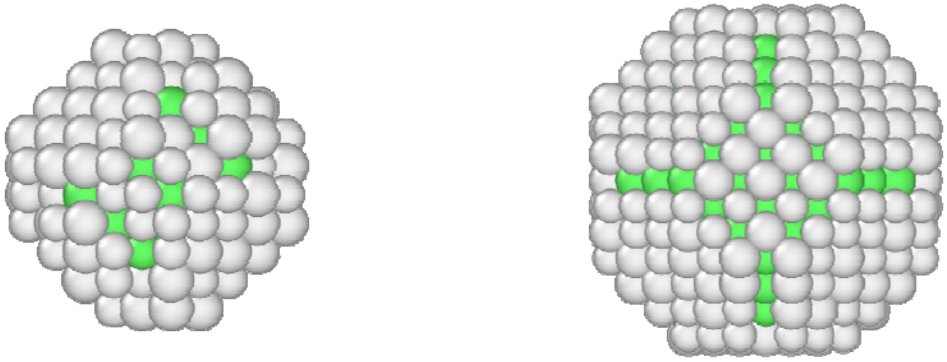


Рис. 1. Начальные конфигурации биметаллической системы $Au - Ag$: $N = 240$ (слева), $N = 675$ (справа).

Результаты и обсуждение

Для обоих исследованных нами конфигураций $Au - Ag$ установлено, что доля ГПУ фазы, а также суммарное число распознанных (кристаллических и квазикристаллических) атомов, возрастает с увеличением внешнего давления. При этом среднее число ядер икосаэдрической симметрии практически не зависит от давления для системы $N = 240$, в то время как для $N = 675$ с ростом давления резко уменьшается. ОЦК фаза не образуется в системе, состоящей из 240 атомов, при давлении 0.1 ГПа, но образуется при повышении давления. С ростом размера системы доля ОЦК фазы увеличивается, но при этом рост внешнего давления в незначительной степени количественно влияет на процесс ее формирования. Размерный фактор оказывает существенное влияние на динамику роста ГЦК фазы, так если для системы, состоящей из 240 атомов, максимальная доля ГЦК фазы в общем объеме распознанных атомов составляет около 29 %, то при N=675 такая доля возрастает до 43 %.

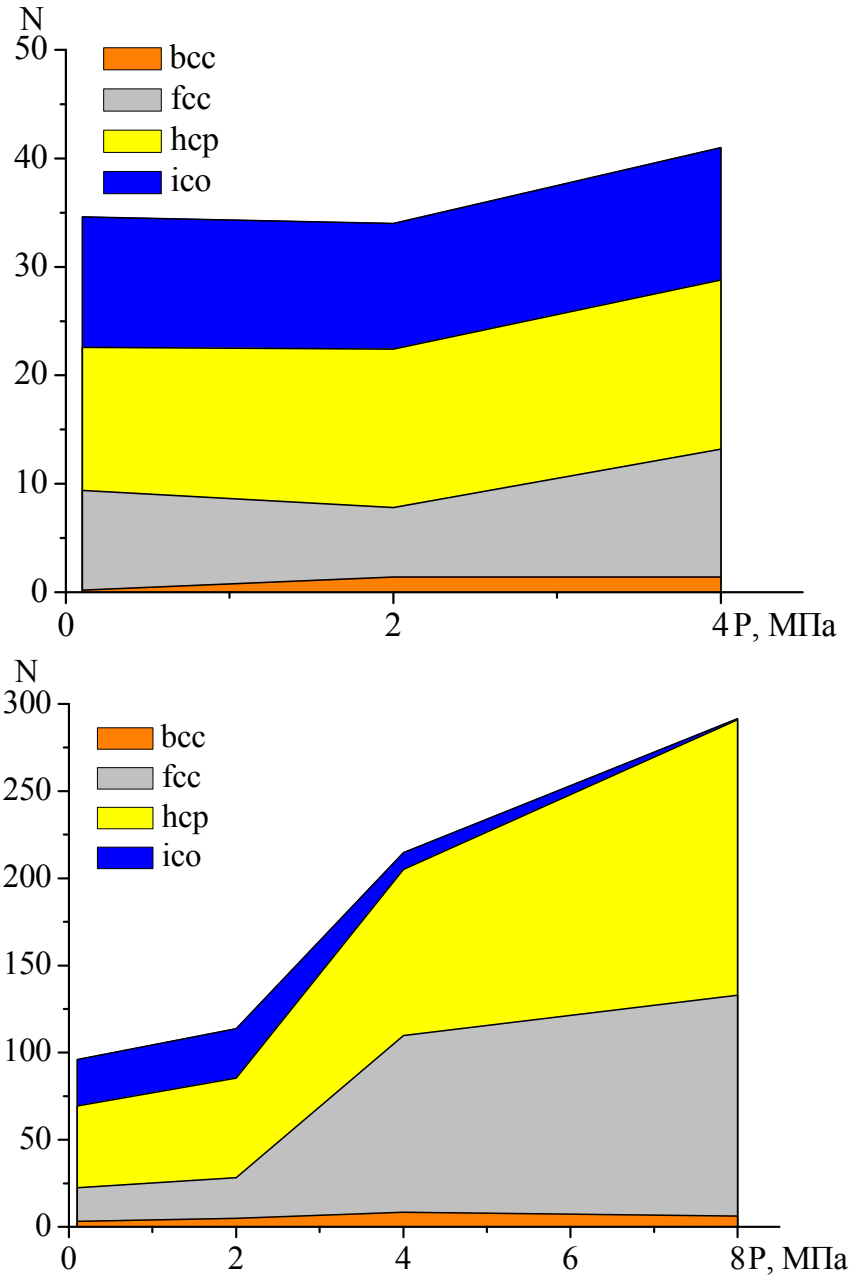


Рис. 2. Распределение атомов наносплава Au −Ag (сверху N=240, снизу N=675) по распознанным фазам при различных давлениях (T=200 K): bcc – ОЦК, fcc – ГЦК, hcp – ГПУ фазы, ico – икосаэдрические квазикристаллы (порядок следования фаз снизу вверх)

Таким образом, внешнее давление можно рассматривать как управляющий параметр при формировании фазового состава в биметаллических наноструктурах. Сочетание размерного фактора и величины внешнего давления позволяет получать биметаллические структуры различного фазового состава, а соответственно обладающих различными физико-химическими характеристиками, в частности технологический интерес представляет степень их стабильности по отношению к температурным воздействиям в части структурных и фазовых переходов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 18-03-00132 и 18-38-00571-мол_а).

Литература

1. Мясниченко В.С., Кулагин В.В., Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Кирилов Л. Влияние внешнего давления на температуру фазовых переходов в биметаллических серебросодержащих наночастицах // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2016. Вып. 8. С. 259-265.
2. Мясниченко В.С., Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю. Влияние внешнего давления на термодинамическую стабильность кристаллических нанокластеров золота, серебра и меди с «магическим» числом атомов // XVII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния: тезисы докладов, Екатеринбург, 15-22 ноября 2016. Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2016. С. 206.
3. Chen L.-Y., Xu J.-Q., Cho H. et al. Rapid control of phase growth by nanoparticles // Nature Communications. 2014. I. 5. Art. no 3879.
4. Issa I., Joly-Pottuz L., Rethor J. et al. Room temperature plasticity and phase transformation of nanometersized transition alumina nanoparticles under pressure // Acta Materialia. 2018. V. 150. P. 308-316.
5. Flagan R.C., Lunden M. M. Particle structure control in nanoparticle synthesis from the vapor phase // Materials Science and Engineering: A. 1995. V. 204. I. 1-2. P. 113-124.
6. Morgan B.J., Madden P.A. Pressure-driven phase transitions in crystalline nanoparticles: surface effects on hysteresis // Journal of Physical Chemistry C. 2007. V. 111. I. 18. P. 6724-6731.
7. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // Physical Review B. 1993. V. 48. I. 1. P. 22-33.

THE FEATURES OF THE CRYSTALLIZATION PROCESS IN BIMETALLIC NANOSTRUCTURES UNDER EXTERNAL PRESSURE

Myasnichenko V.S., Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N., Bogdanov S.S.

Tver State University, Tver
viplabs@yandex.ru, nsdobnyakov@mail.ru

In this paper the process of structure formation on the example of the bimetallic system Au − Ag of the equiatomic type at different external pressures has been investigated. It has been defined that the external pressure affects the process of formation of the bcc phase only slightly, as does the size factor. At the same time the relationship between fcc, hcp and icosahedral phases can vary significantly, both under the influence of external pressure and size effect.

УДК 536.425 : 519.7 19-57

ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В МОДЕЛЬНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРАХ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

Мясниченко В.С., Сдобняков Н.Ю.,
Ершов П.М., Акимова Ю.Н., Давыденкова Е.М.

Тверской государственный университет, Тверь
viplabs@yandex.ru, nsdobnyakov@mail.ru

В данной работе проведено моделирование и проанализировано изменение структуры биметаллических титансодержащих кластеров нанометрового размера в процессе охлаждения. Результаты показывают преимущественно кристаллическую $\alpha + \beta$ *структуру наносплава* $TiAl$ *после охлаждения, а наносплав* TiV *имеет аморфную структуру. Определены температуры стеклования для биметаллических систем* $TiAl$ *и для* TiV *.*

Введение

Чистый титан является аллотропным элементом, который может иметь более одной кристаллической структуры при изменении температуры. Титан демонстрирует мартенситные переходы между α (ГПУ), β (ОЦК) и ω (гексагональная) фазами. Легирующие элементы, в зависимости от того повышает ли добавление легирующего элемента или уменьшает температуру $\alpha \to \beta$ перехода, могут быть классифицированы на α – стабилизаторы, либо β – стабилизаторы. Одним из важных стабилизирующих элементов первого класса является алюминий, имеющий большую растворимость в α – фазе. Можно разделить β – стабилизирующие элементы на две группы, исходя из их влияния на получаемую бинарную фазовую диаграмму: изоморфные (образующие неограниченные твердые β – растворы) и эвтектоидообразующие стабилизаторы (приводящие к эвтектоидному превращению в сплаве). Изоморфные β – стабилизаторы (в том числе V) понижают температуру полиморфного превращения и расширяют область существования β – фазы.

При переходе к нанометровому диапазону размеров физико-химические свойства металлов и сплавов, с одной стороны, могут иметь сильную размерную зависимость [1]; с другой стороны, они могут проявлять особые термодинамические, оптические, электрические, магнитные и даже биологические свойства. Различные аспекты роста и структурных превращений при фазовых переходах исследовались ранее для монометаллических наноструктур титана [2,3], а также биметаллических (в т.ч. микроструктурированных) сплавов титан-алюминий и титан-ванадий [4-6]. В [6,7] описано влияние скорости охлаждения и состава на температуру фазовых превращений, наблюдаемых в титановых $\alpha + \beta$ сплавах. В данной

работе мы намерены моделировать и анализировать изменение структуры биметаллических титансодержащих кластеров нанометрового размера в процессе охлаждения.

Описание компьютерной модели

Для задания межатомного взаимодействия был выбран многочастичный потенциал сильной связи. Мы используем известные числовые параметры потенциала для титана, ванадия и алюминия [8,9]. Параметры для смешанных связей рассчитывали по правилам Лоренца-Бертло. Для расчета действующих сил, а также внутренней потенциальной энергии U использовался радиус обрезания (r_{cut}) по пятой координационной сфере включительно. Начальная конфигурация из 2869 атомов (включая 1435 атомов Ti) подвергалась нагреву при температуре 2000 K до полного разупорядочения. Далее наночастица охлаждалась до 100 K с постоянной скоростью 1.0 K/пс.

Для отслеживания структурных преобразований мы использовали метод сопоставления полиэдральных шаблонов (polyhedral template matching) [10], выполненном в открытом ПО Ovito, для идентификации простых фаз: fcc, hcp, bcc и ico. Этот метод можно использовать для идентификации структур даже вблизи точки плавления, и он хорошо идентифицирует ОЦК фазу в сплаве. Метод основан на пошаговом отображении локальной окрестности атома на каждую геометрическую структуру идеальной формы. Если такое сопоставление существует, вычисляется значение среднеквадратичного отклонения (RMSD). Это мера пространственного отклонения от шаблона идеальной структуры, а именно качество совпадения; она может быть ограничена сверху (в нашем случае использовалось значение 0.155). Наконец, атому присваивается структурный тип с наименьшим значением RMSD. Мы дополнительно относили к квазикристаллической фазе (ico) атомы, образующие икосаэдрические ярда, а не только их центральные атомы.

Обсуждение результатов

Была выполнена серия из 10 запусков метода молекулярной динамики для каждого из двух составов. Для дальнейшего структурного анализа выбирался наилучший по внутренней потенциальной энергии результат.

На рис. 1 приведены результаты анализа атомной структуры методом сопоставления полиэдральных шаблонов. В обоих случаях отсутствует фазовое равновесие при низких температурах, в отличие от объемной фазы.

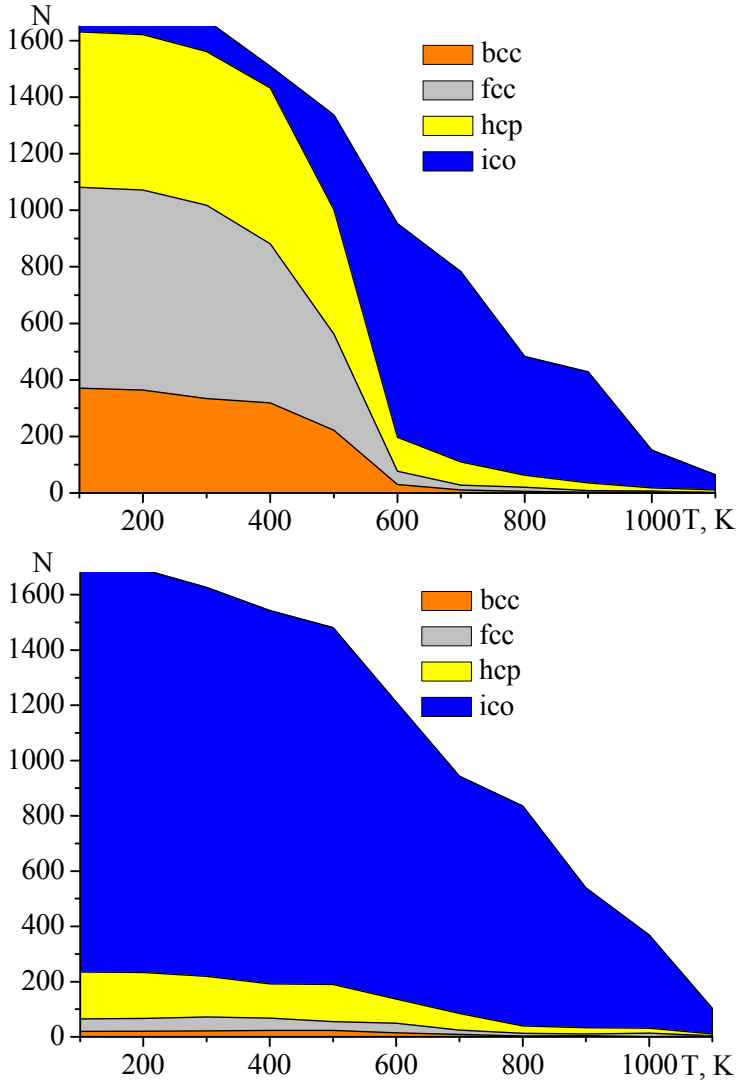


Рис. 1. Распределение атомов наносплавов TiAl (сверху) и TiV (снизу) по распознанным фазам при различной температуре в процессе охлаждения: bcc – ОЦК, fcc – ГЦК, hcp – ГПУ фазы, ico – икосаэдрические квазикристаллы (порядок следования фаз снизу вверх)

Результаты показывают преимущественно кристаллическую $\alpha + \beta$ структуру наносплава TiAl после охлаждения, температура кристаллизации равна 600 K. Наблюдается значительная поверхностная сегрегация атомов Al (см. рис. 2 а). При этом наносплав TiV имеет аморфную структуру, с абсолютным преобладанием атомов, образующих ядра икосаэдрической симметрии. Атомы V практически не имеют выхода на поверхность (см. рис. 2 б).

Выводы о степени кристаллизации подтверждаются анализом функции радиального распределения (см. рис. 3).

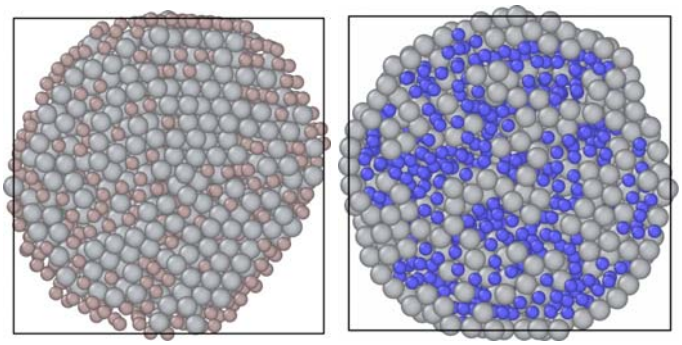


Рис. 2. Поперечное сечение охлажденных кластеров TiAl (слева) и TiV (справа). Атомы Ti показаны серым цветом; атомы Al и V уменьшены до относительного размера 70 %

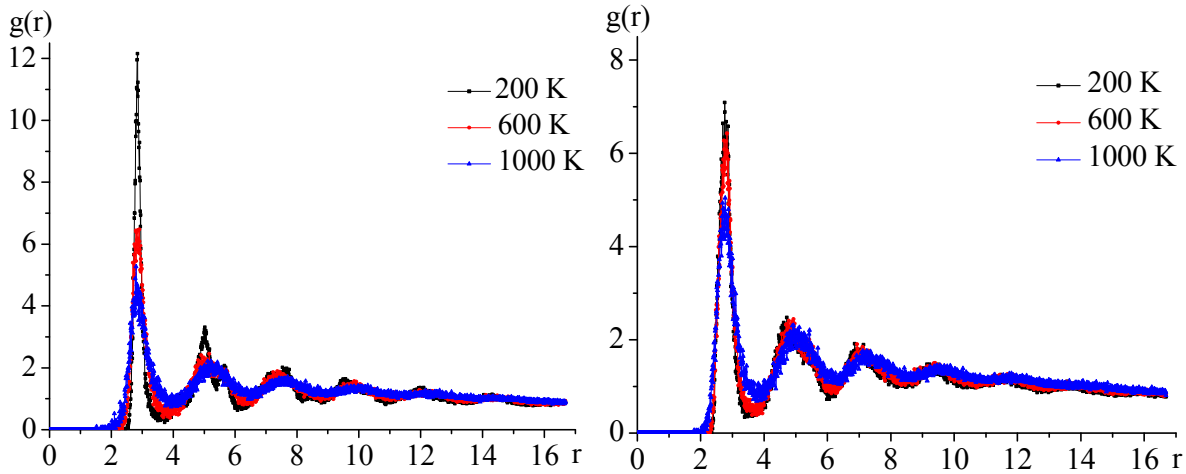


Рис. 3. Графики функции радиального распределения для наносплавов TiAl (слева) и TiV (справа) при различной температуре, r – [ангстрем]

При выбранной скорости охлаждения наносплавы демонстрируют температуру стеклования (glass formation) около 920 K для TiAl и 950 K для TiV. Температура определялась по соотношению высоты первого минимума радиальной функции распределения к высоте её первого пика, которое приравнивалось к 0.14. Данный эмпирический критерий описан в работе [11] а также использовался в [12] для исследования размерных эффектов в наночастицах Ti@Al типа ядро-оболочка.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 18-03-00132 и 18-38-00571-мол_а).

Литература

1. Yu X., Zhan Z. The effects of the size of nanocrystalline materials on their thermodynamic and mechanical properties // Nanoscale Research Letters. – 2014. – V. 9. – № 1. Art. no 516.
2. Wang B. et al. Melting behavior of ultrathin titanium nanowires // Physical Review B. – 2003. – V. 67. – I. 19. – P. 193403.

3. Gunnarsson R. et al. Nucleation of titanium nanoparticles in an oxygen-starved environment. II: Theory // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2018. – V 51. – № 45. – P. 455202.
4. Kostov A., Živković D. Thermodynamic analysis of alloys Ti − Al, Ti − V, Al − V and Ti − Al −− V // Journal of Alloys and Compounds. 2008. – V. 460. – I. 1-2. – P. 164-171.
5. Doubenskaia M., Domashenkov A., Smurov I. Study of the laser melting of pre-deposited intermetallic TiAl powder by comprehensive optical diagnostics // Surface and Coatings Technology. – 2017. – V. 321. – P. 118-127.
6. Shimono M., Onodera H. Molecular dynamics study on formation and crystallization of Ti − Al amorphous alloys // Materials Science and Engineering: A. – 2001. – V. 304-306. – P. 515-519.
7. Ahmed T., Rack H.J. Phase transformations during cooling in $\alpha + \beta$ titanium alloys // Materials Science and Engineering: A. – 1998. – V. 243. – I. 1-2. – P. 206-211.
8. Karolewski M.A. Tight-binding potentials for sputtering simulations with fcc and bcc metals // Radiation Effects and Defects in Solids. – 2001. – V. 153. – № 3. – P. 239-255.
9. Pan'kin N.A. Structure of Ti_N (N=6−15) titanium cluster isomers // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2014. – V. 118. – I. 6. – P. 856-862.
10. Larsen P.M. et al. Robust structural identification via polyhedral template matching // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 24. – № 5. – P. 055007.
11. Wendt H.R., Abraham F.F. Empirical criterion for the glass transition region based on Monte Carlo simulations // Physical Review Letters. – 1978. – V. 41. – I. 18. – P. 1244-1246.
12. Zhang Y.-Y. et al. Size effect in the melting and freezing behaviors of Al/Ti core-shell nanoparticles using molecular dynamics simulations // Chinese Phys. B. – 2016. – V. 25. – № 3. – P. 036102.

THE FORMATION OF THE CRYSTALLINE PHASES IN MODEL BIMETALLIC CLUSTERS BASED ON TITANIUM

Myasnichenko V.S., Sdobnyakov N.Yu.,
Ershov P.M., Akimova Yu.N., Davydenkova E.M.

Tver State University, Tver
viplabs@yandex.ru, nsdobnyakov@mail.ru

In this work, we simulated and analyzed changes in the structure of nanosized bimetallic titanium-containing clusters during the cooling process. The results show the predominantly $\alpha + \beta$ crystalline structure of TiAl nanoalloy after cooling, and TiV nanoalloy has an amorphous structure. The glass transition temperatures for bimetallic systems TiAl and for TiV are determined.

УДК 539.219.3 19-58

ОБ ОЦЕНКЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ВБЛИЗИ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛОВ ПРИ НАЛИЧИИ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ

Мясниченко В.С., Сдобняков Н.Ю.,
Колосов А.Ю. Непша Н.И., Щербатых К.Р.

Тверской государственный университет, Тверь
viplabs@yandex.ru, nsdobnyakov@mail.ru

В работе проведено молекулярно-динамическое моделирование для упорядоченных конфигураций наносплавов $Au-Ag$ со структурами «ядро-оболочка» и Янус-структура в диапазоне температур от 655 K до 705 K. Установлено, что наличие вакансий и начальная структура частиц существенно влияет на коэффициент диффузии D.

В настоящее время многочастичные потенциалы межатомного взаимодействия для металлов и их бинарных соединений [1] достаточно хорошо проработаны, что позволяет моделировать процессы диффузии и фазовых переходов в биметаллических наночастицах с высокой степенью точности [2,3]. Согласно эйнштейновской теории броуновского движения [4] следует, что коэффициент диффузии D определяет величину коэффициента пропорциональности между средним квадратом смещения атома $\left\langle \left(\Delta\vec{r}\right)^2 \right\rangle$ и временем t:

$$\left\langle \left(\Delta\vec{r}\right)^2 \right\rangle = 6Dt\,.$$

Проблема применимости данного соотношения для наночастиц подробно обсуждается в [5]. Автором утверждается, что применение формулы Эйнштейна для нахождения коэффициента самодиффузии может быть ограниченным, т.к. необходимо убедиться в том, что поведение среднеквадратичного смещения атомов за времена наблюдения будут в полной мере соответствовать описываемому диффузионному режиму.

Как правило, экспериментальные данные о диффузии в объёмной фазе и на поверхности представляют в терминах предэкспоненциального фактора D_0 и энергии активации диффузии E_a, которые фигурируют в известном уравнении

$$D = D_0 \exp(-E_a / kT)\,,$$

где k – постоянная Больцмана. Экспериментальные данные и численные оценки величин D_0 и E_a для одного и того же металла могут существенно различаться. В частности, в [6] методом погруженного атома определены значения D_0 и E_a для ряда ГЦК металлов для случая самодиффузии и диффузии на границе раздела. Также имеются работы [7], посвященные молекулярно-динамическое моделированию поверхностной диффузии, в

которых значение энергии активации определяется для различных граней ГЦК кластеров. Ряд работ посвящен исследованию диффузионных процессов в биметаллической системе $Au-Ag$, в том числе со структурой «ядро-оболочка» [8]. В [8] утверждается, что для частицы $Au-Ag$ размером 10 нм значение коэффициента диффузии составляет $2\cdot10^{-10}$ м^2/с, при этом данное значение находится в диапазоне значений для типичных ГЦК металлов в твердом состоянии (10^{-12} м^2/с) и жидком состоянии (10^{-9} м^2/с) вблизи температуры плавления.

В нашей работе молекулярно-динамическое моделирование проведено для упорядоченных конфигураций наносплавов $Au-Ag$ (см. рис. 1). Частицы состояли из 2441 атома (узла). Внедрялись точечные дефекты в виде вакансий с концентрацией до 2%, с сохранением состава наносплава 46.5 % атомов Au. Температурный диапазон моделирования находился от 655 К до 705 К, общее время моделирования составляло 570 пс.

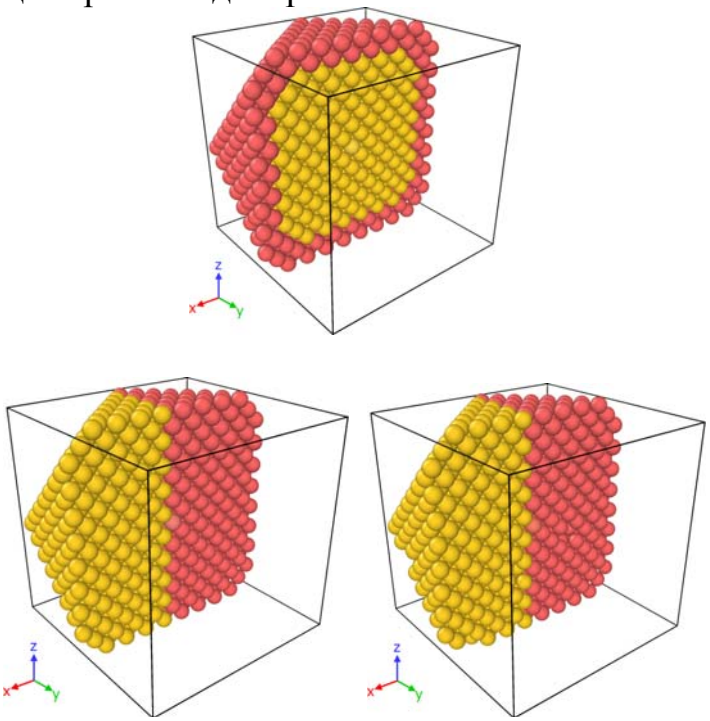


Рис. 1. Поперечное сечение начальных упорядоченных конфигураций наносплавов $Au-Ag$ без дефектов: структура «ядро-оболочка» (верхний рисунок), Янус-структура (нижний левый). Янус-структура с 2 % дефектов (нижний правый рисунок). Светлым цветом показаны атомы золота

В процессе моделирования нами получены значения коэффициента диффузии, отдельно для атомов золота и серебра, при определенных температурах с шагом 5 К (см. рис. 2, 3). В Таблице 1 указаны коэффициенты диффузии для температуры 655 К. Установлено, что с ростом температуры коэффициент диффузии увеличивается, причем получемые зависимости проявляют нелинейный характер (сплошные кривые на рис. 2 и 3). Кроме того, наблюдается рост коэффициента диффузии в зависимости от концен-

трации вакансий в наночастице. Однако наличие дефектов сильно влияет на линейность зависимости коэффициента диффузии от температуры. Из рис. 2 и 3 видно, что с 2% концентрацией вакансий у всех металлов «разброс» точек становится больше по сравнению с данными для 1 % концентрации вакансий. В случае обеих структур «ядро-оболочка» значительное увеличение коэффициента диффузии для атомов Ag объясняется их расположением на поверхности наночастицы. И наоборот, атомы Au находились только во внутренней области наночастицы и продемонстрировали уменьшение коэффициента диффузии.

Таблица 1. Расчетные значения коэффициента диффузии

Конфигурация	Вакантные узлы	Сорт атомов	D, $м^2/с$
Янус-структура	1%	Au	$5.76\cdot10^{-10}$
		Ag	$4.76\cdot10^{-10}$
	2%	Au	$6.04\cdot10^{-10}$
		Ag	$5.17\cdot10^{-10}$
ядро-оболочка	1%	Au	$3.84\cdot10^{-10}$
		Ag	$5.95\cdot10^{-10}$
	2%	Au	$3.96\cdot10^{-10}$
		Ag	$6.22\cdot10^{-10}$

Согласно [9] коэффициент диффузии D для наночастиц золота при температуре порядка 650 К в диапазоне размеров от 675 до 5425 атомов (или диаметром от 2.5 до 5.3 нм) составляет $\sim5\cdot10^{-11}$ $м^2/с$. Экспериментальные данные [10] для макроскопических образцов при температуре 704.5 К для коэффициента самодиффузии Au дают значение $4.22\cdot10^{-11}$ $м^2/с$.

Оценка D с учетом данных [8] дает $9.3\cdot10^{-20}$ $м^2/с$ при 650 К. Используя данные [11] можно получить значения коэффициента самодиффузии для макроскопической фазы при температуре 650 К: $D_{Au}\sim2.2\cdot10^{-19}$ $м^2/с$ и $D_{Ag}\sim9.7\cdot10^{-20}$ $м^2/с$. Отметим, что в [12] на основе анализа смещений одиночных атомов, которые фиксировались на последовательных изображениях наночастиц с использованием электронной микроскопии с различным временным интервалом, был рассчитан коэффициент поверхностной самодиффузии для наночастиц золота размером от 5 до 10 нм при комнатной температуре. Получаемые в [12] значения находятся в интервале $4.5\cdot10^{-21}$–$1.8\cdot10^{-20}$ $м^2/с$, т.е. нижняя граница соответствует макроскопическому значению моделируемой величины.

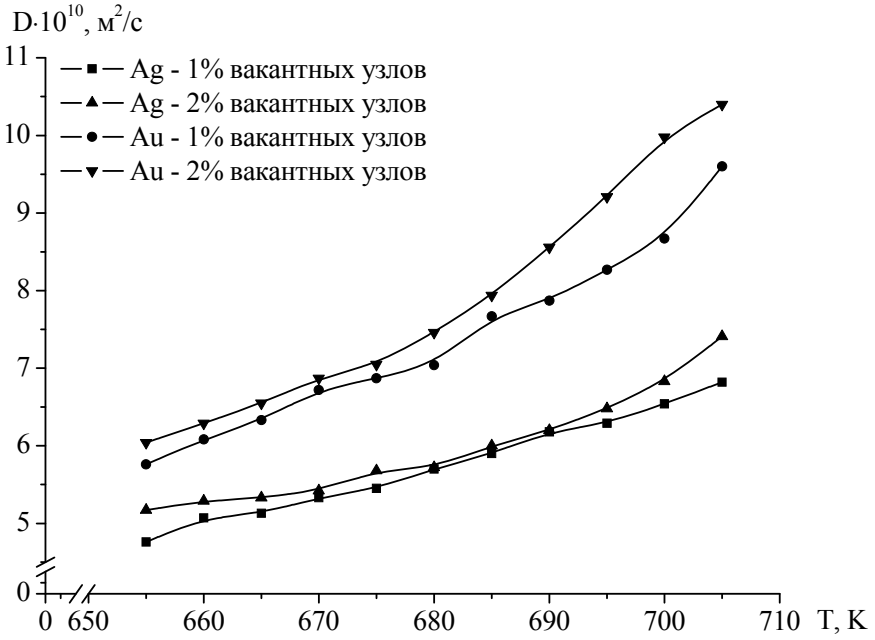


Рис. 2. Графики зависимости коэффициента диффузии D от температуры для наночастиц Янус-структуры с 1% и 2% дефектов

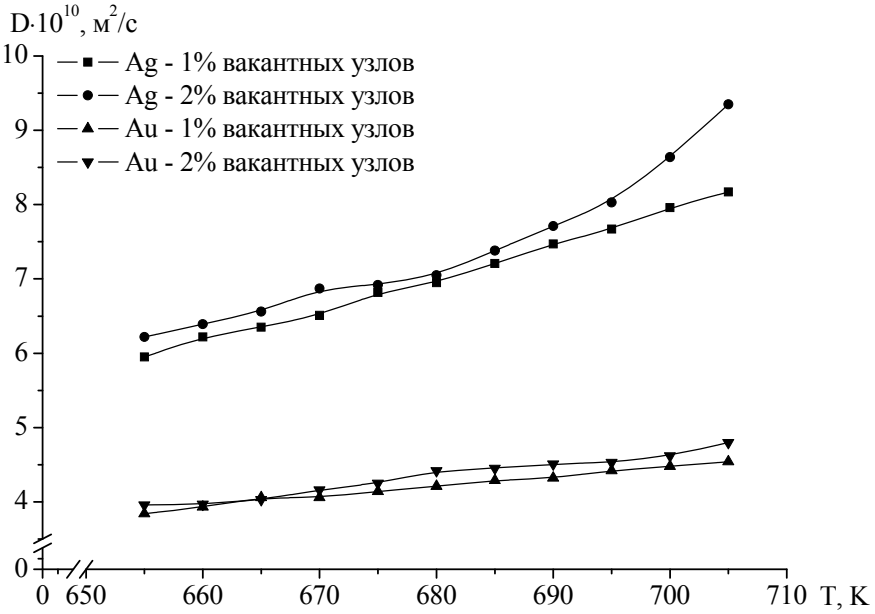


Рис. 3. Графики зависимости коэффициента диффузии D от температуры для наночастиц структуры «ядро-оболочка» с 1% и 2% дефектов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-38-00571-мол_а).

Литература

1. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // Physical Review B. 1993. V. 48. I. 1. P. 22-33.
2. Julin J., Napari I., Vehkamäki H. Comparative study on methodology in molecular dynamics simulation of nucleation // The Journal of Chemical Physics. 2007. V. 126. I. 22. P. 224517.

3. Li J.H., Dai X.D., Liang S.H. et al. Interatomic potentials of the binary transition metal systems and some applications in materials physics // Physics Reports. 2008. V. 455. I. 1-3. P. 1-134.
4. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. М.: Наука, 1983. 416 с.
5. Талызин И.В. Молекулярно-динамическое исследование термодинамических и кинетических аспектов плавления и кристаллизации металлических наночастиц: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 02.00.04. Тверь: ТвГУ, 2019. 148 с.
6. Adams J.B., Foiles S.M., Wolfer W.G. Self-diffusion and impurity diffusion of fcc metals using the five-frequency model and the embedded atom method // Journal of Materials Research. 1989. V. 4. № 1. P. 102-112
7. Baletto F., Mottet C., Ferrando R. Molecular dynamics simulations of surface diffusion and growth on silver and gold clusters // Surface Science. 2000. V. 446. P. 31-45.
8. Hodak J.H., Henglein A., Giersig M., Hartland G.V. Laser-induced interdiffusion in AuAg core-shell nanoparticles // The Journal of Physical Chemistry B. 2000. V. 104. I. 49. P. 11708-11718.
9. Qiao Zh., Feng H., Zhou J. Molecular dynamics simulations on the melting of gold nanoparticles // Phase Transitions. 2014. V. 87. I. 1. P. 59-70.
10. Makin S.M., Rowe A.H., LeClaire A.D. Self-diffusion in gold // Proceedings of the Physical Society. Section B. 1957. V. 70. № 6. P. 545-548
11. Brandes E.A. Brook G.D. Smithells Metals Reference book: 7-th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999. 1800 p.
12. Surrey A., Pohl D., Schultz L., Rellinghaus B. Quantitative measurement of the surface self-diffusion on Au nanoparticles by aberration-corrected transmission electron microscopy // Nano Letters. 2012. V.12. I. 12. P. 6071-6077.

ABOUT THE EVALUATION OF THE DIFFUSION COEFFICIENT NEAR THE METAL`S BOUNDARY IN THE EXISTENCE OF SPOT DEFECTS

Myasnichenko V.S., Sdobnyakov N.Yu.,
Kolosov A.Yu. Nepsha N.I., Shcherbatyh K.R.

Tver State University, Tver
viplabs@yandex.ru, nsdobnyakov@mail.ru

In this work molecular dynamics simulation for ordered configurations of nanoalloys $Au-Ag$ with a core-shell structure and a Janus structure in the temperature range from 655 K to 705 K was performed. It was established that the presence of vacancies and the initial structure of particles affect to the diffusion coefficient.

УДК 541.15:541.183:539.104 19-65

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ NANO-ZrO_2-NANO-SiO_2

Меликова С.З., Агаев Т.Н., Велиев Э.Р.

Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана, Баку
sevinc.m@rambler.ru

Определены значения скоростей и радиационно-химических выходов молекулярного водорода при радиолизе воды в присутствии смесей нано-ZrO_2 + нано-SiO_2. Выявлено, что значения скоростей и радиационно-химических выходов уменьшаются при переходе от нано-ZrO_2 к нано-SiO_2. Показана стимулирующая роль радиации в радиационно-термическом разложении воды в диапазоне температур 373÷673 K.

В настоящей работе представлены результаты ИК-Фурье-спектроскопических исследований радиационного разложения воды в гетерогенной системе нано-ZrO_2+нано–SiO_2+H_2O при при различных температурах T = 373÷673 K под воздействием γ-квантов с целью установления роли промежуточно активных частиц (ион-радикальных групп) в этих процессах. Соотношение нанопорошков нано-ZrO_2 + нано-SiO_2 варьировалось: 0.015 г + 0.015 г (1:1), 0.005 г + 0.025 г (1:5) и 0.025 г + 0.005 г (5:1). Изучена также кинетика процессов получения водорода при радиационно-термическом гетерогенном радиолизе воды в зависимости от соотношения компонентов в системе нано-ZrO_2+нано-SiO_2 при температурах T=373÷673K.

Нами использованы нанопорошки ZrO_2 и SiO_2 чистотой 99.9 % (Sky Spring Nanomaterials,USA) с частицами размерами d = 20÷30 и 20÷60 нм. Рентгенофазовым методом установлено, что образец ZrO_2 обладает моноклинной центрально-симметричной кристаллической структурой [1]. Перед адсорбцией образцы диоксидов циркония и кремния подвергались термовакуумной обработке при T=673 K и давлении 10^{-3} Па в течение 8 ч для очистки от органических загрязнений и дегидроксилирования поверхности. Адсорбция паров воды изучена по методике [2]. Контроль над чистотой поверхности осуществлялся по интенсивности полос, обусловленных водой и углеводородными загрязнениями.

Радиационное разложение воды в системе нано-ZrO_2+нано-SiO_2+H_2O проведено при различных температурах. Образцы облучались на изотопном источнике ^{60}Co мощностью дозы dD_γ/dt =0.11 Гр/с. Дозиметрия источника проведена ферросульфатным и метановым дозиметрами [3]. Поглощенная доза облучения в исследуемых системах определена сравнением электронных плотностей. Время облучения τ = 25 ч (D_γ =10 кГр).

Исследована кинетика накопления молекулярного водорода при радиационно-термическом разложении адсорбированными молекулами воды

на поверхности смеси нано-ZrO_2 + нано-SiO_2 с различными соотношениями компонентов при различных температурах T=373, 473 и 673 K. На основе кинетических кривых определены скорости образования $W(H_2)$ и радиационно-химические выходы $G(H_2)$ молекулярного водорода, значения которых приведены в таблице. Как видно из таблицы, с увеличением содержания нано-ZrO_2, выходы молекулярного водорода увеличиваются ~4 раза в зависимости от температуры разложения, что связано с наибольшей активностью поверхностно-активных центров типа Zr^{4+}.

Таблица. Радиационно-химические выходы молекулярного водорода в системе нано-ZrO_2+нано-SiO_2+H_2O при различных температурах

№	Система	T, К	D, Гр/с	$W_T(H_2)$, молекул/гр·с	$W_{R/T}(H_2)$, молекул/гр·с	$G(H_2)$, молекул/ 100 эВ
1	n-ZrO_2	373	0,11	$1\cdot10^{13}$	$5\cdot10^{13}$	4,5
2	n-SiO_2			$0,12\cdot10^{13}$	$0,86\cdot10^{13}$	1,07
3	n-ZrO_2+n-SiO_2 (1:5)			$0,18\cdot10^{13}$	$0,76\cdot10^{13}$	0,85
4	n-ZrO_2+n-SiO_2 (1:1)			$0,53\cdot10^{13}$	$2,47\cdot10^{13}$	2,8
5	n-ZrO_2+n-SiO_2 (5:1)			$0,61\cdot10^{13}$	$2,94\cdot10^{13}$	3,7
1	n-ZrO_2	473	0,11	$5,56\cdot10^{13}$	$2,08\cdot10^{14}$	8,35
2	n-SiO_2			$0,99\cdot10^{13}$	$0,27\cdot10^{13}$	1,98
3	n-ZrO_2+n-SiO_2 (1:5)			$0,9\cdot10^{13}$	$1,94\cdot10^{13}$	1,6
4	n-ZrO_2+ n-SiO_2 (1:1)			$1,81\cdot10^{13}$	$4,55\cdot10^{13}$	4,0
5	n-ZrO_2+n-SiO_2 (5:1)			$2,27\cdot10^{13}$	$6,42\cdot10^{13}$	6,1
1	n-ZrO_2	673	0,11	$2,78\cdot10^{14}$	$6,94\cdot10^{14}$	25,7
2	n-SiO_2			$0,24\cdot10^{13}$	$5,23\cdot10^{13}$	4,15
3	n-ZrO_2+n-SiO_2 (1:5)			$0,18\cdot10^{14}$	$0,41\cdot10^{14}$	3,2
4	n-ZrO_2+ n-SiO_2 (1:1)			$0,47\cdot10^{14}$	$1,04\cdot10^{14}$	8,0
5	n-ZrO_2+n-SiO_2 (5:1)			$1,08\cdot10^{14}$	$2,33\cdot10^{14}$	18,4

Сравнение значений скоростей образования молекулярного водорода при термическом $W_T(H_2)$ и радиационно-термическом $W_{RT}(H_2)$ разложении воды в системе нано-ZrO_2 + нано-SiO_2 показывает, что в температурном диапазоне T=373÷673K гамма-радиация играет стимулирующую роль. Так как, значения скоростей образования H_2 при радиационно-термическом разложении увеличиваются по сравнению с термическим разложением воды.

Литература

1. *Garibov A.A., Agayev T.N., Melikova S.Z., Imanova G.T., Faradjzade I.A.* Radiation and catalytic properties of the n-ZrO_2+n-Al_2O_3 systems in the process of hydrogen production from water // *Nanotechnologies in Russia*. 2017, v. 12, № 5-6, p. 252.
2. *Garibov A.A., Agayev T.N., Imanova G.T., Melikova S.Z., Gadzhieva N.N.* Study of the radiation-thermal decomposition of water on nano-ZrO_2 by IR spectroscopy // *High Energy Chemistry*. 2014, v.48, №3, p.239.
3. *Пикаев А. К.* Дозиметрия в радиационной химии. Москва, Наука, 1975, 311 с.

RESEARCH OF KINETICS AND MECHANISM OF FORMATION OF MOLECULAR HYDROGEN IN THE NANO-ZrO_2-NANO-SiO_2 SYSTEM

Melikova S.Z., Agayev T.N.

Institute of Radiation Problems of the NAS of Azerbaijan, Baku
sevinc.m@rambler.ru

The values of the velocities and radiation-chemical yields of molecular hydrogen during the radiolysis of water in the presence of nano-ZrO_2 + nano-SiO_2 mixtures were determined. It was revealed that the values of the velocities and radiation-chemical yields decrease on going from nano-ZrO_2 to nano-SiO_2. The stimulating role of radiation in the radiation-thermal decomposition of water in the temperature range 373÷673 K) is shown.

УДК 54-162.2: 548.33: 535.372 19-76

ОБЛАСТЬ ГОМОГЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТРИ-(8-ОКСИХИНОЛЯТА) ИНДИЯ

Аккузина А.А., Козлова Н.Н., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х.

Российский химико-технологический университет, Москва

Построена диаграмма «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» для три-(8-оксихинлята) 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-оксихинлята) 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_i–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, металлорганических 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 решётку, и на них должны распространяться термодинамические закономерности, которые характерные для кристаллов неор-

ганических 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 контролируемоемого 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 $p_{8\text{-}Hq}$–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.

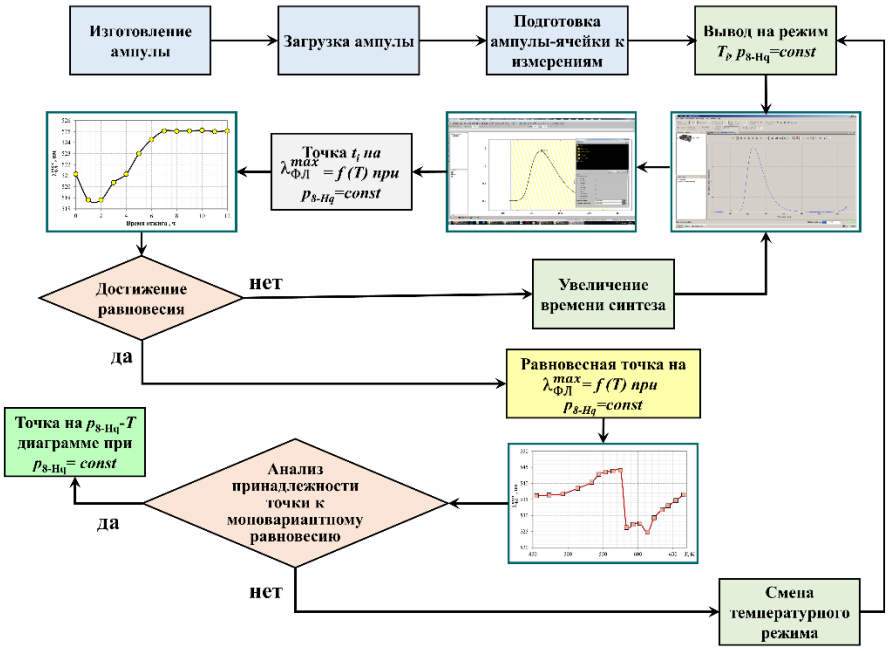


Рис. 1. Блок-схема методики определения точки моновариантного равновесия на p_i-T диаграмме Inq_3

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) высокочистого (99,9953 мас. %, МС-ИСП, *NexION* 300*D*, *Perkin Elmer, USA*) Inq_3 измеряли при сканировании температуры Inq_3 в интервале 300- 650 К и давлении пара 8-Hq 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 $\lambda_{max}^{ФЛ}$ (рис. 2) и FWHM при выдержке в течение от 1 до 50 часов.

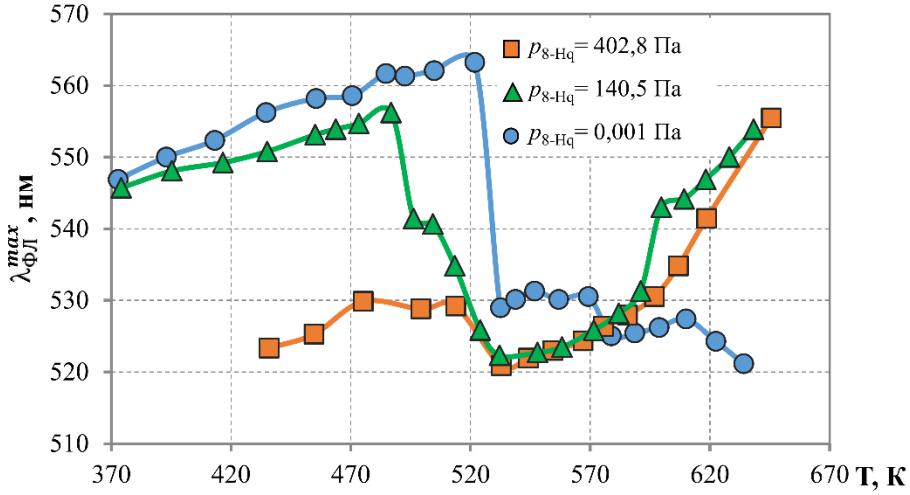


Рис. 2. Зависимость длины волны макисмума ФЛ препаратов Inq_3 от температуры отжига при различных парциальных давлениях 8-Hq

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).

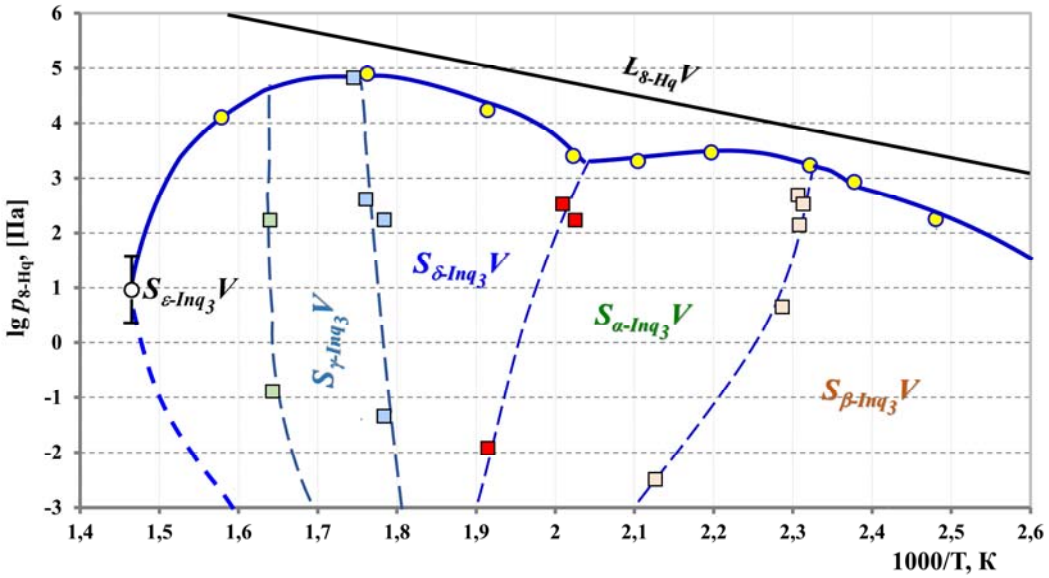


Рис. 3. $P_{8\text{-}Hq}$–T диаграмма три-(8-оксихинолята) индия: ●– трехфазное равновесие $S_{i\text{-}Inq_3}LV$; □ - трехфазное равновесие вида $S_{i\text{-}Inq_3}S_{j\text{-}Inq_3}V$; ○ -максимальная температура плавления [8]

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. Левонович Б. Н. Разработка физико-химических основ технологий получения монокристаллов и поликристаллических пленок широкозонных полупроводниковых соединений группы A^2B^6 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-Menyawy 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.

УДК 666.3/.7 19-87

МИКРОСТРУКТУРА СПЕЧЕННОЙ КЕРАМИКИ SiC-NbC

Кардашова Г.Д., Шабанов Ш.Ш., Ризаханова С.У.*

Дагестанский государственный университет, Махачкала

*Дагестанский государственный технический университет, Махачкала

Керамика находит широкое применение в отраслях промышленности, производящих изделия, способные работать в условиях высоких температур в окислительной среде. В работе представлены результаты по плотности керамики на основе SiC-NbC, полученной спеканием при температуре 2100^{0}C. Установлено, что плотность возрастает с увеличением содержания NbC от 10 до 90 % вес. Изучена микроструктура спеченной керамики SiC-NbC.

Добавление к карбиду кремния карбидов переходных металлов позволяет улучшить механические свойства и получить керамические материалы на основе карбида кремния с различной электропроводностью в диапазоне от металлической до полупроводниковой [1, 2]. В частности в системе SiC-NbC добавление к карбиду кремния карбида ниобия приводит к росту трещиностойкости до 5,4 МПа·м$^{1/2}$ и твердости по Виккерсу 17,8 ГПа [3].

Керамика SiC-NbC была получена спеканием при температуре 2100^{0}C в атмосфере Ar в течении 1 часа. Использовался порошок SiC (зеленый) политипа 6H. Порошки SiC и NbC дисперсностью 5 мкм смешивали в шаровой мельнице. Количество порошка SiC и NbC составляло: SiC (10% масс.) - NbC (90% масс.), SiC (30% масс.) - NbC (70% масс.), SiC (50% масс.) - NbC (50% масс.), SiC (70% масс.) - NbC (30% масс.), SiC (90% масс.) - NbC (10% масс.). Плотность и пористость полученных образцов керамики SiC–AlN определяли методом заполнения и гидростатического взвешивания. Данные по плотности и пористости для керамики SiC-NbC представлены в таблице. Видно, что плотность образцов возрастает от $1.68\cdot10^3$ до $5.23\cdot10^3$ кг/м^3 с увеличением содержания NbC от 10 до 90 % вес., а пористость уменьшается.

Таблица

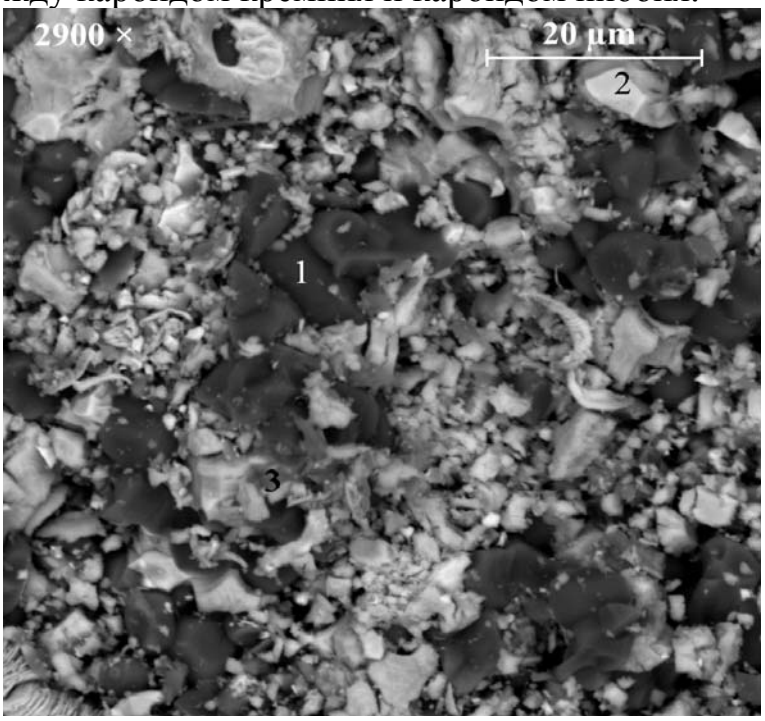
№ п/п	Температура получения, К	Состав, NbC %	Плотность ρх10^3, кг/м^3	Пористость П, %
1	2373	10	1,68	53,7
2	2373	30	1,82	53,4
3	2373	50	2,29	52,4
4	2473	70	3,39	38
5	2373	90	5,23	17

Структуру полученных керамических материалов SiC–NbC изучали по интегральной интенсивности рентгеновского излучения на порошковом дифрактометре модели Empyrean series 2 фирмы PANalytical (напряжение на

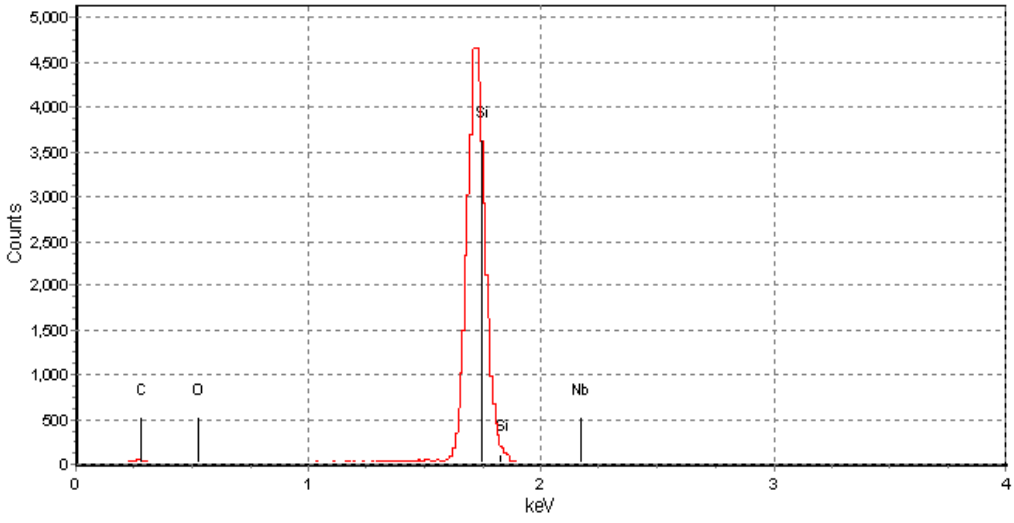
рентгеновской трубке в режиме U = 40 кВ, I = 30 мА) и сканирующем электронном микроскопе «ASPEX» PSEM eXpress^{TM}. Фильтр никелевый, трубка медная (Cu), 2θ-геометрия. На рис. 1 представлена микроструктура образца керамики состава SiC(70%)-NbC(30%) и спектры состава в точках 1, 2 и 3, соответственно. Точка 1 соответствует зерну карбида кремния, точка 2 карбиду ниобия, а точка 3 фазе, в которой находится и кремний и ниобий.

Изучение дифрактограмм различных составов керамики SiC-NbC показало, что в интервале $(16–42)^0 = 2\theta$ присутствует весь спектр линий, принадлежащих как SiC, так и NbC (сравнение с табличными данными по картотеке ASTM). С увеличением содержания карбида ниобия пики ниобия увеличиваются, а кремния уменьшаются. При увеличении содержания карбида ниобия более 30 % масс. происходит стабилизация политипа 3C SiC.

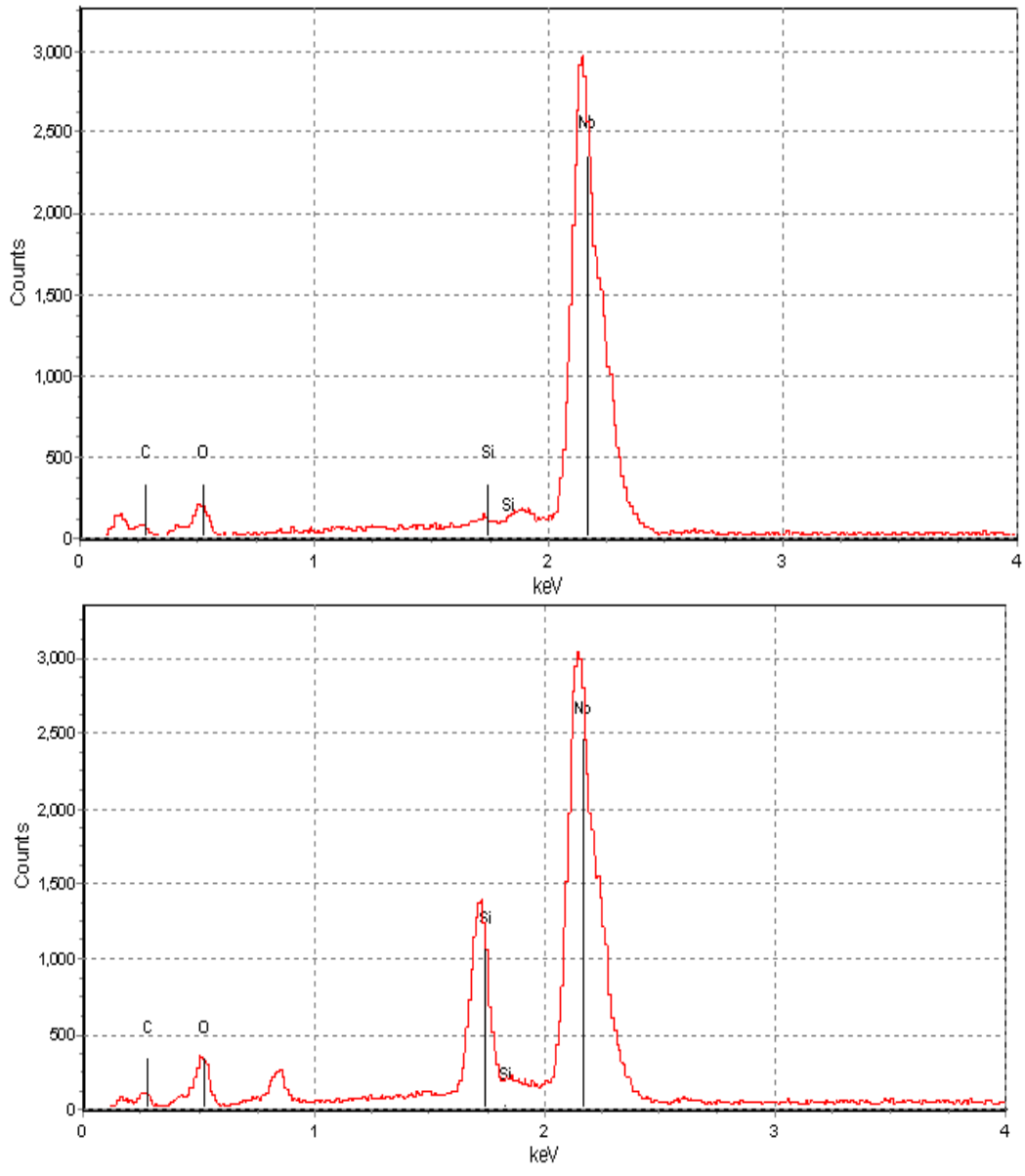
При спекании в этой системе происходит взаимная твёрдофазная диффузия между карбидом кремния и карбидом ниобия.



а)



точка 1



б)

Рис. 1. Микроструктура керамики SiC(70%) - NbC(30%) (а)
и спектры в точках 1, 2 и 3, соответственно (б)

На рис. 2 приведены Оже - профили атомных концентраций C_{Nb} в SiC и C_{Si} в NbC при T=2420 K и P = 40 МПа.

По концентрационным профилям Nb, в SiC и Si в NbC, видно, что они сходны и сосредоточены вблизи границы раздела, причем непрерывное возрастание парциальных атомных концентраций C_{Nb}, приводит к уменьшению C_{Si} и наоборот. Наблюдаемый характер изменения парциальных атомных концентраций C_{Nb}, в SiC и C_{Si} в NbC, свидетельствует об образовании непрерывного ряда твердых растворов в приконтактной области от SiC до NbC. Видно, что растворимость Nb в SiC выше, чем растворимость Si в монокристалле NbC. Детальный анализ границы раздела показал отсутствие включений второй фазы и химических соединений, имеющих место в системе SiC-NbC.

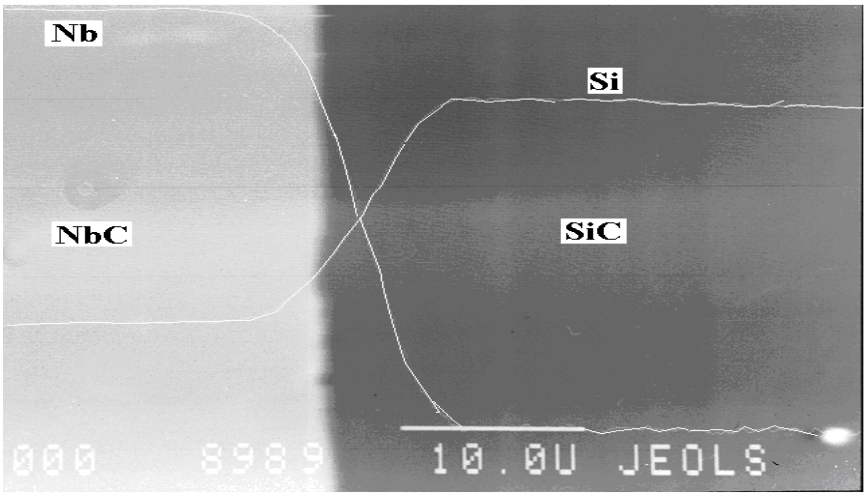


Рис. 2. Концентрационные профили Nb в
SiC и Si в NbC при T=2420 K (Оже-анализ)

Литература

1. Сафаралиев Г.К., Шабанов Ш.Ш., Билалов Б.А., Садыков С.А. Структура и электропроводность керамики SiC-NbC. // Вестник ДГУ. - 2011, вып. 6, с. 31-34.
2. Кардашова Г.Д., Шабанов Ш.Ш., Сафаралиев Г.К., Билалов Б.А., Ахмедов Р.Р., Вагабова Г.А. Исследование электропроводности горячепрессованной керамики на основе карбида кремния.// «INTERMATIC – 2014» / Материалы Международной НПК, 1-5 декабря 2014 г., Москва. – М.: МИРЭА, 2014, с. 155-158.
3. Сафаралиев Г.К., Кардашова Г.Д., Билалов Б.А., Шабанов Ш.Ш., Вагабова Г.А., Алиев М.А. Исследование механических свойств карбид-кремниевой керамики с различными активирующими добавками. // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2013, т. 13, № 2, с. 126-129.

MICROSTRUCTURE OF THE BAKED CERAMICS OF SiC-NbC.

Kardashova G.D., Shabanov Sh.Sh., *Rizakhanova S.U.

Dagestan state university, Makhachkala
*Dagestan state technical university, Makhachkala

Summary. The ceramics finds broad application in the industries making the products capable to work in the conditions of high temperatures in the oxidizing environment. In work results on ceramics density on the basis of SiC-NbC received by agglomeration at a temperature of 2100^0C are presented. It is established that density increases with increase in maintenance of NbC from 10 to 90% weight. The microstructure of the baked ceramics of SIC-NbC is studied.

УДК 621.315.592 19-88

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ С НИТРИДОМ АЛЮМИНИЯ

Кардашова Г.Д., Гитикчиев М.А., Ахмедов А.С.*

Дагестанский государственный университет, Махачкала
*Дагестанский государственный технический университет, Махачкала

В работе представлены результаты исследования морфологии и качественного химического анализа пленок твердого раствора $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$ на карбид кремниевых подложках. Эпитаксиальные слои твердых растворов $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$ были получены модифицированным сублимационным "сэндвич"-методом.

Полупроводниковые наногетероструктуры группы A^3B^5 и A^4B^4 позволяют достичь более высоких частотных характеристик - граничной частоты усиления по току и по мощности, а также меньших шумовых параметров, и используются в устройствах твердотельной СВЧ электроники. Радиационно-стойкие транзисторы и монолитные интегральные схемы востребованы в специальных системах управления, контроля и связи, подвергающихся воздействию ионизирующих излучений (потоков нейтронов, электронов и гамма-квантов). Данные материалы могут обеспечить создание радиационно-стойкой электронно-компонентной базы специальной электроники для военных и гражданских применений в области локации, связи, орбитальных космических станций, атомной энергетики.

Соединения, образующиеся в системе SiC-AlN, отличаются от традиционных полупроводников большей стойкостью к механическому и радиационному воздействиям. В них путем изменения состава возможно в широких пределах управлять оптическими, электрическими и структурными свойствами. Поэтому исследования, направленные на изучение механизма формирования новых широкозонных полупроводниковых твердых растворов на основе SiC и AlN, зависимостей электрических, оптических, механических свойств, структуры и морфологии от методов их получения имеет важное практическое значение.

Метод сублимационной эпитаксии длительное время используется для получения эпитаксиальных слоев (ЭС) карбида кремния с заданными параметрами. При получении ЭС твердых растворов $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$ был использован модифицированный сублимационный "сэндвич" – метод [1,2], который заключается в том, что процесс роста ведется при зазоре источника и подложки ≤ 10 мм и температуре 2000 ^{0}C в среде азота при атмосферном давлении. Поскольку перепад температуры между источником и подложкой (ΔT) небольшой ($<20^0$C) из-за маленького зазора между ними, то состав пара в отсутствии потерь из ячейки роста оказывается близким к

равновесному. Поэтому, выращивание возможно в широком интервале температур и давлений. При этом локализуется зона роста и тем самым сводится к минимуму влияние конструкции ячейки, а также достигается эффективный перенос массы вещества через паровую фазу. Источником осаждаемого материала являлся спеченный раствор $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$ при x=0.25. В результате могут быть достигнуты очень высокие скорости роста монокристаллических слоев (~ 10^3 мкм /час).

На рисунке 1 представлено АСМ изображение поверхности пленки $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$. Были проведены исследования морфологии и качественного химического анализа данных образцов пленок твердого раствора $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$ на карбид кремниевых подложках с помощью установок Quanta 200 и Quanta 200 3D (Рис. 2а).

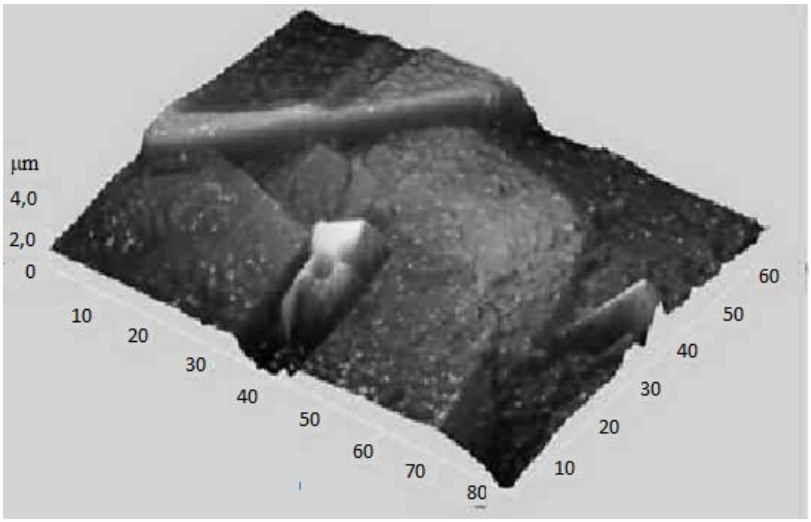
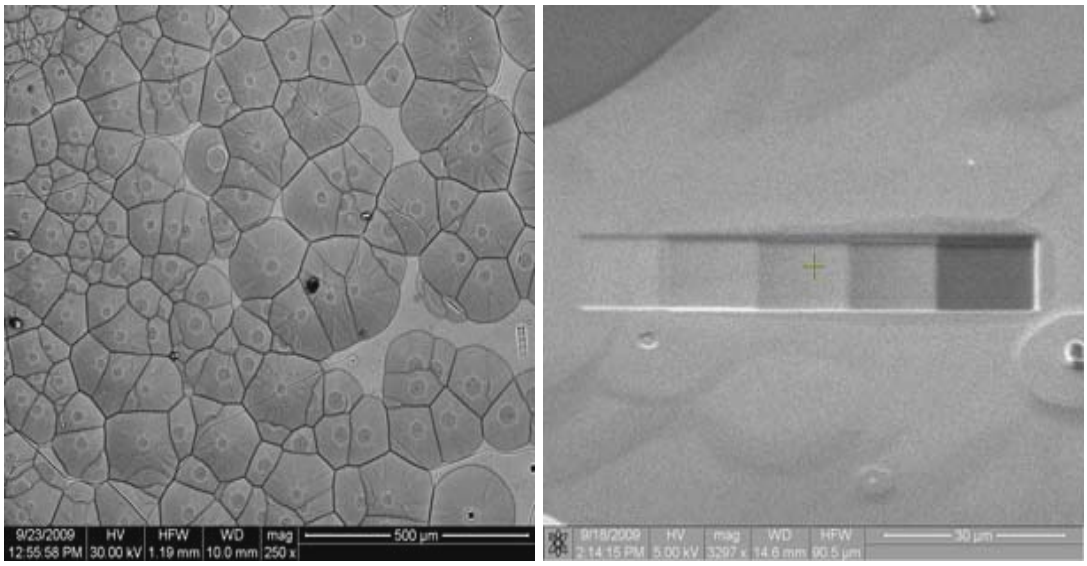


Рис. 1. АСМ изображение морфологии поверхности исследуемого образца (среднеарифметическая шероховатость 515,271 нм)

Наличие дефектов в ЭС может быть связано с несовершенствами поверхности используемой подложки, поэтому следует уделять большое внимание ее предварительной подготовке.

Для определения структуры и изменения качественного химического состава в глубину было проведено ступенчатое травление образцов на пяти уровнях (рис. 2,б). Высота ступеньки в зависимости от образца варьировалась в диапазоне 2 ÷ 8 мкм.

Протравливание ступенек для анализа по глубине проводилось фокусированным ионным пучком при изменяющемся силе тока пучка в диапазоне 20пА÷20нА и ускоряющем напряжении в диапазоне 1÷30 кэВ. Для определения перехода ионного пучка с напыленного слоя на подложку при травлении используется индикация изменения тока пучка. Вследствие различия материала подложки и напыленного слоя, ток пучка меняется.



а б

Рис. 2. Эпитаксиальный слой твердого раствора $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$ - общий вид (а) и ступени травления (б)

Качественный химический анализ проводился на разной глубине травления. В результате исследований так же получены изображения рельефа, элементного контраста и изображения, являющиеся их комбинациями (рис 3).

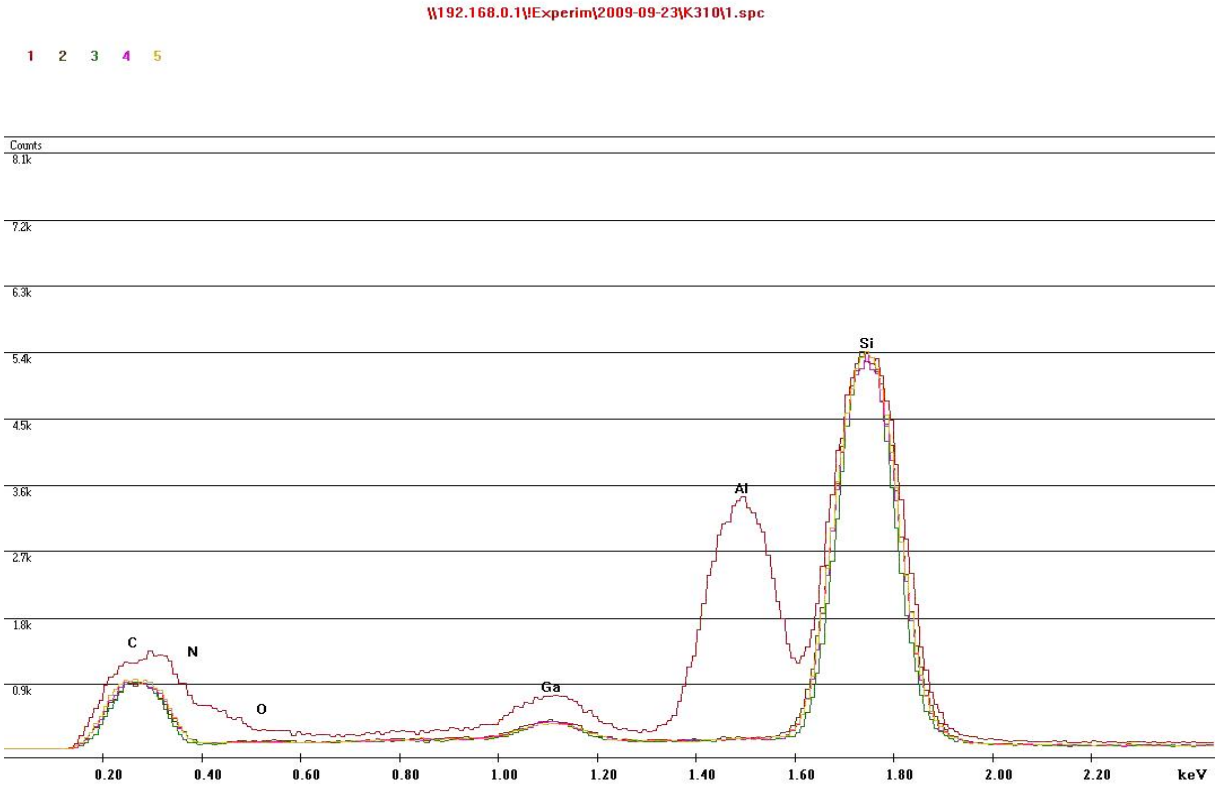


Рис. 3. Спектр химического состава на разных ступенях

Анализ данных показал, что содержание AlN на глубине 800 нм уменьшается до нуля. Наличие галлия в спектре обусловлено травлением галлиевым пучком. По данным сравнения спектров в различных областях видно, что уже на второй ступени травления AlN отсутствует. В спектре состава прилегающей к ступенькам области обнаружено наличие Si, C, N, и Al. Анализ рельефа (рис 2,а) показал наличие областей бурного роста, высота которых составляет до 50 мкм и областей, где толщина напыленного слоя не достигает и 800 нм

Изучение природы физических процессов в полупроводниковых соединениях, в силу специфики структуры и особенностей их физических свойств является актуальной задачей, непосредственно связанной с технологией создания высокоэффективных наноматериалов для твердотельной электроники.

Литература

1. Курбанов М.К., Билалов Б.А., Сафаралив Г.К., Рамазанов Ш.М. Влияние условий выращивания на свойства твердых растворов $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$ при сублимационной эпитаксии. // Неорганические материалы. – 2007, т. 43, с. 1-3.
2. Курбанов М.К., Сафаралиев Г.К., Билалов Б.А. Способ получения эпитаксиальных пленок растворов $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$. // Патент 2333300 РФ на изобретение от 10.09.2008г.

FORMATION OF LAYERS OF SOLID SOLUTIONS OF CARBIDE OF SILICON WITH ALUMINIUM NITRIDE

G.D. Kardashova*, M.A. Gitikchiyev, A.S. Akhmedov

*Dagestan state university, Makhachkala
Dagestan state technical university, Makhachkala

Summary: In work results of a research of morphology and the qualitative chemical analysis of films of solid solution $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$ on carbide silicon substrates are presented. Epitaxial layers of solid solutions $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$ were received modified sublimation "sandwich" – method.

УДК 621.386 19-90

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРНЫХ СТРУКТУР С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ), Владикавказ

Рассмотрены возможность обеспечения оптимальных и устойчивых к разбросу параметров технологического процесса производства и технологичность формирования приборных структур с заданными свойствами, получение материалов с хорошими электрофизиическими свойствами, выбор и отработка технологического режима нанесения пленки, позволяющие воспроизводить эти свойства на пленке.

Создание изделий с заданными свойствами обеспечивает высокую эффективность производства. Повышение эффективности производства при обеспечении определенного уровня качества изделий в условиях стабильного технологического процесса особенно важно в производстве интегральных элементов.

Создание изделий, соответствующие требованиям, основывается на понимании взаимосвязи между свойствами изделий, особенностями технологии их изготовления и характеристиками технологического оборудования, с помощью которого реализуется эта технология.

Обеспечение параметров технологического процесса производства и формирование приборных структур. Развитие их позволяет успешно решать задачи обеспечения оптимальных и устойчивых к разбросу параметров технологического процесса и повысить технологичность выпускаемых изделий. Так, моделирование процессов в технологии интегральных элементов позволяет оптимизировать технологические режимы и достичь требуемых параметров изделий. Кроме того, использование новых моделей и новых технических средств в производстве интегральных элементов дает возможность эффективно и наиболее оптимальным способом управлять технологическим процессом.

Формирование структур интегральных элементов с заданными свойствами позволяют повысить качество и надежность изделий в целом. В формировании интегральных элементов большую роль играют свойства поверхности полупроводникового материала и слоев, наносимых на пластину в различных технологических целях. Обработка поверхности может быть направлена на придание всей поверхности необходимых свойств или изменение свойств в локальной области.

Формирование с высокой степенью точности структурных слоев интегральных элементов возможно путем формализации процессов и разработки алгоритмов эффективного управления ионно-фотонными технологическими процессами, которые обеспечивают получение структур с за-

данными параметрами и направлены на повышение процента выхода и улучшение однородности характеристик приборов [1].

Моделирование и алгоритмизация процесса травления с учетом основных параметров режима травления, обеспечивают воспроизводимость рельефов. Математические модели процесса формирования структур интегральных элементов могут быть использованы при анализе экспериментальных данных. Расчетные зависимости которых отражают основные закономерности влияния параметров технологического процесса на характеристики структур.

Алгоритмизация технологического процесса позволяет оптимизировать технологические режимы для достижения требуемых параметров приборных структур. Кроме того, позволяет эффективно и наиболее оптимально управлять технологическим процессом формирования структурных слоев.

Моделирование технологических операций формирования структур интегральных элементов позволяет проводить целенаправленный поиск технологических параметров для осуществления оптимальной технологии изготовления приборов.

Создание датчиков измерительных устройств, обеспечивающих необходимую чувствительность и точность неразрывно связано с совершенствованием и получением материалов с заданными свойствами, технологией изготовления приборных структур и нанесения пленки, позволяющая воспроизводить параметры исходного материала на пленке [2-3].

Характеристики пленочных преобразователей определяются параметрами чувствительных элементов, которые зависят от свойств материалов, из которых они изготовлены. Для их изготовления используются вполне определенные материалы, что связано с многообразием предъявляемых к ним требований. Это связано также с технологическими трудностями, возникающими в процессе изготовления пленочных преобразователей.

Выходные параметры преобразователей определяются свойствами чувствительных элементов, которые существенно зависят от свойств сплавов, из которых они изготовлены. Основные параметры преобразователей, определяющие область их применения, достигаются на этапе формирования структур чувствительных элементов.

Важнейшей задачей при создании тонкопленочных преобразователей является получение материалов с хорошими термоэлектрическими свойствами, выбор и отработка технологического режима нанесения пленки, позволяющие воспроизводить эти свойства на пленке.

Важное значение имеет получение тонких пленок соединений и сплавов заданного состава при изготовлении пленочных преобразователей, так как получение пленок соединений исходного состава связано со значительными технологическими трудностями. Трудности получения пленок связаны с тем, что при испарении происходит разделение соединения на отдельные компоненты, испаряющиеся с различными скоростями. В зави-

симости от технологического режима нанесения термоэлектрические свойства полученных тонких пленок сильно меняются, и могут значительно отличаться от свойств испаряемого материала.

При изготовлении пленочных преобразователей используется подложка, как элемент пленочной структуры, определяющий ее механические и прочностные свойства. Правильно выбранный материал подложки позволяет повысить устойчивость к воздействию разнородных дополнительных нагрузок и внешних воздействующих факторов.

В процессе изготовления преобразователей подложка должна быть технологически совместима как с процессом получения, так и с материалом пленки, и иметь минимальную разницу температурных коэффициентов линейного расширения, а также сходство их температурных зависимостей. В качестве подложки для пленочных преобразователей необходимо применять материалы, имеющие малые потери, хорошие вакуумные свойства, термостойкость и механическую прочность.

В качестве материалов для подложек можно отнести слюду и некоторые сорта керамики. Недостатком последнего является сложность придания нужной формы. К недостаткам слюды относится ее слоистая структура и способность расщепляться. Пленки наносятся на очищенные стеклянные и ситалловые подложки, при комнатной температуре, а также на полиамидные подложки. Полиамидные пленки получают центрифугированием с последующей имидизацией в вакууме на полированной поверхности бронзы, которая в дальнейшем служит основанием для напыления термочувствительных элементов.

Важнейшей задачей при создании тонкопленочных преобразователей является получение материалов с хорошими термоэлектрическими свойствами, выбор и отработка технологического режима нанесения пленки, позволяющие воспроизводить эти свойства на пленке. Правильно выбранный материал подложки позволяет повысить устойчивость к воздействию разнородных дополнительных нагрузок.

Применение сплавов позволяет в большей степени реализовать термоэлектрические параметры материалов, при которых их соотношение приводит к достижению максимума термоэлектрической эффективности.

Применение пленок при создании преобразователей позволяет улучшить параметры и характеристики приборов измерительной техники, термоэлектрических измерительных устройств. Пленочная технология позволяет выполнить элементы преобразователей конструктивно и технологически совместимыми.

Литература

1. Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г. Моделирование и алгоритмизация неравновесных процессов при создании микроэлектронных приборных структур. // Нано- и микросистемная техника. 2016. Т. 18. № 6. С. 346-356.

2. Мустафаев Г.А., Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г. Технологические особенности получения соединений халькогенидов элементов первой группы и тонких пленок на их основе заданного состава. // Нано- и микросистемная техника. 2016. Т. 18. №8. С. 503-508.
3. Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г. Методы и способы улучшения физических свойств и совершенствования материалов для чувствительных элементов термоэлектрических преобразователей. // Электротехнические комплексы и системы управления. 2015. № 4. С. 62-65.

FORMATION OF MICROELECTRONIC INSTRUMENTATION STRUCTURES WITH GIVEN PROPERTIES

Mustafaev M.G., Mustafaeva D.G., Mustafaev G.A.

North Caucasus Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

The possibility of providing optimal and resistant to variation in the parameters of the production process and manufacturability forming instrument structures with desired properties, obtaining materials with good electrophysical properties, selecting and testing the technological mode of film deposition, allowing to reproduce these properties on the film is considered.

УДК 621.386 19-91

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ И РЕГУЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ), Владикавказ

Рассмотрены задачи совершенствования и регулирования технологии в производственном процессе изготовления изделий радиоэлектроники. Показано, что применение вероятностно-статистического подхода позволяет осуществить выпуск изделий требуемого качества, а совершенствование технологии производства обеспечивает снижение дефектности изделий.

Процесс изготовления изделий электроники, в частности изделий микроэлектроники, может содержать ошибки случайного характера, т.е. возникающие в результате влияния непостоянно действующих факторов. Неточности и ошибки возникают в результате неправильного выбора материалов, конструкции, неверных технологических предписаний [1-3]. Процесс контроля изделий также содержит ошибки случайного характера.

Обеспечение параметров технологического процесса производства при изготовлении изделий. Для изучения случайных процессов привлекают методы статистики. Основными задачами, решаемыми с применением статистических методов, являются:

- 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 продукции и ее эксплуатационными характеристиками, критериев оценки качества с учетом норм допустимых дефектов.

Вероятностный подход применяют к дискретным и непрерывно меняющимся величинам, они будут дискретными или непрерывно изменяющимися. Дискретной величиной будет вероятность нахождения числа дефектных и годных изделий в выборке из изделий, взятой для испытаний. Дисперсия (рассеяние) показывает, насколько велик разброс вероятности относительно найденного среднего значения. Многократное повторение испытаний приведет к тому, что средние значения будут приближаться к вероятностям и сравняются с ними при бесконечно большом повторении испытаний. Распределения непрерывной величины может служить нормальное или гауссовою. Нормальное распределение характеризует разброс

относительно среднего значения свойств материалов, результатов различных измерений (измерения размеров).

Для обеспечения связи в цепи технологический контроль – производство изделий, результаты контроля должны быть обработаны, зафиксирован уровень дефектности случайным или систематическим, требующим корректировки технологии.

При применении контрольных карт определяют верхнюю и нижнюю границы регулирования. Попадание найденного значения в пределы этого интервала свидетельствует о том, что в технологии производства, по-видимому нет систематических нарушений. Если отклонения больше верхней границы, то брак наверняка не случаен и необходимо искать ошибки в технологии изготовления, а если отклонения меньше нижней границы, то требуется существенное улучшение качества или возможно нарушение технологии контроля.

При контроле применяют способ выборочного контроля, который выполняют по планам контроля. План включает совокупность данных о виде контроля, объеме контролируемой партии, объеме выборок, оценке годности партии. При оценке по альтернативному признаку (т.е. «годен – брак») учитывают отношение количества бракованных изделий к общему количеству изделий в выборке. Устанавливают браковочный уровень. Если уровень брака в выборке больше браковочного уровня, то всю партию изделий либо бракуют (возвращают изготовителю), либо подвергают более точному (сплошному) контролю.

Из стремления к повышению качества изделий при выполнении выборочного контроля часто задают что, в выборке не должно быть бракованных изделий. В этом случае, также возможна приемка партии с некоторой вероятностью наличия дефектных изделий.

Более полную информацию о качестве партии изделий дают последовательные планы контроля. При этом устанавливают минимальный объем выборки из партии, по результатам испытания которой принимают решение: партию принимают, если доля брака в выборке меньше определенного значения; бракуют, если доля брака в выборке больше допустимого значения; испытания продолжают по второй выборке, если доля брака лежит между ними.

Выборочный контроль по количественному признаку заключается в том, что у определенного количества единиц изделий (выборка) измеряют значение контролируемого параметра, вычисляют среднеарифметическое для выборки и оценивают его отклонение от граничного значения. Иногда принимают верхнее и нижнее граничные значения. Эти отклонения сравнивают с заранее установленными контрольными нормативами и по результатам сравнения принимают решение о соответствии или несоответствии изделий установленным требованиям. При таком контроле ставится задача оценки измеряемой величины в большой партии изделий (генераль-

ной совокупности) путем измерения в выборке из случайно отобранных образцов. С помощью теории вероятности нужно решить задачу о необходимом количестве образцов для достижения требуемой точности оценки. Измеряемая величина в генеральной совокупности является случайной и, как правило, подчиняется нормальному закону распределения. Разброс связан не только с погрешностью измерения величины, но и со случайным изменением свойств материала.

Среднее значение выборки также случайная величина. Достоверность, с которой она характеризует измеряемый параметр с заданной погрешностью, определяется доверительной вероятностью. Доверительная вероятность показывает, с какой надежностью обеспечивается требуемая точность измерений. Когда оценку выполняют не по альтернативному, а по количественному признаку, информация о дефектности или качестве изделий (с требуемой точностью) может быть достигнута при меньшем объеме выборки, причем необходимое количество испытаний тем меньше, чем меньше разброс контролируемого признака в генеральной совокупности.

При обосновании норм допустимости дефектов требуется прежде всего ввести некоторый единый показатель, характеризующий дефектность изделий. При определении дефектности следует вводить коэффициенты, характеризующие влияние дефекта на работоспособность изделия.

При определении норм допустимых дефектов необходимо учитывать несколько аспектов. С точки зрения эксплуатации важно оценить влияние дефектов на работоспособность изделия. Здесь учитывают характер нагрузки изделия (статическая, динамическая), причем в зависимости от этого будут изменяться коэффициенты, характеризующие влияние дефекта на работоспособность изделия**,** принимают во внимание неизбежный разброс свойств материала изделия. 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 из 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.

При проектировании изделий выбирают материалы исходя из отсутствия в материале дефектов и принимают некоторый коэффициент запаса прочности, который учитывает в том числе и возможность наличия дефектов. Изделия изготавливают, сообразуясь с возможностями технологии. С

совершенствованием технологии производства происходит постепенный переход к установлению обоснованных норм дефектности.

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. Мустафаев Г.А., Мустафаев М.Г. Обеспечение качества и надежности пленочных приборных структур // Приборы. 2010. № 10. С. 49-53.

IMPROVEMENT AND REGULATION OF TECHNOLOGY OF PRODUCTION OF ELECTRONIC PRODUCTS

Mustafaev M.G., Mustafaeva D.G., Mustafaev G.A.

North Caucasus Mining and Metallurgical Institute (GTU), Vladikavkaz

The tasks of improving and regulating the technology in the production process of manufacturing electronics products are considered. It is shown that the use of a probabilistic-statistical approach allows for the production of products of the required quality, and the improvement of production technology ensures the reduction of defectiveness of products.

УДК 621.386 19-92

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ), Владикавказ

Рассмотрены вопросы получения халькогенидов металлов и возможные области их применения.

Халькогениды – бинарные химические соединения элементов шестой группы периодической системы (сера, селен, теллур) с металлами. Халькогениды в природе встречаются в виде соединений (сульфидов, теллуридов). Большие перспективы в практическом применении стимулируют изучение этих соединений. Халькогениды металлов обладают полупроводниковыми свойствами, в которых большая концентрация носителей создается вследствие дефектности самой кристаллической решетки, за счет вакантных мест металла в решетке халькогенида.

Для получения халькогенидов используют метод сплавления компонентов – компоненты материала помещают в тщательно очищенную кварцевую стеклянную ампулу, эвакуированную до 1,33 10^{-2} Па, затем ее запаивают и помещают в печь. Синтез проводят в трубчатой печи медленно повышая температуру и обеспечивая ее равномерное распределение по длине расплава, выше температуры плавления металла, поддерживая при этом вплоть до завершения реакции, а затем охлаждают с той же скоростью. При этом ампула вместе с печью медленно остывает до комнатной температуры. Контроль за температурой осуществляют посредством платинородий – платиновой термопары. Рентгеноструктурный и электронографический анализы показывают, что такой режим синтеза обеспечивает получение соединений исходного состава.

Возможно использование халькогенидных материалов в оптической промышленности. Высокие значения показателей преломления, плотности пленок и возможность использования в видимой и инфракрасной областях позволяют их применить для решения разного рода прикладных задач. Учитывая, что кристаллическое и аморфное состояние халькогенидов значительно отличается электрическим сопротивлением, то это свойство лежит в основе хранения информации, возможно их применение также для создания энергонезависимой памяти на основе фазового перехода. Аморфное состояние обладает высоким сопротивлением, а кристаллическое состояние – низким уровнем сопротивления. Одним из возможных применений халькогенидных слоев является их использование для оптической коммутации [1]. Халькогенид используется в перезаписываемых оптических носителях, в них оптические свойства материала поддаются управле-

нию, показатель преломления халькогенида также меняется в зависимости от состояния материала.

Халькогениды используются для создания прозрачных тонкопленочных интерференционных покрытий, изготовление однослойных и многослойных оптических покрытий, охватывающих видимый и инфракрасный диапазоны спектра, в роли интерференционных фильтров, светоделителей, диэлектрических и защитных покрытий в оптическом приборостроении. Полупроводниковые свойства халькогенидных материалов обуславливают их использование в интерференционной оптике [2].

Халькогениды меди используются в качестве p-ветвей гетеропереходов в солнечных элементах, эффективных мембранных материалов, потенциометрических датчиков, ионоселективных датчиков в различных методах анализа. Зависимость свойств от степени нестехиометричности, наличие структурных фазовых переходов, сопровождающихся скачкообразным изменением свойств, позволяют применять эти материалы для различного рода датчиков, переключателей и элементов памяти. В халькогенидах серебра обнаружен линейный эффект гигантского магнетосопротивления, что нашло применение в магнитных устройствах записи информации. Наночастицы селенида меди перспективны для создания квантовых точек в перестраиваемых полупроводниковых лазерах.

Халькогениды находят применение в термоэлектрических преобразователях энергии и для фотоэлектрических устройств. Халькогениды меди и серебра, имеют сложные кристаллические структуры и химический состав, для них приобретает определяющее значение размерный фактор и изменение размерно-зависимых свойств, стехиометрия. Отклонение от стехиометрии сопровождается изменением кристаллической структуры и при изменении температуры претерпевают ряд фазовых переходов.

Литература

1. Аббасов Г.А., Ибрагимов М.Н., Раджабов М.О построении коммутатора с использованием диодов на основе сложных полупроводников // Физика. – 2002. – № 3. – Баку: изд-во ЭЛМ, 2002. – С.67-69.
2. ЗАО НПФ «Люминофор» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.luminophor.ru/catalog/khalkogenidy-catalog-24-1.html.

RECEPTION, PROPERTIES AND APPLICATION OF METAL CHALCOGENIDES

Mustafaev M.G., Mustafaeva D.G., Mustafaev G.A.

North Caucasus Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

The issues of obtaining metal chalcogenides and possible areas of their application are considered.

УДК 621.318 19-94

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ И $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$

Рабаданова А.Э.*, Палчаев Д.К., Гаджимагомедов С.Х.,
Алиханов Н.М-Р., Эмиров Р.М.

Дагестанский государственный университет, Махачкала
*rabadanova.aida@mail.ru

Исследованы структура и электрические свойства керамик $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$ и $Bi_{0.85}Sm_{0.15}FeO_3$, полученных методом искрового плазменного спекания нанопорошков. Нанопорошки были синтезированы химическим методом. Измерена проводимость переменного тока (σ_{ac}) в диапазоне частот от 1 кГц до 10 МГц в интервале температур 25–600°С. Наблюдаем частотные зависимости проводимости, которые описывается степенным законом.

В последние годы возросший интерес к ферриту висмута ($BiFeO_3$) обусловлен тем, что данный материал обладает высокими температурами сегнетоэлектрического и антиферромагнитного упорядочения ($T_C \approx 100$ K, $T_N \approx 643$ K).

Однако практическое применение феррита висмута ограничивается следующими проблемами: высоким током утечки, структурной нестабильностью, спиновой структурой циклоидального типа (с периодичностью ~62 нм), препятствующей магнитоэлектрическому эффекту, и формированием многофазной системы в процессе ее синтеза [1]. Для решения этих проблем были предприняты [2] некоторые попытки, среди которых можно отметить и катионное замещение, в частности ионов Bi, с целью улучшения диэлектрических свойств материалов на основе $BiFeO_3$. В качестве допантов нами были выбраны редкоземельные элементы лантан и самарий. Введение их в ромбоэдрически искаженную структуру $BiFeO_3$ увеличивает константу анизотропии и подавляет спиновую циклоидальную структуру [3]. Допирование La и Sm на узел A приводит к структурным искажениям, подавляющим спиновую циклоиду, что в свою очередь может улучшить физические свойства системы, а также усиливать намагниченность, снизить токи утечки и образование побочных фаз в процессе синтеза и т.д.

В настоящей работы химическим методом сжигания [4,5] были получены нанопорошки составов $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$ и $Bi_{0.85}Sm_{0.15}FeO_3$. В качестве реактивов использовали в стехиометрическом соотношении нитраты висмута, самария, лантана и железа, а также глицин в роли органического топлива. Исходные нитраты растворяли в дистиллированной воде с добавлением глицина. Далее полученный раствор выпаривался при непрерывном перемешивании, доводили до самопроизвольного возгорания с образованием сыпучего прекурсора. Термообработка нанопорошков для удаления недогоревшей органики проводили в интервале температур 350°С-500°С в течение 30 мин. Из полученных порошков составов $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$

и $Bi_{0.85}Sm_{0.15}FeO_3$ методом искрового плазменного спекания были изготовлены наноструктурированные керамические образцы.

На рисунке 1 представлены результаты исследования структуры наноструктурированных керамик составов $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$ и $Bi_{0.85}Sm_{0.15}FeO_3$.

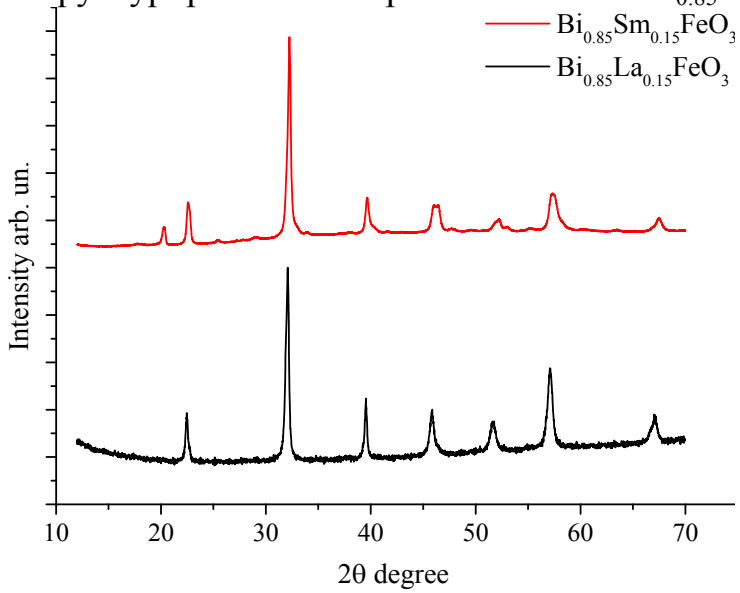


Рисунок 1. Результаты исследования структуры наноструктурированных керамик $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$ и $Bi_{0.85}Sm_{0.15}FeO_3$

Максимальное количество побочных фаз для керамик $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$ и $Bi_{0.85}Sm_{0.15}FeO_3$ не превышает ~5% и ~8% соответственно. Средний размер кристаллитов (<D>), оцененный по формуле Шеррера из дифрактограмм, для для соответствующих образцов составляют ~34 нм и ~75 нм.

Результаты исследования температурной зависимости проводимости $\sigma_{ac}(T)$ (ac-проводимость) керамик $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$ и $Bi_{0.85}Sm_{0.15}FeO_3$ в частотном диапазоне от 1 kHz до 10 MHz приведены на рисунке 2.

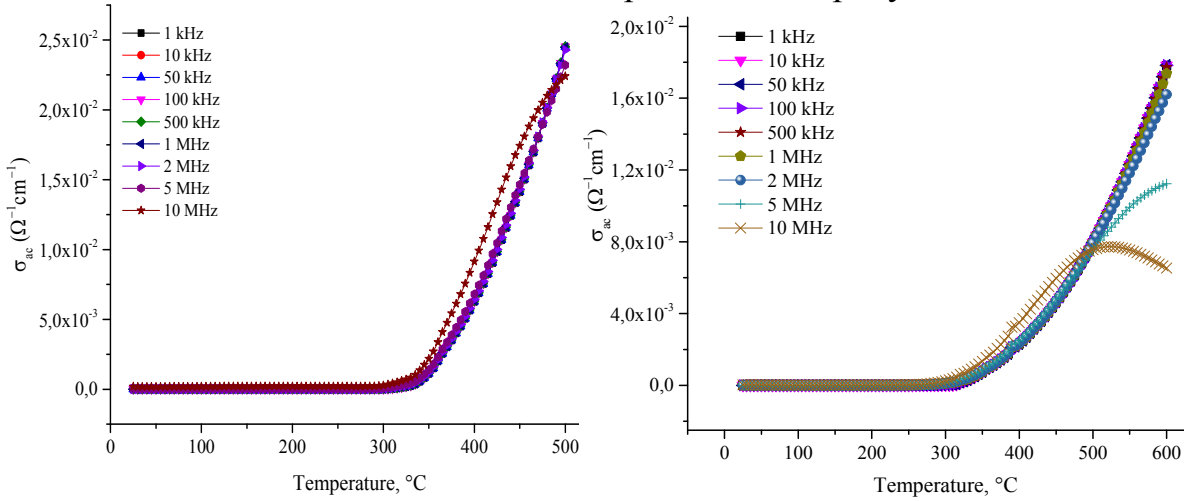


Рисунок 2. Зависимость σ(T) для $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$ и $Bi_{0.85}Sm_{0.15}FeO_3$ в частотном диапазоне (соответствующие частоты указаны на графике в Hz)

Значение σ_{ac} для керамики $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$ при комнатной температуре (~25 °C) составляет $\sim 9{,}6 \cdot 10^{-9}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ при частоте 1 kHz. При повышении частоты до 10 MHz проводимость увеличивается в ~19000 раз и составляет уже $\sim 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ $Ом^{-1}см^{-1}$. Для состава $Bi_{0.85}Sm_{0.15}FeO_3$ значение σ_{ac} при ~25 °C на частоте 1 kHz примерно на порядок больше и составляет $\sim 3{,}2 \cdot 10^{-8}$ $Ом^{-1}см^{-1}$, на

частоте 10 MHz оно выросло в ~1000 раз. Сравнивая значения σ_{ac} (при ~25 °C и частоте 10 MHz) для двух составов, можно отметить, что для $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$ проводимость ~5 раз выше, чем для $Bi_{0.85}Sm_{0.15}FeO_3$.

Температурная зависимость проводимости при высоких частотах описывается известной степенной функцией $\sigma \sim \omega^s$. Характер зависимости $\sigma_{ac}(T)$ выше ~300°C претерпевает существенные изменения, обусловленные сменой термоактивационных механизмов проводимости.

Заметно меняется характер температурной зависимости проводимости для керамики $Bi_{0.85}Sm_{0.15}FeO_3$, в отличие для $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$, при частотах выше 1 MHz. Как видно, на зависимости σ_{ac} от температуры (см. рис. 2б) наблюдается максимум при некоторой температуре T^*, значения которой смещаются в область низких температур с повышением частоты. При частоте 5MHz значение T^* равно 602°C, а уже при 10MHz оно снижается на 72°C и составляет 530°C. Значения σ изменяются примерно на два порядка (от $3{,}8\cdot10^{-8}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ до $3{,}5\cdot10^{-6}$ $Ом^{-1}см^{-1}$) с изменением частоты от 1 kHz до 10 MHz.

Поддержана частично грантом «УМНИК» № 0046411.

Литература

1. M. Mahesh Kumar, A. Srinivas, S.V. Suryanarayana. Structure property relations in $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ solid solutions, J. Appl. Phys. 2000, V. 82, P. 855–862.
2. F. Yan, M.O. Lai, L. Lu, Domain structure and piezoelectric response in lanthanide rare earth-substituted multiferroic $BiFeO_3$ thin films, J. Phys. D: Appl. Phys, 2012, V. 45, P. 325001).
3. P. Godara, A. Agarwal, N. Ahlawat, S. Sanghi. Crystal structure refinement, dielectric and magnetic properties of Sm modified $BiFeO_3$ multiferroic // Journal of Molecular Structure, 2015, 1097 P. 207–213.
4. N.M-R. Alikhanov, Synthesis, structure and properties of nanostructured materials based on $BiFeO_3$ //American Institute of Physics, -2016, -V.1748, -P. 040011.
5. Алиханов Н.М.-Р. Способ получения нанопорошка феррита висмута / Н.М.-Р. Алиханов, Д.К. Палчаев, М.Х. Рабаданов и др. // Патент №2641203 от 16.01.2018.

NANOSTRUCTURED MATERIALS $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ AND $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$

Rabadanova A.E.,* Palchaev D.K., Gadzhimagomedov S.Kh.,
Alikhanov N.M-R, Emirov R.M.

DSU, Makhachkala, Russia
*rabadanova.aida@mail.ru

The structure and electrical properties of $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$ and $Bi_{0.85}Sm_{0.15}FeO_3$ ceramics obtained by the method of spark plasma sintering of nanopowders was studied. Nanopowders were synthesized by chemical method. The alternating current conductivity (σ_{ac}) was measured in the frequency diapason from 1 kHz to 10 MHz in the temperature range of 25-500°C. The frequency dependences of conductivity are observed, described by a power law.

УДК 537.622:539.378:620.186 19-101

МАГНИТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $(Sm,Tb)Fe_2$

Политова Г.А., Ганин М.А., Михайлова А.Б., Бурханов Г.С.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

В работе методами дуговой и индукционной плавки получен ряд сплавов системы $(Sm,Tb)Fe_2$, проведена их аттестация. Получены и проанализированы экспериментальные данные по магнитострикции и намагниченности сплавов как при комнатной температуре, так и в области магнитоструктурного фазового перехода.

Введение

Соединения редкоземельных и 3*d*-переходных металлов со структурой фаз Лавеса широко известны благодаря своим высоким магнитострикционным свойствам. Материалы на основе таких соединений находят широкое применение в качестве приводов и датчиков, работающих в различных средах и в широкой области температур, источников ультразвука. Наиболее известные фазы Лавеса - это $TbFe_2$ и $SmFe_2$ имеют гигантскую магнитострикцию насыщения при комнатной температуре ($\sim +1{,}7\cdot10^{-3}$ и $-1{,}5\cdot10^{-3}$, соответственно) [1-3]. Оба эти сплава при переходе в магнитоупорядоченное состояние испытывают ромбоэдрические искажения, однако если в $TbFe_2$ кубическая решетка растягивается (вдоль направления <111>), то в сплаве $SmFe_2$, наоборот, слегка сжимается, что и обуславливает разный знак магнитострикционной деформации. Данные соединения отличаются и типом магнитного упорядочения: $TbFe_2$ ферримагнитно упорядочен, в то время как $SmFe_2$ - ферромагнетик. Целью данной работы было получение системы сплавов $(Sm,Tb)Fe_2$ в высокочистом однофазном состоянии и изучение влияния замещения самария тербием на магнитные и магнитострикционные свойства $SmFe_2$.

Эксперимент и обсуждение

Методом дуговой плавки был осуществлен синтез соединений $(Sm,Tb)Fe_2$. Синтез проводился в дуговой электропечи фирмы Leybold-Heraeus (масса слитков 20 г) в атмосфере аргона при избыточном давлении в камере равном 1.1 атм с нерасходуемым вольфрамовым электродом, циркониевым гетром. В качестве исходных компонентов использовались металлы с пониженным содержанием металлических и газообразующих примесей (99,978 мас. %). Синтез соединений проводился прямым сплавлением и таким образом исключались побочные примесные эффекты. Для получения однородных по составу образцов проводилась их трехкратная переплавка. Как следует из бинарных фазовых диаграмм [4], фаза RFe_2 образуется по

перитектической реакции, которая в условиях охлаждения при дуговой плавке является неполной. Данное обстоятельство приводит к образованию двухфазного сплава (фаза RFe_3), что было подтверждено проведенным рентгенофазовым анализом. Последующий отжиг при 900 °С в течение недели в запаянных вакуумированных кварцевых ампулах способствовал получению более однофазного материала. В результате удалось получить образцы системы соединений $Sm_{1-x}Tb_xFe_2$ (x=0, 0.3, 0.5). Однако полной однофазности достигнуть не удалось. Как показал анализ рентгенодифракционных спектров порошковых образцов (дифрактометр “Ultima IV” (Rigaku, Япония), количество основной фазы составило 85–90 %, в зависимости от состава. Исходный состав $SmFe_2$ был также получен методом высокочастотной индукционной плавки в атмосфере особо чистого аргона, давление которого составляло 1,1–1,2 атм. Экспериментально было подобрано завышение в шихте содержания РЗМ на 10 %, которое позволило получить однофазные соединения после дальнейшего гомогенизирующего отжига.

Тензометрическим методом были исследованы деформации поликристаллических образцов в интервале температур от 100 до 320 К и в магнитных полях до 12 кЭ. Измерения в магнитном поле проводились вдоль направления магнитного поля (продольная магнитострикция) и перпендикулярно ему (поперечная магнитострикция). На рис.1 показаны зависимости продольной и поперечной магнитострикции образцов от величины приложенного магнитного поля при комнатной температуре.

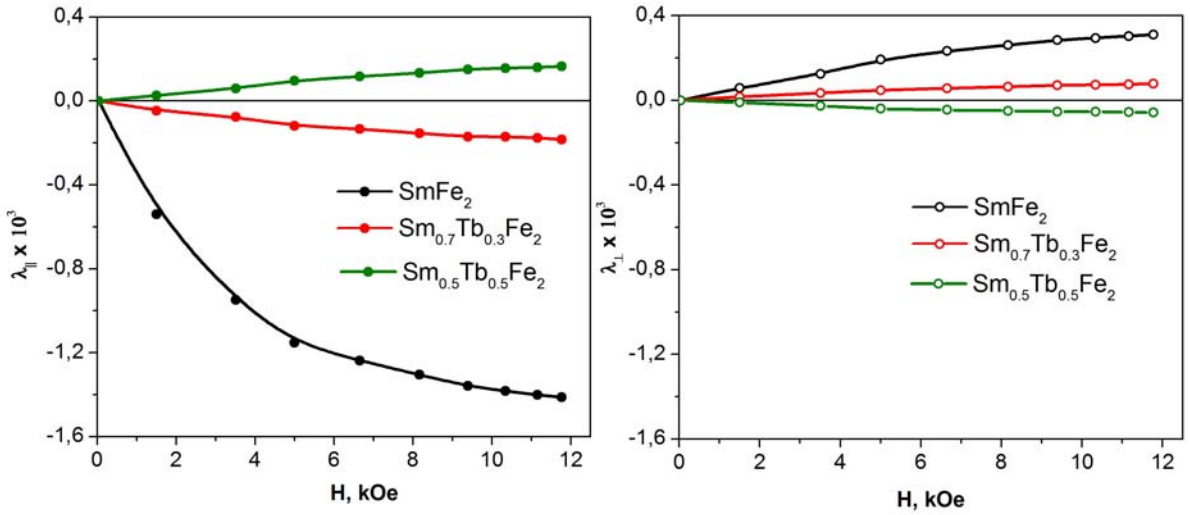


Рис. 1. Полевые зависимости продольной и поперечной магнитострикции соединений $(Sm,Tb)Fe_2$ при комнатной температуре

Значение магнитострикции для исходного состава $SmFe_2$ имеет с известными литературными данными хорошее соответствие. При замещении самария тербием при x = 0.3 магнитострикция значительно уменьшается по величине, а при дальнейшем увеличении концентрации тербия, при x=0,5, меняет знак на противоположный.

На температурной зависимости анизотропной магнитострикции $SmFe_2$ (рис.2, слева) при температуре 188 К наблюдается максимум, выраженный при всех значениях магнитного поля, свидетельствующий о спин-переориентационном фазовом переходе [5]. Анализ температурных и полевых зависимостей намагниченности (рис.2, справа) также подтвердил это. Согласно литературным данным [6], в соединении $Sm_{0.7}Tb_{0.3}Fe_2$ также должна наблюдаться спиновая переориентация при температуре близкой к 150 К. Аномалии, наблюдаемые нами на зависимостях магнитострикции и намагниченности в этой области температур, были незначительны, и достоверно подтвердить переход при данной температуре не удалось.

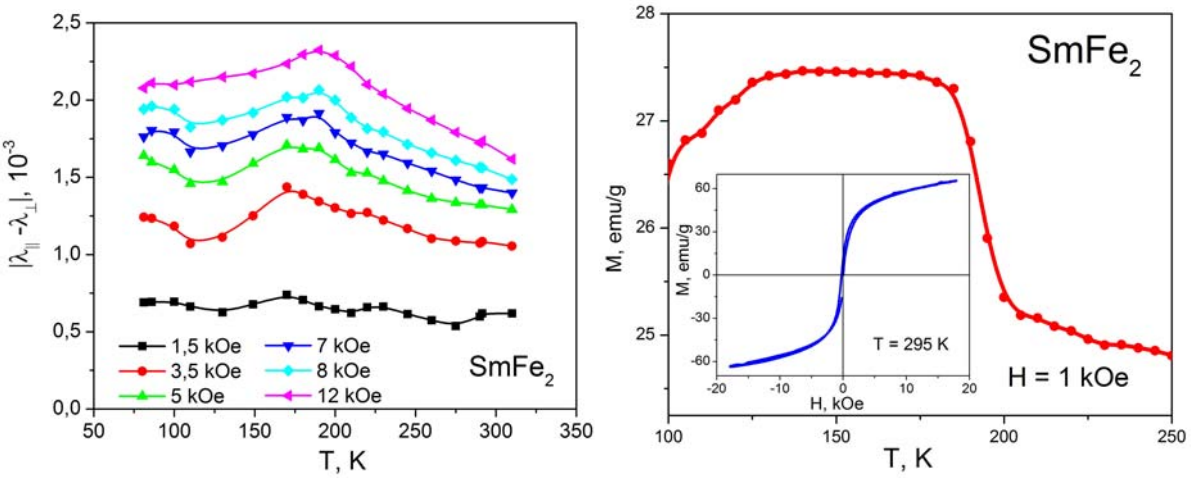


Рис. 2. Температурные зависимости анизотропной магнитострикции (слева) и термомагнитный анализ (справа) соединения $SmFe_2$. На вставке – полевая зависимость намагниченности при комнатной температуре

Выводы

В работе получены сплавы $Sm_{1-x}Tb_xFe_2$ (x = 0, 0.3, 0.5), проведена их аттестация. Изучено влияние замещения самария тербием на магнитные и магнитострикционные свойства $SmFe_2$ как при комнатной температуре, так и в области низких температур.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-00798-а.

Литература

1. X.N. Liu, K. Lin, Q.L. Gao et al. Structure and Phase Transformation in the Giant Magnetostriction Laves-Phase $SmFe_2$. *Inorganic Chemistry*,v. 57(2), pp. 689-694. (2018).
2. R. Grössinger, Sato Turtelli R., Mehmood N. Materials with high magnetostriction. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, v. 60, pp. 012002 (2014).

3. Y.J. Tang, H.L. Luo, N.F.Gao, et al. Magnetic properties and magnetostriction in $TbFe_2$ compound with the addition of manganese or gallium. *Appl. Phys. Lett*., v. 66, pp. 388−390 (1995).
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под редакцией академика РАН Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, т. 2. с. 371, 687 (1997).
5. G.A. Politova, A.Yu. Karpenkov, T.P. Kaminskaya, M.A. Ganin, Ravi Kumar, A.V. Filimonov, High-magnetostriction Laves-phase alloy of the samarium-iron system: the structure and phase transformations, *St. Petersburg Polytechnical State University Journal*. *Physics and Mathematics,* v. 12(1), pp. 28–38 (2019).
6. А.С. Илюшин, Е.В. Солодов, З.С. Умхаева. Структурные и магнитные превращения в сплавах псевдобинарной системы (Sm1-xTbx)Fe2, *Перспективные материалы*. № 11,с. 42 – 47 (2013).

MAGNETIC AND STRUCTURAL FEATURES OF SYSTEM ALLOYS (Sm, Tb) Fe_2

Politova G.A., Ganin M.A., Mikhailova A.B., Burkhanov G.S.

Institute of Metallurgy and Materials Science. A.A. Baykova RAS, Moscow

In this work, a number of alloys of the (Sm,Tb)Fe_2 system were obtained by the methods of arc and induction melting, and their certification was carried out. Experimental data on the magnetostriction and magnetization of alloys both at room temperature and in the region of the magnetostructural phase transition are obtained and analyzed.

УДК 539.234 19-141

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ ОКСИДА ОЛОВА

Сердобинцев А.А., Стародубов А.В., Кожевников И.О., Галушка В.В.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет, Саратов

Методом магнетронного распыления синтезирована серия тонких плёнок оксида олова на кварцевых подложках. Варьируемым параметром являлось содержание кислорода в рабочей газовой смеси. Методом вторично-ионной масс-спектрометрии изучено распределение олова и кислорода по толщине плёнок. Обнаружена корреляция удельного электрического сопротивления плёнок с содержанием кислорода в рабочей газовой смеси.

Исследование процессов усиления полезных сигналов системами вакуумной электроники остается в центре внимания исследователей, при этом акцент проводимых научно-исследовательских работ смещается в более коротковолновую область – в область миллиметровых и субмиллиметровых (терагерцовых) длин волн [1-6]. Терагерцовый (ТГц) диапазон электромагнитных волн в настоящее время остается все еще одним из наименее освоенных в радиофизике и вакуумной электронике. Располагаясь за пределами режимов работы традиционных сверхвысокочастотных (СВЧ) и оптических устройств, он принадлежит к так называемому «технологическому провалу» [3]. Вместе с тем, субтерагерцовый и терагерцовый диапазоны представляются весьма перспективными в различных приложениях систем безопасности, медико-биологических анализов, сверхбыстрой беспроводной связи и т.п. (см., например, [5-11]). Несмотря на то, что сейчас уже существуют приборы, способные усиливать и генерировать субтерагерцовое излучение (гиротроны, микро-ЛБВ, микро-ЛОВ, и т.п. [6-10]), из-за колоссальной стоимости и трудоемкости изготовления, сложностей в эксплуатации и/или недостаточной надежности их применение чаще всего ограничивается научными исследованиями. Таким образом, этот диапазон по-прежнему остается малодоступным для широкого использования в высокотехнологичных отраслях экономики. Одной из основных трудностей, с которой сталкиваются исследователи и инженеры при разработке усилителей в указанных диапазонах длин волн, является создание электродинамических (замедляющих) систем. Это в первую очередь обусловлено малыми размерами СВЧ узлов прибора, сопоставимыми с рабочими длинами волн. Для решения ряда существующих проблем в последнее время, в том числе в связи с успехами в разработке и создании новых материалов, исследователи обратили внимание на "забытые" идеи по усилению СВЧ сигналов, которые могут найти применение в диапазоне миллиметровых и субмиллиметровых длин волн. Одной из таких "забытых"

идей является резистивный усилитель или усилитель на поглощении. В самых первых работах, ставших основой для данного направления исследований [12-14], речь идет о возможности получить усиление СВЧ сигнала, когда в вакуумном СВЧ устройстве присутствуют стенки, покрытые тонким резистивным слоем. Усилитель представлял собой стеклянную трубку с тонким слоем оксида олова на внутренней поверхности, в которую вводился электронный поток, модулированный спиралью или объемным резонатором на входе трубки. Вывод энергии осуществлялся аналогичной электродинамической системой на выходе. Данный прибор основан на физическом принципе, который заключается в использовании сдвига фаз между электронным током и переменными составляющими поля, возникающими благодаря наличию поглощающих стенок, характеризующихся комплексной проводимостью. К достоинствам этого прибора можно отнести высокие значения коэффициента усиления, слабо зависящие от потенциала пучка, и практически полное отсутствие обратной связи между выходом и входом. Последнее обусловлено тем, что нет передачи энергии в направлении противоположном движению пучка, а усиление происходит благодаря сдвигу фаз между электронным потоком и переменными составляющими поля, возникающего благодаря присутствию поглощающих стенок. Главным достоинством указанного прибора является отсутствие необходимости в замедляющей системе, роль которой в данном случае выполняет тонкий резистивный слой.

Целью данной работы является исследование особенностей формирования и структуры тонких резистивных слоев, которые могут быть использованы в таких приборах как резистивный усилитель.

Для формирования резистивных слоев использовалась установка магнетронного напыления Angstrom NexDep (Angstrom Engineering, Canada) с безмасляной откачкой. Пленки формировались на кварцевых подложках размером 50*50 мм и толщиной 0,5 мм. Использовалась мишень из олова чистотой 99,999% диаметром 76 мм. Базовое давление в рабочей камере установки не превышало $2*10^{-5}$ Торр.

Важнейшим свойством резистивных покрытий является химический состав, который во многом определяет импеданс конечной структуры. В связи с этим варьируемым параметром было выбрано соотношение аргона и кислорода в рабочей газовой смеси. В результате была получена серия образов из 6 образцов, при этом содержание кислорода в газовой смеси было 0%, 17%, 29%, 38%, 44% и 50%. Давление в камере в процессе напыления поддерживалось постоянным и составляло $5*10^{-3}$ Торр. Время напыления составляло 800 с, что приводило к формированию плёнок толщиной порядка 1 мкм.

Исследования полученных образцов методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) проводились на установке PHI 4300 (Perkin-Elmer, USA). Установка оснащена секторным электростатическим фильтром и

квадрупольным масс-анализатором. Распыление производилось ионами аргона с энергией 4 кВ, ток первичных ионов составлял 1 мкА. Для повышения разрешения по глубине и устранения эффекта кратера, первичный ионный пучок сканировал участок поверхности образца размером 4*4 мм. Пучок вторичных ионов при этом проходил через электростатические диафрагмы, отсекающие вторичные ионы, выходящие из стенок кратера распыления. В результате достигалось разрешение по глубине на уровне единиц нанометров. Регистрировались вторичные ионы наиболее распространённых изотопов олова ^{120}Sn (содержание в естественных условиях 33%, детектировались положительные ионы) и кислорода ^{16}O (содержание 99,8%, детектировались отрицательные ионы).

Результаты ВИМС-исследований представлены на рис. 1. Были получены профили распределения олова и кислорода по толщине плёнки для всех образцов с целью изучения однородности с точки зрения химического состава. Для удобства сравнения сигнал вторичных ионов олова и кислорода нормализован.

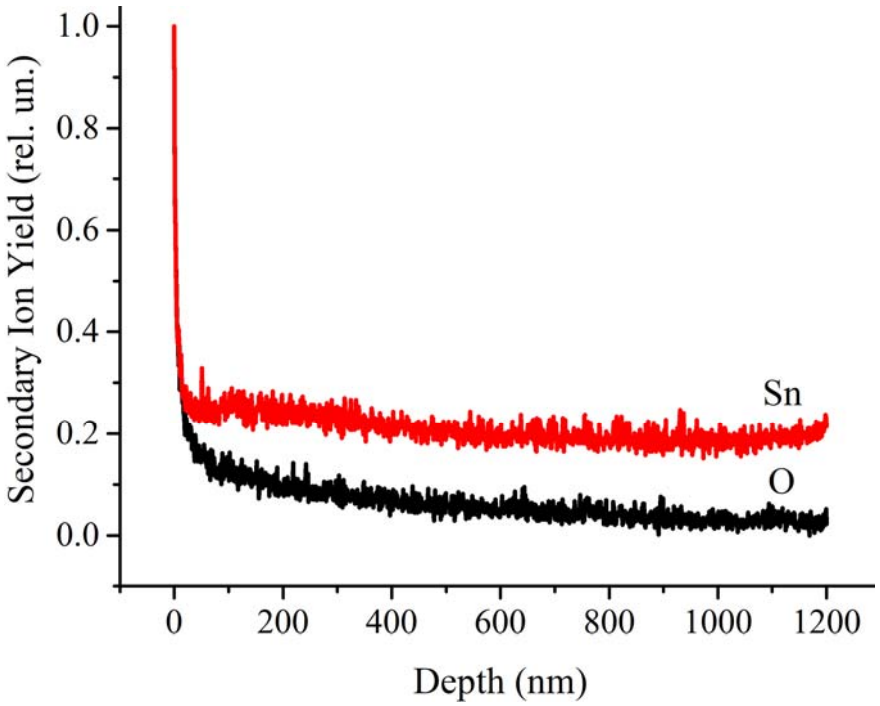


Рис. 1. Типичные профили олова и кислорода исследуемых образов

ВИМС-профили для всех образцов практически идентичны, за исключением образца с нулевым содержанием кислорода в газовой смеси. На поверхности плёнки присутствует нарушенный поверхностный слой, что выражается в высоком уровне выхода вторичных ионов, как кислорода, так и олова в начальный момент распыления. Затем происходит резкий спад уровня выхода, соответствующий удалению нарушенного поверхностного слоя. В последующие моменты времени сигнал вторичных ионов соответствует истинному содержанию олова и кислорода в объёме исследуемых

плёнок. При этом выход вторичных ионов обоих элементов практически неизменен в процессе распыления, что говорит об однородности химического состава по всей толщине пленки.

Удельное электрическое сопротивление полученных образцов определялось четырёхзондовым методом. Результаты измерений представлены на рис. 2.

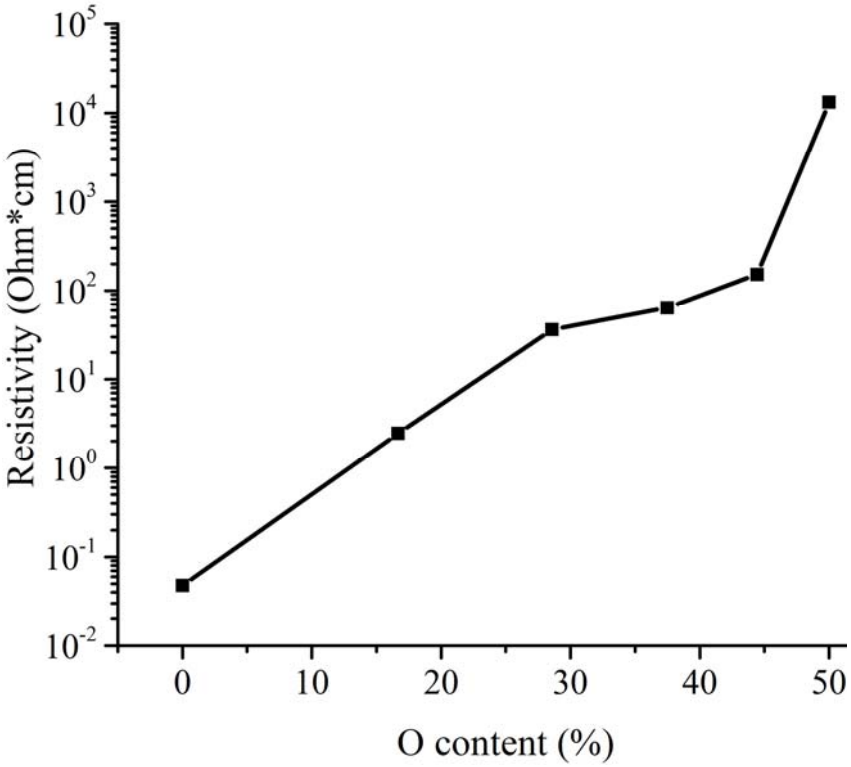


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления полученных образцов от содержания кислорода в рабочей газовой смеси

Как видно из рис. 2, удельное сопротивление увеличивается с ростом содержания кислорода в газовой смеси. Такой результат представляется логичным, так как увеличение содержания кислорода приводит к окислению большего количества атомов олова. В результате удельное сопротивление получаемых плёнок повышается.

В заключение следует отметить, что в ходе проделанной работы методом магнетронного распыления синтезирована серия тонких плёнок оксида олова на кварцевых подложках. Все плёнки имеют однородный химический состав по толщине. Удельное электрическое сопротивление плёнок коррелирует с содержанием кислорода в рабочей газовой смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-32-00937 мол_а.

Литература

1. Siegel P. // IEEE Trans. Microwave Theory Tech. 2002. vol. 50. no. 3, pp. 910-928.

2. Sherwin M. // Nature. 2002. vol. 420, pp. 131 – 133.
3. Booske J. H. // Physics of Plasmas. 2008. Vol. 15, No. 5, P. 055502.
4. Kim J. I., Jeon S. G., Park G. S. // Handbook of Terahertz Technologies: Devices and Applications, H.-J. Song and T. Nagatsuma, Eds. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2015, ch. 8, pp. 187–220.
5. Dhillon S. S. et al. // J. Phys. D, Appl. Phys., 2017, Vol. 50, no. 4, p. 043001.
6. Lewis R. A. // Journal of Physics D: Applied Physics. 2014. Vol. 47. No. 37, P. 374001.
7. Братман В.Л., Литвак А.Г., Суворов Е.В. // УФН. 2011. Т. 181. с. 867–874.
8. Mann C. M. // Terahertz Sources and Systems, edited by R. E. Miles, P. Harrison, and D. Lippens (Kluwer, Dordrecht) 2001, p. 261.
9. Tonouchi M. // Nature Photonics. 2007. Vol. 1, p. 97-105.
10. Mukherjee P., Gupta B. // Int J Infrared Milli Waves. 2008. Vol. 29, p. 1091–1102.
11. Armstrong C.M. // IEEE Spectrum. Vol. 49, № 9. p. 36-41.
12. Birdsall G. K., Whinnery J. R. // Journ. Appl. Phys. 1953, Vol. 24, p.314.
13. Birdsall C. K., Brewer O. R., Haeff A. V. // PIRE. 1953, Vol. 41,p. 865.
14. Лопухин В.М., Веденов А.А. // УФН. 1954. Т. LIII, вып. 1, с. 69-86.

FORMATION AND PROPERTIES OF TIN OXIDE RESISTIVE THIN FILM COATINGS

Serdobintsev A.A., Starodubov A.V., Kozhevnikov I.O., Galushka V.V.

Saratov State University, Saratov

Tin oxide thin films on quartz substrate were formed by the magnetron sputtering method. Oxygen content in gas mixture was varied from film to film. Secondary ion mass spectrometry was implemented to study of tin and oxygen distribution through films thickness. Resistivity of tin oxide films was found to correlate with oxygen content in gas mixture.

УДК 532.6; 53.082.2; 538.971 19-149

ИЗМЕРЕНИЕ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ МИКРОЛИТРОВЫХ КАПЕЛЬ ГАЛЛИЯ НА ГРАНИЦЕ С ВОДОЙ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ

Сергеев И.Н.[1], Хоконов А.Х.[1,2], Ахматов З.А.[1]

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
[2]Кабардино-Балкарский научный центр РАН, Нальчик

Описаны экспериментальная установка и методика определения динамическим методом поверхностного и межфазного натяжений микрокапель легкоплавких металлов, висящих на торце капилляра или размещенных на твердой подложке. Метод основан на гидродинамическом анализе спектра частот капиллярных колебаний капли жидкости. Приводятся результаты измерений указанным методом межфазного натяжения галлия на границе с водой.

Ключевые слова: *границы раздела, поверхностное и межфазное натяжение, легкоплавкие металлы, гидродинамика, капиллярные колебания*

Галлий и его соединения широко применяются в микро- и наноэлектронике. В последнее время растет интерес к галлию и его легкоплавким сплавам, способным сохранять жидкотекучее состояние при комнатных температурах [1, 2]. Сплавы Ga с индием и оловом имеют высокую электропроводность, низкое давление собственных паров и выгодно отличаются от ртути малой токсичностью. Благодаря этим свойствам *Ga* и его сплавы рассматриваются как перспективные материалы для гибкой электроники, оптических переключателей, микронасосов, 3D-принтеров и др. [2]. В процессе изготовления подобных микроструктурных устройств легкоплавкие сплавы используются, как правило, в виде жидких микрокапель, граничащих с водными растворами электролитов или органических растворителей [1]. В этих условиях капиллярные свойства границы раздела жидкий металл – окружающая среда приобретают ключевую роль, т.к. межфазное натяжение σ указанной границы определяет геометрию используемых микроканалов, скорость и направление движения микрокапель, их адгезию к подложке и другие технологические параметры системы. В то же время, экспериментальные данные для межфазного натяжения микрокапель легкоплавких металлов в настоящее крайне малочисленны, что объясняется, в первую очередь, методическими ограничениями известных методов измерения σ для капель размером менее капиллярной длины исследуемой жидкости [2, 3]. Целью настоящей работы является разработка методики измерений и создание экспериментальной установки для определения поверхностного и межфазного натяжений микролитровых капель легкоплавких металлов методом капиллярных колебаний [4].

В основе использованного нами динамического метода определения капиллярных свойств легкоплавких металлов лежит анализ спектра частот упругих колебаний капли жидкости [5]. Принципиальная схема экспериментальной установки для изучения капиллярной динамики показана на рис. 1.

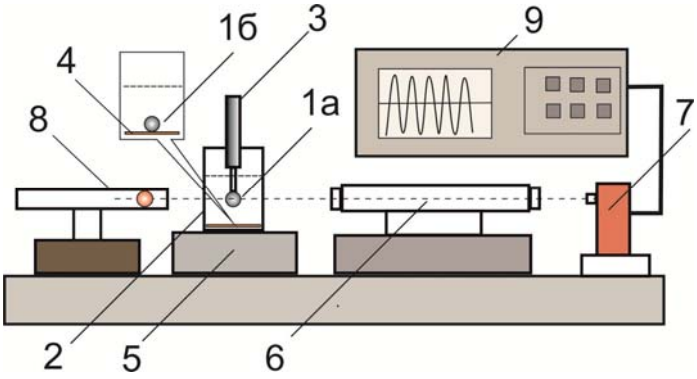


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования капиллярных свойств микрокапель (вид сбоку): 1а – микрокапля на торце капилляра, 1б – микрокапля на подложке, 2 – миллилитровая стеклянная кювета, 3 – капилляр для формирования микрокапель, 4 – подложка, 5 – нагревательный элемент с термопарой для поддержания заданной температуры стеклянной кюветы, 6 - микроскоп, формирующий увеличенное в 100…200 раз изображение контура капли на активной площадке фотодиода, 7 – фотодиод, 8 – светодиод для освещения микрокапли, 9 – цифровой осциллограф для записи капиллярных колебаний микрокапли

Экспериментальная установка для изучения капиллярных и реологических свойств микрокапель различных жидкостей (1а и 1б) включает систему формирования микрокапель заданного размера в газовой среде или другой жидкости 3, печь 5 для нагрева кюветы 2 с исследуемой жидкостью, блок регистрации капиллярных колебаний и геометрических параметров микрокапель 6, 7, 8, а также цифровую систему обработки полученных данных 9. В данном исследовании использовались капилляры из нержавеющей стали диаметром от 0,35 до 0,6 мм. В процессе исследований микрокапля может оставаться на торце капилляра («висящая капля») или размещаться на подложке 4 («лежащая капля»). С целью регистрации геометрических параметров микрокапель, необходимых для расчета поверхностного и межфазного натяжений, а также краевых углов смачивания, используется второй микроскоп (на схеме не показан) с дополнительным осветителем и цифровой системой регистрации изображения. Оптические оси первого и второго микроскопов пересекаются под прямым углом в центре исследуемой микрокапли.

Измерения проводились с каплей Ga, размещенной на медной подложке. Капля с подложкой погружены в воду (см. рис. 1). Максимальный радиус лежащей капли составил R=1,3 мм, что в несколько раз меньше величины капиллярной постоянной для галлия a=0,35 см. В рассматривае-

мом нами случае R/a=0,37, и необходим учет силы тяжести. Для частот капиллярных колебаний такой капли, как правило [4], используют дисперсионное соотношение для капиллярных волн на поверхности слоя жидкости толщиной h [5]

$$\omega^2 = \left(gk + \frac{\sigma k^3}{\rho} \right) \mathrm{th}\left(kh\right), \qquad (1)$$

где ω и $k=2\pi/\lambda$ – частота и волновой вектор капиллярной волны с длиной λ, σ и ρ - поверхностное натяжение и плотность, g - ускорение свободного падения. Для малых амплитуд колебаний контур смачивания подложки каплей не смещается и можно считать, что на длине поперечного контура капли l помещается нечетное число полуволн. Это условие для $n \geq 2$ можно записать как [4]

$$\left(2n+1\right)\frac{\lambda}{2} = l\,. \qquad (2)$$

Заметим, что в случае n=1 колебания также могут иметь место, при этом наблюдается смещение центра тяжести капли вдоль подложки. Эта мода при вертикальном внешнем воздействии не возбуждается.

Результаты эксперимента по измерению частот капиллярных колебаний жидкого галлия представлены на рис. 2. На рис. 2 а показана осциллограмма колебаний микрокапли Ga, размещенной на медной подложке в дистиллированной воде при T=310 К («лежащая капля»), а на рис. 2 б − соответствующий спектр частот. Полученный набор частот соответствует формуле (2) для второй и третьей гармоник. Расчет с использованием моды n=2 дает значение межфазного натяжения системы Ga − вода σ_{12}=950 мН/м.

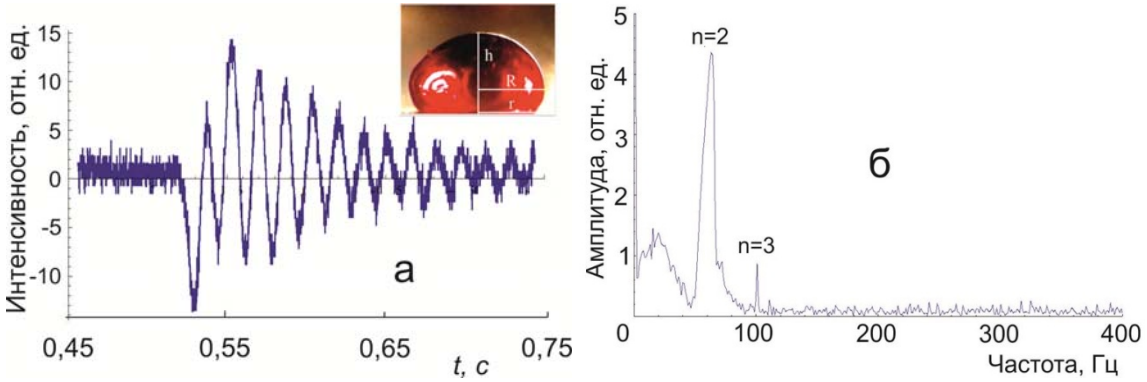


Рис. 2. Капиллярные колебания микрокапли Ga, лежащей на медной подложке в дистиллированной воде, T=310 К: а - зависимость интенсивности сигнала фотодиода от времени, на врезке – фотография лежащей микрокапли Ga, б − спектр частот капиллярных колебаний

Известно, что в присутствии кислорода на поверхности жидкого галлия образуется оксидная пленка толщиной 1…3 нм [6, 7], при этом реоло-

гические свойства оксидных пленок, сформированных в воздушной и водной среде, существенно отличаются. По данным [6] присутствие воды изменяет химический состав оксидной оболочки и ослабляет ее механическую прочность. В концентрированных растворах соляной кислоты или щелочи оксид галлия растворяется и жидкий галлий проявляет свойства, характерные для чистого жидкого металла [6]. В этой работе рассмотрено влияние упругой оксидной пленки на поверхностное (межфазное) натяжение σ жидкого галлия и краевой угол смачивание галлием стеклянной подложки. Измерения σ проводились методом висящей капли, помещенной в воду или водные растворы соляной кислоты. Согласно экспериментальным результатам, полученным в [6], влияние оксидной пленки проявляется в завышенном, по сравнению с чистым галлием, значением поверхностного натяжения, при этом эффект усиливается с ростом линейных размеров капли. В частности, в чистой воде для капель диаметром 2,5 мм значение σ жидкого Ga с оксидной пленкой составило ~800 мН/м, что коррелирует с полученными нами результатами.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 18-02-01042 а и Фонда содействия инновациям (грант № 0038507).

Литература

1. Majidi L., Gritsenko D. and Xu J. Gallium-Based Room-Temperature Liquid Metals: Actuation and Manipulation of Droplets and Flows // Front. Mech. Eng. 3:9. doi: 10.3389/fmech.2017.00009.
2. Zhao X., Xu S., Liu J. Surface tension of liquid metal: role, mechanism and application // Front. Energy. 2017. V. 11 (4). P. 535–567.
3. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N. Size dependence of the surface tension and the problem of Gibbs thermodynamics extension to nanosystems // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004. V. 239. P. 113-117.
4. Noblin X., Buguin A., and Brochard-Wyart F. Vibrated sessile drops: Transition between pinned and mobile contact line oscillations // Eur. Phys. J. E. 2004. V. 14. P. 395-404.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Учебное пособие. В 10 т. Т. VI. Гидродинамика. - 3-е изд. перераб. - М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит.1986. - 736 с.
6. Xu Q., Oudalov N., Guo Q., Jaeger H.M., and Brown E. Effect of oxidation on the Mechanical Properties of Liquid Gallium and Eutectic Gallium-Indium // Physics of Fluids. 2012. V. 24, P. 063101.
7. Khan Mohammad R., Trlica C., So Ju-Hee, Valeri M., and Dickey M.D. Influence of Water on the Interfacial Behavior of Gallium Liquid Metal Alloys // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6 (24). P. 22467–22473.

MEASURING INTERPHASE TENSION OF GALLIUM MICROLITER DROPS ON THE BOUNDARY WITH WATER BY METHOD OF CAPILLARY OSCILLATIONS

[1]Sergeev I.N., [1,2]Khokonov A.Kh., [1]Akhmatov Z.A.

[1]Kabardino-Balkarian State University, Nalchik
[2]Kabardino-Balkarian Scientific Center of RAS, Nalchik

An experimental setup and a method for determining the dynamic method of surface and interfacial tensions of microdroplets of low-melting metals hanging on the end of a capillary or placed on a solid substrate are described. The method is based on the hydrodynamic analysis of the frequency spectrum of capillary oscillations of a liquid drop. The results of measurements by the indicated method of interfacial tension of gallium at the boundary with water are given.

УДК 621.383.8 19-150

ЭЛЕКТРОМАССОПЕРЕНОС В СВИНЦОВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ С87-2 И С78-4 В ПРОЦЕССАХ НАГРЕВА И ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА

Кармоков А.М., Молоканов О.А., Шомахов З.В., Молоканова О.О.

Кабардино-Балкарский Государственный университет, Нальчик
shozamir@yandex.ru

Экспериментально исследованы температурная зависимость и кинетика электропроводности свинцово-силикатных стекол С87-2 и С78-4. Получены значения энергии активации электропроводности в разных температурных диапазонах, соответствующих разным механизмам проводимости. Установлено влияние массопереноса под действием электрического поля на структурные изменения стекол, электропроводность и коэффициенты диффузии. Проведены оценки времени установления фазового равновесия в структуре стекла в зависимости от температуры отжига.

Ключевые слова: *изотермический отжиг, кинетика электропроводности, коэффициент диффузии, свинцово-силикатное стекло, структурные превращения, фазообразование, электропроводность, энергия активации проводимости*

Введение

Свинцово-силикатные стекла широко используются в вакуумной электронной технике, в частности, для формирования вторично-электронных эмиттеров [1] в микроканальных пластинах. Получение качественного вторично-эмиссионного слоя существенно зависит от термодинамических параметров и характеристик технологических процессов формирования эмиссионного слоя. При обработке стекла в различных термодинамических условиях (температура, время, среда и другие) было обнаружено формирование наноразмерных кристаллических фаз в объеме и на поверхности образцов [2−5]. Физико-химические процессы, происходящие в стекле, оказывают существенное влияние на электрофизические свойства и определяют важные для эксплуатации приборов применения характеристики (стабильность параметров, надежность, долговечность и другие). В связи с этим исследования влияния процессов фазообразования и кинетики роста новых фаз в стеклах, а также влияния пропускания электрического тока на электропроводность и диффузионные процессы стекол марки С87-2 и С78-4, применяемых в производстве некоторых изделий вакуумной электроники, могут представлять практический интерес.

Методика эксперимента

Образцы представляли собой полированные диски диаметром 24,8 мм и толщиной 0,42 мм. На торцовую поверхность дисков были нанесены электроды из хрома. На одной стороне диска находится общий сплошной электрод по всей площади диска, а на второй стороне − центральный измерительный электрод, который окружен охранным электродом кольцевой формы, исключающим вклад поверхностных токов в измеряемые проводимости. Все исследованные образцы были изготовлены во Владикавказском технологическом центре «Баспик».

В ходе изучения электропроводности образцы стекол, подвергались высокотемпературному изотермическому отжигу. Каждый образец отжигался при одной из температур: 350, 400, 450 и 500 °С. Время отжига образцов во всех случаях составляло 5 часов.

Измерения электропроводности проводились в процессе нагрева, изотермического отжига при фиксированных температурах и охлаждения образца. Эксперименты проводились при двух условиях. В первом случае — в течение всего времени эксперимента через образец непрерывно пропускался однонаправленный электрический ток. Во втором случае − для исключения влияния электромассопереноса на состояние образца пропускали знакопеременный электрический ток за (для стабилизации электричских параметров ~ 2 минуты на измерение в одном направлении).

Экспериментальные результаты

После каждого изотермического отжига исследовались структурные и фазовые изменения в образцах. Ранее было установлено образование наноразмерных кристаллических частиц в матрице аморфного стекла [6, 7]. Были оценены размеры наночастиц в структурах и их изменения со временем отжига образцов. Установлено возрастание размеров частиц с увеличением времени и температуры отжига. В образцах, отожженных при температуре 350 °С, образование частиц мало заметно, поэтому эти результаты не представлены в работе.

На рисунках 1 и 2 показано увеличение размеров частиц с возрастанием времени отжига образцов стекол С87-2 и С78-4, соответственно. Как видно из рисунков с возрастанием температуры отжига наблюдается увеличение размеров нанокристаллов, но при температурах 450 и 500 они практически совпадают. При всех температурах отжига наблюдаются некоторое выполаживание зависимостей. По нашим оценкам, размеры частиц увеличиваются приблизительно от 4,5 до 5,5 нм для С87-2 и от 4,8 до 6 нм для С78-4.

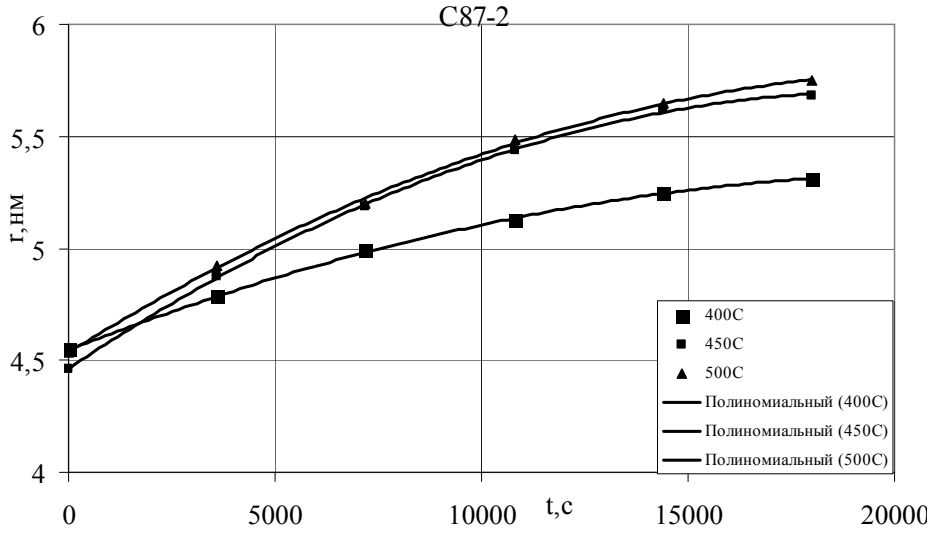


Рис. 1. Зависимость размера нанокристаллов от времени отжига при температурах 400, 450 и 500 °С для свинцово-силикатного стекла С87-2

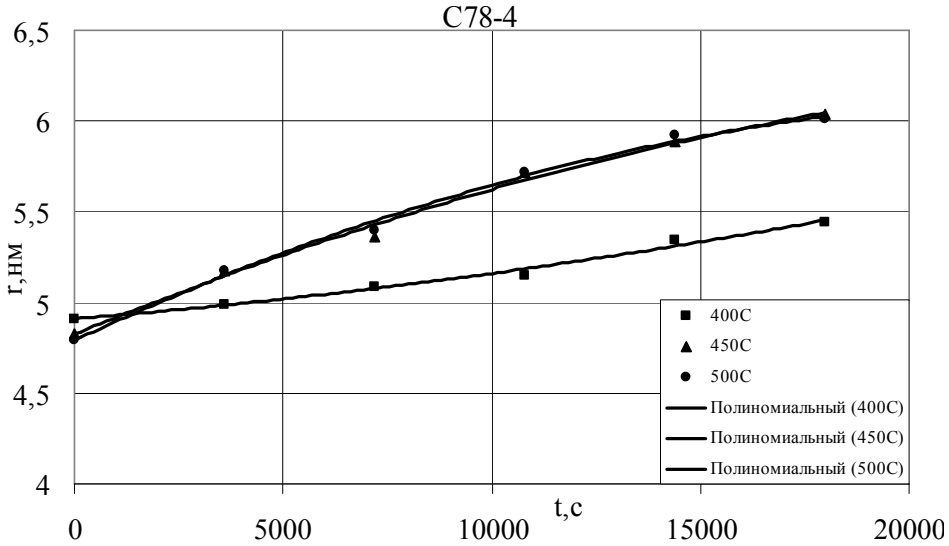
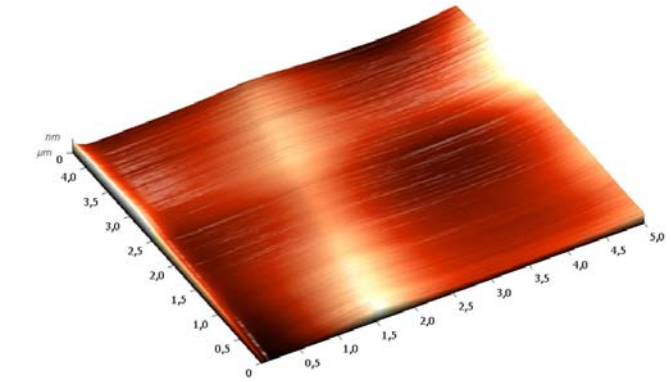
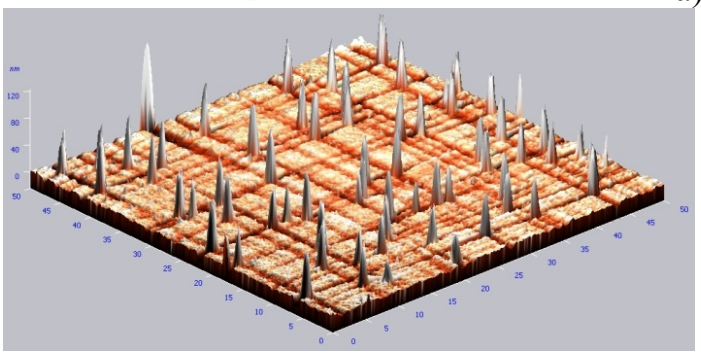


Рис. 2. Зависимость размера нанокристаллов от времени отжига при температурах 400, 450 и 500 °С для свинцово-силикатного стекла С78-4

На поверхности образцов, в отличие от объема, после изотермического отжига наблюдаются более крупные образования. На рисунке 3 представлена, полученная на атомно-силовом микроскопе, морфология поверхности образца С87-2 до (а) и после (б) изотермического отжига. Как видно из рисунка эти поверхности сильно различаются. В результате отжига на поверхности образца вырастают частицы которые в процессе отжига и с повышением температуры отжига увеличиваются, а расстояния между ними возрастают.



а)



б)

Рис. 3. Морфология поверхности стекла до (а) и после (б) отжига образца в вакууме при 450 °С в течение 2 часов. Размер скана 5×5 мкм

Для этих же свинцово-силикатных стекол проводилось измерение электропроводности при температурах отжига 350, 400, 450 и 500 °С в течение пяти часов. По результатам измерения электропроводности в процессе нагрева и охлаждения построены температурные зависимости электропроводности материала исследованных образцов, а по данным, полученным в ходе изотермической выдержки, получены кинетические зависимости электропроводности.

Электропроводность стекол имеет активационный характер, и можно ожидать, что зависимость логарифма обратного сопротивления от обратной температуры будет линейной [6].

Полученные экспериментальные зависимости $\sigma(t)$ для указанных температур изотермической выдержки стекла с хорошей достоверностью аппроксимируются квадратичной зависимостью вида $at^2 + bt + c$:

$$\sigma = 7{,}0 \cdot 10^{-9} t^2 - 5{,}0 \cdot 10^{-8} t + 1{,}0 \cdot 10^{-7} \text{ для 500 °C;} \quad (1)$$

$$\sigma = 6{,}6 \cdot 10^{-9} t^2 - 5{,}3 \cdot 10^{-8} t + 1{,}0 \cdot 10^{-7} \text{ для 450 °C;} \quad (2)$$

$$\sigma = 4{,}0 \cdot 10^{-9} t^2 - 5{,}0 \cdot 10^{-8} t + 2{,}0 \cdot 10^{-7} \text{ для 400 °C;} \quad (3)$$

$$\sigma = 6{,}0 \cdot 10^{-13} t^2 - 7{,}0 \cdot 10^{-12} t + 7{,}0 \cdot 10^{-11} \text{ для 350 °C;} \quad (4)$$

$$\sigma = -2{,}0 \cdot 10^{-9} t^2 + 1{,}0 \cdot 10^{-8} t + 4{,}0 \cdot 10^{-8} \text{ для 450 °C,} \quad (5)$$

где σ в сименсах на метр, а t в часах. Уравнение (5), в отличие от предыдущих, относится к случаю знакопеременного тока.

Для всех случаев однонаправленного тока коэффициенты $a>0$, а $b<0$, и рассматриваемые зависимости имеют монотонно убывающий характер. При знакопеременном токе через образец наоборот: $a<0$, а $b>0$, и проводимость от времени отжига монотонно возрастает.

Сравнение двух кривых, полученных при температуре 450 °С для однонаправленного и знакопеременного тока, показывает, что в процессе нагрева до температуры отжига при однонаправленном токе проводимость стекла возрастает, причем на один порядок величины больше, чем соответствующее возрастание для случая знакопеременного тока. В процессе отжига при однонаправленном токе проводимость уменьшается на ~ 1,5 порядка величины, а при знакопеременном токе наоборот увеличивается на ~ 0,5 порядка, причем, при однонаправленном токе количество электричества, прошедшее через образец, составило $5{,}6\cdot10^{-2}$ Кл.

На рис. 4 и 5 представлены для стекол С87-2 и С78-4, соответственно, зависимости числа n заряженных частиц на единицу площади, принявших участие в массопереносе через объем (кривые 1) и температуры T образцов (кривые 2) от времени в процессе нагрева и изотермической выдержки при 450 °С.

Все эти факты, включая результаты рентгеноструктурных исследований, указывают на то, что при однонаправленном электрическом токе электромассоперенос оказывает существенно влияние как на электропроводность, так и на структуру стекла.

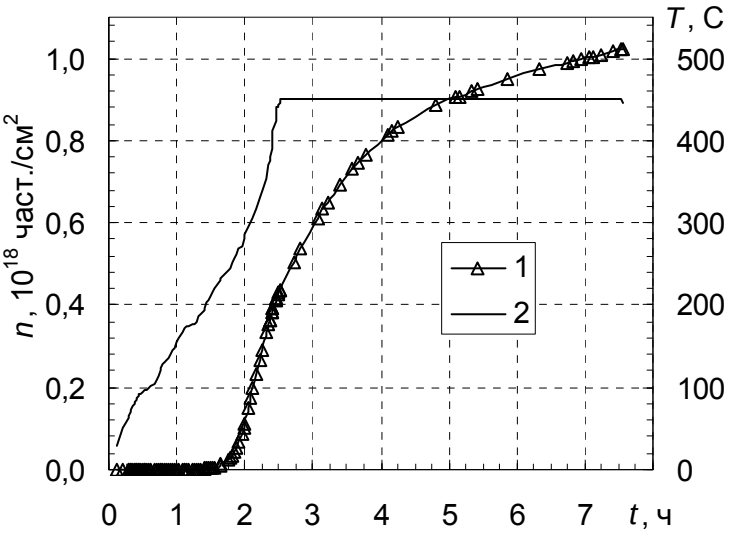


Рис. 4. Зависимость числа n заряженных частиц на единицу площади, принявших участие в массопереносе через объем стекла С87-2 (1), и температура образца (2) от времени в процессе нагрева и изотермической выдержки при 450 °С

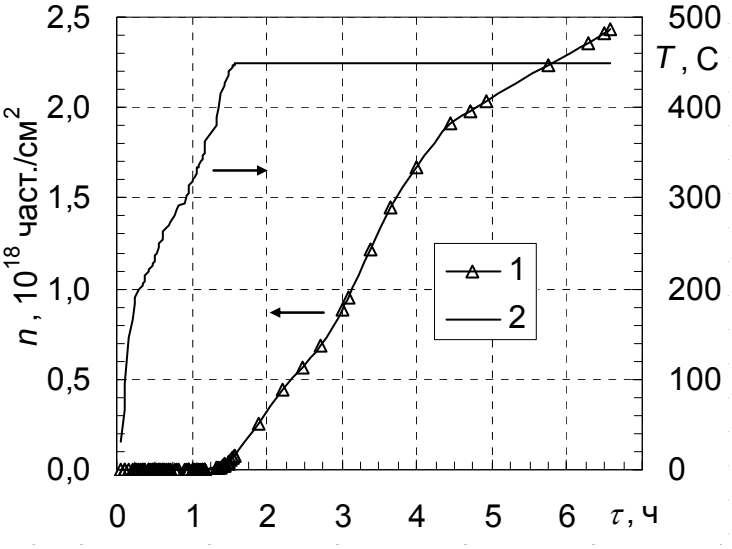


Рис. 5. Зависимость числа *n* заряженных частиц на единицу площади, принявших участие в массопереносе через объем стекла С78-4 (1), и температура образца (2) от времени τ в процессе нагрева и изотермической выдержки при 450 °С

Литература

1. Кулов С.К. Микроканальные пластины. – Владикавказ: Северо-Кавказский технологический университет, 2001. – 86 с.
2. Андреев Н. С., Мазурин О. В., Порай-Кошиц Е. А. Явление ликвации в стеклах. / Под ред. М. М. Шульца. Л. Наука. 1974, 220 с.
3. McMillan P. W. Glass-ceramics. London. UK, Academic Press, 1979.
4. Слезов В. В., Сагалович В.В. Диффузионный распад твердых растворов // УФН. 1987, т. 151, № 1 С. 67—104.
5. Алексеева И. П., Атонен О. В., Голубков В. В., Онущенко А. А., Раабен Э. Л. Кинетические закономерности выделения нанокристаллов PbS в натриевоцинковосиликатном стекле // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 1. С. 3—11.
6. Кармоков А. М., Кулов С. К., Молоканов О. А., Шомахов З. В. Электропроводность стекол для микроканальных пластин в процессе образования и роста нанокристаллов // IX Международная научная конференция. Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии. Кисловодск – Ставрополь: СевКавГТУ, 2009. С. 202—203.
7. Кулов С. К., Кармоков А. М., Молоканов О. А. Наноразмерные неоднородности на поверхности свинцово-силикатного стекла для МКП // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2009. Т. 73. № 11. С. 1649—1651.

ELECTRIC MASS TRANSFER IN S87-2 AND S78-4 LEAD-SILICATE GLASSES DURING HEATING AND ISOTHERMAL ANNEALING

Karmokov A.M., Molokanov O.A., Shomakhov Z.V., Molokanova O.O.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The temperature dependence and kinetics of the electrical conductivity of lead-silicate glasses S87-2 and S78-4 have been studied experimentally. The values of the activation energy of electrical conductivity in different temperature ranges corresponding to different mechanisms of conductivity are obtained. The effect of mass transfer under the action of an electric field on the structural changes of glasses, electrical conductivity and diffusion coefficients has been established.Estimates are made of the time required for the establishment of phase equilibrium in the glass structure depending on the annealing temperature.

Keywords: *conductivity activation energy, diffusion coefficient, electrical conductivity, isothermal annealing, kinetics of electrical conductivity, lead-silicate glass, phase formation, structural transformations*

УДК 532.61.08; 532.612 19-151

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КРАЕВОГО УГЛА СМАЧИВАНИЯ СВИНЦОМ ХЛОРИДОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ С ДОБАВКАМИ СЕРЕБРА, ОЛОВА И МЕДИ

Дышекова А.Х., Кармоков А.М., Молоканов О.А., Аброков И.И., Нагаплежева Р.Р.

Кабардино-Балкарский Государственный университет, Нальчик

Рассмотрено влияние малых добавок меди, серебра и олова на краевой угол смачивания монокристаллов хлоридов калия и натрия. Выявлен характер межфазного взаимодействия границы раздела свинец – монокристаллы хлоридов натрия и калия с добавками указанных металлов.

Ключевые слова: *краевой угол смачивания, хлорид натрия, хлорид калия, монокристалл*

Введение

Свинец высокой и особой чистоты находит широкое применение в энергетических установках, в частности, в качестве теплоносотеля в атомных реакторах[1], а также в некоторых технологиях современной микроэлектроники. Для очистки свинца используют различные адсорбенты [2], например, соли щелочных металлов. Небольшое добавление этих солей в расплав свинца позволяет адсорбировать на межфазную границу те или иные примеси содержащиеся в жидкости. В связи с этим, исследования межфазных взаимодействий жидкого свинца с твердыми щелочно-галоидными кристаллами дает возможность определения характера взаимодейсвия и температурную область наилучшего взаимодействия адсорбента и адсорбата. В процессе очистки, каждая из солей адсорбирует из расплава определенные примеси. В работах [3, 4] были исследованы температурные зависимости краевого угла смачивания свинцом чистых щелочногалоидных монокристаллов и расчитаны энергетические характеристики межфазной границы, такие как межфазное натяжение и работа адгезии. Было установлено влияние примесей, содержащихся в свинце, на значения этих параметров.

Настоящая работа посвящена исследованию зависимости краевого угла смачиванния монокристаллов хлоридов калия и натрия с добавками меди, серебра и олова и выявлению характера взаимодействия на межфазной границе свинец – монокристалл.

Методика эксперимента

Исследование температурной зависимости краевого угла смачивания проводилось по методу лежащей капли. Вакуумная камера откачивалась до давления $5\cdot10^{-3}$ Па, после чего в камеру напускался аргон (ОСЧ). В процес-

се исследования подложка нагревалась до температуры плавления свинца (600 К), после чего вся система выдерживалась до термодинамического равновесия при данной температуре (~ 10—15 минут). Измерения краевого угла проводятся при температурах от точки плавления свинца (600 К) до 1050 К с изотермической выдержкой в точках измерения. Длительность изотермической выдержки определялась по времени достижения термодинамического равновесия в исследуемой системе. Температура контролировалась с точностью ± 1 °С. В качестве подложек использовались монокристаллы хлоридов натрия и калия с добавками Ag, Sn и Cu.

Профиль капли на подложке фотографируется по мере ступенчатого повышения температуры с предварительной выдержкой на каждой температурной полке. Полученные изображения профилей капли обмеряются в программе Corel Draw на персональном компьютере. Значение краевого угла определяли проведением касательной к контуру в точке встречи кривой, образующей поверхность капли и поверхность твердого тела. Результаты измерения обрабатываются методом наименьших квадратов, ошибка измерения составляет ~ 2 %.

Результаты измерений

Результаты экспериментальных измерений температурной зависимости краевого угла смачиваия для хлоридов калия и натрия с примесями Cu, Ag и Sn, а также ориентационной зависимости щелочногалоидных кристаллов с примесью серебра представлены на рис. 1–3.

Из рис. 1 видно, что при повышении температуры начиная от плавления свинца наблюдается монотонное уменьшение краевого угла смачивания поверхности хлорида калия. На графике наблюдается уменьшение краевого угла смачивания при определенной температуре в зависимости от металла-добавки. Для этой системы температура начала уменьшение угла смачивания свинца кристаллом KCl наблюдается при содержании примеси Cu. Она составляет ~880 К и снижение угла наблюдается вплоть до 950 К. Примесей Ag и Sn в кристалле приводят к скачкообразному спаду угла смачивания при ~950 К от 147 до 124 градусов. Конечное значение краевого угла смачивания для всех трех примесей совпадают в пределах ошибки измерения.

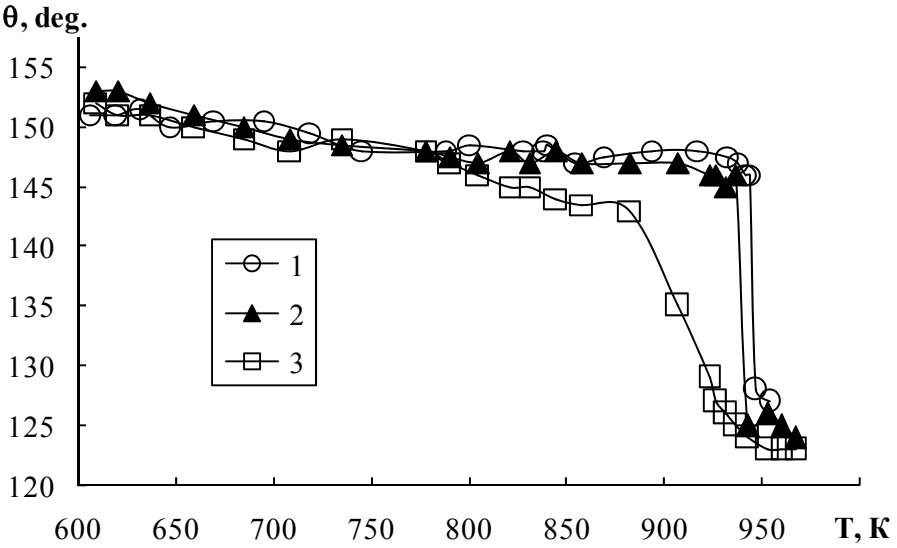


Рис. 1. Температурная зависимость краевого угла смачивания свинцом хлорида калия (100) с добавками: 1 – Ag; 2 – Sn; 3 – Cu

На рисунке 2 показаны аналогичные исследования температурной зависимости краевого угла смачивания свинцом поверхности монокристалла NaCl с теми же добавками Ag, Sn и Cu. В этом случае также наблюдается уменьшение краевого угла смачивания при повышении температуры, но для разных металлов примесей спад начинается при разных температурах. Как и на рис. 1, тепература начала крутого снижения краевого угла смачивания наблюдается для NaCl с примесью Cu (кривая 1) и составляет ~ 820 К и снижается от 145 до 123 градусов при температуре 870 К. В монокристалле NaCl с содержанием примеси Ag резкое уменьшение угла смачивания начинается при температуре ~ 890 К и снижается от 140 до 118 градусов при температуре ~ 900 (кривая 2).

Наибольшее снижение краевого угла смачивания с повышением температуры наблюдается в кристаллах NaCl с примесью Sn, который снижается от ~ 145 до 110 градусов. При этом интервал температур резкого уменшения краевого угла имеет наибольшее значение, по сравнению с предыдущими, и составляет 940–950 К (кривая 3).

Кроме того, исследованы температурные зависимости краевого угла смачивания свинцом поверхности монокристалла хлорида калия с добавкой Ag для трех кристаллографических ориентаций (100), (110), (111). Результаты исследования представлены на рис. 3.

Как видно из графика наблюдается небольшая ориентационная зависимость температуры начала резкого уменьшение краевого угла смачивания, причем она согласуется с изменением ретикулярной плотности поверхности для различных ориентаций.

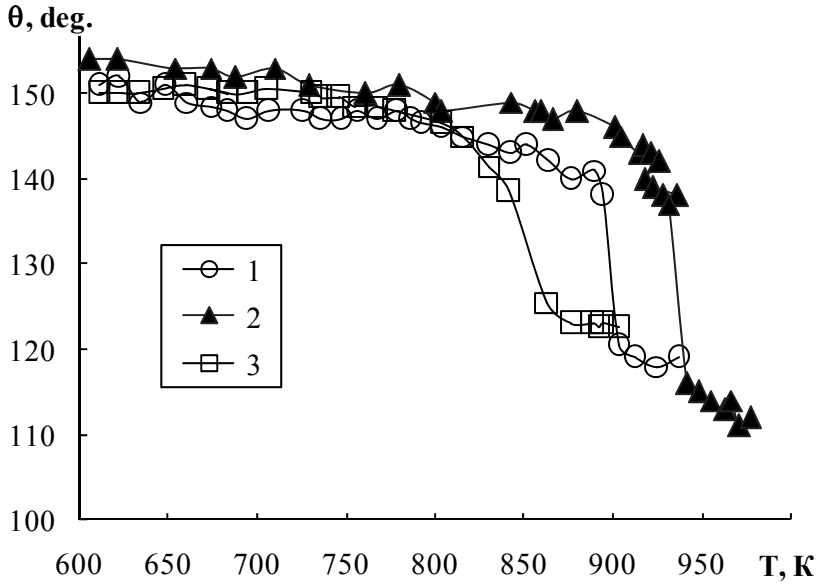


Рис. 2. Температурная зависимость краевого угла смачивания свинцом хлорида натрия (100) с добавками: 1 – Ag; 2 – Sn; 3 – Cu

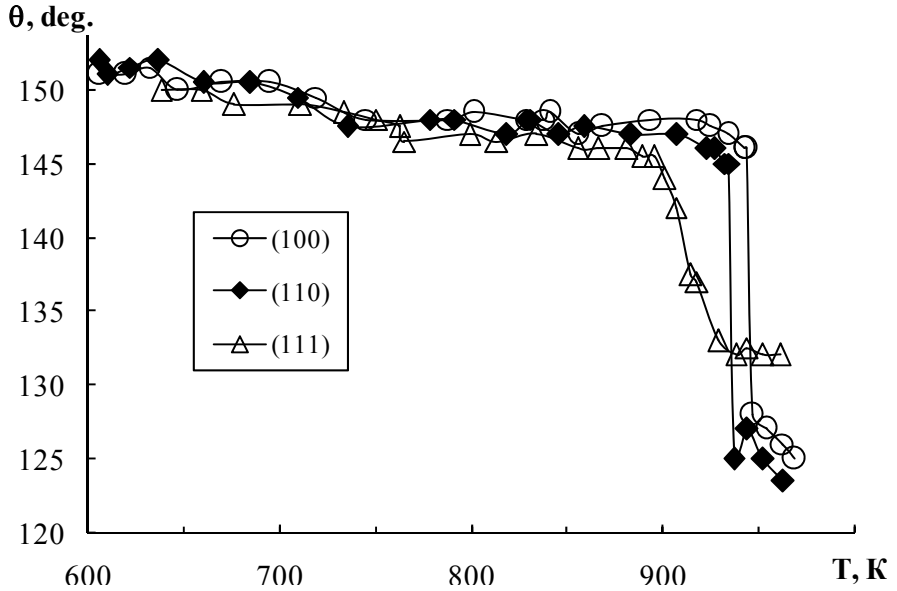


Рис. 3. Температурная зависимость краевого угла смачивания свинцом хлорида калия с добавкой Ag для ориентаций (100), (110), (111)

Как видно из графика наблюдается небольшая ориентационная зависимость температуры начала резкого уменьшение краевого угла смачивания, причем она согласуется с изменением ретикулярной плотности поверхности для различных ориентаций.

Для кристаллографических ориентаций (100) и (110) изменения температурных зависимостей почти совпадают и скачек угла смачивания происходит при температурах ~ 935 и 945 К соответственно (кривые 1 и 2). При этом краевой угол смачивания уменьшается ~ от 147 до 123–125 градусов.

Наиболее пологий спад угла смачивания наблюдается для кристаллографической ориентации (111), но в этом случае изменение краевого угла происходит в пределах от ~ 146 до 132 градусов (кривя 3).

Выводы

Полученные результаты показывают уменьшение температурной зависимости краевого угла смачивания (~ 25 градусов) для хлорида калия с добавками Ag, Sn, Cu при температурах от 900 до 950 К. Для хлорида натрия аналогичная зависимость претерпевает скачек при температуре 850–950 К и составляет 35 градусов. Также установлена ориентационная зависимость краевого угла смачивания свинцом монокристаллов хлорида калия с добавками Ag, Sn и Cu, что отличается от результатов полученных для чистых кристаллов в контакте с жидким свицом [3].

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. Козин Л.Ф., Морачевский А.Г. Физико–химия и металлургия высокочистого свинца. М.: Металлургия, 1991. С. 224.
3. Кармоков А.М., Дышекова А.Х., Молоканов О.А., Нагоев Б.Н. Исследование межфазного взаимодействия жидкого свинца с щелочно-галоидными кристаллами. Конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – Т. 14, №1. – С. 29 – 32.
4. Дышекова А.Х., Кармоков А.М. Межфазное взаимодействие расплава свинца с монокристаллом NaCl ориентации (100), (110) и (111). Известие КБГУ. Том I, № 2. – 2011.

DEPENDENCE ON TEMPERATURE OF THE ANGLE OF WETTING BY LIQUID PB OF CHLORIDES OF POTASSIUM AND SODIUM WITH ADDITIVES OF SILVER, TIN AND COPPER

Dyshekova A.H., Karmokov A.M.,
Molokanov O.A., Abrokov I.I., Nagaplezheva R.R.
Kabardino-Balkarian State university, Nalchik

Influence of small additives of copper, silver and tin on the angle of wetting of monocrystals of chlorides of potassium and sodium is considered. The nature of interphase interaction of limit of the section monocrystals of chlorides of sodium and potassium with additives of the specified metals is revealed.

Keywords: *wetting angle, sodium chloride, potassium chloride, monocrystal*

УДК 537 19-152

МАТРИЦА ДЛЯ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ МИШЕНИ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Хатукаев Х.М., Маремкулов З.А., Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М.

Кабардино-Балкарский Государственный университет, Нальчик

Методами термического и электродугового напыления на поверхность пироэлектрического кристалла дейтерированного триглицинсульфата получена матрица для регистрации инфракрасного излучения. Полученная матрица представляет собой структуру металлическая пленка - катализатор - графит т.е. структуру пленки из хрома/графита и никеля/графита.

Ключевые слова: *алюминий, графит, матрица, пироэлектрик, пленка, распыление, триглицинсульфат, хром*

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 теплометрии преобразователи на пироэлетриках для измерения температуры, теплоемкости, теплопроводности, теплообмена и др. имеют предельную чувствительность порядка 10^{-7} К. В настоящее время они широко внедряются в тепловизионные устройства [1].

В настоявшей работе представлены методические особенности формирования проводящей матрицы на поверхности пироэлектрического кристалла триглицинсульфата с целью концентрации зарядов на выпуклой поверхности элемента матрицы (ячейки).

В [2-5] 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 является пироэлектрическая мишень. Для увеличения чувствительности и разрешения на рабочую поверхность пироэлектрического кристалла наносится металлическая матрица в виде пленки хрома или никеля размером 16×16 мкм, затем на эту поверхность графитовая пленка или углеродные нанотрубки. Это создает возможность стекания зарядов накопленных в пироэлектрике под пленкой на остриях нанотрубок.

Однако, нанесение пленок на поверхность пироэлектрика сопряжена с трудностями связанными с зарядкой поверхности монокристалла в ре-

зультате нагрева и низкой температурой фазового перехода кристалла дейтерированного триглицинсульфата применяемого в наших исследованиях.

Пленки хрома и никеля на поверхность пирокристалла триглицинсульфата наносили в вакууме ~ $3 \cdot 10^{-3}$ Па из вольфрамового испарителя. Для контроля качества напыления параллельно хрома и никеля 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 пироэлектрика тепло отводилось металлической сеткой из никелированной меди, которая служила также шаблоном для напыления матрицы. Нагрев и распыление навесок хрома и никеля проводили при высокой скорости (~70 градусов в секунду). При таких скоростях пироэлектрик не успевает разогреваться до температуры Кюри, что позволяет избежать растрескивание кристалла при фазовом переходе. На поверхность хромовой и никелевой пленок (матрицы) наносилась пленка графита методом электродугового распыления в вакууме ~10 Па в течение 2 минут.

На рисунке 1 показаны микрофотографии поверхностей матрицы из пленок хрома (рис. 1а) и никеля (рис. 1б) на стеклянной подложке, а на рис. 2 − матрица из пленок хрома (а) и никеля (б) на ДТГС с размером ячейки 16×16 мкм.

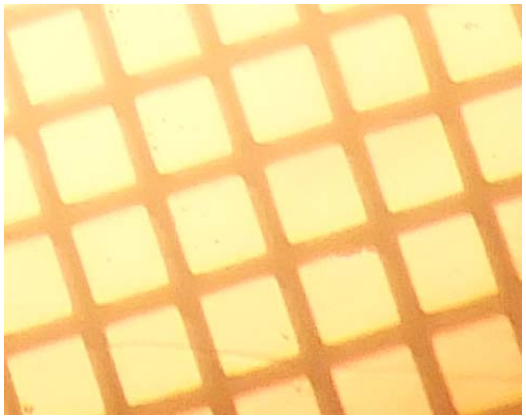
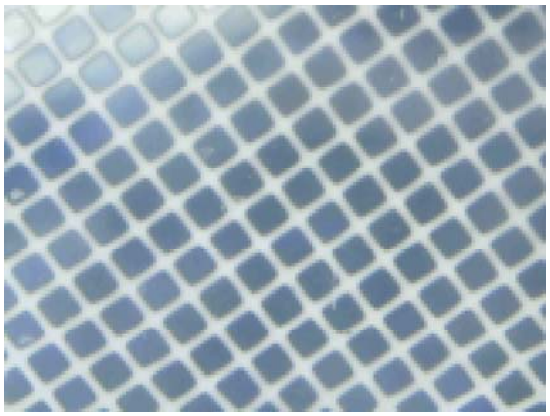

а)

б)

Рис. 1. Матрица из пленок хрома (а) и никеля (б) на стекле. Размер ячейки 14×14 мкм

Как видно из рисунков 1 и 2, морфология поверхностей пленок хрома и никеля на стеклянной и монокристаллической ДТГС различаются. Очевидно, это связано с влиянием зарядки поверхности пирокристалла в результате разогрева поверхности при термическом распылении.

Для последующего исследования на растровом электронном микроскопе образцы с пленками графита на поверхностях катализаторов из хрома и никеля, проводились на стеклянных подложках из-за разрушения монокристалла ДТГС под действием электронного луча.

Поверхность пленки хрома покрыта на 85%. Многослойное изображение поверхности структуры Cr-C представлена на рис. 3 и 4.

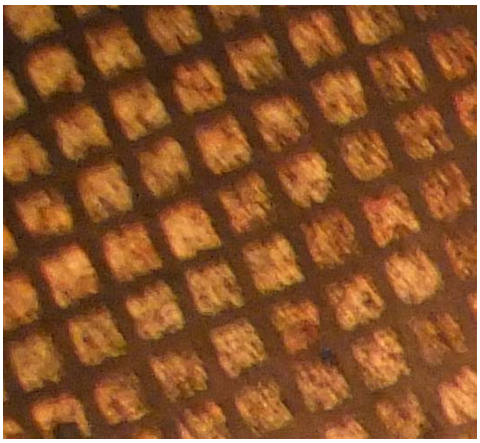
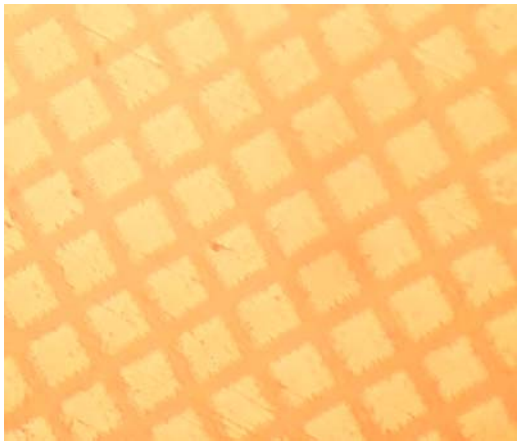
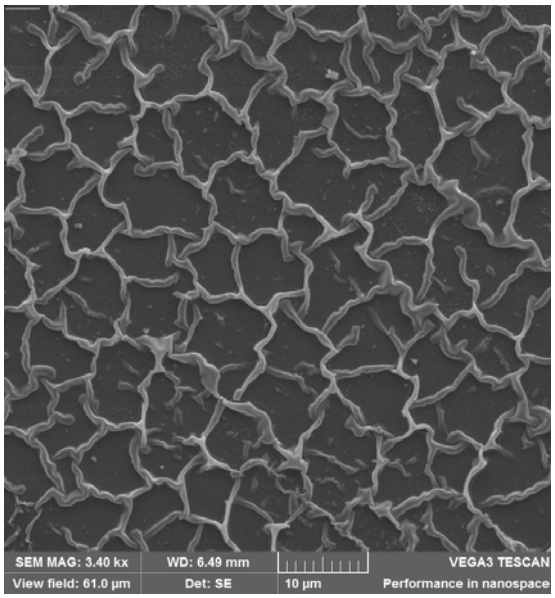
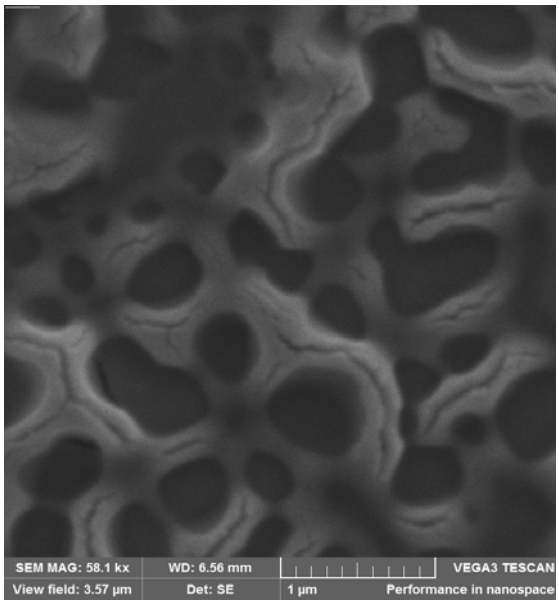
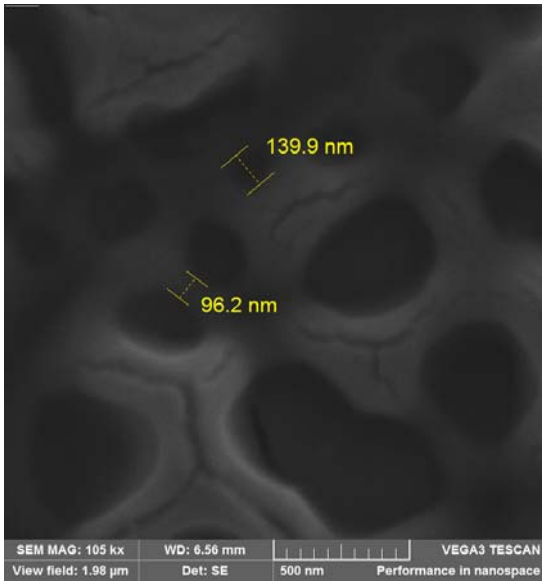
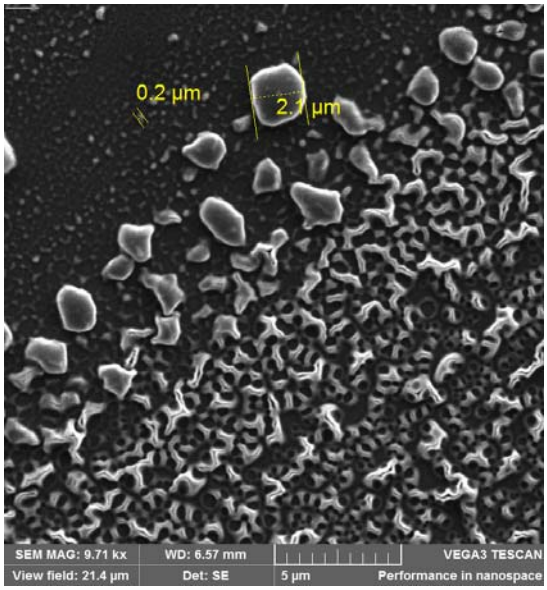

а)

б)

Рис. 2. Матрица из пленок хрома (а) и никеля
(б) на ДТГС. Размер ячейки 16×16 мкм



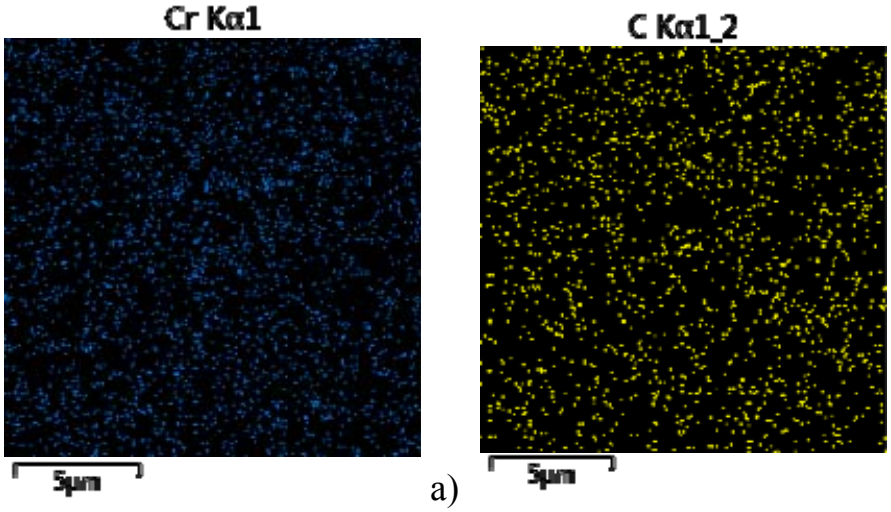
а)


б)


в)


г)

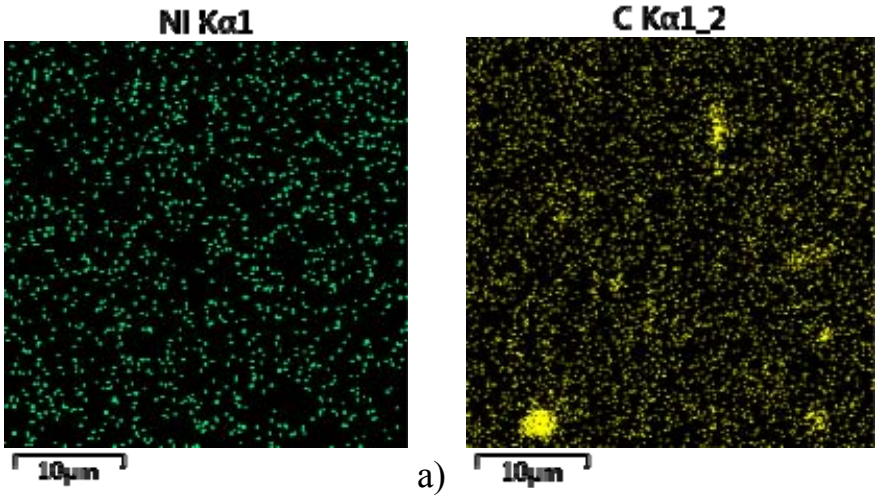
Рис. 3. Микрофотографии поверхности графита на пленке хроме (подложка из стекла) при различных увеличениях (а, б, в) и на границе ячейки матрицы (г)



а) б)

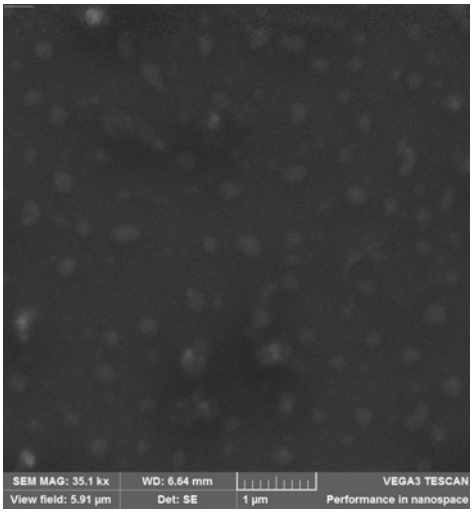
Рис. 4, Многослойное изображение поверхности структуры Cr-C: а - изображение хрома, б – изображение графита

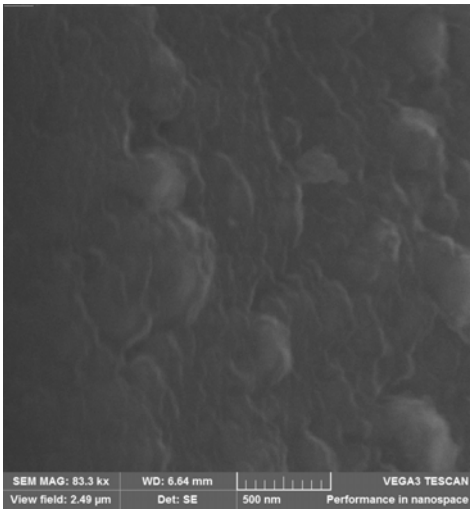
В случае структуры стекло/никель/графит поверхность пленки никеля покрыта на 95 %. Многослойное изображение поверхности структуры Ni-C представлена на рис. 5 и 6. В отличие от структуры хром/графит на поверхности наблюдаются частицы более крупных размеров ~ 3-4 мкм. При более высоких увеличений на поверхности наблюдаются множество частиц выпуклой формы, что могут быть источниками электронов при автоэлектронной эмиссии



а) б)

Рис. 5. Многослойное изображение поверхности структуры Cr-C: а - изображение никеля, б – изображение графита



а)


б)

Рис. 6. Изображение поверхности графита на пленке никеля при различных увеличениях (а, б)

Изображение этих поверхностей полученные на растровом электронном микроскопе (РЭМ) отличаются от фотографии полученных с помощью оптического микроскопа (рис. 1 и 2). Это связано с зарядкой поверхности под действием зондирующего электронного пучка.

Автоэмиссия электронов с поверхностей ячеек, полученные со структур хром/графит и никель/графита, происходит при более низких напряжениях по сравнению с поверхности пленки чистого хрома, никеля и чистой поверхности пироэлектрика ДТГС, что очевидно связано с развитой поверхностью этих структур. Если на поверхности пленки образуются выступы или углеродные нанотрубки, то автоэмиссии с этих выступов или нанотрубок будет максимальной. Использование матриц из полученных пленочных структур позволят снизить потенциал автоэмиссии электронов с поверхности ячейки, увеличить концентрацию тока эмиссии на выступах и тем самым увеличить чувствительность приемника в тепловизионных устройствах.

Литература

1. http://etm.mpei.ru/App_Text/tut/diel/6_11_0_diel.pdf
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 пироэлектрике. Материалы IX Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике».— Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2017. 474-476.
4. Кармоков А.М., Молоканов О.А., Платов Э.А., Хатукаев Х.М. Преобразователи ИК-изображений на пироэлектриках. Материалы IX Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике».— Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2017. 47-52.

5. Хатукаев Х.М., Люев В.К., Молоканов О.А., Кармоков А.М. Пироэлектрическая мишень для регистрации инфракрасного излучения. Материалы X Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике».— Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2018. 176-180.

MATRIX FOR PYROELECTRIC TARGET FOR REGISTRATION OF INFRARED RADIATION

Khatukaev Kh.M., Maremkulov Z.A., Karmokova R.Yu., Karmokov A.M.

Kabardino-Balkariaan state university, Nalchik

The matrix for registration of infrared radiation was obtained by thermal and electric arc spraying on the surface of a pyroelectric crystal of deuterated triglycine sulfate. The resulting matrix is a metal film - catalyst - graphite structure, that is, the structure of a film of chromium/graphite and nickel/graphite.

Keywords: *aluminum, chromium, film, graphite, matrix, pyroelectric, sputtering, triglycine sulfate*

УДК 53.096 19-153

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА PBTE, ДОПИРОВАННОГО CdSe

Калмыков Р.М., Кармоков А.М., Молоканов О.А.

Кабардино-Балкарский Государственный университет, Нальчик
kalmykov.rustam@yandex.ru

Проведены исследования влияния структурных и фазовых превращений на термоэлектрические свойства PbTe, допированного соединениями CdSe различных мольных концентраций. Исследования показали, что при минимальном значении параметра решетки образующихся новых фаз в матрице PbTe (при концентрации примеси 0,5 мол. %) имеют минимальное значение удельная электропроводность и коэффициент термоЭДС. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к увеличению этих параметров.

***Ключевые слова**: теллурид свинца, термоэлектрический материал, селенид кадмия, рентгенофазовый анализ, коэффициент термоЭДС, удельная электропроводность, термоэлектрическая мощность*

Повышение термоэлектрических свойств PbTe и твердых растворов на его основе требует поиска новых легирующих примесей [1, 2]. При этом повышенный интерес представляет исследование поведения в матрице данного полупроводникового соединения примесей, близких по своей физико-химической природе к исходному сплаву. Анализ фазовой диаграммы состояния теллурида свинца показывает [3], 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. Эти условия оказывают существенное влияние на термоэлектрические свойства полученного материала.

В связи с этим в настоящей работе представлены результаты исследования влияния структурных и фазовых превращений на термоэлектрические свойства сплавов теллурида свинца, допированных соединениями CdSe различных мольных концентраций [4].

Для проведения исследования были приготовлены образцы теллурида свинца с добавками частиц CdSe (0,5, 1, 2, 3, 5, 7 и 10 мол %). Исходными компонентами были свинец особой чистоты (99,999 %), теллур особой чистоты (99,999 %) и селенид кадмия особой чистоты (99,999 %) в форме дисперсного порошка с размерамичастиц 28-35 мкм [5]. Процесс синтеза проводился под высокотемпературным флюсом в атмосферной среде при температуре ~ 1190 К. Образовавшийся расплав подвергался постоянному перемешиванию с помощью акустических волн частотой 22 кГц и мощностью 400 Вт. Затем расплав выдерживался в течение 20 мин при температу-

ре 1220 К. Полученный сплав охлаждался со скоростью ~ 130 град/мин до температуры 850 К, после чего подвергался отжигу в течение 10 ч.

В целях стабилизации структуры исследуемые образцы подвергались повторному изотермическому отжигу в течение 10 ч при температуре 750 К.

Для полученных образцов были исследованы структурные и фазовые изменения, а также изучены их влияние на термоэлектрические свойства материалов.

Полученные значения параметра решетки для соединения теллурида свинца и сингония хорошо согласуются с литературными данными [1] и составляют a = 6,46 Å, а сингония – Fm-3m (225). При добавлении в матрицу теллурида свинца примеси селенида кадмия порядка 0,5 мол% наблюдается образование новых фаз. Структура образующих фаз имеет такую же симметрию, как и исходное нелегированное соединение PbTe, гранецентрированную кубическую решетку с классом симметрии Fm3m. Дальнейшее увеличение легирующей примеси CdSe порядка 1 мол % приводит к повышению значения параметра решетки двух фаз, которые также присутствуют в матрице теллурида свинца с содержанием 0,5 мол % примеси 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, которые присутствуют в обоих образцах: CdTe и $Cd(Se_{0.6}Te_{0.4})$. Эти фазы имеют гранецентрированную кубическую и примитивную гексагональную симметрии с пространственной группой F-43m и P63mc, соответственно.

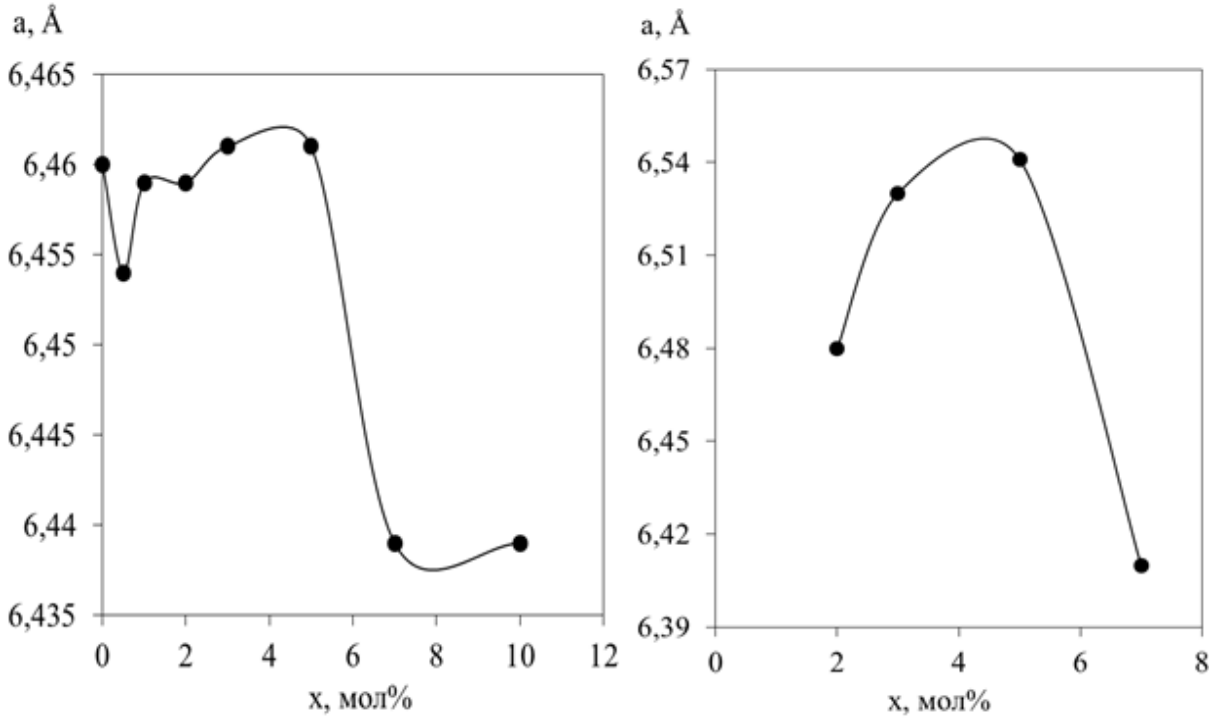
На рис. 1а представлена зависимость параметра решетки от концентрации для исходной матрицы PbTe, а на рис. 1б – для новой фазы CdTe.

Параметр решетки a для фазы CdTe растет с увеличением концентрации легирующей примеси: a = 6,480 Å для 2 мол%, a = 6,530 Å для 3 мол %.

Для соединения теллурида свинца с содержанием 2 мол% CdSe помимо указанных фаз также присутствуют новые фазы: $Cd(Pb_{19}Te_{20})$ и $Cd(Se_{0.7}Te_{0.3})$. Кристаллографическая симметрия и параметр решетки этих фаз существенно различаются и составляют Fm-3m (225), a = 6,454 Å и P63mc (186), a = 6,360 Å, соответственно.

Для образца с содержанием примеси 3 мол% CdSe также характерно присутствие новой фазы: $(Cd_{0.06}Pb_{0.94})Se$. Симметрия данной фазы совпадает с исходной матрицей, гранецентрированный куб с пространственной группой Fm-3m, но параметр решетки существенно уменьшается и составляет a = 6,105 Å. Эти изменения в процессах фазообразования существенно оказывают влияние на термоэлектрические свойства исследованных образцов.

Дальнейшее увеличение концентрации легирующей примеси CdSe до 5 мол% не приводит к образованию новых молекул в соединении и имеющаяся в этом образце фаза $Cd(Se_{0.6}Te_{0.4})$ характеризуется теми же значениями параметра решетки a, что и для PbTe при концентрациях примеси 2 и 3 мол% CdSe. Однако значение параметра решетки a для фазы CdTe выше, чем в остальных образцах, и составляет a = 6,541 Å.



а б

Рис. 1. Зависимость параметра решетки от концентрации для соединения: а) PbTe; б) CdTe

В соответствии с полученными результатами исследования следует отметить, что матрица PbTe является α фазой со структурой поваренной соли, соединение CdTe – β фаза со структурой сфалерита, соединение $Cd(Se_{0.6}Te_{0.4})$ – γ фаза со структурой вюрцита.

На рис. 2 представлена температурная зависимость коэффициента термоЭДС PbTe с примесями CdSe различных концентраций после проведения изотермического отжига.

Для теллурида свинца, прошедшего изотермический отжиг при температуре 750 К в течение 10 часов (линия 1, рис. 2), максимальное значение коэффициента термоЭДС составляет α=350 мкВ/К при температуре Т=415 К. При добавлении примеси CdSe порядка 0,5 мол% наблюдается небольшой спад значения термоЭДС и смещение температуры, при котором параметр достигает максимума, в область высоких значений на графиках температурной зависимости (линия 2, рис. 2).

Наибольшее значение составляет α=330 мкВ/К при температуре Т=440 К. это явления по-видимому связано с процессами фазообразования в сплаве.

Исследования, проведенные в указанном интервале температур, показали, что наибольшее значение коэффициента термоЭДС получено для образца PbTe, содержащего 2 мол% CdSe и составляет α=365 мкВ/К при температуре Т=370 К (линия 4, рис. 2).

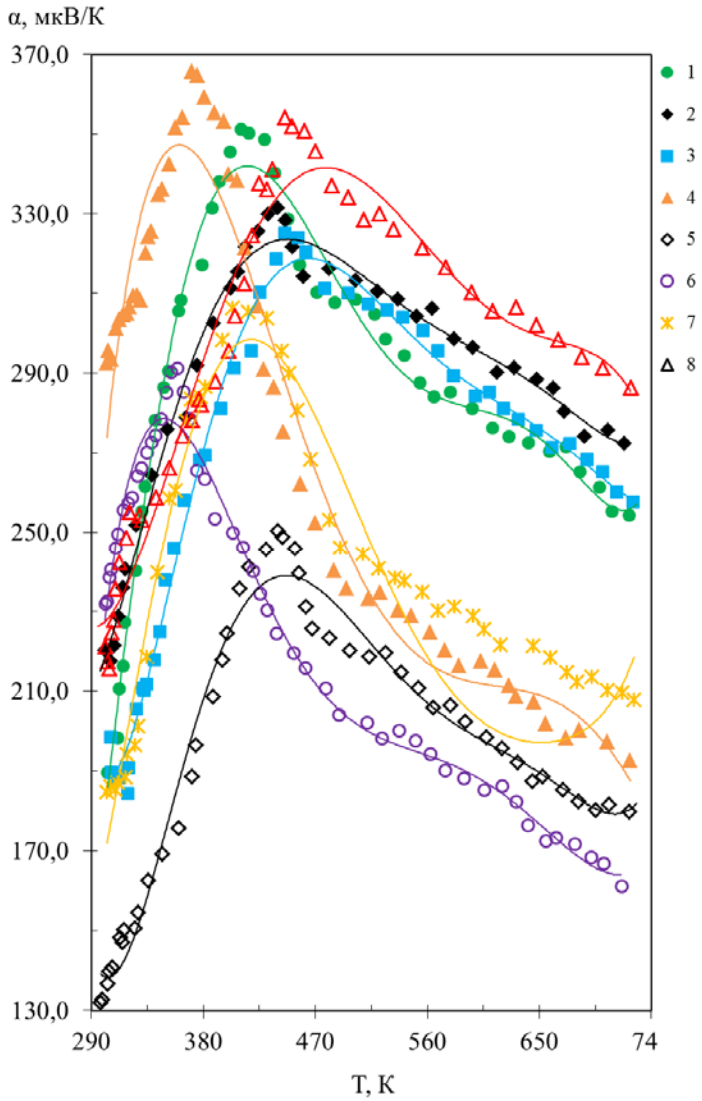


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента термоЭДС PbTe с примесями CdSe различных концентраций после изотермического отжига: 1 – PbTe; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 3; 6 – 5; 7 – 7; 8 – 10 мол %

На рис. 3 представлены зависимости удельной электропроводности исследованных образцов от обратной температуры после проведения изотермического отжига.

Характер температурной зависимости удельной электропроводности и ее абсолютные значения существенно отличаются от результатов исследований, полученных в работе [6]. После проведения отжига удельная электропроводность увеличивается для исходного нелегированного соединения PbTe и имеет максимальное значение $\sigma \sim 424$ $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ при T=710 К. Видно, что малые добавки CdSe после изотермического отжига снижают удельную электропроводность. Образец, содержащий 0,5 мол% CdSe, имеет максимальное значение $\sigma \sim 280$ $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ при T=720 К, а для образца, содержащего 1 мол% CdSe, наибольшее значение электропроводности составляет $\sigma \sim 340$ $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ при T=710 К.

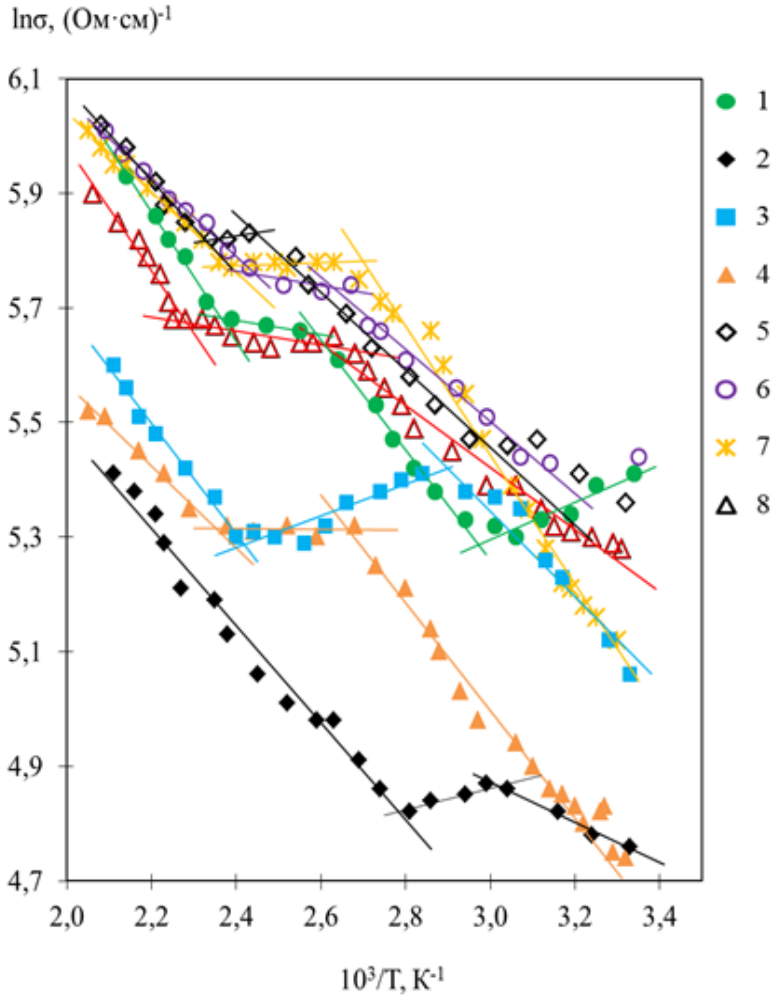


Рис. 3. Температурная зависимость удельной электропроводности PbTe с примесями CdSe различных концентраций после изотермического отжига: 1 – PbTe; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 3; 6 – 5; 7 – 7; 8 – 10 мол %

При дальнейшем увеличении концентрации примеси CdSe до 10 мол% характер температурной зависимости удельной электропроводности не изменяется. При этой концентрации примеси наибольшее значение электропроводности составляет $\sigma \sim 420$ $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ при T=730 К. Максимальное значение удельной электропроводности после изотермического отжига получено для образца, содержащего 3 мол% CdSe при T=720 К и составляет $\sigma \sim 470$ $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$.

С учетом концентрационной зависимости удельной электропроводности, значение которой растет с увеличением концентрации примеси, 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 термоЭДС.

На рис. 4 представлена температурная зависимость коэффициента термоэлектрической мощности PbTe с примесями CdSe различных концентраций после проведения изотермического отжига.

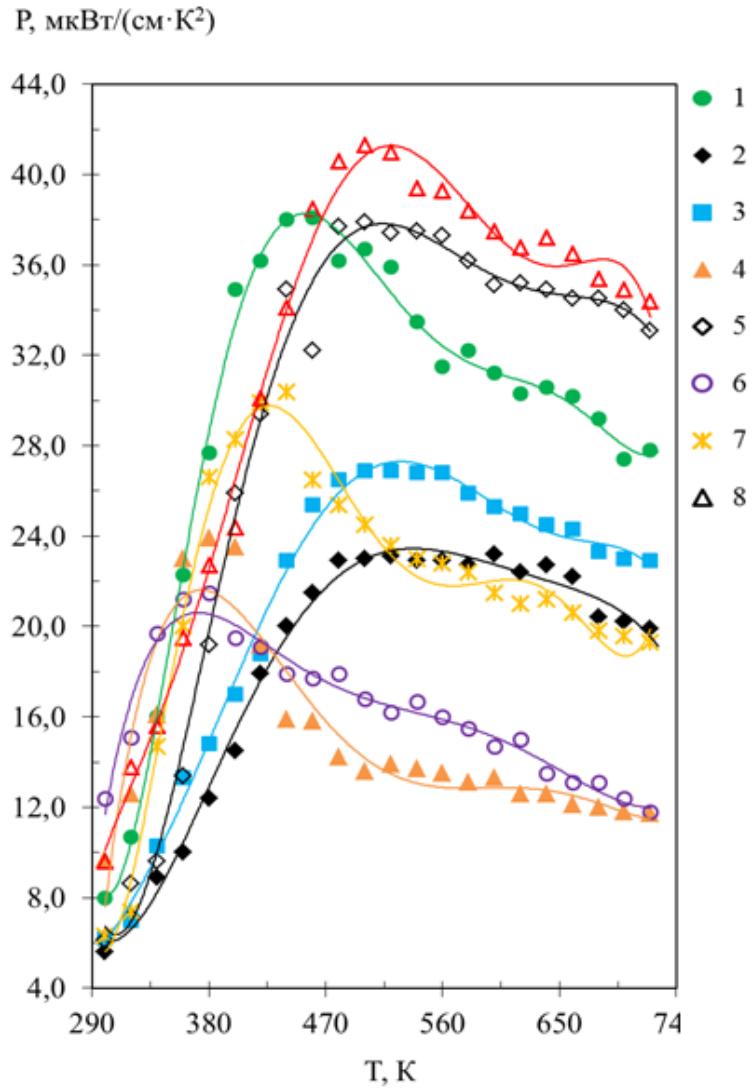


Рис. 4. Температурная зависимость термоэлектрической мощности PbTe с примесями CdSe различных концентраций после изотермического отжига: 1 – PbTe; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 3; 6 – 5; 7 – 7; 8 – 10 мол%

По сравнению с результатами работы [6], проведение изотермического отжига существенно увеличивает термоэлектрическую мощность образцов. Значение мощности для исходного нелегированного соединения PbTe после проведения отжига возрастает с 6,8 мкВт/(К^2·см) до 38,1 мкВт/(К^2·см) при температуре Т=450 К (линия 1, рис. 4).

Наибольшее значение термоэлектрической мощности получено при концентрации примеси CdSe 10 мол %. Длительный изотермический отжиг синтезированного образца существенно влияет на характер температурной зависимости мощности. Так, показано, что в интервале температур от 300 до 460 К значения параметра равномерно увеличиваются. При дальнейшем увеличении температуры замедляется рост мощности и вплоть до температуры Т=740 К она монотонно уменьшается. Максимальное значение термоэлектрической мощности сплава после проведения изотермического отжига составило Р=41,6 мкВт/(К^2·см) при температуре Т=460 К.

Таким образом, исследования изменения фазового состава, удельной электропроводности и термоЭДС PbTe при малых концентрациях CdSe показывают взаимную связь между этими параметрами. При концентрации примеси 0,5 мол % параметр решетки образующихся новых фаз в матрице

PbTe имеют минимальное значение. При этой концентрации удельная электропроводность и коэффициент термоЭДС также имеют наименьшее значение. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к увеличению этих параметров.

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. С.П. Зимин, Е.С. Горлачев. Наноструктурированные халькогениды свинца. – Ярославский государственный университет, 2011, 232с.
3. Д.М. Чижиков. Теллур и теллуриды. М.: Изд-во «Наука», 1966, с. 286.
4. 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.
5. Патент РФ № 2642890 от 29.01.2018. Кармоков А.М., Калмыков Р.М. Способ получения термоэлектрического материала для термоэлектрических генераторных устройств на основе теллурида свинца.
6. R.M. Kalmykov, A.M. Karmokov, Z.V. Shomakhov. Electrophysical properties of PbTe doped with CdSe // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2017. 816. – 012006.

THE INFLUENCE OF STRUCTURE AND PHASE CHANGE ON THE THERMOELECTRIC PROPERTIES OF PBTE, DOPING OF CDSE

Kalmykov R.M., Karmokov A.M.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik
kalmykov.rustam@yandex.ru

In this article the research of influence of structure and phase change on thermoelectric properties of PbTe doping by different mole concentration of CdSe is proposed. The research showed, that the minimum value of the lattice parameter of the emerging new phases in the PbTe matrix (at a concentration of 0,5 mol%) has a minimum value of the specific electric conductivity and the thermoelectric power coefficient. The further increase of concentration leads to an increase in these parameters.

Keywords*: lead telluride, thermoelectric material, cadmium selenide, X-ray phase analysis, thermoelectric power coefficient, electrical conductivity, thermoelectric power energy.*

УДК: 536.712+539.196.2+541.574 19-162

ИЗУЧЕНИЕ РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НИОБИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Крамынин С.П., Ахмедов Э.Н.

Институт физики им. Х.И. Амирханова
Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

Исходя из парного межатомного потенциала Ми–Леннард–Джонса получены термическое уравнение состояния, размерная зависимость для удельной поверхностной энергии и температуры плавления ниобия при различных давлениях.

В литературе практически нет данных по барической зависимости температуры плавления ниобия $T_m(P)$. Только в одной работе [1] зависимость $T_m(P)$ для ниобия была рассчитана в очень узком диапазоне давлений: от 0 до $P = 2.5$ GPa. Что касается размерной зависимости $T_m(N)$, то для ниобия этих данных в литературе нет вообще. Поэтому в данной работе в рамках единого формализма, рассчитаны уравнение состояния для макро- и нано-кристалла, зависимости $T_m(P)$ и $T_m'(P) = \mathrm{d}T_m(P)/\mathrm{d}P$ для макрокристалла, а также размерная зависимость данных функций для ниобия.

Для расчета решеточных свойств кристалла Nb мы представили парное межатомное взаимодействие в кристалле в виде потенциала Ми-Леннард-Джонса, который имеет следующий вид [2, гл. 3]:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)}\left[a\left(\frac{r_\mathrm{o}}{r}\right)^b - b\left(\frac{r_\mathrm{o}}{r}\right)^a\right], \qquad (1)$$

где D и r_o – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ – параметры.

Расчеты термодинамических свойств производились, основываясь на формализме из [3]. Для расчётов свойств ОЦК-ниобия были использованы следующие параметры: масса атома $m(\mathrm{Nb}) = 92.906$ а.е.м.; $k_n(\infty) = 8$ – первое координационное число и $k_p = 0.6802$ – коэффициент упаковки ОЦК-структуры. Параметры потенциала (1) были определены оптимизацией по изотерме уравнения состояния $P(v/v_\mathrm{o}, T = 300\ \mathrm{K})$ и по коэффициенту теплового объемного расширения [4, стр. 173]:
$\alpha_p(P = 0, T = 300\ \mathrm{K}) = 21.3\cdot10^{-6}\ \mathrm{K}^{-1}$. Зависимость $P(v/v_\mathrm{o}, 300\ \mathrm{K})$ была взята из работ [5, 6-8]. Здесь v/v_o – отношение объемов кристалла при P и T, и при $P = 0$ и $T = 0$ K. Полученные таким образом значения параметров (1) для ниобия соответственно равны (здесь k_B – постоянная Больцмана):

$$r_\mathrm{o} = 2.8648\cdot10^{-10}\ \mathrm{м}, \quad D/k_B = 30200\ \mathrm{K}, \quad a = 2.3, \quad b = 6.2. \qquad (2)$$

На рис. 1 показана изотерма уравнения состояния Nb. Сплошная ли-

ния – расчётные значения для 300 K. Открытыми окружностями указаны экспериментальные значения из работы [6]. Звездочками указаны данные расчетов из работы [5], треугольники – расчетные данные из работы [7], квадраты – расчетные данные из работы [8]. Как видно из рис. 1 наши зависимости хорошо согласуются с данными из [5-8]. На рис. 2 показаны рассчитанные с помощью потенциала (1) формализма [3] две изотермические зависимости давления от нормированного объема (v/v_o) для ниобия. Две нижние линии – изотермы T = 300 K, две верхние линии – изотермы T = 3000 K.

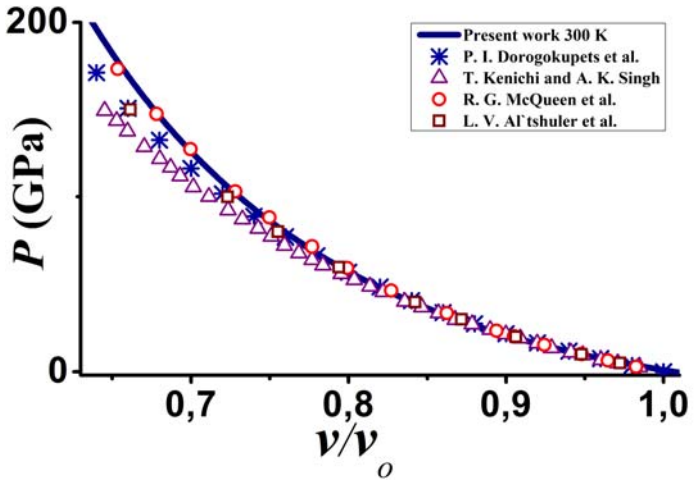


Рисунок 1. Изотерма уравнения состояния ниобия при T = 300 K

Для расчета размерных зависимостей мы используем RP-модель нанокристалла [2, гл. 6; 9], суть которой в следующем. Положим, что нанокристалл со свободной поверхностью Гиббса имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограненный гранями типа (100). Величина $f = N_{ps}/N_{po}$ – это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре основания N_{po}. Для нанокристалла стержневидной формы $f > 1$, для куба $f = 1$, для нанокристалла с пластинчатой формой $f < 1$. Число атомов в нанокристалле, которое равно: $N = f N_{po}^3/\alpha$, изменяется в пределах: $2^3/\alpha \le N \le \infty$, где $\alpha = \pi/(6\ k_p)$ – параметр структуры. Используя RP-модель и методику из [9] можно рассчитать все термодинамические свойства нанокристалла.

На рис. 2 первая и вторая линии получены для макрокристалла, штриховые – изоморфно-изомерные (т. е. при постоянных значениях формы и N) зависимости для нанокристалла кубической формы из N = 83 атомов. Уменьшение роста давления при переходе от макро- к нано-кристаллу указывает на уменьшение модуля упругости с уменьшением размера. Из рис. 2 видно, что при определенном значении относительного объема $(v/v_o)_0$ изотермические зависимости $P(v/v_o)$ для нанокристалла и макрокристалла пересекаются. Таким образом, при $(v/v_o)_0$ поверхностное давление становится равным нулю: $P_{sf}(v/v_o)_0 = P(\text{Macro}) - P(N{=}83) = 0$. При

$v/v_o < (v/v_o)_0$ поверхностное давление сжимает нанокристалл ($P_{sf} > 0$), а при $v/v_o > (v/v_o)_0$ поверхностное давление нанокристалл растягивает: $P_{sf} < 0$.

На рис. 3 показаны результаты расчетов размерной зависимости удельной поверхностной энергии σ(N) для грани (100) нанокристалла ниобия с кубической формой поверхности вдоль изотерм T = 100 и 300 K при P = 0. Из графика видно, что с ростом числа атомов удельная поверхностная энергия нанокристалла возрастает.

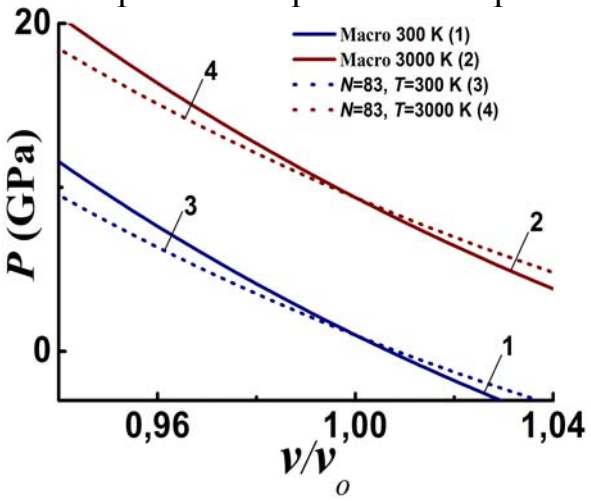


Рисунок 2. Изотермические зависимости давления от нормированного объема (v/v_o) для макро- и нано-кристалла ниобия

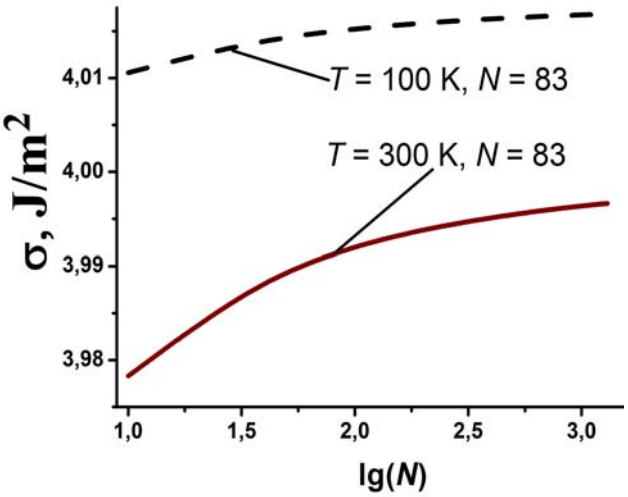


Рисунок 3. Размерные зависимости удельной поверхностной энергии грани (100) Nb вдоль изотерм 300 и 3000 K при P = 0

Используя полученные параметры потенциала (2) и уравнение состояния для нанокристалла Nb нами была рассчитана барическая зависимость для температуры плавления $T_m(P)$ и ее производная по давлению для макрокристалла и нанокристаллов с различным числом атомов, соответствующие графики представлены на рисунках 4 и 5. Из рис. 4 видно, что с увеличением числа атомов в нанокристалле ниобия происходит возрастание $T_m(P)$. Из рис. 5 видно, что барические зависимости производной температуры плавления по давлению $T_m'(P)$ пересекаются в точке с давлением P_x = 4.3 GPa. Очевидно, что при давлениях $P < P_x$, с ростом размера, будет происходить уменьшение $T_m'(P)$, а при $P > P_x$ – увеличение $T_m'(P)$. Данные выводы показаны на рис. 6.

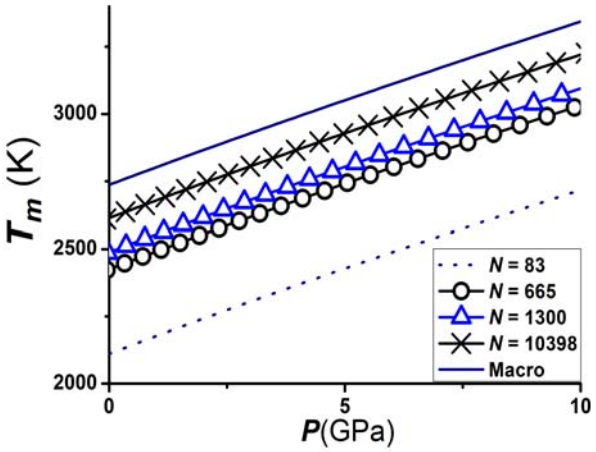


Рисунок 4. Барические зависимости $T_m(P)$ для макро- и нано-кристаллов с различным количеством атомов

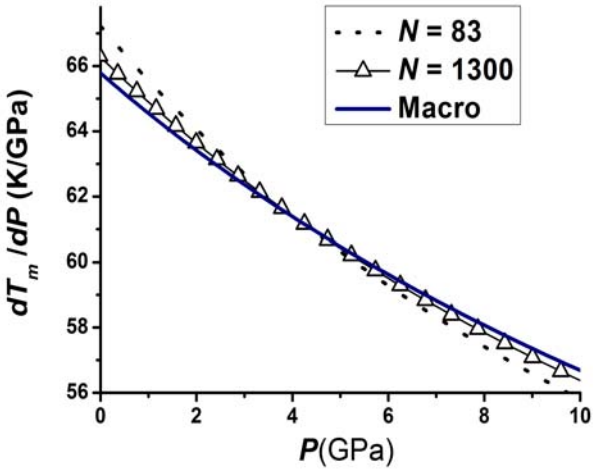


Рисунок 5. Производные $T_m(P)$ по давлению для макро- и нано-кристаллов при различных N

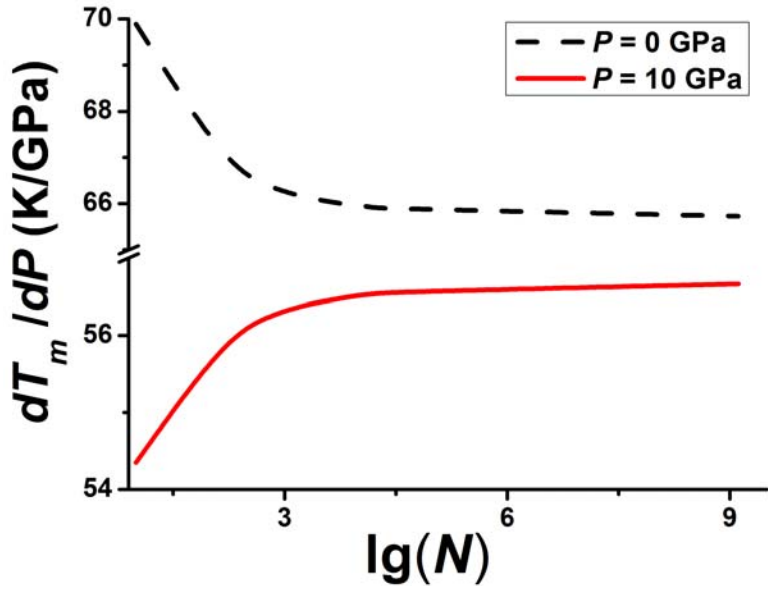


Рисунок 6. Изоморфные зависимости $T_m'(P)$ от числа атомов в нанокристалле вдоль двух изобар: $P = 0$ (сплошная) и $P = 10$ GPa (пнктир)

Выводы

Определены параметры парного потенциала межатомного взаимодействия Ми–Леннард–Джонса для Nb. На основе этих параметров рассчитано термическое уравнение состояния вдоль изотермы 300 K и барическая зависимость температуры плавления ниобия, а также производная $T_m'(P)$ по давлению. Используя RP-модель нанокристалла получены размерные зависимости уравнения состояния, поверхностной энергии и температуры плавления ниобия. Изучена размерная зависимость $T_m'(P)$ вдоль двух изобар $P = 0$ и $P = 10$ GPa.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11013_мк.

Литература

1. *Fellinger M.R., Park H., Wilkins J.W.* Force-matched embedded-atom method potential for niobium // Physical Review B. 2010. V. **81**, № 14, P. 144119. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.144119
2. *Магомедов М.Н.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит. 2010. 544 с.
3. *Магомедов М.Н.* Зависимость коэффициента теплового расширения от размера и формы нанокристалла кремния при различных температурах // Журнал технической физики. 2015. Т. **85**. № 6. С. 152-155. DOI: 10.1134/S106378421506016X
4. *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука.1974. 294 с.
5. *Дорогокупец П.И., Соколова Т.С., Данилов Б.С., Литасов К.Д.* Почти абсолютные уравнения состояния алмаза, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, W для квазигидростатических условий // Геодинамика и Тектонофизика. 2012. Т. 3. № 2. С. 129 – 166. DOI: 10.5800/GT-2012-3-2-0067.
6. *McQueen R.G., Marsh S.P., Taylor J.W., Fritz J.N., Carter W.J.* The equation of state of solids from shock wave studies // in "High-Velocity Impact Phenomena", edited by R. Kinslow (Academic, New York, 1970), P. 345.
7. *Kenichi T., Singh A.K.* High-pressure equation of state for Nb with a helium-pressure medium: Powder x-ray diffraction experiments. // Physical Review B. 2006. V. **73**. № 22. P. 224119. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.224119
8. *Al'tshuler L. V., Brusnikin S. E. and Kuz'menkov E.A.* Isotherms and Grüneisen functions for 25 metals // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. 1987. V. **28**. P. 129–141. DOI: 10.1007/BF00918785
9. *Магомедов М.Н.* Изменение термодинамических свойств при изохорическом и изобарическом уменьшении размера нанокристалла кремния // Физика Твердого Тела. 2019. Т. **61**. № 4. С. 757-764. DOI: 10.1134/S106378341904019X

THE STUDY OF THE DIMENSIONAL DEPENDENCE OF NIOBIUM MELTING TEMPERATURE AT DIFFERENT PRESSURES

Kramynin S. P., Akhmedov E. N.

Amirkhanov institute of physics
of Daghestan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Makhachkala

Based on the pairwise Mie – Lennard – Jones interatomic potential, the thermal state equation and the size dependence for the specific surface energy, the baric and size dependencies of the niobium melting temperature are obtained.

УДК 532.7:669.15 19-164

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК LI И SR НА КИНЕТИКУ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СПЛАВАХ СИСТЕМ Sn-Pb, In-Zn И Sn-Zn, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ КОНТАКТНО-РЕАКТИВНОЙ ПАЙКЕ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

Ахкубеков А.А.[1], Ахкубекова С.Н.[2], Багов А.М.[1], Кумукова Т.Ж.[1]

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
[2]Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет, Нальчик

Исследовано влияние примесей Li и Sr на кинетику и структурообразование сплавов в системах Sn - Pb, In - Zn, Sn - Zn, используемых при пайке узлов приборов в электронике. Методом РФЭС показано, что при данных условиях проведения эксперимента и указанных концентрациях примесей лития в свинце и стронция в цинке отсутствуют предпосылки к образованию химсоединений, что объясняется незначительным содержанием примесей, хотя согласно диаграммам состояния в указанных выше системах образуется значительное количество химсоединений. Установлено также, что примеси влияют на кинетику роста фаз в зоне соединения.

Введение. Важной задачей легирования является повышение коррозионной стойкости соединений металлов, возможность варьирования температурного интервала при пайке легкоплавкими припоями для улучшения взаимодействия при лужении паяемых поверхностей [1]. Припои, слабо взаимодействующие с паяемым металлом, легируют с целью активирования такого взаимодействия. В связи с этим представляется актуальным изучение влияния поверхностно активных примесей различной природы на кинетику и фазообразование в эвтектических системах (контактное плавление (КП)), т.к. позволяет управлять свойствами зоны соединения при контактно-реактивной пайке узлов приборов макро-микро (нано) электроники. Существенным может оказаться влияние примесей так же на температуру соединений [2-4].

Результаты исследований

Система Sn–(Pb + 0,5ат.%Li). В работе исследовано влияние примесей Li и Sr на кинетику и структурообразование в системах Sn–(Pb + 0,5ат.%Li), In–(Zn + 0,5%ат.Sr) и Sn–(Zn + 0,5%ат.Sr). Методика исследований описаны в работах [3,4].

На рис. 1 а, б представлены зависимости квадрата протяженности контактных прослоек (δ^2) и микрошлифы полученных в системе Sn–(Pb+ 0,5 ат. % Li) от времени (τ=7 ч) при температуре 186 °С.

Как видно из рис. 1а, введение примеси Li в Pb ведет к повышению скорости контактного плавления, т.е. к увеличению протяженности контактной прослойки, рис. 1б.

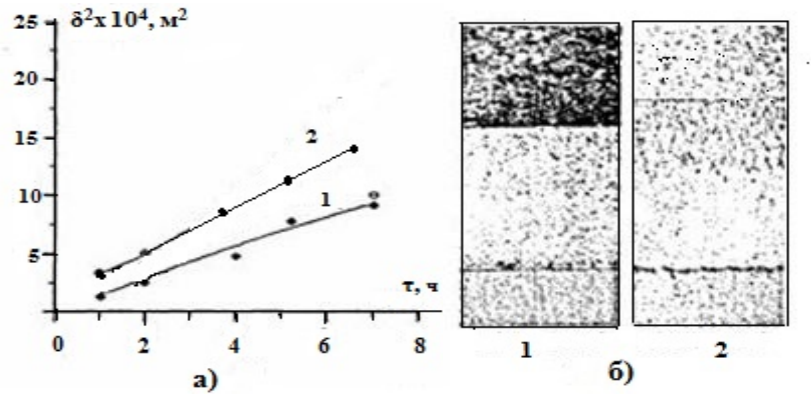


Рис. 1. а) зависимость $\delta^2(\tau)$: 1–без примеси; 2- с примесью; б) микрошлифы прослоек: 1–без примеси; 2- с примесью, ×20

На рис. 1б представлены микрошлифы прослоек системы Sn–(Pb + 0,5ат%Li); видно, что наличие примесей ведет к измельчению структуры зоны соединения. Фотографирование шлифов проводилось с помощью микроскопа МБС 9 и цифровой фотокамеры OLIMPUS 5 Мр.

Система In-(Zn+0,5%Sr). На рис. 2 представлено оптическое изображение исследуемой области образца и направление съемки спектров. Исследовано 15 точек.

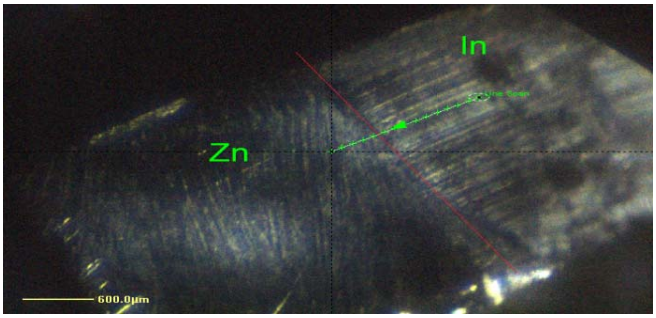


Рис. 2. Оптическое фото шлифа системы In-(Zn+05%Sr)

На рис. 3 представлены спектры сканирования отдельных точек. Запись спектров осуществлялась в условиях сверхвысокого вакуума 10^{-9} мбар, плотность сбора данных для обзорного спектра составляла 1 эВ, спектров высокого разрешения 0,1 эВ [5-7].

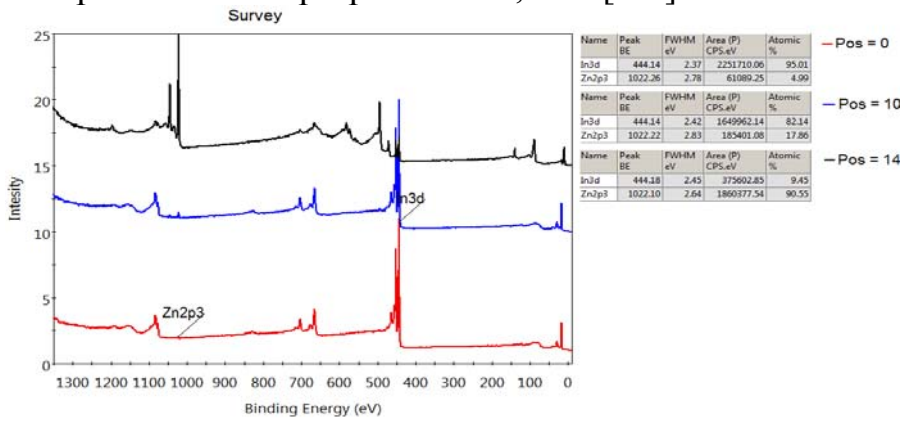


Рис. 3. Спектры сканирования шлифа системы In-(Zn+05%Sr)

Анализ количественного распределения элементов показывает, что контактная прослойка представляет собой переходную зону, состоящую в большей степени из индия. В то же время это говорит и о том, что в контактной прослойке отсутствуют химвзаимодействия компонентов.

Сопоставив интенсивности фотоэлектронных линий для отдельного элемента в каждой точке сканирования, удалось оценить толщину контактного слоя ~ 100 мкм (рис. 4).

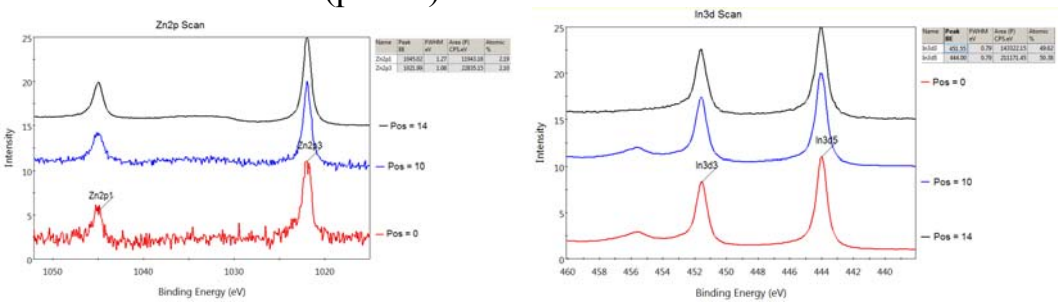


Рис. 4. Фотоэлектронные спектры высокого разрешения In3d и Zn2p

С целью подтверждения вышесказанного был проведен также дополнительный компонентный анализ спектров высокого разрешения фотоэлектронных линий In3d и Zn2p (рис. 4). Из рис. 4 видно, что положение максимумов для линий In3d 5/2 и Zn2p 3/2 соответствует чистым металлам индия и цинка соответственно системе, которое подтверждает указанные выше суждения: плавлению компонентов предшествует образование твердых растворов на границе кристалл-расплав [6].

На рис. 5 представлено концентрационное распределение компонентов в системе In-(Zn+0,5%Sr).

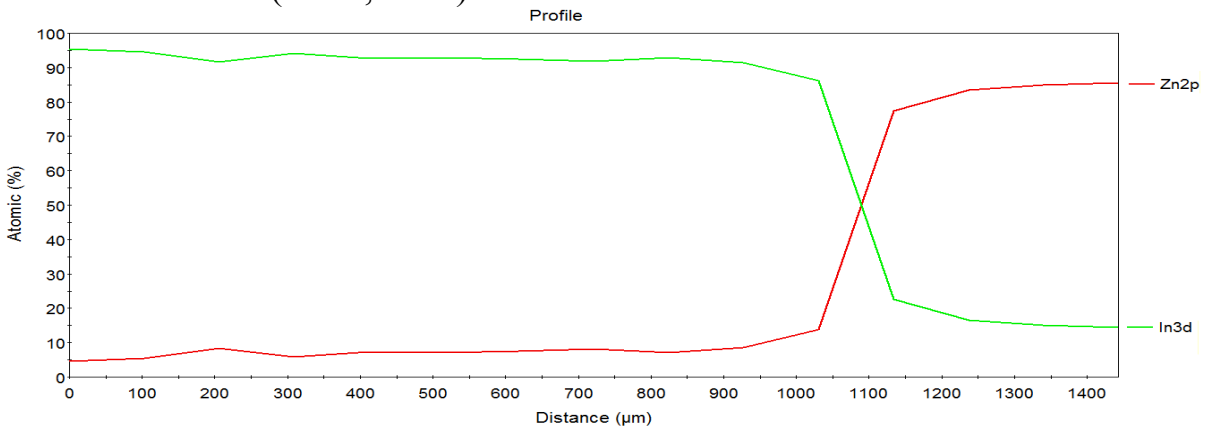


Рис. 5. – концентрационное распределение компонентов в системе In-(Zn+0,5%Sr)

Как видно из рис. 5 изменение концентрации компонентов происходит без образования экстремальных точек (максимума и минимума), что говорит об отсутствии химсоединений.

Представляет интерес исследование механических свойств системы In–(Zn+0,5ат.%Sr). На рис. 6 представлены результаты измерения микротвердости контактной прослойки системы In–(Zn+0,5ат.%Sr).

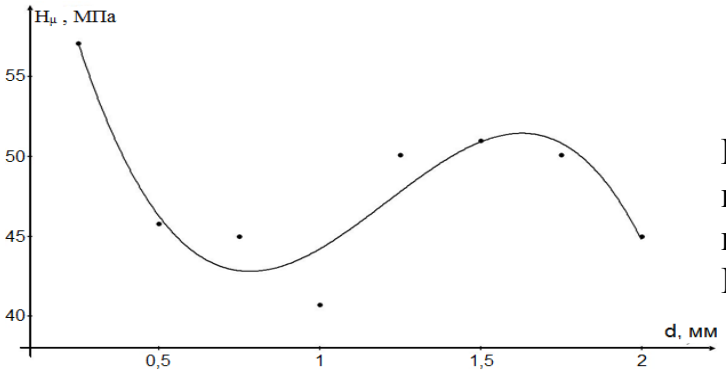


Рис. 6. Микротвердость (H_μ) вдоль контактной прослойки, полученной при КП в системе In–(Zn+0,5ат.%Sr)

Низкие значения микротвердости прослойки (в пределах 40-60 МПа) по сравнению с микротвердостью цинка (около 500 МПа) говорят о крайне малом содержании цинка в образовавшемся сплаве. При этом зона, граничащая с твердым раствором (Zn+0,5ат.%Sr), твёрже остальной части из-за меньшего количества индия в ней. Правда, дальнейший ход микротвердости трудно объяснить только уменьшением в сплаве содержания цинка, так как сначала эта величина довольно резко падает, а потом немного увеличивается. Можно предположить, что в процессе контактного плавления происходит образование микронеоднородных областей из атомов одного из компонентов (индия).

Система Sn-(Zn+05%Sr). На рис. 7 представлено изображение области исследования образца.

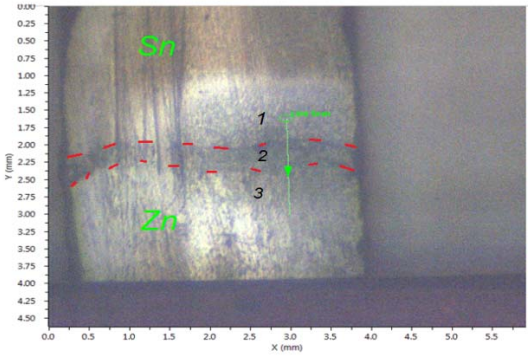


Рис. 7. Оптический шлиф системы Sn-(Zn+05%Sr)

Основной состав поверхности в точках 1, 2 и 3 отображен в обзорных спектрах на рис. 8.

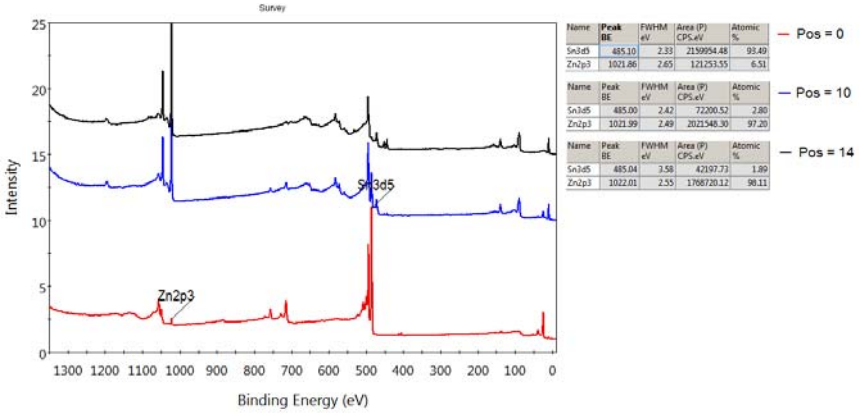


Рис. 8. Обзорный спектр системы Sn/Zn

Сопоставив интенсивности серий фотоэлектронных сигналов для линий олова – Sn3d и линий цинка Zn2p в зависимости от расстояния, можно определить ширину контактной области сплава олово-цинк.

Таким образом, исследование контактных прослоек вышеуказанных систем методом РФЭС показало, что при данных условиях проведения эксперимента и концентрации стронция в цинке, отсутствуют предпосылки к образованию химсоединений, что объясняется малой примесью стронция, хотя согласно диаграммы состояния стронций с индием, оловом и цинком образует значительное количество химсоединений [8].

Литература

1. Легкоплавкие припои для пайки – http://metallicheckiy-portal.ru
2. Кармоков А.М. Контактное плавление в эвтектических композициях и сложных системах; Автореф. дисс. канд.-физ.мат. наук. – Томск, 1978. – 19 с.
3. Ахкубеков, А.А. Орквасов Т.А., Созаев В.А. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе: монография – М.: Физматлит. - 2008. – 152 с.
4. Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Багов А.М., Зубхаджиев М.А.А., Мамаева Ж.М. О снижении температуры контактного плавления в металлических системах с интерметаллидами // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2010. Т. 74. № 5. С. 681-685.
5. Худяков М.А. Материаловедение. Уфа: Монография, 2006. 162 с.
6. Wagner C. D. et al. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation. 1979. 200 p.
7. Powell C.J.//J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 185, 1 (2012).
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3-х т. / под ред. Н.П. Лякишева. – Москва: Машиностроение. – 1996-2001.

INFLUENCE OF Li AND Sr ADDITIONS ON KINETICS AND PHASE FORMATION IN Sn-Pb, In-Zn, AND Sn-Zn SYSTEMS ALLOYS WITH A CONTACT-REACTIVE ELECTRONICS SINGLE

A.A. Akhkubekov[1], S.N. Akhkubekov[2], A.M. Bagov[1], T.ZH. Kumukova[1]

[1]Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

[2]Kabardino-Balkaria State Agrarian University, Nalchik

The effect of Li and Sr impurities on the kinetics and structure formation of alloys in the Sn - Pb, In - Zn, Sn - Zn systems used in the soldering of instrument nodes in electronics has been investigated. The XPS method showed that under the given experimental conditions and the indicated concentrations of lithium impurities in lead and strontium in zinc, there are no prerequisites for the formation of chemical compounds, which is explained by an insignificant impurity content, although a significant amount of chemical compounds is formed according to state diagrams. It was also established that impurities affect the kinetics of phase growth in the junction zone.

УДК 532.7:669.15 19-172

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ В КОНТАКТЕ РАЗРЫХЛЕННЫХ НАНОПЛЕНОК И НАНОЧАСТИЦ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

Ахкубеков А.А.[1], Ахкубекова С.Н.[2],
Гудиева О.В.[3], Касумов Ю.Н.[3], Созаев В.А.[3]

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
[2]Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет, Нальчик
[3]Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

В работе получены соотношения, позволяющие оценить влияние давления на температуру жидкофазного перехода между разрыхленными нанопленками и наночастицами. Показано, что внешние воздействия приводят к росту температуры указного перехода, что необходимо учитывать при контактно-реактивной пайке в электронике.

Введение. Существующие к настоящему времени подходы объясняющие природу и механизм начальной стадии образования жидкости в контакте разнородных тел (контактное плавления (КП): диффузионная [1] и адгезионная на основе представлений об адсорбционном взаимодействии контактируемых кристаллов [2] или силовых полей в области контакта[3], не дают полного понимания быстротечности (скорости) образования жидкой фазы в межфазной зоне [4].

В работах[5,6,7] приводится, на качественном уровне, объяснение возможности механизма аномально быстрой скорости фазового перехода на начальной стадии КП. Не отрицая возможность проявления 1-го и 2-го подходов, описанных выше, авторы работ[5,6,7] предлагают учитывать возможность влияние рельефа поверхности контактируемых кристаллов: происходит соприкосновение наноразмерных объектов (выступов), что обуславливает размерную зависимость растворимости и диффузии [8], увеличивая их на порядки. Последнее сказывается также на температуры их плавления [9,10].

Таким образом, исходя из приведенных выше суждений, можно допустить, что начальная стадия КП – это результат плавления низкоразмерных структур соприкасающихся поверхностей. В связи с этим представляет научный и практический интерес исследования влияния внешних факторов, например, давления на указанные выше процессы.

Контактное плавление (КП) различных металлических систем, находящихся под воздействием высокого всестороннего давления, изучалось Малкандуевым И.К. и соавторами в работах [11, 12]. В этих работах для систем Bi-Pb и In-Cd экспериментально показано, что температура КП увеличивается при повышении давления P от 0 до 1.5 ГПа. Надо отметить, что эксперименты, проведенные в работах [11, 12], осуществлялись на макро-

объектах. В то же время, пока еще недостаточно изучено влияние давления P на температуру КП $T_{КП}$ как в макро-, так в микро- и нанообъектах. И лишь в работе [13] было показано, что температура КП наночастиц и нанопленок зависит как от размера, так и от степени разрыхленности поверхности.

Данное сообщение ставит своей целью теоретическое обоснование экспериментальных результатов, полученных в [13].

Результаты исследования

Вывод размерной зависимости температуры контактного плавления был проведен сначала на примере контакта микрочастиц. Было предположено, что на разрыхленную наночастицу A нанесли оболочку металла B, между которыми в тонком пограничном слое происходит взаимодиффузия (диффузионный механизм КП) [14]. Воспользовались условием равновесия химических потенциалов между кристаллической крупинкой радиуса r, представляющей собой твердый раствор A в B, окруженный собственным расплавом с учетом поверхностного давления [15] и равенство химических потенциалов имеет вид:

$$\mu^{(S)} + \left(\frac{2\sigma}{\mathrm{r}} + \frac{\partial\sigma}{\partial \mathrm{r}} - P^* \right)\Omega = \mu^{(\mathrm{L})}, \qquad (1)$$

Используя (1) для температуры КП наночастиц можно получить:

$$T_{КП}(r)/T(\infty) = \exp\left\{ -\frac{2\sigma_{12}(\infty)\Omega}{\lambda r}\left(1 - \frac{\delta_T}{r}\right)\right\}\exp\left\{\frac{\Omega P^*}{\lambda}\right\}, \qquad (2)$$

а для на нанопленок:

$$T_{КП}(h)/T(\infty) = \exp\left\{\frac{\Omega}{\lambda}\left[P^* - \frac{2\sigma_{12}(\infty)}{h}\left(1 - \frac{\delta_T}{h}\right)\right]\right\}, \qquad (3)$$

где μ – химпотенциал; σ – межфазная энергия; Ω – атомный объем, λ – теплота КП. Индексы характеризуют фазы (S – твердое, L – жидкое), δ_T – аналог постоянной Толмена для разрыхленных наночастиц [13].

Степень разрыхленности δ, входящая в δ_T, зависит от типа металла и способа приготовления пленки. Например, до процесса КП поверхность двухслойной пленки Sn/Cu имеет размеры неровностей d = 14 - 15 нм [16]. Такого же порядка степень разрыхленности и в металлических пленках отдельных металлов.

Известно, что при увеличении толщины пленки фактор разрыхления пленки ($\delta \sim 1/h$) уменьшается, что, как следует из (3), должно приводить к росту температуры контактного плавления $T_{КП}$.

При уменьшении толщины пленок (h< 50 нм), фактор разрыхления необходимо учитывать при оценке температуры КП.

Как видно из формул (2, 3), давление приводит к увеличению температуры контактного плавления разрыхленных нанопленок. На качественном уровне такое поведение $T_{КП}(P)$ видимо объясняется тем, что сжатие

способствует образованию более плотного состояния твердого вещества, что мешает плавлению, т.е. температура плавления растет.

Приведенные соотношения (2, 3) имеют границу применения [17]. Предельные толщины пленок при термодинамическом подходе ограничиваются приближением тонких пленок (толщиной 5-10 нм), которое необходимо учитывать при взаимодействии поверхностей друг с другом (так называемое расклинивающее давление).

Следует отметить, что в ряде работ [18-22] изучалось влияние давления на фазовые переходы в нанообъектах погруженных в матрицу второй фазы. Процесс близкий к контактному плавлению, поэтому интересными являются установленные закономерности. При наличии когерентной границы между фазами возможно как понижение, так и повышение температуры плавления. Если амплитуда колебаний атомов матрицы больше, чем амплитуда колебаний атомов нанообъекта, то наблюдается увеличение его температуры плавления. В противоположном случае температура плавления уменьшается.

Если нанобъект имеет некогерентную границу с матрицей, также возможно как повышение, так и понижение температуры плавления нанообъекта. Одна из причин – наличие или отсутствие давления, которое возникает из-за различия в коэффициентах термического расширения матрицы и нанообъектов [22]. В работе [18] показано, что с увеличением давления температура плавления висмута уменьшается, а температура плавления свинца увеличивается.

Также показано, что с уменьшением размеров наночастиц уменьшается зависимость температуры плавления от давления. Сплав, близкий по составу к эвтектике, при плавлении не изменяет объем, и поэтому его температура плавления не зависит от давления.

Литература

1. Савицкая Л.К., Савинцев П.А., “К вопросу о природе контактного плавления”, Известия вузов, Физика, вып.6, с. 126-134, 1961.
2. Залкин В.М., Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления, М.: Металлургия, 1987, с. 152.
3. Выродов И.П., “О физической сущности контактного плавления и формирования межфазного слоя”, ЖФХ, Деп. ВИНИТИ, №1102-78, с. 10, 1978.
4. Ахкубеков А.А., Гуфан А.Ю., Зубхаджиев М.-А.В., Кумыков З.М., “Адгезионая теория контактного плавления”, Известия РАН, Серия физическая, Т. 69, №4, с. 553-558, 2005.
5. Ахкубеков А.А., Байсултанов М.М., Ахкубекова С.Н., “Начальная стадия контактного плавления, как низкоразмерный эффект”, Изв. Вузов, Северо-кавказский регион, серия естественные науки, № 9, с. 56-64. 2005.

6. Ахкубеков А.А., Орквасов Т.А., Созаев В.А., Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе, 2008, с. 152.
7. Ахкубеков А.А., “О кинетике роста жидкой фазы при контактном плавлении”, Металлы, №5, с. 51-53, 2000.
8. Ширинян А.С., “Зародышеобразование и распад в наносплавах”, Сб. докладов 15 Международного симпозиума “Тонкие пленки в оптике и электронике”, с. 97, Харьков, 2003.
9. Чернышев А.П., “Термоактивируемые физические процессы с размерными эффектами в твердом теле”, Дисс. док. физ.-мат.наук, Новосибирск, 2014.
10. Ахкубеков А.А., Карамурзов Б.С., Созаев В.А. Фазовые переходы в наноматериалах, Нальчик: Каб-Бал. ун-т, 2006, с.208.
11. Савинцев П.А., Малкандуев И.К., Рогов И.М., Темукуев В.И., “Влияние высокого всестороннего давления на кинетику контактного плавления в системе висмут-олово”, ФММ, Т. 37, В.2, с. 438–440, 1974.
12. Малкандуев, И.К., Савинцев С.П., “О влиянии высокого давления на диффузию в расплаве Bi-Sn”, Изв. АН СССР, Металлы, № 4, с. 72–75, 1975.
13. Gudieva O.V., Korotkov P.K., Sozaev V.A., Khokonov Kh.B., “Surface energy and the melting temperature of loosened metal films”, Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, vol. 10, No. 5, pp. 977–980, 2016.
14. Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Зубхаджиев М.-А.В., Камболов Д.А., Созаев В.А., Процессы взаимной диффузии компонентов, образующих эвтектики, Владикавказ: СКГМИ (ГТУ), 2016, с.208.
15. Щербаков Л.М., Общая теория капиллярных эффектов второго рода, М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 28-37.
16. Коротков П.К., Мусуков Р.А., Орквасов Т.А., Созаев В.А., “Размерный эффект температуры фазовых превращений в контакте тонких металлических пленок”, ЖТФ, Т. 78, Вып. 3, с. 99–100, 2008.
17. Гладких Н. Т., Крышталь А. П., Сухов Р. В., “Контактное плавление в слоистых пленочных системах эвтектического типа”, ФТТ, Т. 52, Вып. 3, с. 585–592, 2010.
18. H. Rosner, G.Wilde, “The impact of altered interface structures on the melting behavior of embedded nanoparticles”, Scripta mater, vol. 55, p. 119-122, 2006.
19. QS. Mei, S.C. Wang, H.T. Cong, Z.H. Jin, K. Lu, “Pressure-iduced superheating at Al nanoparticles encapsulated in Al2O3 shells without epitaxial interface”, Alta-Mater, vol.53, p.1059-1066, 2005.
20. M. Hou, M. El. Azzaoi, H. Pattyn, J. Verheyden, G. Koops, G., “Zhang Growth and lattice dynamics of Co nanoparticles embedded in Ag: A combined molecular-dynamics simulation and krossbaner study”, Phys. Rev. B, vol.62, p. 5117-5127, 2000.
21. C.C.Yang, S.Li, “ Quasi-Isochoric Superheating of nanoparticles embedded in rigid matrixes”, J. Phys. Chem.13, vol.111, p.7318-7320, 2007.

22. A.P Chernyshev, “Effect of pressure on melting and solidification of metal nanoparticles”, Phys. Lett, vol.373, p. 1070-1073, 2009.

INFLUENCE OF PRESSURE ON THE MELTING TEMPERATURE IN THE CONTACT OF EXPANDED NANOFILMS AND NANOPARTICLES USED IN ELECTRONICS

A.A. Akhkubekov[1], S.N. Akhkubekova[2],
O.V. Gudiyeva[3], Yu.N. Kasumov[3], V.A. Sozaev[3]

[1]Kabardino-Balkarian State University, Nalchik
[2]KBardino Balkarian State Agrarian University, Nalchik
[3]North-Caucasian Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz

In this work, relations have been obtained that allow one to estimate the effect of pressure on the temperature of the liquid phase transition between dissimilar nanofilms and nanoparticles. It is shown that the impact should be carried out with contact-reactive soldering in electronics.

СЕКЦИЯ 3

ТЕХНОЛОГИИ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 546.24 19-04

ХАЛЬКОГЕНИДЫ ВИСМУТА И СУРЬМЫ С МЕЖСЛОЕВЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ И РАЗРАБОТКА ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Багиров С.Б., Кахраманов С.Ш.

Институт Физики НАН Азербайджана, Баку

Получены термоэлектрические материалы p- и n-типов с внутрислоевыми нанообьектами. Показано, что в твердых растворах n-типа (Bi_2Te_3-Bi_2Se_3)<$CdCl_2$+Se> и p-типа (Sb_2Te_3-Bi_2Te_3)<Se> внутрислоевые наноструктурные элементы стабильны до 700 К и способствуют увеличению параметра мощности $\alpha^2\sigma$. Использование таких термоэлементов для создания термоэлектрогенераторов позволило увеличить удельную мощность на 15 %.

Введение

Известно, что практическое использование материалов наноразмерных структур применительно к нуждам термоэлектрического преобразования энергии пока находится в ранней стадии цикла “наука − разработка − внедрение” [1]. Особенно интересны в этом направлении исследования наноструктурированных материалов на основе Bi_2Te_3, Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3. Этот интерес обусловлен особенностями их фазавого и структурного состояния а также очень важным физико-химическими свойствами, не свойственными макроскопическим объектам. Поэтому получение новых наноматериалов на основе легированных монокристаллов халькогенидов Bi и Sb и исследование их свойств является актуальной задачей.

Процессы образования межслоевых наноразмерных структур примесей на ван-дер-ваальсовых поверхностях (0001) слоистых кристаллов (Bi_2Te_3-Bi_2Se_3)<$CdCl_2$+Se> и (Sb_2Te_3-Bi_2Te_3)<Se мало изучены. Данная работа посвящена проблемам получения термоэлектрических кристаллов Sb_2Te_3 (Bi_2Te_3) с наночастицами в пространстве между слоями $Te^{(I)}$-$Te^{(I)}$. По существу, сами слоистые соединения способны захватить новые молекулы в процессе синтеза, а также при интеркалировании. При этом, были решены задачи: во-первых, насколько ван-дер-ваальсову щель $Te^{(I)}$-$Te^{(I)}$ в Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 можно рассматривать как нанореактор для примесей и, во-вторых, какова морфология примесных слоев, образующихся на поверхности (0001) и какие изменения в термоэлектрических свойствах кристаллах вносят наночастицы. Ниже приведены результаты исследования морфологических характеристик межслоевых наноструктур селена, формированных на поверхности (0001) материалов для электрогенерирования методами ренгенодифрактометрии и электронной микроскопии.

Эксперимент

Легированные твердые растворы получали термическим синтезом при 900−950 К, проводимых в кварцевых ампулах, загруженными Bi, Te,Sb и примеси добавки Se (3 вес. %). После синтеза сплавов их погружали в графитизированные и вакумированные ампулы, заново сплавляли и, далее вертикальной направленной кристаллизацией получали сплавы, имеющие межслоевые нанобъекты (НО) при градиенте температуры T=100 град/см (при температуре плавления 900 К и скорости кристаллизации 1 см/час).

Для исследования выбирались кристаллы с *n*- и *p*-типами проводимости, выражены с добавками сверстехиометрического селена. Скалывание вдоль базисной плоскости осуществляли перед экспериментом. Из-за наличия слоистой структуры такие кристаллы легко скалываются по плоскости (0001), т.е. плоскостью спайности.

Электронно-микроскопические изображения получали на атомно-силовом микроскопе (АСМ) марки NC-AFM, позволяющем получать, трехмерное изображение поверхности (0001) кристаллов. Рентгеновские исследования проводились на установке Philips Panalitikal (X-ray difraktometr). Электрические параметры измеряли компенсационным методом.

Обсуждение результатов

В нанореакторах между слоями на легированных Se твердых растворах кристаллов Bi_2Te_3, Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 может происходить формирование наночастиц металлов и полупроводников. Большой интерес представляет их заполнение селеном с целью получения межслоевых нанофрагментов при одновременной оптимизации термоэлектрических параметров мощности $\alpha^2\sigma$ (α − термоэдс, σ − электропроводность) [2]. Наноконтейнер не просто формирует нанофрагмент (“пирамиды роста”), но и предохраняет его от окисления и разрушающего действия разных сред. Такие нанообъекты, с позиции высоких технологий, являются предметом усиленного излучения.

На рис. 1 и 2 представлены АСМ-изображения в 3D-маштабе для состава *n*-(96 моль. % Bi_2Te_3-Bi_2Se_3 4 моль. %)<Se> и *p*-(Sb_2Te_3 75 моль. % Bi_2Se_3 5 моль. %)<Se>, соответственно. В обоих случаях вводился избыток 3 % весовых селена. Рентгендифрактометрические снимки показали наличие селена на поверхности (0001) обоих типов кристаллов. Показано, что ван-дер-ваальсова щель – это своеобразный нанореактор, где произошло зарождение квазидвумерных слоев с ноноостровками между $Te^{(I)}$-$Te^{(I)}$ на поверхности (0001) Bi_2Te_3<Se> и Sb_2Te_3<Se>. Для обоих типов кристаллов помимо АСМ-изображений поверхности (0001) в 3D-масштабе исследованы функции распределения наночастиц с одинаковыми размерами (Фурье-спектры), плотность распределения по высоте (гистограммы).

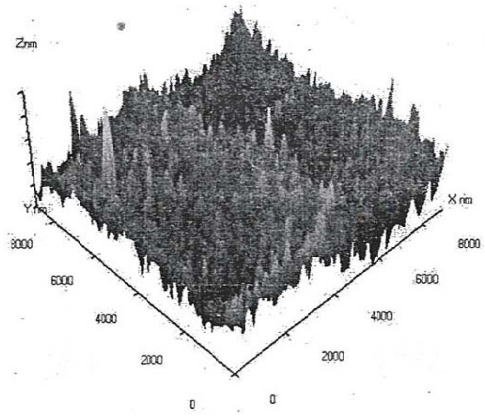


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности (0001) кристаллов *p*-типа

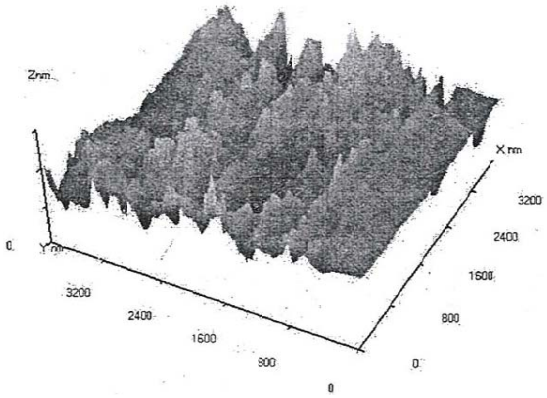


Рис. 2 АСМ-изображение наночастиц избыточного селена поверхности (0001) (Bi_2Te_3-Bi_2Se_3)

Функция распределения наночастиц представлена на рис. 3, размер по высоте колеблется в пределах 10÷30 нм. Аналогичные размеры получаются и для *n*-Bi_2Te_3. Сформированные между $Te^{(I)}$-$Te^{(I)}$-Bi_2Te_3 нанофрагменты как в нанореакторах, открывают широкие возможности для дизайна нанокомпозитов с высокими термоэлектрическими параметрами.

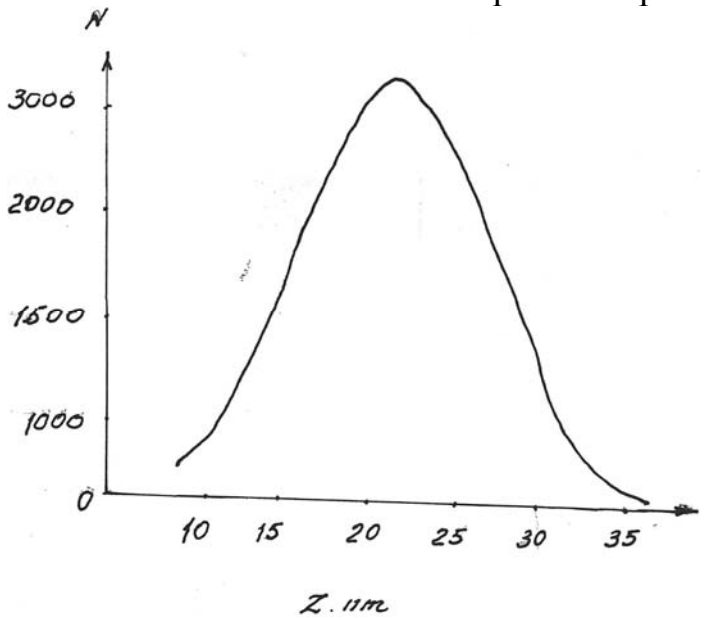


Рис. 3. Функция распределения нанофрагментов на поверхности (0001) (Sb_2Te_3- Bi_2Te_3)<Se>

В последние годы высказаны, предложения, связанные с тем, что теоретические оценки не учитывают многих существенных особенностей термоэлектрических преобразователей (ТЕП), создаваемых на основе НО.

Подученный экспериментальный материал свидетельствует о том, что НО характеризуются наличием больших неоднородностей в распределении внутренних механических напряжений, формирующих как межатомные расстояния в кристаллических решетках соответствующих наноэлементов, так и высокоградиентное распределение химического состава и их пространственно ограниченном объеме. В свете сказанного следует отметить что разработка специализированных подходов предназначенных для надежного описания НО, остается настоятельным требованием времени.

Характерные значения термоэдс и электропроводности твердых растворов *p*-типа (Sb_2Te_3-Bi_2Te_3)<Se> приведены ниже:

$$\alpha = 183 \text{ мкВ/К}, \sigma = 1800 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}.$$

Для *n*-(Bi_2Te_3-Bi_2Se_3)<$CdCl_2$+Se> параметры эти следующие:

$\alpha = -190$ мкВ/К, $\sigma = 1500$ Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$; $\alpha^2\sigma = 54.1\cdot10^6$ мкВт/(см·К^2).

Средняя термоэлектрическая эффективность образцов *p*-типа с селеновыми нановключениями в интервале температур 300÷600 К составляла $Z_{ср}\approx2{,}5\cdot10^{-3}$ К$^{-1}$; образцы *n*-типа имели $Z_{ср}\approx2{,}3\cdot10^{-3}$ К$^{-1}$. Параметры эти даны для Т=300 К.

Выводы

Избыток селена в значительной мере компенсирует анти структурные дефекты. Отжиг при температуре 600 К уменьшает параметры электропроводности также, как и при избытке Te [1]. Этот эффект обусловлен избыточным селеном, присутствующим в виде нановключений в пространстве между $Te^{(I)}$-$Te^{(I)}$ в образцах *n*- и *p*-типов проводимости. В выбранной паре ветвей термоэлементов параметры по σ более или менее согласованы; высокие значения $\alpha^2\sigma$ позволили увеличить мощность термоэлемента более чем на 15 %. Термоэлектрическая эффективность полученных образцов в интервале температур до 400 К совпала с данными работы [2].

Литература

1. П.И. Баранский, Г.П. Гайдар // Ж. Термоэлектричество (Украина), 2 (2007) 47.
2. Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, В.С. Земсков // Неорганические материалы, 43 (2007) 1044.

THERMOELEMENTS FOR ELECTRİC GENERATORS ON Bi AND Sb BASED CHALCOGENİDES WİTH İNTRALAYER NANOSTRUCTURES

S.B. Bagirov, S.Sh. Kakhramanov

The high-effective thermolectric materials of n and p types intarlayer nanobjects for thermoelectric generators at temperature range up to 600 K have been obtained. It has been shown that in solid solutions od n-type (Bi_2Te_3-Bi_2Se_3)<$CdCl_2$+Se> and p-type (Sb_2Te_3-Bi_2Te_3)<Se> interlayer nanostructural elements have stable up to 700 K and have favored the increase of power parameter $\alpha^2\sigma$. Use of electron and hole branches of thermal elements for creation of thermoelectric generators allow specific power by 15 % to be increased.

УДК 546.682.3,221.1 19-09

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ИНДИЯ (III)

Туленин С.С., Баранова К.А., Бунаков В.В., Марков В.Ф.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург

Методом гидрохимического осаждения были получены тонкие пленки сульфида индия(III) толщиной от 200 до 4000 нм. Исследованы структура, состав и морфология полученных слоев. Определена оптическая ширина запрещенной зоны 2.35 эВ. Предложен механизм формирования фазы сульфида индия (III) из винно-гидроксиламинных растворов.

Введение

Сульфид индия (III), благодаря оптимальной ширине запрещенной зоны 2.03 эВ [1], находит широкое применение в полупроводниковой технике, фотоэлектронике и солнечной энергетике. Тонкие пленки сульфида индия (III) получают различными физическими и химическими методами, но значительный интерес представляет простой и экономически выгодный метод химического осаждения In_2S_3 из водных растворов [2] с использованием солей индия (III) и халькогенизатора, например, тиоацетамида $CSCH_3NH_2$. Однако в литературе крайне мало сведений о гидрохимическом осаждении пленок сульфида индия (III).

Проведенная ранее термодинамическая оценка условий образования, продемонстрировала лишь возможность осаждения твердой фазы сульфида индия(III) из водных растворов. Для более полного понимания физико-химического процесса образования пленок необходим комплексный подход, позволяющий не только установить концентрационную область осаждения соединения, но и закономерности процесса осаждения. Важно выявить влияние на скорость химической реакции между солью индия (III) и тиоацетамидом условий проведения процесса, а также предложить возможный механизм формирования тонких пленок. В литературе ни тот, ни другой вопрос практически никак не освещены.

В связи с этим настоящая работа посвящена изучению полученных слоев и исследованию процесса осаждения сульфида индия (III) из винно-кислых растворов, содержащих гидроксиламин солянокислый.

Экспериментальная часть

Пленки сульфида индия(III) осаждали на предварительно обезжиренные ситалловые подложки марки СТ-50-1. Осаждение проводили в жидкостном термостате Loip LT-112b в стеклянных ректорах из водного раствора, содержащего нитрат индия $In(NO_3)_3$, тиоацетамид $CSCH_3NH_2$,

винную кислоту C4H6C6 и гидроксиламин солянокислый NH2OH·HCl в интервале температур от 333 до 368 K с точностью поддержания ±0.1 K.

Кристаллическая структура и фазовый состав пленок были изучены при комнатной температуре методом рентгеновского анализа с использованием рентгеновского дифрактометра Shimazu XRD – 7000 в $CuK_{\alpha 1,2}$-излучении (λ=1.54181 нм) в интервале углов 2θ от 20 до 120° с шагом Δ(2θ) = 0.03º и экспозицией в точке 15 с.

Микроизображения образцов осажденных пленок были получены с использованием растрового электронного микроскопа MIRA 3 LMU с приставкой JED 2300 для энерго-дисперсионного элементного (EDX) анализа.

Спектры поглощения и пропускания пленок были получены на спектрофотометре Unico-2100 в интервале 300-1000 нм при температуре 298 K.

Толщину синтезированных слоев оценивали с помощью микроинтерферометра Линника МИИ–4М.

Результаты и их обсуждение

Проведенные в работе эксперименты по гидрохимическому осаждению показали возможность получения высокоадгезионных слоев сульфида индия (III) в винно-гидроксиламинной системе при использовании в качестве халькогенизатора тиоацетамида. При сливании растворов нитрата индия (III), буферных добавок и тиоацетамида визуально наблюдали вначале прозрачный раствор, который постепенно мутнеет за счет образования во всем объеме раствора белой коллоидной взвеси. Последняя в дальнейшем желтеет, и на стенках реактора образуется желто-оранжевая пленка, а в объеме реактора − осадок сульфида индия (III). Цвет полученных пленок изменялся в зависимости от условий осаждения от светло-желтого до красно-оранжевого, что было обусловлено толщиной слоев от 200 до 4000 нм.

Данные рентгеновского фазового анализа пленок сульфида индия (III) показали, что слои кристаллизуются в кубической структуре, что согласуется с литературными данными [3]. Постоянная решетки составила 1.0374 нм, пространственная группа $I4_1/amd - D^{19}_{4h}$.

Согласно данным растровой электронной микроскопии пленки имеют выраженный нанокристаллический характер с размером кристаллитов от 80 нм до крупных скоплений размером до 700 нм на поверхности пленки (рис. 1). С увеличением температуры синтеза и изменением соотношения концентраций соли металла и тиоацетамида в реакционной смеси слои имеют сетчатую разрозненную структуру с размером нитевидных кристаллитов более 300 нм. Особенностью пленок полученных в таких условиях является наличие большого числа кратеров на их поверхности (рис. 1*б*).

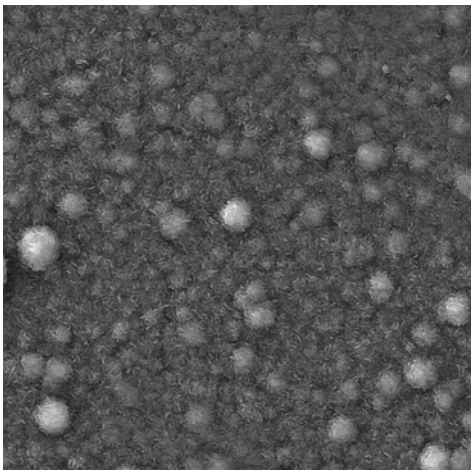
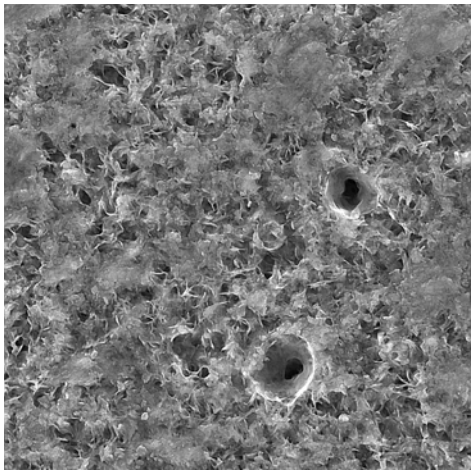

а

б

Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение свежеосажденных пленок In_2S_3, полученных при 353 K с соотношением $[In(NO_3)_3]/[CSCH_3NH_2]$ равным 1(*а*) и 0.71 (*б*)

Методом энергодисперсионного микроанализа образцы анализировались на содержание индия, серы и кислорода. Было определено, что отдельные глобулы и поверхность пленок состоят преимущественно из индия и серы, содержание которых в среднем по нескольким измерениям составило 37.95 и 53.98 ат.% соответственно. Содержание кислорода в среднем колеблется около 8 ат.%. Полученные результаты близки к соотношению указанных элементов как 2 : 3 в In_2S_3 с незначительным избытком по индию, что хорошо согласуется с литературными данными [4]. Выявленные отклонения от средней концентрации индия и серы в пленке не превышают 2-3 ат. %.

Определение оптической ширины запрещенной зоны химически осажденных пленок In_2S_3 проводили путем снятия спектров поглощения слоев толщиной 300 нм на стеклянных подложках в диапазоне 300-1000 нм. При 430 нм максимальное значение коэффициента поглощения α для In_2S_3 составило $2.3 \cdot 10^5$ $см^{-1}$.

Из соотношения для определения края поглощения была построена зависимость величины $(\alpha h\upsilon)^2$ от энергии падающих фотонов $h\upsilon$ (рис. 2). Проекция касательной к построенному графику на ось абсцисс определила значение оптической ширины запрещенной зоны E_g для пленки In_2S_3, величина которой для свежеосажденных образцов составила 2.35 эВ, что соответствует литературным данным для тонкопленочных образцов [5].

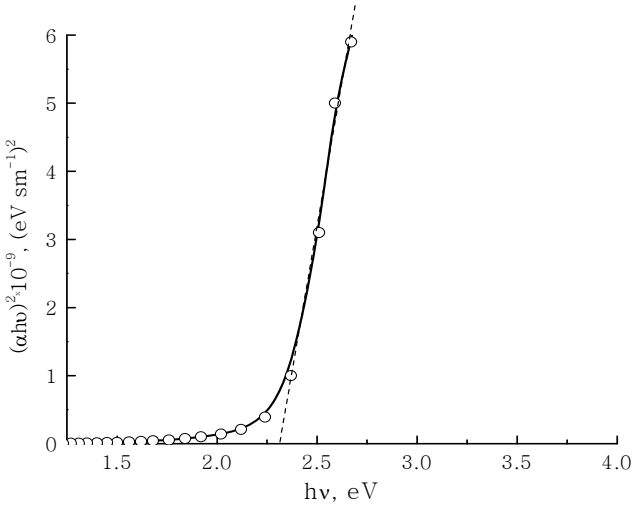


Рис. 2. Зависимость величины $(\alpha h\upsilon)^2$ от энергии падающих фотонов $h\upsilon$

Ранее нами были изучены кинетические закономерности образования в растворе твердой фазы сульфида индия в условиях самопроизвольного зарождения при варьировании компонентов реакционной смеси [6]. Поскольку процесс осаждения сульфида индия(III) тиоацетамидом является гетерогенным и автокаталитическим, то величина поверхности In_2S_3, образующегося в объеме раствора, является одним из определяющих факторов. Число зарождающихся частиц сульфида индия(III) в первоначально гомогенной системе и их поверхность будут различными в зависимости от температуры, начальных концентраций реагентов и, следовательно, от величины пересыщений, возникающих в растворе. Было определено, что сильное влияние на скорость образования твердой фазы сульфида индия(III) оказывает концентрация тиоацетамида. Это можно объяснить образованием пропорционального количества сероводорода в ходе кислотно-катализируемого гидролиза халькогенизатора протекающего по реакции первого порядка [7].

Особое внимание стоит обратить на роль гидроксиламина солянокислого, который как известно в водных растворах может выступать в роли окислителя преимущественно в сильно кислой среде [8]. В использованном нами растворе не исключены также процессы разложения гидроксиламина с образованием N_2, а в некоторых случаях и N_2O.

Исходя из вышесказанного, механизм процесса осаждения In_2S_3 тиоацетамидом в присутствии солянокислого гидроксиламина при pH=1.7 можно представить следующим образом:

$$NH_2OH \cdot HCl + H_2O \rightarrow NH_2OH + H_3O^+ + Cl^-$$

$$CSCH_3NH_2 + H_2O \leftrightarrow H_2S + COCH_3NH_2$$

$$NH_2OH + H_2S \rightarrow S^0_{кол.} + NH_3\uparrow + H_2O$$

$$2NH_3OH^+ - 4e \rightarrow N_2\uparrow + 2H_2O + 4H^+$$

$$H_2S + H_2O \leftrightarrow HS^- + H_3O^+$$
$$HS^- + H_2O \leftrightarrow S^{2-} + H_3O^+$$
$$2In^{3+} + 3S^{2-} \rightarrow In_2S_3$$

Образование в продуктах окислительно-восстановительных реакций газов сопровождается их выделением в процессе осаждения сульфида индия (III). Интенсивность этого процесса напрямую зависит от концентрации гидроксиламина и тиоацетамида в реакционной ванне и влияет на качество получаемых слоев. Избыточное выделение газов оставляет большие до 2,6 мкм геометрически правильные каверны в микроструктуре пленок (рис. 1*б*).

Литература

1. Новоселова А.В. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ М. : Наука, 1979. 339 с.
2. Маскаева Л.Н. и др. Технология химического осаждения пленок халькогенидов металлов. Екатеринбург : Урал. ун-т, 2018. 284 с.
3. Марков В.Ф. и др. Структура и состав химически осажденных тонких пленок In_2S_3. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. №. 7. С. 42–48.
4. Коровин С.С. и др. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. М. : МИСИС, 1999. 461 с.
5. Sandoval-Paz M.G. et. al. Structural and optical studies on thermal-annealed In_2S_3 films prepared by the chemical bath deposition technique. Thin Solid Films. 2005. V. 472. № 1–2. P. 5–10.
6. Туленин С.С. и др. Кинетика осаждения и роста тонких пленок сульфида индия(III). ЖОХ. 2016. V. 86. № 8. С. 1254–1257.
7. Яковлев П.Я. Тиоацетамид – заменитель сероводорода в анализе металлов. М. : Металлургиздат, 1963. 158 с.
8. Лантимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М. : Изд. Ин. лит., 1954. 398 с.

DEPOSITION AND STUDY OF INDIUM(III) SULFIDE THIN FILMS

Tulenin S.S., Baranova K.A., Bunakov V.V., Markov V.F.

Ural Federal UniversitEkaterinburg

Indium sulfide(III) thin films with a thickness of 200 to 4000 nm were obtained by chemical bath deposition. The structure, composition and morphology of deposited layers were studied. The optical band gap is 2.35 eV. A mechanism for the formation of indium(III) sulfide phase from wine-hydroxylamine solutions is proposed.

УДК: 621.384 19-16

МЕТОД НАПРАВЛЕННОЙ САМОСБОРКИ В ЛИТОГРАФИИ ПРОЕКТНЫХ НОРМ МЕНЕЕ 22 нм

Литаврин М.В.[1,2], Матюшкин И.В.[2], Гущин О.П.[1]

[1]АО «НИИ молекулярной электроники», Москва
[2]Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный

В данной работе приводится формулировка клеточно-автоматной модели для процессов самоорганизации при низкотемпературном отжиге блок-сополимера в методе литографии направленной самосборки. В модели использована геометрия цилиндра (т.е. контактных и переходных окон). В качестве примера блок-сополимера рассмотрен PS-b-PMMA. Клеточный автомат асинхронно-парный, имеет 16300 ячеек, предположительное число молекул вещества — 650 шт.

Введение

Текущие спецификации сканеров для оптической литографии позволяют получить разрешение до 38 нм. Для формирования структур с меньшими размерами применяются методы мультипаттернирования, т.е. дополнения литографии другими операциями, например, осаждением и травлением. При этом за счет увеличения числа операций возрастает стоимость формирования рисунка (причем, чем сильнее масштабирование, тем больше дополнительных операций и тем выше стоимость). Поэтому для передовых технологических норм ведется активная разработка альтернативных литографических методов, одним из которых является метод направленной самосборки (directed self-assembly, DSA) [1].

Комплементарный метод DSA усилении разрешения литографии (не обязательно оптической) за счет самосборки блок-сополимера (рис. 2а, 3). При этом блок-сополимер наносится на заранее сформированную направляющую структуру, которая задает граничные условия для самосборки. Задание граничных условий происходит за счет формирования областей с нейтральным и/или преференциальным термодинамическим сродством к составляющим блок-сополимера. Метод клеточных автоматов (КА) показал себя успешно в деле моделирования процессов самоорганизации [2], поэтому для выполнения цели данной работы (моделирования самосборки DSA) был выбран именно этот метод. Отметим, что с точки зрения КА одной из нетривиальных проблем, решенных нами, была симуляция феномена движения полимерных молекул без нарушения регулярности. Хотя мы ориентировались на конкретный случай и конкретную параметризацию, разработанная нами модель может быть применена и в общем виде.

Краткие сведения о DSA

Общая схема процесса усиления разрешения методом DSA включает в себя следующие стадии (рис. 1):

– формирование направляющей структуры (с помощью иммерсионной литографии);

– нанесение раствора блок-сополимера на сформированную направляющую структуру с последующей термообработкой (~ 300 °C; при этом происходит фазовая сепарация блок-сополимера);

– селективное удаление одной из образовавшихся фаз и перенос изображения традиционными методами в нижележащие слои.

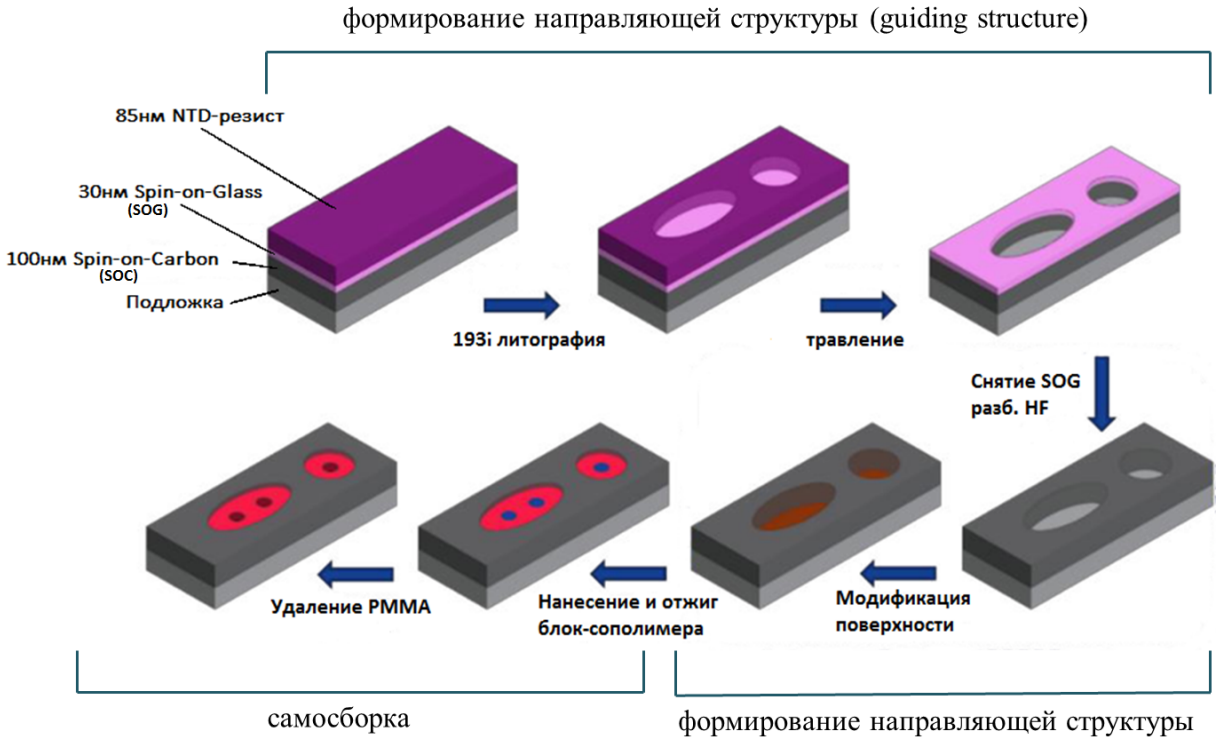


Рис. 1. Схема маршрута DSA

Основные параметры КА-модели

Рассмотрим управление самосборкой за счет придания стенкам структуры сильного преференциального сродства к полистиролу (PS), а дну структуры — нейтрального сродства [3].

Цепь блок-сополимера аппроксимирована сегментами Куна, что предполагает жесткие звенья, свободно вращающиеся относительно друг друга. Статистически усредненная длина такого полимера пропорциональна корню из числа его сегментов $D/2 = N^{1/2} l$, где l — длина сегмента Куна, которая для полистирола (PS) равна 1,67 нм (и эта величина взята за пространственных квант КА) и соответствует числу мономеров 5,07. Для простоты для PMMA приняты те же параметры.

Весь объем разбит на прямые гексагональные призмы. Данная цилиндрическая геометрия имеет особенность: горизонтальные слои с четными и нечетными номерами смещены друг относительно друга на некоторый вектор для улучшения изотропности (рис. 2).

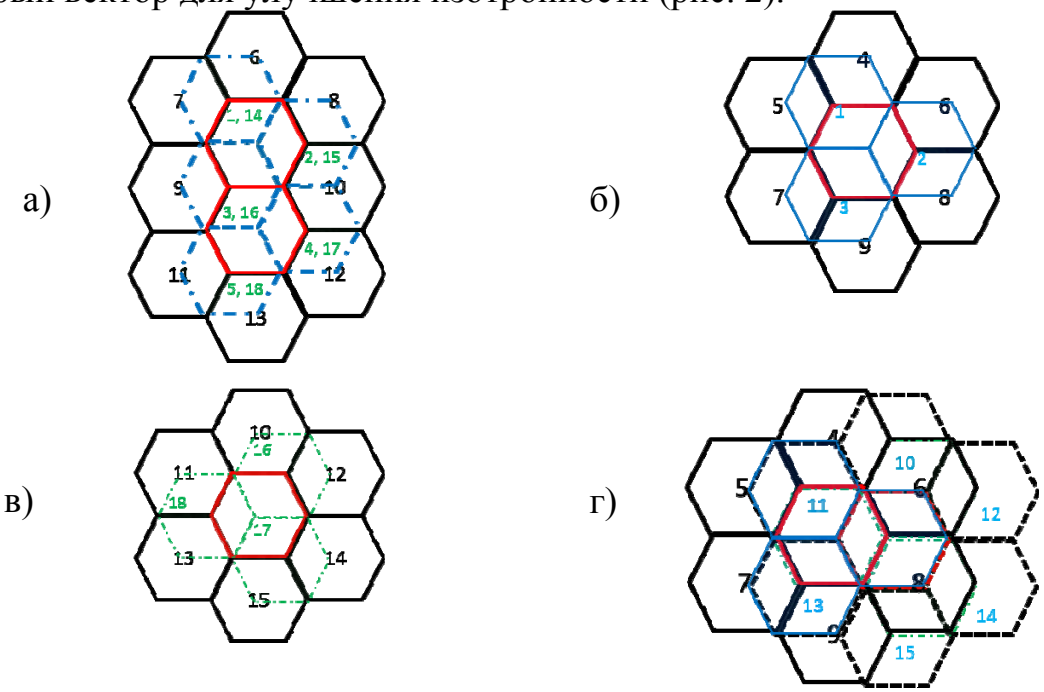


Рис. 2. Расширенная окрестность для планарного перехода (а) и для перехода в т.ч. в вертикальной плоскости (б-г): две верхние плоскости (б), две нижние (в) и все 4 плоскости сразу (г). Красным цветом показаны рассматриваемые ячейки, синим – ячейки в верхней (относительно рассматриваемых) плоскости, зеленым — в нижней

Квант времени связан с процессами переноса, точнее, с коэффициентами самодиффузии и кинематической вязкости. Для определения кванта времени использована модель Рауза. В итоге величина кванта времени оценена как ~ $5{,}3 \cdot 10^{-5}$ с.

Компьютерный расчет средней сложности может проследить до 10^7 ходов эволюции КА, что соответствует симулируемому физическому времени около 9 мин. В процессах DSA время отжига блок-сополимера может варьироваться в широких пределах, но, как правило, не менее 5 минут, но не более 30 минут.

Формулировка КА-модели

Состояние каждой ячейки будет характеризоваться массивом записей вида <*p*, *a*, *b*>, где *p* = 0,1,…,P — номер полимера, *a* и *b* — число сегментов PS (A) и PMM (B) этого полимера в ячейке. Очевидно, таких записей не более *C*. Модель не различает, в каком именно порядке сегменты соединены в цепь, однако наличие возможности соединить сегменты в цепь проверяется как условие целостности (регулярности) цепи. Условие

целостности молекулы вытекает из представления о том, что химические связи не разрываются при диффузионном движении. Все блок-сополимеры распределены по ячейкам КА своими сегментами Куна. До того, как учитывать самоорганизацию, необходимо научиться симулировать движение блок-сополимеров через движение сегментов.

В модели используется обобщенный шаблон окрестности Неймана: ячейки считаются соседними, если они имеют совпадающие, хотя бы частично (ненулевая общая площадь), грани. Рассматривается расширенная окрестность этих двух ячеек.

Стерические особенности движения концевых сегментов Куна не требуют отдельного написания. Тем не менее, возможны их химические особенности, влияющие на самосборку. К сожалению, ради снижения ресурсоемкости моделирования мы пожертвовали их учетом.

Для перехода сегмента ($\alpha \to \beta$ для определенности, сегмент типа А) введен аналог энергии Гиббса $G^A_{\alpha\beta}$. Она зависит от текущего состояния расширенной окрестности, ячейки которой будем индексировать буквой $i \neq \alpha, i \neq \beta$, причем зависимость интегральная и с физической интерпретацией как удаленное «силовое» воздействие на сегмент со стороны сегментов других полимеров и как влияние свободного объема в ячейках $\langle\alpha\beta\rangle$. Пусть в глобальной системе координат $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_\beta$ - радиус-векторы ячеек КА с индексами i, α, β. Пусть g_i - общее число сегмента типа А в i-й ячейке расширенной окрестности для всех полимерных молекул. Будем считать, что силовое воздействие зависит от расстояния как $\vec{r}/r^2$. Тогда интегрирование проекции силы на ось переноса по dr от $\mathbf{r}_\alpha$ до $\mathbf{r}_\beta$ и суммирование по i даст выражение для энергии $G^A_{\alpha\beta}$:

$$G^A_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\sum_i g_i \ln\frac{(\vec{r}_i - \vec{r}_\alpha)^2}{(\vec{r}_i - \vec{r}_\beta)^2} \qquad (1)$$

Такая нормировка позволяет исключить влияние длины ячейки как масштабного фактора.

Заключение

В статье сделана попытка моделирования самосборки DSA с помощью метода клеточных автоматов, что актуально ввиду перспектив DSA-литографии. Формулировка и параметризация модели были проведены для трехмерного случая. Дополнительно изучения требует формулировка правил локального перехода для граничных ячеек, а также программная реализация для задания корректной начальной конфигурации с учетом требования непрерывности каждой молекулы полимера. Полные результаты расчетов будут опубликованы позднее.

Литература

1. Г.Я. Красников, О.П. Гущин, М.В. Литаврин, Е.С. Горнев DSA — комплементарный метод усиления разрешения иммерсионной литографии // Электронная Техника. Серия 3: Микроэлектроника. 2017. С. 4-17.
2. Г.Я. Красников, Е.С. Горнев, И.В. Матюшкин, Р.Р. Вильданов, С.В. Коробов, “Клеточные автоматы и наноиндустрия”, Научное обозрение, 2015, № 1, 161–172.
3. Tiron R., Gharby A., Patricia P.B. Template affinity role in CH shrink by DSA planarization // Proc. of SPIE 9423, 2015. C. 942317-1-942317-11.
4. E. Gornev, M. Litavrin, I. Matyushkin, and O. Gushin "Cellular automata method for directed self-assembly modeling", Proc. SPIE 11022, International Conference on Micro- and Nano-Electronics 2018, 110221N (15 March 2019).

DIRECTED SELF-ASSEMBLY LITHOGRAPHY METHOD FOR 22 nm NODE AND BELOW

M. Litavrin[1,2], I. Matyushkin[1], O. Gushin[1]

[1]Molecular Electronics Research Institute, Zelenograd
[2]Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny

The continuing cost increase of imaging when scaling for optical lithography leads to the need for developing alternative scaling methods, one of which is the method of directed self-assembly (DSA). The formulation of a cellular automaton (CA) model for self-organization processes in low-temperature annealing of a block copolymer in the method of DSA-lithography is presented. The model is considered for the cylinder geometry (i.e. contact holes and vias).

УДК 54.057; 544.77.022 19-29

ПОЛИДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

Беглецова Н.Н., Селифонова Е.И.,
Чернова Р.К., Вениг С.Б., Глуховской Е.Г.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов

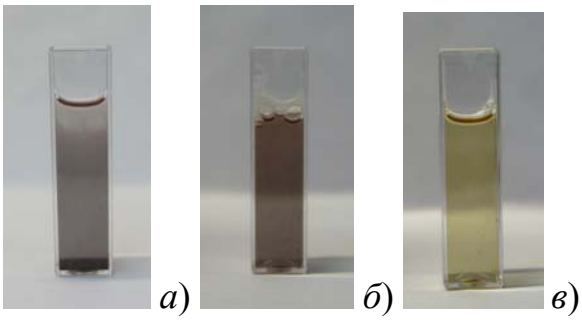
Проведенные исследования посвящены изучению влияния мольных соотношений прекурсора к восстановителю на устойчивость мицеллярной системы поверхностно-активное вещество-полидисперсные частицы меди.

Металлические наночастицы (НЧ) являются одним из широко используемых объектов для устройств микро- и наноэлектроники [1-3]. Особо важным направлением электронной промышленности является производство электрических цепей. Процесс создания микросхем является многостадийным. Повторяющиеся процессы: подготовка подложек, нанесение фоторезиста, экспонирование, травление, удаление, промывка и т.д. приводят к увеличению выхода негодной продукции и существенному росту ее себестоимости. При этом на каждом этапе затрачивается большое количество химических реагентов. В связи с этим за последнее время особый интерес привлекает простой и недорогой процесс изготовления электрических цепей с помощью струйной печати, что является перспективной альтернативой [1, 4]. Из-за низкой стоимости по сравнению с благородными металлами и высокими тепло- и электропроводностью НЧ меди являются потенциальным объектом исследования. Для предотвращения окисления поверхности частиц меди и их агрегации в процессе синтеза используют различные поверхностно-активные вещества (ПАВ), т.е. стабилизаторы.

По ранее отработанной методике [5] методом химического восстановления нами были получены прямомицеллярные растворы с НЧ меди, стабилизированными ПАВ цетилпиридиния хлорид $C_{21}H_{38}ClN \cdot H_2O$ (ЦПХ) [6]. Суспензии с НЧ меди были получены при мольных соотношениях Cu^{2+}:восстановитель N_2H_4 (гидразин) равных 1:10; 1:50; 1:100; 1:150; 1:400; 1:800, при pH = 11.0 и температуре окружающей среды 15 °С. В процессе синтеза раствор перемешивали на магнитной мешалке ICA RCT basic при температуре 23-25 °С, при 500 об/мин в течение 60 мин.

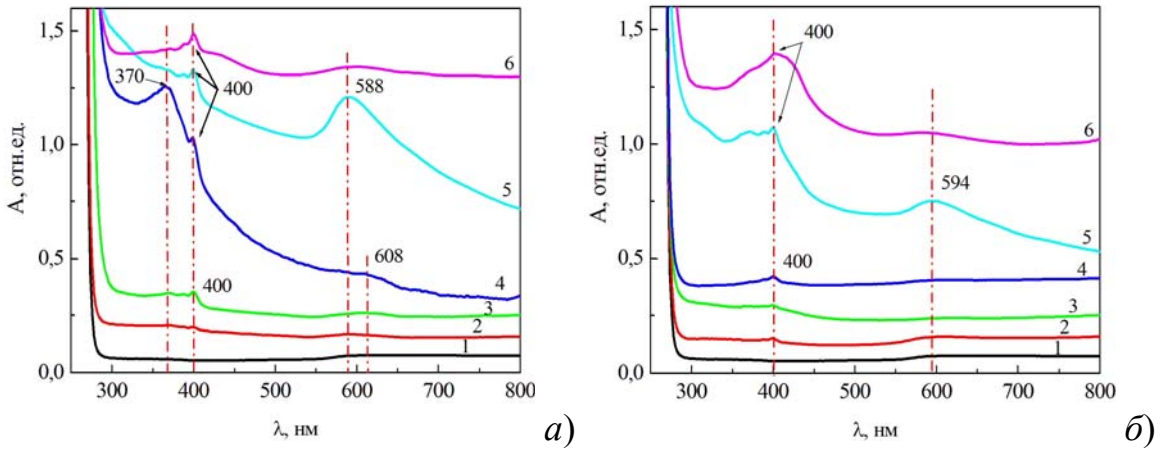
Изучение на спектрофотометре SHIMADZU UV-2550 (Япония) в диапазоне длин волн 190-900 нм влияния мольных соотношений $Cu:N_2H_4$ на устойчивость растворов с частицами меди, стабилизированными ПАВ ЦПХ, показало, что при мольных соотношениях 1:10 и 1:50 частицы полностью оседают на дно кюветы (рис. 1, *а*). На спектрах поглощения отсутствуют ярко-выраженные пики, соответствующие поверхностному плазмонному резонансу (ППР) (рис. 2, кривые *1* и *2*). Увеличение мольного со-

отношения $Cu:N_2H_4$ до 1:100 и 1:150 приводит к формированию, как металлической меди (максимумы поглощения при длине волны 608 и 588 нм, соответственно), так и оксида меди [7] (максимумы поглощения при длине волны 370 и 400 нм) (рис. 2, *а*, кривые *3* и *4*). Исследование этих растворов спустя 5 дней показало, что частицы меди частично выпали в осадок. Предполагается, что при данных мольных соотношениях происходит окисление поверхности частиц меди, в результате увеличивается размер частиц. Это приводит к оседанию частиц меди на дно колбы. Дальнейшее увеличение мольного соотношения $Cu:N_2H_4$ до 1:400 (рис. 1, *б*) и 1:800 (рис. 1, *в*) привело к тому, что в день синтеза на спектрах поглощения визуализируются пики поглощения при длине волны 400 нм и 588 нм (рис. 2, *а*, кривые *5* и *6*), соответствующие образованию оксида меди и чистой металлической меди, соответственно. Однако спустя 5 дней (рис. 2, *б*, кривые *5* и *6*) на дне колбы так же наблюдался небольшой осадок. На спектрах поглощениях (рис. 2, *а* и *б*, кривые *5* и *6*) по уширению и росту по высоте пика при длине волны 400 нм, соответствующего оксиду меди, с одновременным уменьшением по высоте пика при длине волны 588 нм, что соответствует металлической меди, в мицеллярной системе ПАВ ЦПХ-частицы меди наблюдается переход частиц меди в окисленное состояние.



а) *б*) *в*)

Рис. 1. Изображения суспензий с НЧ меди, полученных в день эксперимента при мольных соотношениях $Cu:N_2H_4$: *а*) 1:10; *б*) 1:400; *в*) 1:800



а) *б*)

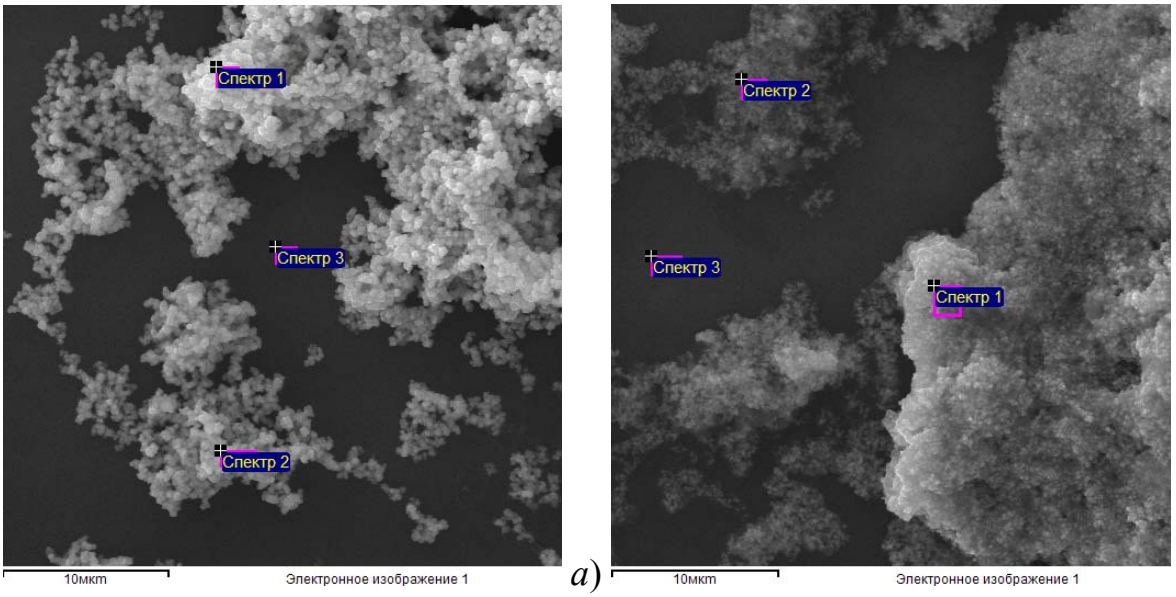
Рис. 2. Спектры поглощения суспензий с НЧ меди, полученных при мольных соотношениях $Cu:N_2H_4$: 1 – 1:10; 2 – 1:50; 3 – 1:100; 4 – 1:150; 5 – 1:400; 6 – 1:800; *а*) в день эксперимента; *б*) через 5 дней

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 исследовали элементный анализ и распределение частиц меди по размерам (при $Cu:N_2H_4$ равном 1:800) в день эксперимента и через 15 дней.

Исследования показали, что частицы имеют преимущественно сферическую форму и расположены по всей поверхности образца (рис. 3). В день синтеза в суспензии находятся полидисперсные частицы со средним размером 21,5±5,7 нм, через 15 дней — с размером 121,6±42,5 нм. Увеличение размеров частиц может быть связано с окислением их поверхности, вследствие чего наблюдалось увеличение оптической плотности через 5 дней после синтеза при длине волны 400 нм. Элементный состав полученных частиц меди изучался в день эксперимента (рис. 3, *а*, таблица 1) и через 15 дней (рис. 3, *б*, таблица 2). Исследования состава проводили в различных местах образца. Приведенные в таблицах 1 и 2 химические элементы совпадают с элементами, входящими в состав исходных реагентов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что методом химического восстановления в водном растворе ПАВ ЦПХ могут быть синтезированы полидисперсные частицы меди. Установлено, что увеличение мольного соотношения прекурсора к восстановителю от 1:10 до 1:800 способствует увеличению оптической плотности получаемой суспензии. При этом в растворе содержатся частицы в металлическом и окисленном состояниях. Показано, что через 5 дней после получения частиц происходит окисление их поверхности. На спектрах поглощения наблюдается переход частиц металлической меди в окисленное состояние.



а) *б*)

Рис. 3. СЭМ изображения НЧ меди, полученных на Si подложке при $Cu:N_2H_4$ равном 1:800: *а*) в день эксперимента; *б*) через 15 дней

Таблица 1. Элементный состав продуктов синтеза НЧ меди, нанесенных на Si подложки в день эксперимента (все результаты приведены в весовых %)

№ области	C	O	Si	Cl	Cu	Итого
1	22,4	4,6	16,5	1,1	55,4	100
2	26,5	3,2	23,6	0,5	46,2	100
3	–	–	93,8	–	6,2	100

Таблица 2. Элементный состав продуктов синтеза НЧ меди, нанесенных на Si подложки через 15 дней (все результаты приведены в весовых %)

№ области	C	O	Si	Cl	Cu	Итого
1	24,8	4,6	8,1	0,5	62,0	100
2	30,8	4,7	45,6	0,5	18,4	100
3	13,6	–	85,8	–	0,6	100

Работа выполнена при поддержке грантом РФФИ № 19-03-00763-а.

Литература

1. Yabuki A., Arriffin N. Electrical conductivity of copper nanoparticle thin films annealed at low temperature // Thin Solid Films – 2010. – V. 518. – № 23. – P. 7033–7037.
2. Woo K., Kim D., Kim J.S., Lim S., Moon J. Ink-Jet Printing of Cu-Ag-Based Highly Conductive Tracks on a Transparent Substrate// Langmuir – 2009. – V. 25. – № 1. – P. 429–433.
3. Price S.P., Henzie J., OdomSmall T.W. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA // Weinheim – 2007. – V. 3. – 372 p.
4. Jang S., Seo Y., Choi J., Kim T., Cho J., Kim S., Kim D. Sintering of inkjet printed copper nanoparticles for flexible electronics // Scripta Materialia – 2010. – V. 62 – P. 258–261.
5. Беглецова Н.Н., Шинкаренко О.А., Селифонова Е.И., Цветкова О.Ю., Аль-Алвани А.Ж.К., Захаревич А.М., Чернова Р.К., Глуховской Е.Г. Синтез наночастиц меди с применением гидразина в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2019. – Т. 60. – №1. – С. 19–26.
6. Пат. 2369466 Российская Федерация. Способ получения наночастиц металлов или гибридов наночастиц металлов // Ю.А. Миргород, Н.А. Борщ. Заявка № 2008107359/02 от 26.02.2008. Опубл. 10.10.2009, Бюл. № 28. 2 с.

7. Salavati-Niasari M., Davar F. Synthesis of copper and copper(I) oxide nanoparticles by thermal decomposition of a new precursor // Materials Letters – 2009. – V. 63. № 3-4. – P. 441–443.

POLYDISPERSE COPPER OF PARTICLES OBTAINED WITH USING SURFACTANTS

Begletsova N.N., Selifonova E.I.,
Chernova R.K., Venig S.B., Glukhovskoy E.G.

Saratov State University, Saratov

The studies devoted to studying the influence of molar ratios of the precursor to the reducing agent on the stability of the micellar system of surfactant–polydisperse copper particles.

УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79 19-32

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ФОРМЫ КАНАЛА НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ AlN В ПЛАЗМЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СЕРИЙ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА АЛЮМИИИЕВУЮ МИШЕНЬ В ВОЗДУШНОЙ АТМОСФЕРЕ

Зажогин А.П., Воропай Е.С., Баззал Ходор, Лычковский В.В.

Белорусский государственный университет, Минск

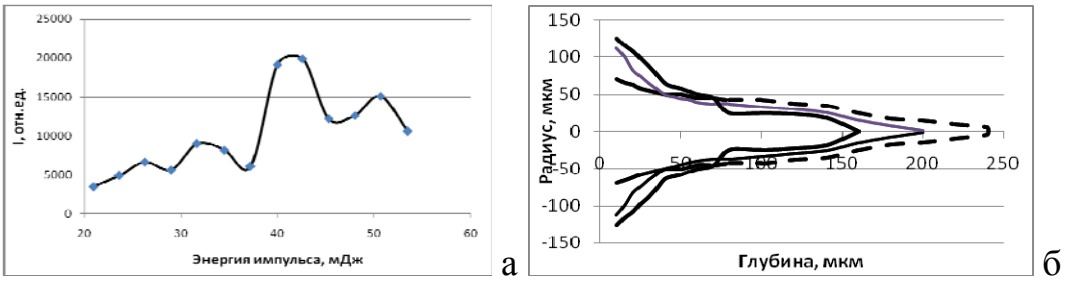
Исследованы процессы формирования формы микроканала и влияния формы канала на процессы образования AlN при воздействии серий последовательных сфокусированных сдвоенных лазерных импульсов на поверхность мишени из алюминиевого сплава Д16Т в атмосфере воздуха. Показана возможность увеличения как количества AlN, так и ионов азота и алюминия различной зарядности в лазерной плазме 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 импульса. 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.

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 AlN для использования в технологиях получения нанокристаллов и напыления тонких пленок.

Динамика процессов образования нанокластеров AlN 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 нанокластеров AlN 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 AlN (507,8 нм) от энергии импульсов, а рисунке 1б соответственно форма микроканалов для разных энергий импульсов.



а б

Рис. 1. Зависимость интенсивности полосы AlN (507,8 нм) от энергии импульсов (а) и формы канала от энергии импульсов (б) (- - 20 мДж; — 43 мДж; − 53 мДж)

Наблюдаемая нелинейная зависимость интенсивности полосы AlN 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 формировании канала, физическая картина сопутствующих процессов резко усложняется по сравнению с ситуацией, когда лазерное излучение падает на гладкую поверхность мишени. Концентрация лазерного излучения в канале 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 нарабатываться взвесь - «облако», содержащее нано- и микрочастицы 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 [1-3].

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 будет определяются геометрией сопла. При расширении газа сквозь сопло, кластеризации подвергается не все атомы, ионы 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 нанокластеров AlN, чем получаемой при более высокой энергии импульсов равных 53 мДж.

Изменения формы канала от количества импульсов для энергии 43 мДж приведены на рис. 2

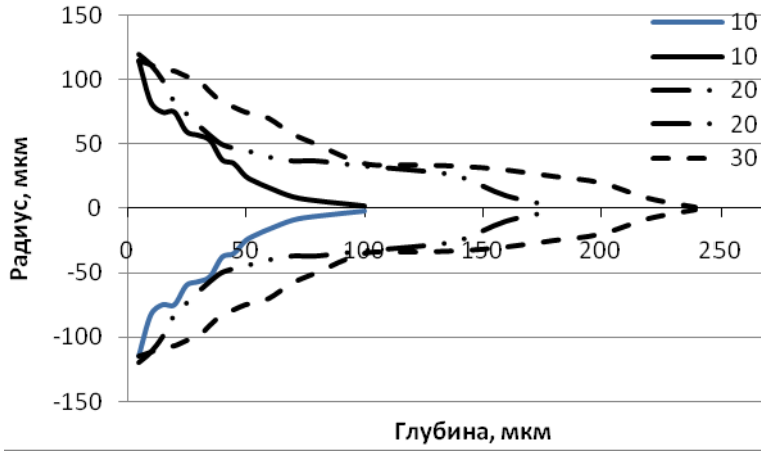


Рис. 2. Изменения формы канала от числа импульсов:
10 – 10 импульсов; 20 – 20 импульсов; 30 – 30 импульсов

Эти результаты получены при плотности энергии, значительно превышающей порог экранировки. При этом глубина канала для 10 импульсов недостаточна для существенного накопления частиц, а диаметр канала сравним с диаметром перетяжки пучка. Ступенчатая форма канала указывает на существование двух областей локализации лазерной плазмы. Первая - конец узкой части, куда по полученным данным, попадает лишь ~ 10−20 % падающей энергии. Вторая - конец утолщенной части с переходом к сужению, где в плазме пробоя запасаются и рассеиваются оставшиеся 80−90 % энергии. Области отстоят друг от друга на расстояние ~ 50−100 мкм. При такой форме большая часть падающей энергии не достигает дна и расходуется на увеличение диаметра канала, взаимодействуя с боковыми стенками.

Можно сказать, что экранировка при пробое воздуха на частицах проявляется лишь при достижении каналом аспектных отношений A (отношение глубины к диаметру канала), превышающих 1. Это может быть связано с удалением частиц из кратера при меньших A за счет конвективных потоков воздуха.

При многоимпульсном воздействии в силу накопления аблированных частиц в канале величина экранировки зависит от частоты следования и энергии предшествующих лазерных импульсов. За счет удаления частиц из канала или их оседания на стенках определяется и интервал времени, соответствующий восстановлению оптической прочности воздуха в перетяжке пучка. Минимальное время восстановления, найденное в наших опытах, превышает несколько секунд. Из-за удаленности от дна энергия, запасенная и рассеянная плазмой пробоя, не дает вклада в увеличение глубины канала и 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.

Таким образом можно сделать вывод, что увеличение количества импульсов в серии обеспечивает рост концентрации нанокластеров AlN, образующихся за счет сверхзвукового расширения и турбулентного перемешивания газа, содержащего ионы алюминия и азота на выходе из импульсного сопла длиной ~ 200−300 мкм и диаметром ~ 100 мкм, формирующегося в результате воздействия серии сдвоенных лазерных импульсов на микроканал при пробивке мишени.

Литература

1. Бураков В.С., Боханов А.Ф., Неделько М.И., Тарасенко Н.В. Изменение ионизационного состояния приповерхностной лазерно-индуцированной плазмы алюминия в двухимпульсных режимах абляции. // Квантовая электрон. – 2003. - Т.33, №12. - С. 1065-1071.
2. Кононенко Т.В., Конов В.И., Лубнин Е.Н., Даусингер Ф. Импульсное лазерное напыление твердого углеродного покрытия при атмосферном давлении. // Квантовая электроника. - 2003. - Т. 33, № 3. - С. 189-196.
3. А.П. Зажогин, А.Р. Фадаиян. Динамика процессов абляции и развития приповерхностной лазерной плазмы сплавов алюминия сдвоенными лазерными импульсами. // Вестник БГУ. Серия 1. 2008. № 3.

THE INFLUENCE OF THE CHANNEL FORM ON THE AlN FORMATION PROCESSES IN THE PLASMA UNDER THE EFFECT OF DOUBLE LASER PULSES ON ALUMINUM TARGET IN THE AIR

Zajogin A.P., Voropay E.S., Bazzal Khoder, Luchkovskyi V.V.

Belarusian State University, Minsk

The microchannel formation processes and the influence of the channel form on AlN formation under the effect of focused double laser pulses on the D16T aluminum-alloy target surface in the air have been studied. The possibility to increase the quantities of AlN as well as nitrogen and aluminum ions with different charges depending on the microchannel form has been demonstrated.

УДК 621.793 19-34

ЛАЗЕРНАЯ ВЗРЫВНАЯ ЛИТОГРАФИЯ КРЕМНИЕВЫХ ПЛЕНОК НА ИЗОЛИРУЮЩИХ ПОДЛОЖКАХ

Сердобинцев А.А., Кожевников И.О., Стародубов А.В., Павлов А.М., Галушка В.В., Рябухо П.В.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет, Саратов

Предложена и экспериментально апробирована методика формирования кремниевых пленок заданной топологии на изолирующих подложках. Методика позволяет исключить операции химического травления и совмещения, необходимые в традиционном литографическом процессе.

Интенсивно развивающейся областью микроэлектронной технологии является создание приборов на основе полупроводниковых слоёв на изолирующих подложках. Наиболее широкое распространение в настоящее время получили приборы на основе технологии «кремний на изоляторе» (КНИ). Одной из передовых реализаций данной технологии представляется Smart Cut [1], используемая компанией Soitec (Франция) для промышленного производства пластин диаметром до 300 мм. Однако, несмотря на успешное внедрение этой и подобных технологий в серийное производство, большой интерес вызывают альтернативные методики получения тонких плёнок кремния на изолирующих подложках [2]. Актуальность этой тематики обусловлена необходимостью удешевления процесса получения КНИ структур.

Другой актуальной задачей является создание двумерных микро- и наноразмерных кремниевых структур для биомедицинских применений [3]. Использование для этих целей традиционной фотолитографии вносит дополнительные технологические операции в процесс создания готовых устройств. Применение сильных травителей (в частности, смеси азотной и плавиковой кислот для кремния) делает невозможным использование дешевых и доступных изолирующих подложек (стекла).

В связи с вышесказанным, в рамках настоящей работы предлагается оригинальная методика создания микроразмерного топологического рисунка на тонких плёнках кремния, сформированных на изолирующих подложках. В основе предлагаемой методики лежит хорошо известный процесс лазерной абляции [4]. В большинстве промышленных установок лазерной резки используется лазер с излучением ближнего ИК-диапазона, что обусловлено высоким уровнем поглощения этого излучения металлами. Кремний, напротив, практически прозрачен в этом диапазоне [5], так как имеет край собственного поглощения в районе 1 мкм. Это позволяет осуществить селективное удаление металла, не удаляя при этом кремний. Схема технологического процесса представлена на рис. 1.

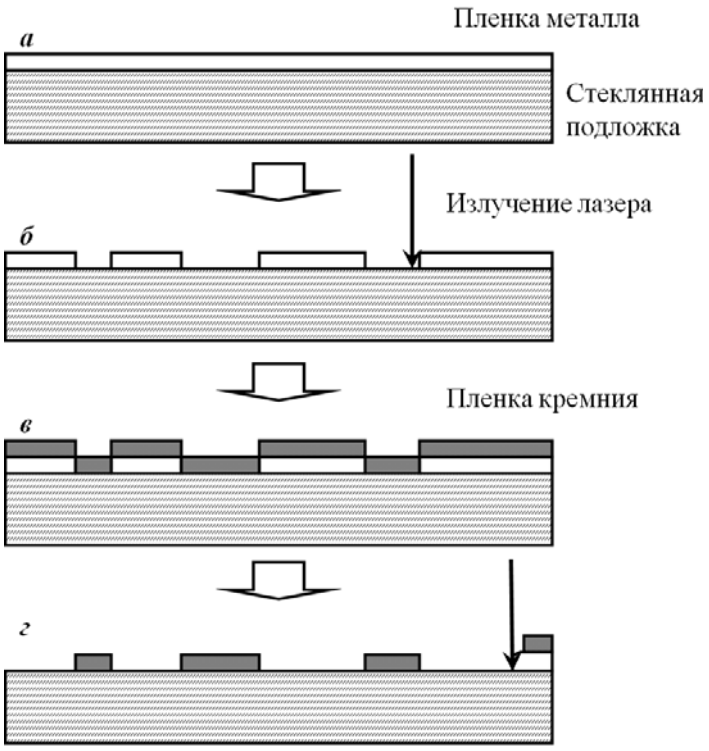


Рисунок 1. Схема процесса получения кремниевых микроструктур с помощью лазерной взрывной литографии; *а* – нанесение пленки металла на изолирующую подложку, *б* – формирование рисунка на металле методом лазерной абляции, *в* – нанесение пленки кремния на подложку с негативным рисунком на металлической пленке, *г* – лазерная абляция металлической плёнки вместе с избыточным кремнием

Первым этапом процесса является нанесение металлической плёнки подложку (рис. 1,а), на которой на втором этапе путём лазерной абляции формируется негативный рисунок (рис. 1,б). Затем на полученную подложку с негативным рисунком напыляется плёнка аморфного кремния (рис. 1,в). На заключительном этапе вся поверхность образца засвечивается лазерным излучением, что приводит к абляции оставшегося металла вместе с избыточным кремнием (рис. 1,г). При этом кремний, осаждённый на свободные от металла участки, остаётся на поверхности подложки, так как поглощённая им энергия лазерного излучения недостаточна для абляции. Какого-либо совмещения траектории перемещения лазера с имеющимся негативным рисунком не требуется. В результате на изолирующей подложке формируется плёнка кремния заданной топологии. По своей сути процесс схож с традиционной взрывной литографией. Условимся в дальнейшем называть его лазерной взрывной литографией.

Экспериментальная реализация указанной методики была осуществлена для проверки её практической реализуемости. В качестве изолирующей подложки использовались предметные стекла размером 75*25 мм и

толщиной 1 мм. Плёнки металлов (никеля и титана) формировались методом магнетронного распыления на постоянном токе.

Формирование инвертированного топологического рисунка и засветка всей поверхности образца на заключительном этапе существлялось с помощью лазерного станка с ЧПУ (МиниМаркер-2, Лазерный центр, Россия), в котором используется иттербиевый импульсный волоконный лазер с длиной волны 1.064 мкм. Формирование рисунка осуществляется по заданному цифровому шаблону с помощью сканатора производства Cambridge Technology, USA. Лазерный луч фокусируется оптической системой станка в пятно диаметром 25 мкм на поверхности образца.

Для получения тонких пленок аморфного кремния использовалась установка магнетронного напыления Angstrom NexDep (Angstrom Engineering, Canada) с безмасляной откачкой. Использовалась мишень из кремния чистотой 99.999% диаметром 76 мм. Базовое давление в рабочей камере установки не превышало $2 \cdot 10^{-5}$ Торр [6].

Оптическое изображение поверхности образца, полученного с использованием плёнки титана, показано на рис. 2. Изображение получено в проходящем свете. Из рисунка видно, что полоса кремния толщиной 400 мкм на поверхности образца имеет четкие ровные края. Однако титан удалён далеко не полностью, что делает необходимым дополнительную обработку для удаления следов металлической плёнки. В связи с этим титан нельзя признать оптимальным материалом для лазерной взрывной литографии кремния.

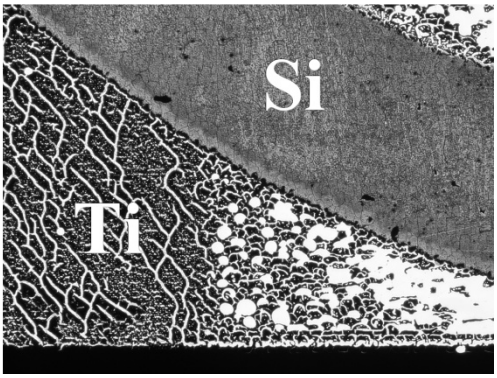


Рисунок 2. Оптическое изображение в проходящем свете поверхности образца, полученного с использованием плёнки титана

На рис. 3 представлены оптические изображения поверхности образца, полученного с использованием плёнки никеля. Как видно из рисунков, никель удалён практически полностью.

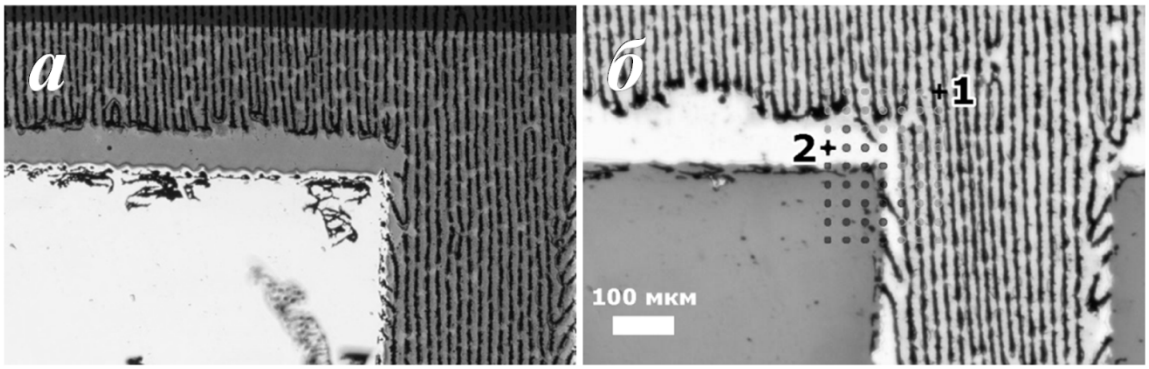


Рисунок 3. Оптические изображения в проходящем свете (*а*) и отражённом свете (*б*) поверхности образца, полученного с использованием плёнки никеля. На изображении в отраженном свете отмечены точки регистрации спектров комбинационного рассеяния

Для подтверждения наличия кремния в образцах после литографии были проведены исследования образца, полученного с использованием никеля, методом комбинационного рассеяния света. Спектры регистрировались в точках, отмеченных на рис. 3,б. Результаты представлены на рис. 4.

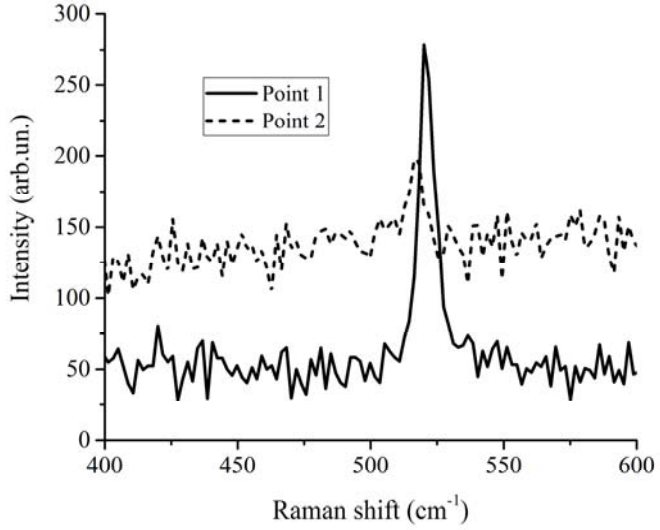


Рисунок 4. Спектры комбинационного рассеяния, зарегистрированные в точках 1 и 2 образца, полученного с использованием плёнки никеля

На спектрах комбинационного рассеяния четко виден пик в районе 520 $см^{-1}$, характерный для кристаллической фазы кремния. Так как исходные плёнки имели аморфную структуру [7], можно сделать вывод об их кристаллизации по механизму, описанному в [8].

В результате проделанной работы разработана и апробирована методика формирования топологических рисунков из кремния на изолирующих подложках. Методика позволяет исключить операции химического травления и совмещения, необходимые в традиционном литографическом процессе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 17-79-20243.

Литература

1. Moriceau H. и др. Smart Cut^{TM}: Review on an attractive process for innovative substrate elaboration // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2012. Т. 277. С. 84–92.
2. Miyao M., Sadoh T. Novel growth techniques of group-IV based semiconductors on insulator for next-generation electronics // Jpn. J. Appl. Phys. 2017. Т. 56, № 5S1. С. 05DA06.
3. Wu Z. и др. Polysilicon Thin Film Developed on Flexible Polyimide for Biomedical Applications // J. Microelectromechanical Syst. 2016. Т. 25, № 4. С. 585–592.
4. Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. Избранные задачи теории лазерной абляции // Успехи физических наук. 2002. Т. 172, № 3. С. 301–333.
5. Schinke C. и др. Uncertainty analysis for the coefficient of band-to-band absorption of crystalline silicon // AIP Adv. 2015. Т. 5, № 6. С. 067168.
6. Митин Д.М., Сердобинцев А.А. Влияние рассеяния распыленных атомов на скорость роста пленок, полученных методом магнетронного распыления // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43, № 17. С. 78–85.
7. Митин Д.М. и др. Особенности роста тонких пленок аморфного кремния, полученных методом магнетронного распыления // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. Т. 2015, № 6. С. 31–34.
8. Serdobintsev A.A. и др. Scalable Approach for Amorphous Thin Silicon Films Near‐IR Laser‐Induced Crystallization Using Nickel Absorption Layer // Phys. status solidi. 2019. Т. 1800964. С. 1800964.

LASER LIFT-OFF LITHOGRAPHY OF SILICON THIN FILMS ON ISOLATING SUBSTRATES

Serdobintsev A.A., Kozhevnikov I.O., Starodubov A.V., Pavlov A.M., Galushka V.V., Ryabukho P.V.

Saratov State University, Saratov

Technique for silicon topological pattern formation on isolating substrates is proposed and probed. Proposed technique allows to avoid chemical etching and alignment stages that is necessary in traditional lithography process.

УДК 537.9; 538.911 19-40

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ПЛЕНКАХ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ PE CVD НА ПОДЛОЖКАХ С ЗАРОДЫШЕВЫМ СЛОЕМ ИЗ НАНОЧАСТИЦ

Абаньшин Н.П., Лазарев С.А., Петров П.В., Хазанов А.А., Цветкова О.Ю.

Общество с ограниченной ответственностью «НПП Волга», Саратов

Проведено сравнительное изучение образцов аморфного кремния, полученных с использованием предварительного нанесения кристаллических нанозародышей. Инициация роста кристаллитов, обусловленная внесением нанозародышей, способствует повышению качества слоев выращенного слоя кремния. Лучшие результаты получены при применении в качестве зародышевого слоя из наночастиц, полученных дроблением монокристаллического кремния.

Обнаружение люминесценции в видимой области спектра при комнатной температуре в нанокремнии стимулировало интенсивные исследования кремниевых пленок, содержащих нанокристаллические включения. В течение последующих лет с помощью технологии плазмохимического газофазного осаждения (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition — PE CVD) были синтезированы светоизлучающие гидрогенизированные кремниевые пленки, представляющие собой обычно смесь аморфной и нанокристаллической фаз [1].

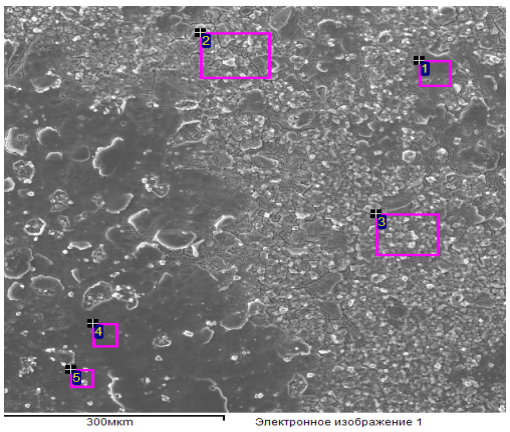
Степень кристалличности получаемых пленок зависит от многих факторов, и в нашем исследовании мы попытались определить, как на нее влияет нанесение на стеклоподложку наночастиц кремния, используемых в качестве зародышевой затравки процесса кристаллообразования. Такой метод инициации роста можно обозначить ПВКН (Предварительное Внесение Кристаллических Нанозародышей).

Пленки α-Si:H были синтезированы методом PE CVD. Рабочая газовая смесь представляла собой смесь моносилана и аргона. Основные параметры технологического процесса были следующими: частота ВЧ-генератора 17 MHz, мощность, вводимая в разряд, 0.1–2 W/cm2, температура подложки 200−300◦C, поток рабочей смеси 10–30 кубических сантиметров в минуту, давление в камере 0.2–0.8 Torr, смещение на подложке −200−0 V. Измерение толщины пленок проводилось на интерференционном микроскопе МИИ-4. Толщина пленок составляла 0.1–0.5 мкм. Пленки наносились на стеклянные подложки, предварительно обезжиренные и обработанные аммиачно-перекисной смесью.

Зародышевые кремниевые наночастицы изготавливались несколькими методами: механическое диспергирование моно-кристаллического кремния с последующей седиментацией [2] и травлением [3, 4]; плазменная перекристаллизация микрочастиц [5]; коллоидный синтез [6].

Особое внимание было уделено коллоидному синтезу нанокремния как наиболее перспективному варианту зародышевого слоя. Нами проведено исследование технологии синтеза нанокремния и получены наночастицы размерами от единиц до десятков нанометров. При подборе технологических режимов получены продукты, содержащие по массе до 70% кремния и, как примесь, его окисел. Размеры частиц контролировались на приборе Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern. Состав продукта синтеза контролировался на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira II LMU в режиме микроанализатора (СЭМ-изображение, рис. 1А). Нанокремний очень активен к окислению и требует защитной оболочки.

А



Б

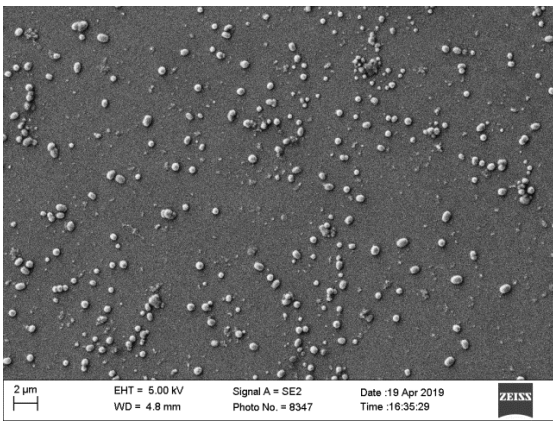


Рисунок 1 – СЭМ-изображение: А- продукт коллоидного синтеза нанокремния (нано-частицы в ПАВ-оболочке); Б – субмикронные частицы на поверхности подложки

Зародышевый нанослой формировался, как правило, путем нанесения капель суспензии частиц в изопропиловом спирте на поверхность подложки и последующего высушивания на воздухе (рис. 1Б). Для составления суспензий были использованы наночастицы, полученные всеми указанными выше способами.

Образец № 1. Механическое диспергирование монокристаллического кремния с последующей седиментацией. На подложку насыпали слой нанопорошка, выдерживали в течении 60 минут и затем ссыпали встряхиванием пластины в вертикальном положении. В результате проведения этих операций мельчайшие частицы кремния адсорбировались на поверхности подложки. Картина выглядела примерно, как на рис. 1.

Образец № 2. Методика как для образца №1 с дополнительной фотохимической обработкой в растворе плавиковой кислоты. Способ нанесения – капельный.

Образец № 3. Использован нанопорошок плазменной перекристаллизации. Нанесение на подложку такое же, как вдля образца № 1.

Образец № 4. Высокотемпературный коллоидный синтез с последующим отделением квантовых точек обработкой в абсолютированном метаноле.

Образец № 5. Разложение моносилана в камере установки плазмохимического газового осаждения с последующей стабилизацией (контрольный образец).

После выращивания аморфного кремния образцы 1-4 по внешнему виду отличались от контрольного некоторой сероватостью фона. Под оптическим микроскопом на этих образцах можно было наблюдать множество более темных по фону характерных точек (ХК) размерами в несколько микрон. На образце 4 таких явно выраженных зон было незначительное число, но были зоны с явно выраженной структурой, не похожей на пористый кремний. Было принято решение в данном случае их не анализировать.

Степень кристалличности полученных структур кремния оценивалась посредством сопоставления спектров комбинационного рассеивания света (КРС, Раман-спектров) различных образцов. Известно, что в Раман-спектре аморфного кремния имеется протяженный размытый пик в области 480-500 $см^{-1}$, а монокристаллический кремний характеризуется узким пиком в районе 520 $см^{-1}$ [7], и, следовательно, сравнивая интенсивность указанных пиков, можно судить о процентном содержании кристаллической фазы внутри аморфной.

В работе был использован спектрометр Renishaw inVia, лазер 532 нм, мощность излучения - 2.5 мВт, объектив 50х (N.A. 0.5). Измерения проводились с выбором локальных зон под микроскопом и наводкой в них лазерного луча. Выбирались характерные точки, отмеченные выше. Типичная картина спектров приведена на рис. 2. На нём кривая 1 соответствует спектру аморфного кремния так же, как у контрольного образца. На характерных точках (ХК) спектр имел некоторое смещение в длинноволновую сторону и уменьшение величины интенсивности (кривая 2). Это может свидетельствовать о том, что ХК имеют несколько большую долю кристалличности. Причём размеры этих образований значительно больше, чем размеры зародышей. Всё это может указывать на то, что в процессе роста плёнки кремний растёт на зародышах, развиваясь по поверхности. В промежутках между ХК кремний растёт, как обычно на контрольном образце.

Исследование позволило дать следующие обобщённые характеристики образцам.

Лучшие результаты дал образец № 1.

Согласно нашей гипотезе, сама методика нанесения зародышей, использованная для приготовления этого образца, обеспечивает сегрегацию фрагментов материала, способствуя тому, чтобы на поверхности подложки оставались только самые мелкие частицы, то есть те, которые способны удержаться на ней за счет действия сил Ван-дер-Ваальса, обратно пропорциональных шестой степени радиуса частицы. Полученные по этой методике зародыши обладают однородностью по размеру и повышенной степенью совершенства кристаллической решетки что, по-видимому, объясняет образование более совершенной фазы в ходе плазмохимического процесса.

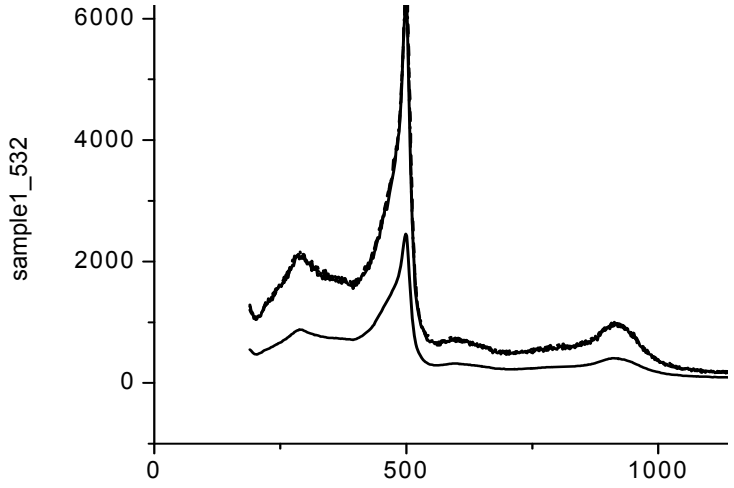


Рисунок 2 – Рамановские спектры аморфного кремния (верхняя кривая) и – локальных образований в зародышевых местах (нижняя кривая)

Образец № 2 содержит фрагменты монокристаллической решетки, но, количество этих образований незначительное из-за малой плотности частиц на поверхности, осаждаемых капельным способом.

Образец № 3 демонстрирует весьма незначительное образование новой фазы. Объясняется это тем, что кремний, полученный в плазмохимической установке, не способствует росту кристаллитов, что, по-видимому, связано с наличием достаточно толстой и прочной пассивирующей пленки, сформированной на поверхности частиц. Существование такой пленки легко доказать принимая во внимание тот факт, что порошок такого «плазмохимического» кремния очень плохо растворяется в горячем растворе щелочи.

Относительно плохое качество образца № 4 может быть объяснено тем, что на поверхности частиц зародышевого слоя содержатся продукты синтеза, препятствующие началу роста новой фазы. Образец содержит частицы малого размера, но, тем не менее, это не приводит к успешному росту кристаллической фазы, поскольку частицы зародышевого слоя окружены так называемой «шубой», состоящей из органических молекул. Кроме того, поскольку кристаллическая решетка в коллоидных квантовых точках в ходе синтеза формируется самопроизвольно, и, по-видимому, содержит дефекты, такие частицы не могут быть эффективными центрами роста совершенных кристаллов.

Таким образом, проведено сравнительное изучение образцов аморфного кремния, полученных методом предварительного внесения кристаллических нанозародышей (ПВКН). Инициация роста кристаллитов, обусловленная внесением нанозародышей, способствует повышению качества локальных образований в слое выращенного кремния. Наибольшая степень кристалличности низкотемпературного аморфного кремния была достигнута при применении в качестве зародышеобразователя слоя, сформированного с использованием «пылевидных» монокристаллических наночастиц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-07-00407 и Фонда содействия малым инновационным предприятиям, договор 2300ГС1/39130

Литература

1. Tong S., Liu X., Wang L., Yan F. Appl. Phys. Lett. 69, 5, 596 (1996)
2. Синёв И.В., Жуков Н.Д., Севастьянов В.П.. Нано- и микро-системная техника. 2018. Т. 20, №8. С.475-480.
3. Хазанов А.А. Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы X международной научно-технической конференции. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2018. − 478 с.
4. Matsumoto T., Maeda M., Furukawa J, Kim W.B., Kobayashi H. J Nanopart Res. 2014. V. 16:2240. P. 2-7
5. Добринский Э.К. Способ получения ультрадисперсного порошка и устройство для его осуществления. Патент РФ 2068400.
6. Захаров В.Н. Синтез и свойства нанокремния, стабилизированного лигандами. Диссертация МГУ. 2015. С. 127-128.
7. Голубев В.Г., Давыдов В.Ю., Медведев А.В., Певцов А.Б., Феоктистов Н.А. Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 8. С.1348-1353.

INVESTIGATION OF THE CRYSTAL PHASE IN AMORPHOUS SILICON FILMS OBTAINED BY PE PE-CVD ON SUBSTRATES WITH NON-PARTICLE EMERGENCY LAYER

Abanshin N.P., Lazarev S.A., Petrov P.V., Khazanov A.A., Tsvetkova O.Yu.

Limited Liability Company "NPP Volga", Saratov

A comparative study of samples of amorphous silicon, obtained using the preliminary deposition of crystalline nanoparticles, was carried out. The initiation of the growth of crystallites, due to the introduction of nano-nuclei, improves the quality of the layers of the grown silicon layer. The best results were obtained when used as a germinal layer of nanoparticles obtained by crushing monocrystalline silicon.

УДК 577.15.02 19-45

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА МЕТОДОМ ALD

Растворова И.И., Денисова О.В.

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург

Рассмотрен процесс синтеза титансодержащего покрытия монослойного характера на поверхности графита путем его обработки парами хлорида титана. Композиционные материалы с ферментативной активностью на основе графита синтезированы методом ALD с последующей иммобилизацией на поверхность биологически активного вещества. Показано, что активность биологически активного вещества зависит от химического состава и состояния поверхности графита.

Ключевые слова: *графит, биологически активное вещество, модификация поверхности, метод атомно-слоевого осаждения*

Проблема создания композиционных материалов с ферментативной активностью требует комплексного подхода, поскольку успех их практического использования определяется как выбором оптимального носителя, так и способом иммобилизации биологически активного вещества.

Перспективными неорганическими носителями для иммобилизации биологически активных веществ являются углеродные материалы. Среди них как носитель биологически активных веществ наибольший интерес представляет графит, который достаточно широко используется в медицине, а графитовые электроды – в качестве электрохимических датчиков. Графит обладает тромборезистентными свойствами, совместим с клетками живой ткани и поддерживает нормальный рост клеток. Иммобилизация биологически активных веществ на поверхность графита для использования его в биомедицинских целях позволяет получить ряд новых материалов с прогнозируемыми свойствами и высокой биологической активностью.

В качестве углеродного носителя для иммобилизации биологически активного вещества был выбран дисперсный графит. Для увеличения концентрации реакционно-способных кислородсодержащих функциональных групп на поверхности графита проводили окисление в азотной кислоте. Концентрацию поверхностных функциональных групп определяли по величине статической обменной емкости по NaOH. С целью изменения химической природы поверхности графита проводили синтез элементоксидных слоев титана и циркония. Модификацию поверхности проводили методом атомно-слоевого осаждения (atomic layer deposition, ALD) [1, 2].

В основе метода ALD – осаждение атомных слоев [1] из газовой фазы в проточном реакторе с использованием хлоридов титана и циркония. Метод позволяет последовательно синтезировать на поверхности твердофазной матрицы сверхтонкие пленки оксидов титана и циркония заданного химиче-

ского состава [2]. Синтез основан на протекании необратимых химических реакций между функциональными группами на поверхности твердого тела и молекулами подводимого реагента. Процесс осаждения атомных слоев является многостадийным и включает в себя предварительный термический отжиг, хемосорбцию молекулярных реагентов на активных центрах графита, стадию удаления молекулярных продуктов реакции и генерацию новых активных центров на поверхности [3] модифицированного графита.

Суммарная концентрация поверхностных кислородсодержащих функциональных групп определялась по величине статической обменной емкости образцов нейтрализацией 0,05 н. раствором NaOH.

В качестве модельной системы биологически активного вещества был выбран протеолитический фермент – трипсин.

Иммобилизацию трипсина на поверхность как исходного, так и модифицированного графита проводили методом адсорбции. Каталитическую активность трипсина определяли спектрофотометрически по продуктам разложения казеина.

Главное условие получения металл оксидных слоев методом ALD - это наличие на поверхности как исходного графита, так и модифицированного, достаточного количества функциональных групп. Для этого проводилось окисление поверхности исходного графита в азотной кислоте. Как видно (табл.), концентрация кислородсодержащих функциональных групп существенно увеличивается после окисления и незначительно снижается в результате последовательных циклов формирования титаноксидных слоев.

Изменение характеристик поверхности исходного и модифицированного графита соответствуют характеру зависимости количества иммобилизованного трипсина от числа и химического состава элементоксидных слоев (табл.).

Известно, что взаимодействие биологически активного вещества (белка, фермента) с поверхностью носителя – это сложный процесс, результатом которого является изменение его каталитической активности. Однако при иммобилизации мы получаем преимущества многократного использования биокатализатора, а также, повышается устойчивость биологически активного вещества к воздействию повышенной температуры и изменению pH. Это является важным требованием при создании биомедицинских датчиков.

Основной причиной снижения каталитической активности обычно является образование ассоциатов молекул фермента на поверхности и блокирование активного центра фермента. При иммобилизации трипсина на поверхность графита с титансодержащим покрытием получены образцы с биологической активностью около 80 % от активности свободного фермента в растворе, возможностью их многократного использования, что позволит получить электрохимические датчики для использования в потоке жидкости.

Таблица. Характеристики поверхности исходного и модифицированного графита

Образец	Количество адсорбированного фермента, мг/м^2	Статическая обменная емкость по NaOH, мкмоль/м^2	Удельная поверхность, м^2/г
Графит исходный	0,6	0,70	16,0
Графит окисленный	2,5	3,00	17, 0
Графит модифицированный титаноксидными группировками (после 1 цикла обработки)	2,2	2,85	15,5
Графит модифицированный титаноксидными группировками (после 2 циклов обработки)	2,0	2,80	15,3
Графит модифицированный титаноксидными группировками (после 3 циклов обработки)	1,9	2,65	15,2
Графит модифицированный титаноксидными группировками (после 4 циклов обработки)	1,8	2,50	14,9

Таким образом, изменение химической природы поверхности графита путем модификации поверхности титансодержащим покрытиями монослойного характера позволяет направленно регулировать адсорбционную активность поверхности и получать материалы с прогнозируемыми свойствами и высокой каталитической активностью для биомедицинских датчиков и других промышленных целей.

Литература

1. Дубровенский С.Д., Малыгин А.А. // Рос. хим. ж. 2009. Т. 8., № 2. С.98.
2. Гукова А.Н., Дубровенский С.Д., Малыгин А.А. // ЖОХ. 2010. Т. 80. вып. 6. С. 999-1000.
3. Дроздов Е.О., Гукова А.Н., Дубровенский С. Д. // ЖОХ. 2016. Т.86. Вып. 9. С. 1551-1561.

MODIFICATION OF GRAPHITE SURFACE BY ALD METHOD

Rastvorova I.I., Denisova O.V.

Saint Petersburg mining university, Saint Petersburg

The synthesis of a titanium-containing coating of a monolayer character on the surface of graphite by treating it with titanium chloride vapors is considered. Composite materials with enzymatic activity based on graphite were synthesized by the ALD method, followed by immobilization of the biologically active substance to the surface. The activity of a biologically active substance depends on the chemical composition and surface state of graphite.

Keywords: *graphite, biologically active substance, surface modification, atomic layer deposition*

УДК 538.975 19-55

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА С ПРИМЕСЬЮ АЛЮМИНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Белых М.А., Рембеза С.И.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Рассмотрен золь-гель синтез пленок ZnO:Al и проведено исследование электрофизических свойств пленок. Приведены результаты исследования электрических и оптических свойств пленок в зависимости от содержания примеси алюминия.

Одним из важнейших компонентов применяемых при изготовлении солнечных элементов являются ТСО (прозрачные проводящие оксиды). ТСО ключевые компоненты оптоэлектронных устройств нового поколения. Прозрачные проводящие оксиды на основе оксида индия – олова (ITO) являются в настоящее время основным прозрачным проводником в оптоэлектронике. Однако природный дефицит индия и растущий спрос на ITO привели к резкому росту рыночной стоимости индия.

Отличным кандидатом на замену ITO представляется легированный ZnO:Al из-за его низкой стоимости, отсутствие токсичности и хороших оптоэлектрических свойств. Цель работы: изготовить пленки ZnO:Al золь-гель методом и исследовать их электрофизические свойства в зависимости от содержания Al.

Золь-гель метод является привлекательным жидкофазным способом получения тонких пленок, благодаря его преимуществам, заключающимся в простом контроле состава пленки и возможностям изготовления тонких пленок большой площади при низкой стоимости [1].

Раствор геля получали растворением ацетата цинка двухводного ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) в 2-пропаноле, моляльность раствора по отношению к цинку поддерживалась на уровне 0,1 М. В качестве стабилизатора использовали диэтиламин (ДЭА) который добавляли по каплям при перемешивании до получения прозрачного раствора. Молярное соотношение ДЭА/Zn составляло 1,0. Для легирования применяли алюминий азотнокислый девятиводный ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) в зависимости от необходимой концентрации лигатуры. Раствор тщательно перемешивали на магнитной мешалке в течение часа (Т = 60 мин). Приготовленный раствор наносили на предварительно подготовленные стеклянные подложки методом центрифугирования со скоростью 2500 об/мин. После нанесения каждого слоя образцы сушили при 120 ºС в течение 15 минут на воздухе. Для получения пленки необходимой толщины наносили до десяти слоев. Толщина многослойной пленки, измеренная с помощью интерферометра МИИ – 4 составила около 550 нм. Были получены образцы пленок, легированные алюминием с молярным отношением легирующей примеси в растворе (Al/Zn) 0;

0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75 и 2 %. Затем проводили отжиг пленок при температуре 550 ºС в течение 30 минут для удаления органических растворителей и кристаллизации пленок.

В процессе работы проверялось влияние содержания Al в пленке на удельное сопротивление и оптические свойства пленок оксида цинка. Измерение удельного сопротивления проводили с помощью четырехзондового метода [2]. В результате проведенных измерений было выявлено, что удельное сопротивление нелегированных пленок оксида цинка и пленок с содержанием алюминия 0,25 %, 1,75 % и 2 % составляло более 200 МОм/□. Для остальных образцов результаты измерений приведены в таблице.

Таблица. Сопротивление пленок оксида цинка с различным содержанием Al

Концентрация Al % моль	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5
Сопротивление RМОм/□	3,92	2,94	1,03	3,29	4,33

На рисунке 1 приведен график зависимости слоевого электрического сопротивления пленок от содержания легирующего элемента. Из графика видно, что сопротивление пленки уменьшается по мере увеличения концентрации примеси от 0,5 до 1,0 %, однако с увеличением содержания примеси выше 1 %, сопротивление начинает возрастать. Уменьшение сопротивления при изменении содержания Al 0,5 до 1,0 %, происходит в связи с увеличением концентрации носителей зарядов за счет примеси Al.

Когда небольшое количество Al вводится в пленку, атомы алюминия в виде ионов Al^{3+} замещают Zn^{2+}в кристаллической решетке ZnO. В результате чего образуются свободные электроны и концентрация носителей возрастает и как следствие возрастает проводимость пленки. Дальнейшее увеличение концентрации Al от 1,0 до 2 %, приводит к увеличению электросопротивления пленок. Это связано с тем, что превышение предела растворимости Al ($\sim$1,0 %) приводит к появлению Al в междоузлиях ZnO, и к снижению концентрации свободных носителей [3].

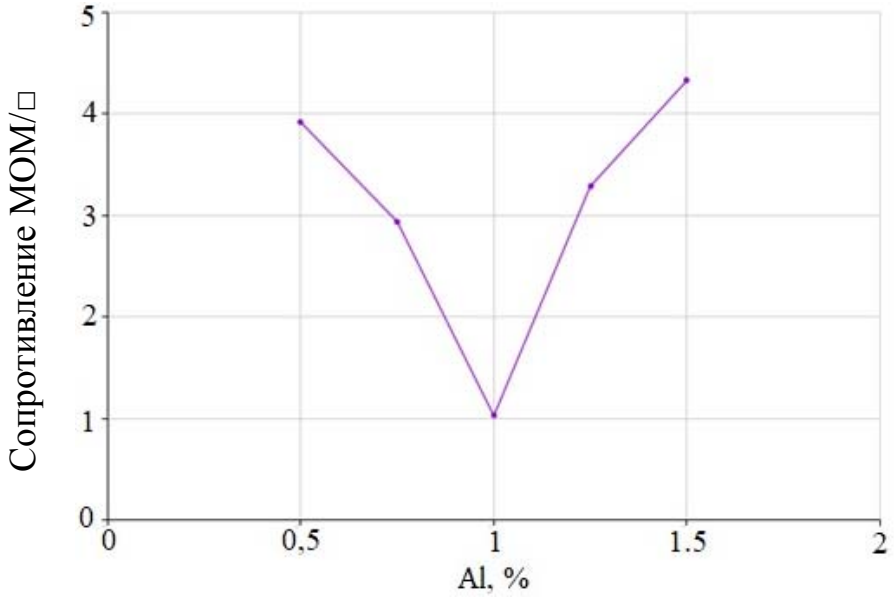


Рис. 1. График зависимости сопротивления
от содержания легирующего элемента

Оптические свойства пленок исследовались с помощью спектрофотометра ССП-715 М. По результатам измерений построены зависимости спектра пропускания пленок от содержания примеси алюминия (рис. 2).

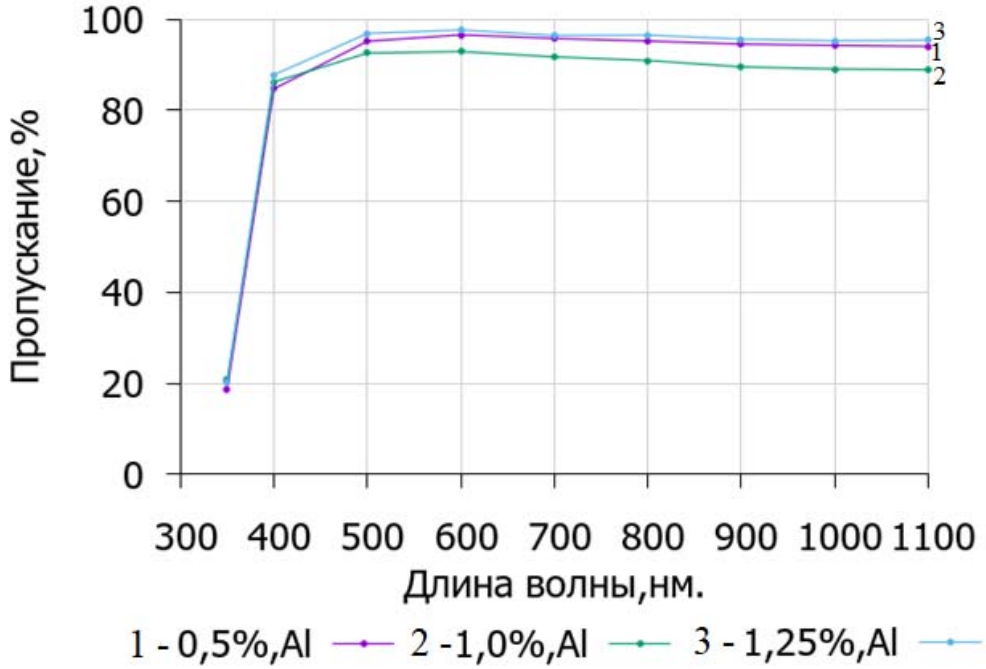


Рис. 2. Зависимость коэффициента пропускания
пленок ZnO от содержания примеси алюминия

Из привиденных результатов следует, что в видимом диапазоне коэффициент пропускания примерно равен 85–95 %. С учетом толщины образцов из зависимости T = $f(\lambda)$ можно определить коэффициент поглоще-

ния и найти ширину запрещенной зоны, которая составила 3,3 эВ, что соответствует литературным данным для пленок оксида цинка (Eg = 3.37 эВ). Высокие оптические свойства показали практически все легированные образцы, но у пленок, обладающих более низким сопротивлением, пропускание несколько ниже, чем у остальных образцов.

В ходе эксперимента были определены режимы золь-гель синтеза и изготовлены пленки ZnO с различным содержанием Al пригодные к использованию в оптоэлектронных устройствах, таких как солнечные элементы, оптические волноводы, лазерные отражатели, широкополосные фильтры, жидкокристаллические дисплеи.

Литература

1. L. Luo, M. D. Rossell, D. Xie, R. Erni, and M. Niederberger, “Microwave-assisted nonaqueous Sol-Gel synthesis: from Al:ZnO nanoparticles to transparent conducting films,” ACS Sustainable Chemistry & Engineering, vol. 1, DOI 10.1021/sc300073d, no. 1, pp. 152–160, Novemb. 2012.
2. С.И. Рембеза, Б.М. Синельников, Е.С. Рембеза, Н.И. Каргин, “Физические методы исследования материалов твердотельной электроники,” Ставрополь: Сев.-Кав. ГТУ, с. 432, 2002.
3. S. Mridha and D. Basak “Aluminium doped ZnO films: electrical, optical and photoresponse studies,” Journal of Physics D Applied Physics, vol. 40, DOI 10.1088/0022-3727/40/22/008, no. 22, pp. 6902-6907, Novemb. 2007/

ZOL-GEL SYNTHESIS OF THIN ZINC OXIDE FILMS WITH ALUMINUM IMPLEMENTATION AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

Belykh M.A., Rembeza S.I.

Voronezh State Technical University, Voronezh

Sol-gel synthesis of ZnO: Al films was considered and the electrical properties of the films were studied. The results of the study of the electrical and optical properties of films depending on the content of aluminum impurities are presented.

УДК 538.975 19-59

СИНТЕЗ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПИРОЛИЗА

Полковников В.Е., Рембеза С.И., Винокуров А.А.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

В данной работе рассмотрен перспективный метод изготовления металлооксидных пленок с помощью спрей-пиролиза. Данный метод синтеза позволяет получать многие металлооксидные покрытия в частности Zn_2SnO_4. Получены следующие характеристики: поверхностное сопротивление 9807 ом/□, ширина запрещенной зоны 3,5 эВ.

Уникальные свойства полупроводниковых металлооксидов давно вызывают интерес у многих исследователей. В частности двойные оксиды, ZnO и SnO_2 обладают хорошими электрофизическими свойствами. Спектр их применения обширен: от газовых датчиков до солнечных элементов. Однако комбинация этих оксидов в виде химического соединения станната цинка Zn_2SnO_4 обладает куда более интересными свойствами. В частности Zn_2SnO_4 имеет n-тип проводимости, низкое удельное сопротивление в аморфном состоянии [1, 2], что позволяет получать готовую металлооксидную пленку методом спрей-пиролиза сразу после синтеза.

Суть синтеза методом спрей-пиролиза заключается в нанесение пленок металлооксидов осаждением аэрозоля напыляемого вещества на горячую подложку. При этом на поверхности подложки происходит химическая реакция с образованием необходимого оксида. Преимущества этого метода заключается в возможности массового производства, простом оборудовании, высоких темпах напыления пленки, большой площади напыления, несложной технологии легирования осаждаемых веществ, воссоздаваемости характеристик[3].

Для синтеза пленки станната цинка в качестве прекурсоров были выбраны ацетат цинка [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] и хлорид олова [$SnCl_2 \cdot 2H_2O$] [4]. Молярное соотношение ацетат цинка и хлорид олова в растворе подбиралось как 2:1. В самом растворе малярная концентрация металлов составляла 0,25 М.

В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода объемом 120 мл. Каждая соль металла сначала растворялась в отдельном сосуде в 60 мл дистиллированной воды. Для изготовления раствора хлорида олова была взвешена масса $m(SnCl_2 \cdot 2H_2O) = 2,25$ г. Для того чтобы избежать гидролиза соли хлорида олова в воде, добавлялась соляная кислота HCl в количестве 1 мл. Затем раствор перемешивался в течение 30 минут. Для раствора ацетата цинка масса соли металла составила $m(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)=4,38$ г, раствор перемешивался в течение 30 минут. Потом два раствора смешива-

лись друг с другом, и выпадал осадок в виде белых хлопьев, для предотвращения оседания осадка на дно, добавлялась соляная кислота в количестве 2,7 мл, в результате чего раствор становился прозрачным. Дальнейшее перемешивание происходило в течение 2 часов.

Нанесение растворов методом спрей-пиролиза производилось на предметное стекло для микропрепаратов (ГОСТ 9284-75) размером 26×76×1 мм. Это стекло нагревалось ИК керамическим нагревательным элементом размером 245×60 мм. Предметное стекло выкладывалось вдоль нагревателя по центру для того чтобы добиться минимального расхождения температуры на поверхности. Температура поверхности замерялась пирометром HoldPeak hp-1500 и составила 420 °C эта температура оптимальна для формирования аморфной проводящей пленки станната цинка Zn_2SnO_4. Для нанесения раствора данным методом создавался аэрозоль при помощи аэрографа OPHIR AC004A имеющего сопло диаметром ⌀ 0,3 мм, давление воздуха для аэрографа создавалось безмасляным поршневым компрессором AS186. Принципиальная схема установки спрей-пиролиза показана на рисунке 1.

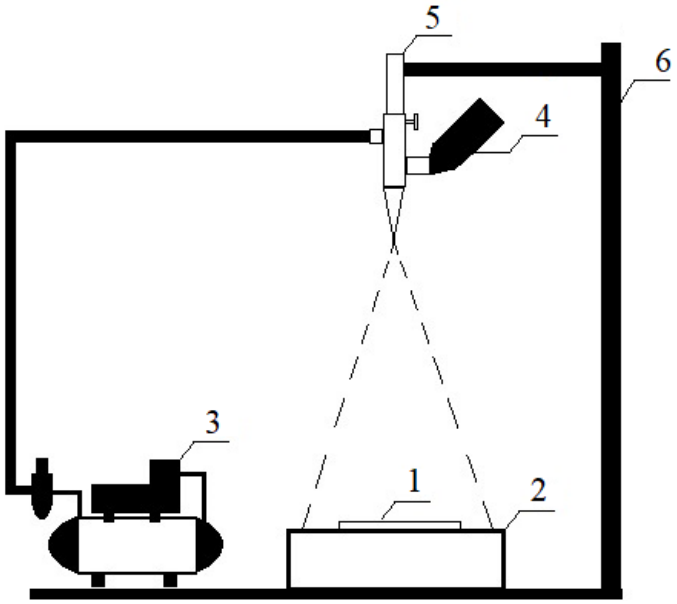


Рис. 1. Принципиальная схема установки спрей-пиролиза: 1 – разогретая подложка; 2 – керамический нагреватель; 3 – компрессор; 4 – емкость для раствора; 5 – аэрограф; 6 – штатив

Оптимальные параметры нанесения были подобраны следующие давление воздуха 2 бара, которое обеспечивало поток раствора 8 мл/мин, расстояние до разогретой подложки 85 см. Режим нанесения состоял из циклов по 1,5 мин беспрерывной подачи аэрозоля на поверхность разогретой подложки, паузы в 40 секунд до полного нагрева поверхности подложки. В итоге на поверхности подложки за один цикл формировался 1 слой, всего было сформировано 7 слоев пленки Zn_2SnO_4.

Электрофизические параметры пленки Zn_2SnO_4 исследовались методом Ван-дер-Пау и эффекта Холла. Сразу после нанесения пленка станната цинка обладала следующими электрофизическими параметрами: поверхностным сопротивлением 9807 ом/□, концентрацией носителей заряда $1{,}5 \cdot 10^{18}$ см^3, подвижностью носителей заряда 4,86 см^2/В·с. Тип проводимости определялся с помощью термозонда и был определен как n-тип проводимости. Оптические данные о пленки были получены на спектрофотометре СПЕКС ССП-715-М. Спектр пропускания в видимой части имел прозрачность более 80%, ширина запрещенной зоны составила 3,5 эВ. Данные о спектральном исследование Zn_2SnO_4 и расчет ширины запрещенной зоны по зависимостям $(\alpha h\nu)^2$ от энергии световых квантов, продемонстрированы на рисунках 2, 3.

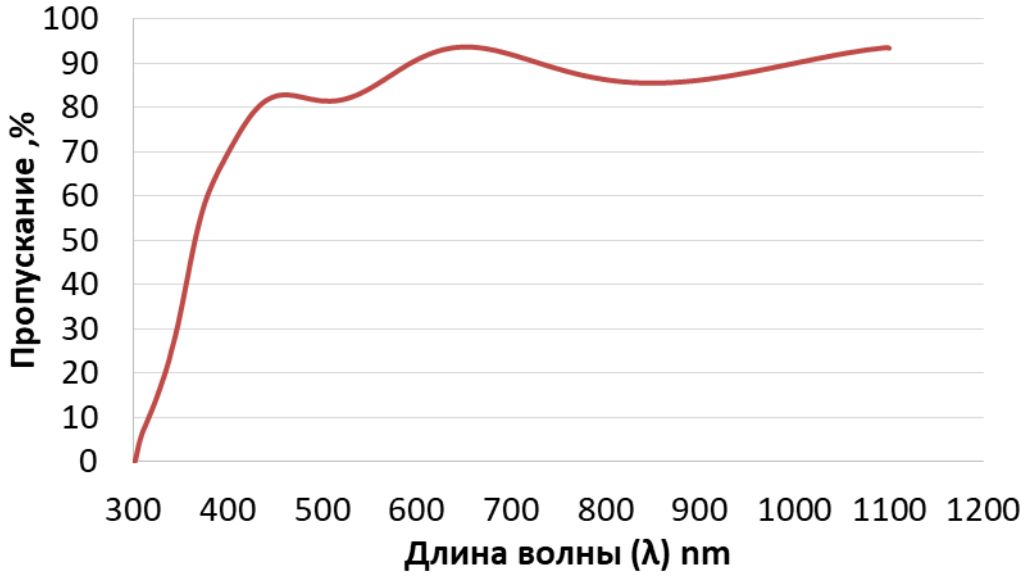


Рис. 2. Спектр пропускания Zn_2SnO_4

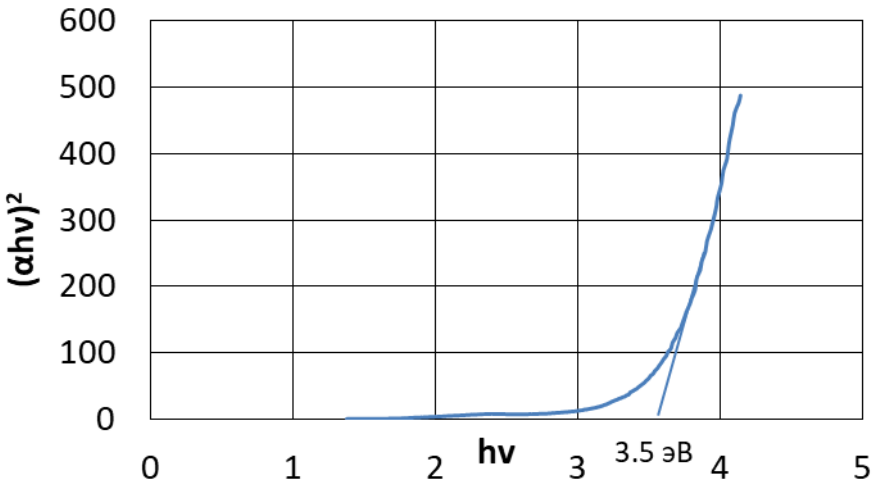


Рис. 3. Зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от энергии света для Zn_2SnO_4

Для того что бы рассчитать удельное сопротивление исследуемых пленок необходимо измерить толщину. Определение толщины металлооксидной пленки Zn_2SnO_4 происходило на интерференционном микроскопе МИИ-4. Граница перехода между стеклом и пленкой создавалась с помощь силикатного канцелярского клея, и затем по интерференционным полосам оценивалась толщина пленки. Определенная толщина пленки Zn_2SnO_4 составила 0,4 мкм. Рассчитанное удельное сопротивления составило 0,4 Ом·см.

Разработан метод и определены параметры синтеза пленок с помощью спрей-пиролиза. Изготовлены пленки станната цинка и исследованы их электрофизические свойства. Измерена прозрачность (80-90)%, определен коэффициент поглощения и ширина запрещенной зоны (3,5 эВ). Аморфные пленки имеют концентрацию свободных носителей $1{,}5 \cdot 10^{18}$ $см^3$ и подвижность 4,86 $см^2/В \cdot с$.

Литература

1. Hosono H. Ionic amorphous oxide semiconductors: Material design, carrier transport, and device application / H. Hosono // Journal of Non-Crystalline Solids. - 2006. – Vol. 352. – №1 – P. 851-858.
2. Nomura K. Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors / K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono // Nature. – 2004. – Vol. 432. – № 1 – P. 488-492.
3. Enescu M.L. The automatized systems for spray pyrolysis deposition / M.L. Enescu, I. F. Enescu // Annals of the Oradea University, Fascicle of Management and Technological Engineering –2008. – Vol. 7. – № 17.
4. Vijayalakshmi S. Investigations on ZnO: M (M = Al, Cd), SnO_2:Zn and Zn_2SnO_4 thin films deposited by spray pyrolysis method / S. Vijayalakshmi // Faculty of science and humanities Anna university chennai - 600 025. – 2009. – Vol. 1. – № 5 – P. 106-126.

SYNTHESIS OF METAL OXIDE FILMS BY SPRAY PYROLYSIS

Polkovnikov V.E., Rembeza S.I., Vinokurov A.A.

Voronezh State Technical University, Voronezh

In this paper, a promising method for the manufacture of metal oxide films by the method of spray pyrolysis is considered. This method of synthesis makes it possible to obtain many metal oxide coatings in particular Zn2SnO4. The following characteristics are obtained: surface resistance 9807 Ohm/□, band gap 3.5 eV.

УДК 66.087 19-60

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ОКСИДА МЕДИ (I) НА ПОВЕРХНОСТИ ITO, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Пермяков Д.С., Рембеза С.И.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Работа посвящена исследованию основных параметров структур Cu_2O/ITO, полученных метом электроосаждения. Ключевую роль на параметры плёнки оказывают плотность тока, соотношение компонентов и активность водорода. Толщина полученных плёнок 0.67 мкм. Было установлено, что удельное сопротивление плёнки 8.1 МОм·см. Определены коэффициент оптического поглощения плёнок и их ширина запрещённой зоны.

Cu_2O - прямозонный полупроводник, с шириной запрещённой зоны 1.9-2.2 эВ, имеющий кубическую решётку, постоянная решётки α = 4.27 Å. В нелегированном состоянии Cu_2O имеет проводимость p-типа, высокий коэффициент поглощения, высокую подвижность, большую диффузионную длину пробега неравновесных носителей заряда и низкую токсичность [1]. Указанные качества этого материала делают его привлекательным для создания газовых датчиков, полевых транзисторов и фотоэлектрических преобразователей.

Интересным, является метод электрохимического осаждения[2]. Которое осуществляется при температурах ниже 100 ^oC, что позволяет использовать гибкую подложку. Метод имеет хорошую управляемость параметров, того, что сам опыт занимает короткий промежуток времени и не требует сложного оборудования. Изменяя состав электролита можно получать как p-тип, так и n-тип проводимости. К минусам электрохимического осаждения можно отнести необходимость в проводящей подложке, что может усложнить измерения некоторых параметров. Основными параметрами для этого метода являются состав электролита, температура и показатель pH.

Для создания слоя Cu_2O был приготовлен электролит с 0.4 моль/л сульфата меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) и 3 моль/л молочной кислоты ($C_3H_6O_3$) в дистиллированной воде. Вещества добавлялись последовательно с перемешиванием на магнитной мешалке по 15 минут. После чего pH электролита был доведен до 12.5 с использованием гидроксида натрия (NaOH). Кислотность раствора контролировалась прибором pH-410. Электролит был дополнительно перемешан в течение 10 мин. Графитовый электрод использовался как анод, а плёнка ITO на стекле как катод. Используемое ITO имеет n-тип проводимости, удельное сопротивление 0.005 Ом·см. Температура электролита 65^oC, плотность тока 1 мА/см^2 и время нанесения 16 минут.

Ширина запрещенной зоны, прозрачность и поглощение света определялись на спектрофотометре СПЕКС ССП-715-М. После получения зависимости пропускания Т от длинны волны на рисунке 1, на её основе был получен коэффициент поглощения α (рис. 2). Далее по имеющимся данным была построена зависимость $(\alpha h\nu)^2$ от hν и по линии спрямления была определена ширина запрещённой зоны. Обобщённые параметры измерений сведены в таблицу 1.

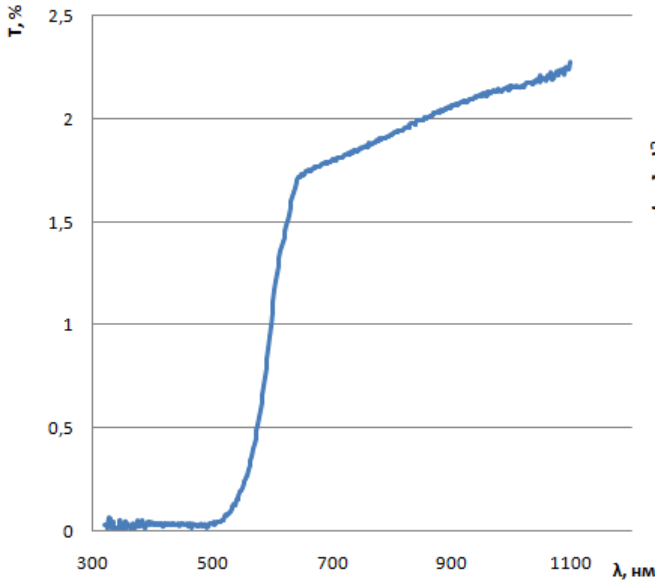


Рис. 1. Спектр пропускания T=f(λ)

Из спектров прозрачности можно сделать вывод, что плёнка имеет прозрачность порядка 1.5%. Наименьшая прозрачность приходится на диапазон от 300 до 550 нм.

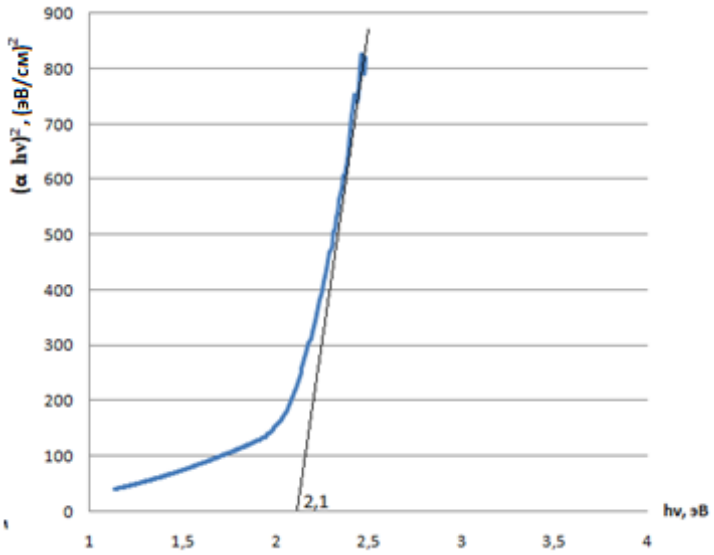


Рис. 2. Спектр поглощения $(\alpha h\nu)^2$

По спектрам поглощения можно оценить ширину запрещённой зоны и коэффициент поглощения в 2.1 эВ и 76412 $см^{-1}$ соответственно. ВАХ Cu_2O и ITO имеет почти линейный вид. Оценка величины удельного сопротивления даёт значения $8.1 \cdot 10^6$ Ом·см. Оптические и электрические параметры сведены в таблицу 1.

Таблица. Основные параметры плёнки

Ширина запрещенной зоны, эВ	Удельное сопротивление, Ом·см	Прозрачность, %	Коэффициент поглощения, $см^{-1}$	Толщина, мкм
2.1	$8.1 \cdot 10^6$	1.5	76412	0.67

При тех же условиях, но на полированной медной подложке были выращен слой Cu_2O для исследования рентгеновской дифракцией, рисунок 3. Было использовано излучение медной трубки с длинной волны 1.54060 Å. Из пиков дифракции на рисунке 3 видно, что присутствуют рефлексы от плоскостей Cu_2O с различными ориентациями.

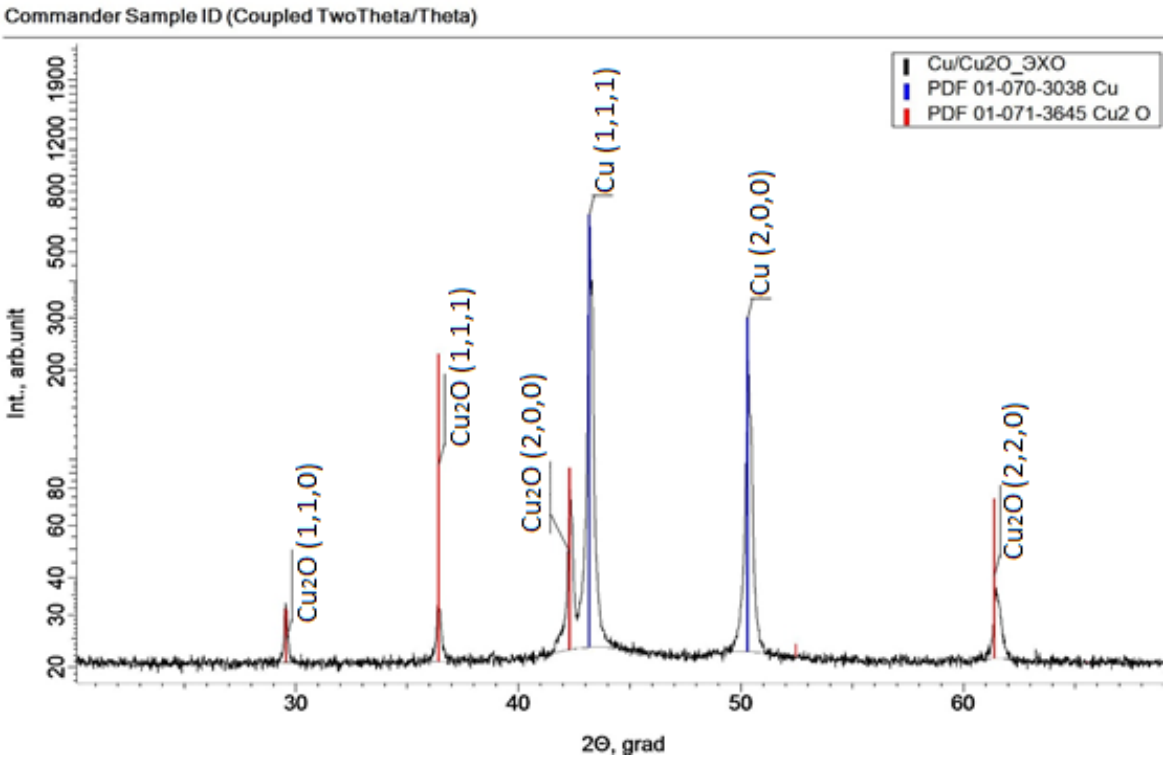


Рис. 3. Результаты рентгеновской дифракции. Пики: $Cu_2O(1,1,0)$ при $2\Theta=30°$, $Cu_2O(1,1,1)$ при $2\Theta=36°$, $Cu_2O(2,0,0)$ при $2\Theta=42°$, $Cu(1,1,1)$ при $2\Theta=44°$,$Cu(2,0,0)$ при $2\Theta=50°$,$Cu_2O(2,2,0)$ при $2\Theta=61°$

В ходе выполнения данной работы были синтезированы плёнки Cu_2O методом электрохимического осаждения на поверхность ITO. Были исследованы оптические и электрические параметры, ширина запрещённой зо-

ны, которая составила 2.1 эВ, прозрачность 1.5%, коэффициент поглощения 76412 $см^{-1}$, удельное сопротивление $8.1 \cdot 10^6$ Ом·см. Данные параметры соответствуют литературным, однако удельное сопротивление и коэффициент поглощения довольно высоки. Была выполнена рентгеновская дифракция, которая подтвердила фазовый состав пленки Cu_2O.

Литература

1. Olsen L.C., Addis F.W. & Miller W. Experimental and theoretical studies of Cu_2O solar cells. /L.C. Olsen // Solar Cells 1982 7, 247.
2. A. Fukuda, M Ichimura Heterostructure Solar Cells Based on Sol-Gel deposited SnO_2 and Electrochemical Deposited Cu_2O /Fukuda A. // Department of Engineering Physics, Nagoya, Japan 2013.

RESEARCH OF PROPERTIES OF COPPER OXIDE (I) THIN FILM ON ITO SURFACE, SYNTHESIZED BY ELECTROCHEMICAL DEPOSITION METHOD

Permyakov D.S., Rembeza S.I.

Voronezh State Technical University, Voronezh

The work is devoted to the study of the main parameters of the Cu_2O/ITO structures, obtained by electrodeposition. The key role in the film parameters is provided by the current density, the ratio of components and the activity of hydrogen. The thickness of the films is 0.67 microns. It was also found that the resistivity of the film is 8.1 MΩ cm. The band gap and the absorption coefficient were also determined.

УДК 541.15 19-64

ВЛИЯНИЕ γ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВЫХОД ВОДОРОДА ПРИ РАДИОЛИЗЕ ГЕКСАНА НА ПОВЕРХНОСТИ Н-ZrO_2

Агаев Т.Н., Мусаева Ш.З., Иманова Г.Т., Сабзалиев С.А.

Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана, Баку
agayevteymur@rambler.ru

Радиолитические процессы в углеводородных системах в основном изучены в газовой фазе. Закономерности влияния фазового состояния и состава смеси на значения радиационно-химического выхода углеводородов не изучены. В связи с истощением запасов углеводородов и возрастанием спроса к энергоносителям, возросла необходимость выявления закономерностей радиационно-химических процессов в жидкофазных системах вода − углеводороды, которые могут служить в качестве модельных систем для получения экологически чистых газов [1-5]. Поэтому в данной работе приведены результаты радиационно-химических процессов получения углеводородов из модельной системы вода-н-гексан при T=300К.

В связи с истощением запасов углеводородов и возрастанием спроса к энергоносителям, возросла необходимость выявления закономерностей радиационно-термокаталитических процессов в жидкофазных системах углеводородов+вода, которые в свою очередь, представляют большой интерес в области атомно-водородной энергетике. Поэтому в данной работе приведены результаты радиационно-термокаталитических процессов получения молекулярного водорода из модельной системы гексана, н-гексан+вода в присутствии нано-ZrO_2 при T=300К.

Радиолиз смеси н-C_6H_{14}+H_2O проведен в статических условиях в запаянных ампулах с объемом V=15 $см^3$, под действием γ-излучения. Заполнение ампул компонентами систем, проводят на вакуумно-адсорбционной установке в паровом состоянии. Точность заполнения ампул составляет примерно ~ 0,001. Запаивание ампул проводим при замораживании компонентов до 77 К. Экспериментально установлено, что при запаивании ампул с образцами, превращение углеводородов не происходит.

Облучение ампул с образцами проведено на изотопном источнике γ-квантов ^{60}Co. Дозиметрию источника проводили химическими методами − ферросульфатным, гексановым [6]. Поглощенную дозу в исследуемых системах рассчитывали путем сравнения электронных плотностей в исследуемых и дозиметрических системах. При расчете мощности поглощенной дозы облучения системы вода-н-гексан, учитывали содержание каждого компонента.

Значение мощности поглощенной дозы облучения, определяемое ферросульфатным методом - составляет $D_{доз}$ =0,2 Гр/с. Для компонентов исследуемых систем - это значение определяется по выражениям:

$$D_{вода}=0{,}98\ D_{доз}$$ - для воды;

$D_{гексан}$=0,66 $D_{доз}$ - для н-гексана;

D_{ZrO2}=0,87 $D_{доз}$ - для оксида циркония.

Для всех систем, рассчитанные значения поглощенной дозы, определены с учетом состава и электронных плотностей компонентов.

Вскрытие ампул проводили в специальной ячейке, откуда продукты радиолиза поступали в колонку хроматографа. Анализ газов на содержание H_2, CO, O_2 - проведен на газоанализаторе «Газохром-3101», а углеводородов – на хроматографе «Agilent-7920». В работе использована - дистиллированная вода, н-гексан «х.ч.». Чистота н-гексана проверена хроматографическим методом.

Изучена кинетика накопления молекулярного водорода при радиационно-каталитических процессах разложения гексана и система гексан+вода в присутствии нано-ZrO_2 при T=300 К. Радиолиз отдельных компонентов системы проводился в стационарном режиме в присутствии нано-ZrO_2. Количество катализатора в ампуле составляет 0,03 г. Отношение массы катализатора и смеси гексан+вода составляла - 1:1.

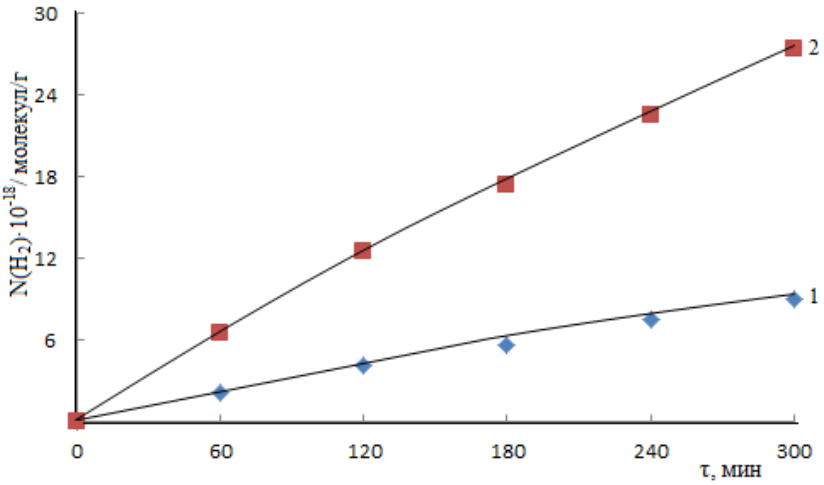


Рис. Кинетические кривые накопления молекулярного водорода при термическом (1) и радиационно-термическом (2) разложении гексана на поверхности нано-ZrO_2 при T=673К

На основе начального линейного участка кинетической кривой, определено значение скорости накопления и радиационно-химического выхода молекулярного водорода. Для выявления вклада катализатора в процессе радиолитического разложения воды, определено значение радиационно-химического выхода водорода, рассчитанные по энергии ионизирующего излучения, поглощенной адсорбированной фазой $G_{общ}(H_2)$. При определении значении $G_{общ}(H_2)$, необходимо знать точное значение мощности поглощенной дозы облучения. Значения мощностей поглощенной дозы облучения в воде и гексана, определены на основе электронных

плотностей и их дозиметрических систем. При мощности поглощенной дозы облучения в дозиметрических системах D=0,20 Гр/с, значение мощности поглощенной дозы облучения в отдельных компонентах составляет $D_{вода}$=0,98 $D_{доза}$ и $D_{гексан}$=0,66·$D_{доза}$ - соответственно.

Как видно из рис. 1, с увеличением температуры от комнатной до T=673К выход молекулярного водорода растет. Наблюдаемый выход молекулярного водорода при радиационно-каталитическом разложении гексан+вода при T=673К и содержании $C_{гексан} \geq 50\%$ составляет $G(H_2)$=129,4 молекул/100эВ, а в случае чистого гексана $G(H_2)$=161,7 молекул/100эВ. Такие значения свидетельствуют о том, что в указанных условиях имеет место цепной режим трансформации первичных продуктов разложения гексана и система гексан+вода в молекулярный водород.

Литература

1. Дьердь С., Иштван Д., Магда Р., Ласло В. Радиационная химия углеводородов. М.: Наука, 1986. С.48.
2. Фельдиак Г. Радиационная химия углеводородов / Под ред. Фельдиака Г.М.: Энергоатомиздат, 1985. 304 с.
3. Углеводороды: Аспекты радиолиза / Под ред. Ю.Уанье, Т.Гейманна. М.: Мир, 1971. 264с.
4. Вишнецкая М.В. // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7. № 3. С. 33.
5. Гарибов А.А., Руфуллаев Р.М., Велибекова Г.З., Агаев Т.Н. // Тез.докл. IV Всесоюз.совещ. «Воздействие ионизирующего излучения и света на гетерогенные системы». Кемерово,1986, с. 21.
6. Пикаев А.К. Дозиметрия в радиационной химии. М.: Наука, 1975. с. 11.

УДК 666.3/.7 19-77

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА ПЛОТНОСТЬ ПОЛУЧАЕМЫХ ОБРАЗЦОВ

Кардашова Г.Д., Сафаралиев Г.К.

Дагестанский государственный университет, Махачкала

Изучены возможности технологии искрового плазменного спекания (SPS), передовой в области порошковой металлургии, для получения высокоплотных функциональных карбидкремниевых керамических материалов. Получены образцы многокомпонентной керамики на основе карбида кремния различного состава. Изучено влияние технологических режимов (температуры и времени), а также активаторов спекания на плотность полученных компактов. Установлено, что для получения высокоплотной керамики SiC-AlN-Y_2O_3 необходимо небольшое количество оксида иттрия - до 7 % масс.

В работе уделено внимание процессам формирования высокоплотной керамики на основе карбида кремния с добавками нитрида алюминия и оксида иттрия. Керамическая технология приобрела в настоящее время исключительное значение для изготовления изделий электронной техники из самых различных материалов. Эта технология предполагает неограниченное разнообразие составов и свойств материалов и вместе с тем большое сходство методов оформления деталей. Общим для всех керамических материалов является основная технологическая операция – процесс спекания вещества при температуре ниже его плавления.

Инновационной технологией консолидации порошковых материалов с образованием конструкционных керамик признан метод искрового плазменного спекания. Большим преимуществом электроспекания является совмещение в одной операции формования и спекания, что дает значительное сокращение временных и энергетических затрат. С помощью импульсного электротока и т.н. «эффекта плазмы искрового разряда» («spark plasma effect») достигается очень быстрый нагрев и исключительно малая продолжительность рабочего цикла. Это позволяет подавить рост зерна и получить равновесное состояние, что открывает возможности для получения новых характеристик материалов, превышающих характеристики материалов, полученных методами горячего прессования (ГП) и горячего изостатического прессования (ГИП).

Целью исследований являлась оценка влияния концентрации активирующих добавок, температуры и времени выдержки на режиме SPS-спекания на интенсивность уплотнения керамики на основе карбида кремния. В качестве исходных материалов для получения плотных компактов использовали порошки карбида кремния, нитрида алюминия и оксида иттрия. Исходные компоненты смешивались в соотношениях, представленных в таблице.

Таблица. Состав образцов и дисперсность порошков

Состав	Дисперсность, мкм	Весовые % компонент.		
$SiC-AlN-Y_2O_3$	14	75	75	75
	3	25	22	18
	7	0	3	7

Известно активирующее влияние оксида иттрия при спекании керамики на основе SiC-AlN [1]. Этот прием мы использовали при электроимпульсном спекании композиций системы SiC-AlN. Оксид иттрия вводили первоначально в порошок AlN (3 и 7 % по отношению к вводимому AlN), а затем готовили соответствующие смеси с SiC.

Плазменное искровое спекание проводили по стандартной схеме в графитовой матрице с внутренним диаметром 24 мм (площадь 4.52см^2), с использованием дополнительного слоя графитовой бумаги между матрицей и порошковой засыпкой и между графитовыми пуансонами и порошком для предотвращения реакции между порошком и материалом оснастки. Загрузка порошка – 10г. Контроль температуры осуществляли оптическим пирометром. В качестве основных варьированных параметров для плазменного искрового спекания были выбраны следующие параметры:

- температура спекания, оС - 1400, 1500, 1600, 1700, 1800;
- давление прессования - 50МПа;
- длительность спекания при рабочей температуре, мин - 3, 6, 9, 12, 15;
- атмосфера – вакуум (остаточное давление 0.5Па – 0.1Па);
- скорость нагрева до максимальной температуры 100 оС/мин.

Спекание проводили при приложении постоянного давления к порошку в течение всего времени. Охлаждение образцов проходило свободно в камере без дополнительного принудительного охлаждения.

Используя известные и описанные ранее технологические приемы [2], были получены опытные партии образцов керамики различного состава. Плотность образцов определялась методом заполнения и гидростатического взвешивания. На рисунках 1 и 2 приведены температурные зависимости плотности конечных компактов на основе карбида кремния различного состава, полученных методом SPS спекания.

Из рисунков видно, что добавление оксида иттрия значительно увеличивает плотность керамики на основе SiC-AlN. Установлено, что SPS-спекание при температуре 1800 ºС высокодисперсных смесей SiC и AlN с добавкой оксида иттрия уже при содержании 18 и 22 % AlN обеспечивает достижение относительной плотности 0.95 и 0.98, соответственно, что значительно превышает значения плотности для керамики, полученной горячим прессованием [1].

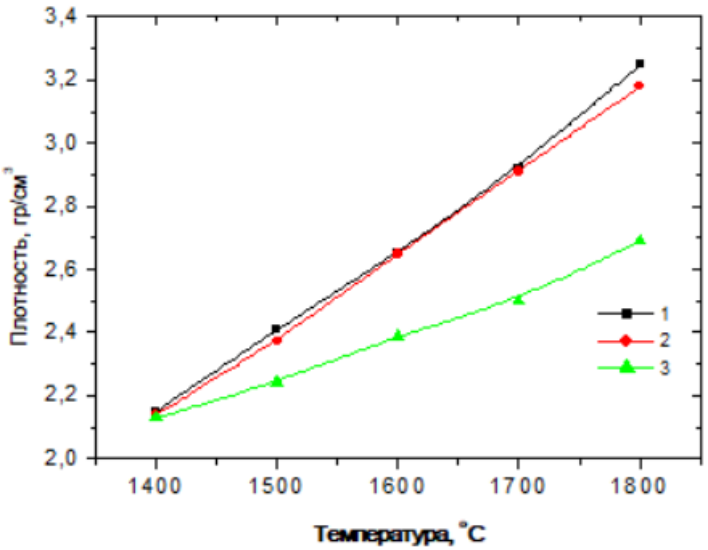


Рис. 1. Зависимость плотности образцов керамики различного состава от температуры спекания (время на режиме 3 минуты): 1– SiC (75%)-AlN(18%)-Y_2O_3(7%), 2– SiC (75%)-AlN(22%)-Y_2O_3(3%), 3– SiC (75%)-AlN(25%)

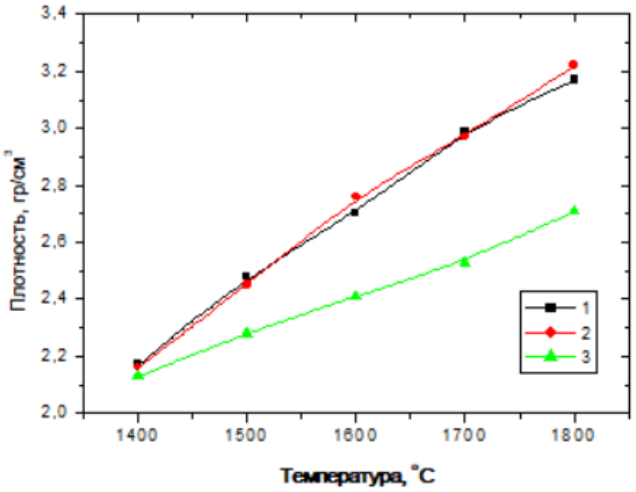


Рис. 2. Зависимость плотности образцов керамики от температуры спекания (время на режиме 6 минут): 1– SiC(75%)-AlN(18%)-Y_2O_3(7%), 2– SiC (75%)-AlN(22%)-Y_2O_3(3%), 3– SiC (75%)-AlN(25%)

В ходе эксперимента обнаружено, что при спекании образцов с добавкой 7% оксида иттрия при 1800 °С в пресс-форме наблюдается формирование жидкой фазы, которая разъедает защитную графитовую фольгу и взаимодействует с матрицей пуансона. Увеличение концентрации активирующей добавки приводит к росту испарения оксидов и возрастанию их взаимодействия с карбидом кремния, что также уменьшает и плотность SiC-материала. Получение материалов методом SPS спекания из порошков SiC-AlN с добавлением оксида иттрия приводит к образованию жидкой фазы, заполнению пространства между частицами карбида кремния до образования

плотного материала. Однако, при высоком содержании оксидов (≥ 7 % масс.) они заполняют пространство пор, а излишек жидкого расплава выдавливается из спекаемого образца. Оксидный расплав прилипает к графитовой форме и разрушает образец.

Таким образом, установлено, что для керамики SiC-AlN оптимальной является добавка Y_2O_3 - 7 мас.% при температуре спекания 1800 ^oC. Поэтому, в дальнейшем дополнительно для проведения исследований по влиянию времени выдержки на режиме спекания при максимальной температуре спекания 1800 ^oC на плотность получаемых образцов керамики, решено снять еще по три точки (9минут, 12 минут,15минут) только для двух составов: 0 % и 3% оксида иттрия. Давление для всех экспериментов составляло 50 МПа, скорость нагрева 100 ^oC/мин. Результаты исследований представлены на рис.3.

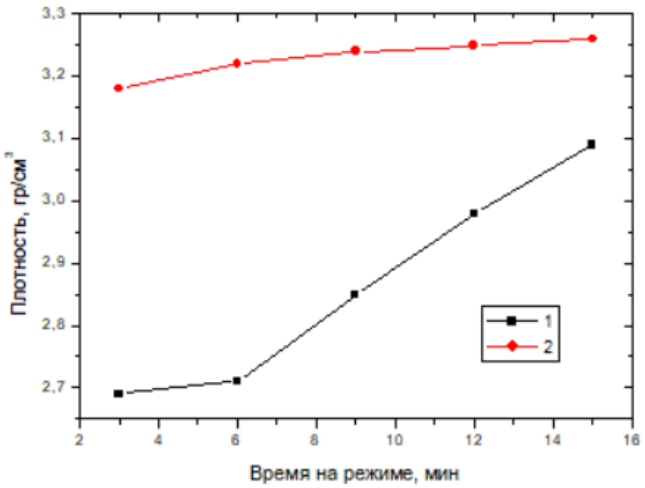


Рис. 2. Зависимость плотности образцов керамики от времени спекания на режиме при T=1800 ^oC: 1– SiC (75%)-AlN(25%). 2– SiC (75%)-AlN(22%)-Y_2O_3(3%)

Изучение кинетики спекания (рис.3) показало, что процесс уплотнения керамики SiC-AlN значительно зависит от времени выдержки на режиме, в то время, как для состава SiC(75%)-AlN(22%)-Y_2O_3(3%) плотность образцов меняется незначительно.

Установлено, что наибольшее значение плотности ~95.9% от теоретической для состава SiC(75%)-AlN(25%) достигается электроимпульсным плазменным спеканием при температуре T=1800 ^0C за время t=15 минут. А при добавлении 3% оксида иттрия при тех же технологических параметрах получения достигается 100% плотность от теоретической.

Установленные оптимальные режимы SPS для спекания многокомпонентной керамики состава SiC(75%)-AlN(22%)-Y_2O_3(3%) (1800°C / 50МПа / 15 мин) обеспечивают формирование 100%-плотного композита, что позволяет рекомендовать эти режимы для изготовления легкого и вы-

сокоплотного керамического материала заданного состава с прогнозируемыми свойствами.

Таким образом, применение метода SPS обеспечивает получение высокоплотных керамических материалов, а сам процесс спекания является энергоэффективным и экономически выгодным.

Представленные в данной статье результаты показывают, что спарк – плазменным методом из промышленного порошка микронной фракции могут быть получены высокоплотные образцы керамики на основе карбида кремния с совершенной микроструктурой, с высокой (до 100%) плотностью, что открывает перспективы широкого применения метода SPS для экономичного производства высококачественных керамических изделий из карбида кремния.

Литература

1. Кардашова Г.Д. Процессы спекания и электрофизические свойства керамики на основе карбида кремния с активирующими добавками: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 01.04.07 / Кардашова Гюльнара Дарвиновна. - Махачкала, 2004. - 159 с.
2. Билалов Б.А., Кардашова Г.Д., Магомедова Е.К., Ахмедов Р.Р. Особенности технологии формирования керамики на основе карбида кремния методом электроимпульсного спекания. // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. - 2010.- Т. 10. № 1-2. - С. 176-178.

ASSESSMENT OF THE IMPACT OF THE TECHNOLOGICAL MODES OF SPARK PLASMA SINTERING OF CERAMICS ON THE BASIS OF SILICON CARBIDE ON DENSITY OF THE RECEIVED SAMPLES

Kardashova G.D., Safaraliyev G.K.

Dagestan state university, Makhachkala

Possibilities of technology of Spark Plasma Sintering (SPS), a front line in the field of powder metallurgy, for receiving high density functional the karbidkremniyevykh of ceramic materials are studied. Samples of multicomponent ceramics on the basis of carbide of silicon of various structure are received. Influence of the technological modes (temperature and time) and also agglomeration activators on density of the received compacts is studied. It is established that receiving high density ceramics of SiC-AlN-Y2O3 requires a small amount of oxide of yttrium - up to 7% of masses.

УДК 615.47:621.793.74 19-80

ВОЗМОЖНОСТИ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИМПЛАНТОВ

Смирнов Г.В.[1], Коваль Н.Н.[2], Екимова И.А.[1], Ковальский А.В.[1]

[1]Томский государственный университет
систем управления и радиоэлектроники, Томск
[2] Институт сильноточной электроники
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск

В работе представлен комплексный подход к вопросу разработки технологии ионно-плазменного напыления, которую можно отнести к методикам придания специальных свойств поверхностного слоя имплантата, так как помимо получения заданной шероховатости поверхности происходит нанесение на поверхность металлического имплантата различного рода оксидов. Рассмотрены вопросы биосовместимости имплантатов и обозначен ряд обязательных взаимосвязанных условий для имплантируемых материалов.

Ключевые слова: *ионноплазменные технологии, металлические импланты, поверхность, дефектность, деформации*

Согласно данным Всемирной организацией здравоохранения самыми распространенными заболеваниями среди населения всего мира являются стоматологические. К ним относят кариес, пародонтит, инфекционные и онкологические заболевания, а также травматические и врожденные патологические изменения в полости рта. В последние два десятилетия отмечается тенденция роста заболеваемости [1, 2], которая, по нашему мнению, связана не только с низким уровнем гигиены полости рта, но и с ранней потерей зубов, нерациональным протезированием, а также наличием сопутствующей общесоматической патологии. Отметим, что для реализации рационального протезирования зубов довольно широко применяют имплантируемые устройства.

В связи с вышесказанным проблема создания эффективной технологии, позволяющей огромному количеству людей заменить утраченные зубы на высоконадежные стоматологические имплантаты, создать и обеспечить эстетически привлекательными и высоконадежными коронками и зубными мостами, является весьма актуальной и разработка универсальной технологии с использованием ионно-плазменной обработки выглядит перспективной.

В работе представлен комплексный подход к вопросу разработки технологии ионно-плазменного напыления, которую можно отнести к методикам придания специальных свойств поверхностного слоя имплантата, так как помимо получения заданной шероховатости поверхности происхо-

дит нанесение на поверхность металлического имплантата различного рода оксидов. Свойства нанесенного оксида будут улучшать некоторые характеристики поверхностного слоя. Толщина нанесенного слоя может варьироваться и достигать 40–50 мкм. Данная обработка может быть применена, в том числе, и для технологической операции по очистки поверхности, стерилизации имплантатов и медицинского инструмента. Одно из важнейших требований, которым должны удовлетворять имплантаты, состоит в необходимости обладать свойством биосовместимости (биохимической и биомеханической). Необходимо отметить, что металлические материалы играют огромную роль в медицине [3, 4].

Открытие закона запаздывания приоткрыло перспективу в решении вопроса о критериях выбора искусственных материалов для использования в качестве длительно функционирующих в организме имплантатов. Хотя этот закон известен уже более 20 лет [5], исследователи не в полной мере понимают его сущность и значение как закона естественного гистерезисного поведения живой природы. Основу закона составляет гистерезисный характер изменения функций состояния термодинамической системы: напряжение, деформация, температура, энтропия системы [6]. Зависимость напряжения от деформации соответствует запаздывающей реакции живых систем, обусловленной проявлением обратимых энергетических процессов в тканях организма. Для разных систем различие в поведении проявляется величиной гистерезиса и величиной максимальной деформации. Существующие медицинские материалы, включая титан, тантал, нержавеющие стали, не проявляют в отличие от биологических тканей гистерезисных свойств. В НИИ Медицинских материалов и имплантатов с памятью формы (Томск) для медицинских целей создан сплав на основе никелида титана ТН-10, который разработан с учетом максимального соответствия гистерезисной зависимости сплавов и тканей и рабочего интервала температур функционирования (30-40 ^{o}C). Ряд других материалов (нержавеющая сталь, титан, тантал, полимер), применяемых в медицине показали полное несоответствие закону гистерезиса. Функционирование такого имплантата из титана или стали, тантала в структуре, например, костной ткани, приведет к обратимой деформации – больше 5%, а обратимые упругие свойства конструкций из тантала, стали и титана значительно ниже и ограничиваются уровнем деформации 0,1%, что также ведет к пластическому деформированию материалов. Такое поведение тканей и металлических материалов принципиально меняет представление о проблемах биосовместимости в тканевых средах организма.

Биохимическая совместимость предполагает при введении имплантата в ткань отсутствие иммунных реакций и воспалительных процессов. Реакция тканей на введение искусственных материалов включает в себя сложные химические процессы взаимодействия агрессивных тканевых жидкостей с материалом, который отвечает на это образованием в прише-

жащих тканях и жидкостях продуктов коррозии. Хорошо выраженный оксидный слой металлических материалов обусловливает их высокую стойкость в агрессивных средах и коррозионную защищенность, однако это имеет место лишь в статических условиях функционирования.

Биомеханическая совместимость означает отсутствие перегрузок и сдвигов на поверхности раздела «имплантат – ткань организма». В процессе функционирования система «имплантат – ткань» не должна допускать перемещений и изменений структуры, приводящих к нарушению кровообращения, например отломков костной ткани, фиксированных имплантатом. При этом давление на поверхности раздела «имплантат – ткань» должно быть минимальным.

Оптимальный имплантат по своим свойствам подобен живой ткани, то есть обладает эластичностью, имеет близкие к ней диаграмму напряжение-деформация и присущую тканям величину гистерезиса на диаграмме «нагрузка-разгрузка». Именно механическое эластичное поведение тканей организма объясняет причины разрушения имплантированных металлических фиксаторов из традиционных материалов (титана, тантала, нержавеющей стали) несмотря на их многократный запас прочности и высокий модуль упругости.

Гистерезисное поведение и большая по величине обратимая деформация тканей связывают воедино проблемы биомеханической и биохимической совместимости в одно целое. В динамических условиях гистерезисного поведения тканей их обратимая знакопеременная деформация может составлять 10% и более. Оксидный слой, защищающий металл в статических условиях, разрушается в титане, тантале и нержавеющей стали в динамических условиях воздействия, так как матричная часть металла, не выдерживая больших знакопеременных деформаций тканей, пластически деформируется, вовлекая в этот процесс изнутри оксидный слой, разрушает его и, взаимодействуя с тканевыми жидкостями, участвует в химических процессах коррозии. Если учесть, что исследования коррозионной активности искусственных материалов проводятся, как правило, в статических условиях, то полученные, таким образом, данные нельзя распространять на условия функционирования металлических материалов в динамических условиях живой системы организма. Поэтому мнение о высокой коррозионной стойкости в организме ряда металлических материалов, таких как титан, тантал, нержавеющая сталь, является ошибочным. Любой имплантат, изготовленный из названных металлических материалов и жестко закрепленный на тканях, будет со стороны тканей подвергаться знакопеременной деформации, по величине значительно превосходящей возможности материалов, а значит, имплантат будет разрушаться и подвергаться коррозии. Данный вывод достоверно следует и из простых расчетов теории упругости металлических материалов. В реальных условиях чаще всего имеет место комплексное участие всех видов деформации, однако по

напряжению деформирования минимальная величина соответствует изгибу, то есть в первую очередь при воздействии на любую конструкцию, включая имплантат, проявляется реакция на изгиб.

Приведем сравнение расчета максимально возможных обратимых деформаций на изгиб имплантатов из титана и сплавов на основе ТН-10. Для имплантатов из титана, тантала и нержавеющей стали предельная величина знакопеременной обратимой деформации как оксидного слоя, так и матричной части металла составляет не более 0,1%. Однако оксидный слой будет разрушаться при радиусе изгиба 0,1% в титане наблюдается резкое увеличение активности процесса коррозии, что сопровождается уменьшением веса испытуемого образца.

Исследованиями НИИ Медицинских материалов и имплантатов с памятью формы (Томск) было установлено, что есть еще одно важное и обязательное требование, предъявляемое к материалам имплантатов, которое в данном контексте еще не рассматривали. Оно связано с проблемами не макро-, а микродеформацией тканей и имплантата, а именно со знакопеременными колебаниями тканевой системы и материалом имплантатов. Должно соблюдаться соответствие материала имплантата температурной и временной зависимости незатухающих низкочастотных колебаний тканей и высокая степень затухания колебаний при больших амплитудах и больших частотах. Применяемые в медицине материалы помимо прочих свойств должны отвечать многим описанным выше медико-техническим требованиям в различном интервале температур и характеризоваться оптимальным сочетанием удельного веса, прочности и пластичности, износо- и циклостойкости, значительным сопротивлением усталости, особенно в сверхэластичном состоянии.

Изменение деформации и изменение уровня напряжения имплантата и тканей соответствуют определенному критическому значению. Для «гармоничного» функционирования имплантата его критические напряжения при изменении формы должны соответствовать уровню напряжения тканей или быть меньше, а ресурс величины деформации, наоборот, больше, чем у тканей. Дополнительным критерием биомеханической совместимости является соответствие закономерностей свободных колебаний материала имплантата и свободных колебаний тканей.

Основной вывод о биосовместимости имплантатов, изготовленных из металлических материалов, связан с существованием ряда взаимосвязанных условий: имплантируемые материалы не должны пластически деформироваться в условиях знакопеременного воздействия тканей; деформация имплантата должна соответствовать закону запаздывания; амплитудно-временная зависимость свободных колебаний материала имплантата должна соответствовать закономерностям свободных колебаний тканей. Существенно увеличить характеристики разрушения и физико-механические свойства металлов и сплавов можно не только путем воздей-

ствия на их наружную поверхность, но и улучшением внутренней матричной структуры материала. Эти свойства могут быть обеспечены не только подбором соответствующих материалов, но и воздействием на их поверхность и внутреннюю структуру электронными и ионными пучками, а также ионно-плазменными технологиями [7–11].

Литература

1. Черкасов С.М. Анализ распространенности заболеваний зубочелюстной системы, формирующих спрос на стоматологический услуги // Фундаментальные исследования. 2014. №2. С. 186–189.
2. Янушевич О.О. Стоматологическая заболеваемость населения России. Состояние тканей пародонта и слизистой оболочки рта. Миннздравсоцразвития РФ. – М.: МГМСУ, 2009. – 120 с.
3. Williams D.F., Roaf R.W. Implants in Surgery / Saunders B. Company Ltd. London. Philadelphia. Toronto 1973.
4. Материалы с памятью формы и новые медицинские технологии в медицине / Под ред. В.Э. Гюнтера. Томск: Изд-во «НПП «МИЦ» 2006. 316 с.
5. Гюнтер В.Э. Сплавы и конструкции с памятью формы в медицине: Автореф. дис. … д-ра техн. наук. Томск, 1989. 356 с.
6. Prigozhin I., Defey R. Chemical thermodynamics. NY: Wiley 1953. 505 c.
7. Патент РФ № 2631104 (по заявке на патент РФ№2016109669/14). Способ изготовления зубных коронок из диоксида циркония / 17.03.16 / Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г., Иванов Ю.Ф, Коваль Н.Н., Тересов Екимова И.А. / Опубл.18.09.2017. Бюл № 26.
8. Патент РФ № 2624379 (по заявке №2016109662/14). Способ изготовления деталей зубных мостов / 17.03.16 / Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г. / Опубл.03.07.2017 Бюл. №19
9. Патент РФ № 2648853 (по заявке №2016109681/14.) Способ изготовления зубных мостов / Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г, Иванов Ю.Ф, Коваль Н.Н, Тересов.. / Опубл.28.03.2018 Бюл.№10.
10. Патент РФ №2624364 (по заявке №2016109659). Способ изготовления зубного имплантата / 17.03.16/ Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г., Екимова И.А. / Опубл.03.07.2017 Бюл. №19
11. Патент РФ № 2616897 (по заявке РФ №2016109670.) Способ пленочного покрытия на поверхностно – пористые и шероховатые имплантаты / 17.03.16 / Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г., Екимова И.А. / Опубликовано: 18.04.2017 Бюл. №11.

POSSIBILITIES OF ION-PLASMA TECHNOLOGIES FOR THE FORMATION OF THE STRUCTURE OF THE METAL IMPLANT SURFACE

Smirnov G.V.[1], Koval N.N.[2], Ekimova I.A.[1], Kovalsky A.V.[1]

[1]Tomsky State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk
[2]Institute of High-Current Electronics,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk

The paper presents an integrated approach to the issue of developing technology for ion-plasma spraying, which can be attributed to the methods of imparting special properties of the implant surface layer, since in addition to obtaining a given surface roughness, various oxides of the metal implant are applied to the surface. The issues of biocompatibility of implants are considered and a number of mandatory interrelated conditions for implantable materials are indicated.

Key words: *ion plasma technologies, metal implants, surface, defects, deformations*

УДК 53.043 19-96

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЦТС НА ОКИСЛЕННЫХ КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ

Каменцев А.С., Петров В.В., Рожко А.А.

НОЦ Микросистемной техники и мультисенсорных мониторинговых систем, Южный Федеральный университет, Таганрог

В данной работе рассмотрены технологические особенности формирования тонких сегнетоэлектрических пленок цирконат-титанат-свинца (ЦТС) методом плазменного высокочастотного реактивного напыления на установке получения сложных окислов «Плазма 80 СЭ». Подобраны оптимальные технологические параметры для формирования пленок ЦТС с преобладанием перовскитовой фазы.

Цирконат-титанат-свинца, ($Pb(Zr,Ti)O_3$, ЦТС) являющийся сегнетоэлектриком отличается большой диэлектрической проницаемостью, высоким пьезомодулем, уникальными электрооптическими свойствами и поэтому широко применяются во многих областях радиотехники, электроакустики, квантовой электроники и измерительной техники. Тонкие пленки ЦТС используются при создании устройств энергонезависимой памяти, динамической памяти с произвольной выборкой, конденсаторов, оптических процессоров. Освоение этих элементов и технологического процесса позволяет строить на их основе целые линейки различных устройств, в которых сегнетоэлектрический эффект является системообразующим – от запоминающих устройств до микроэлектромеханических систем и устройств СВЧ-диапазона [1 - 6]. Одним из динамично развивающихся направлений является разработка сенсоров физических величин на основе пленок ЦТС [5, 6], разработка и создание сегнетоэлектрических генераторов энергии для мобильных устройств и автономных энергонезависимых систем [5] и использование их в сенсорах газов [7]. Формирование пленок ЦТС с заданными свойствами, невозможно без понимания процессов формирования и отработки всех этапов технологического процесса.

Целью работы являлось формирование тонких пленок ЦТС методом высокочастотного реактивного распыления на установке для получения тонких эпитаксиальных пленок сложных оксидов "Плазма 80 СЭ" (ЦКП «Микросистемная техника и интегральная сенсорика» ЮФУ) и исследование их свойств.

Ключевыми параметрами при напылении пленок ЦТС являются электрическая мощность (N), давление кислорода в камере (P), температура нагрева подложки (T), расстояние от мишени до подложки (L). Увеличение времени напыления (t) приводит к росту толщины слоя получаемого материала со скоростью 18 нм/мин. Оптимальным временем для формирования пленки ЦТС толщиной 400-600 нм является 20-30 мин [8, 9].

Опытным путем подбирая расстояние L и параметры N и T, были получены образцы пленок ЦТС на кремниевых и окисленных кремниевых подложках. При напылении был использован кислород марки «99,999».

Пленки ЦТС пылились при одинаковых технологических параметрах, но с различным давлением кислорода в камере (0,45 и 0,51 Торр). Далее, для выявления фазы перовскита полученные образцы исследовались с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-3 (физический факультет ЮФУ). Для определения химического состава пленок использовался энерго-дисперсионный микроанализ, проводимый в ЦКП «Нанотехнологии» ЮФУ на растровом электронном микроскопе NovaNanoLab 600(FEI, (Нидерланды). Так как целью напыления ЦТС является получение именно перовскитовой фазы, для дальнейшего применения пленок в процессах формирования сенсорных элементов либо иных изделий микроэлектроники РФА были выбраны образцы 00.15.18, 3.19, 1.19 (рисунок 1).

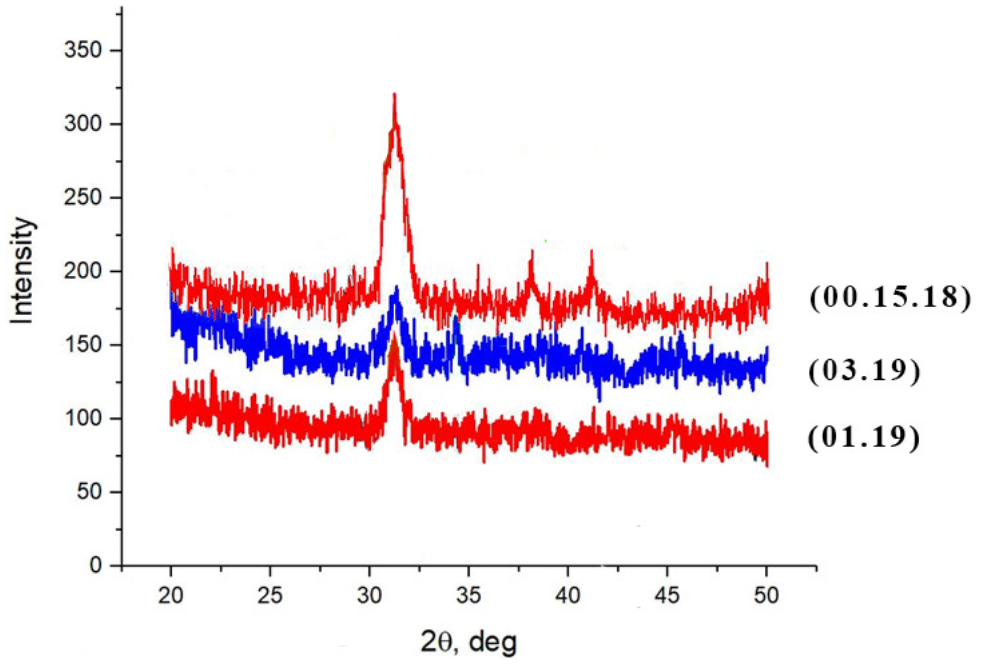


Рисунок.1- Рентгенограммы образцов ЦТС (справа – номера образцов)

С помощью энерго-дисперсионного анализа было выявлено, что процентное соотношение циркония и титана в пленках ЦТС соотношение Zr:Ti в среднем колеблется от 16,7% до 33,6% (Zr) и от 66% до 83% (Ti), соответственно.

На основе РФА рентгенограмм по уравнению Шерера [9] был проведен расчет размеров кристаллитов ЦТС для исследуемых образцов. Результаты расчетов приведены в таблице.

Таблица - Размеры кристаллитов ЦТС

№ образца	Давление P, торр	Кристаллографическая ориентация ЦТС			
		(001)	(110)	(111)	(002)
00.15.18	0.51	14.9	85	6.1	9.1
03.19	0.51	-	52.2		
01.19	0.45	23.5	104.4	-	-

Из таблицы видно, что при более низком давлении P, около 0,45 Торр, размер кристаллитов увеличивается, но при этом происходит более направленный рост перовскитовой фазы ЦТС в направлении (110) (образцы 03.19, 01.19). Пленки ЦТС на образце 00.15.18 являются более поликристаллическими, так как в них присутствуют кристаллиты растущие в направлениях (001), (110) (111) и (002) – рис. 1. Однако, стоит заметить, что в качестве подложки у данного образца использовался кремний ориентации (100).

Таким образом, при формировании тонких пленок ЦТС методом высокочастотного реактивного распыления кристаллическое строение кремниевой подложки способствует формированию поликристаллической структуры тонких пленок ЦТС. Пленки ЦТС, выращенные на аморфном оксиде кремния растут более направленно. Оптимальным давлением кислорода для роста пленок ЦТС, толщиной 500-600 нм на окисленных кремниевых подложках составляет 0.45-0.51 торр.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-11019.

Литература

1. Мухортов В.М., Юзюк Ю.И. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2008. – 224 с.
2. Kim M., Hwang B., Jeong J., Min N.K., Kwon K.H. Micromachining of a bimorph Pb(Zr,Ti)O3 (PZT)cantilever using a micro-electromechanical systems (MEMS) process for energy harvesting application//J. Nanosci. Nanotechnol. 2012, 12, 6011–6015.
3. Hong J., Song H.W., Hong S., No K. Fabrication and investigation of ultrathin, smooth Pb(Zr,Ti)O3 films for miniaturization of microelectronic devices // J. Appl. Phys. 2002. V.92. P.7434-7441
4. Рожко А.А., Петров В.В., Каменцев А.С., Варзарёв Ю.Н. Преобразователь энергии на тонких сегнетоэлектрических плёнках// В материалах 27й междунар. науч.-техн. конф. «Системы безопасности - 2018». Москва, Россия, 29 ноября 2018 г. – Москва: Академия ГПС МЧС России, С..229-232.

5. Коваленко Д.А., Петров В.В. Разработка сенсоров на основе сегнетоэлектрических пленок для гибридных сенсорных систем// Инженерный вестник Дона, 2012- №4, ч.2.
6. Liu W.G., Sun L.L., Zhu W.G., Tan O.K. Noise and specific detectivity of pyroelectric detectors using lead titanate zirconate (PZT) thin films// Microelectron. Eng. 66 (2003) 785–791.
7. Denga J., Zhua W., Tana O.K., Yaoba X. Amorphous $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin film hydrogen gas sensor// S&A, 2001, v.77.-p.416-420.
7. Коваленко Д.А., Петров В.В., Клиндухов В.Г. Исследование влияния технологических параметров формирования тонких пленок цирконата-титаната свинца на их структурные и электрофизические свойства // Известия ЮФУ. Технические науки, 2014, №9. С.124-132.
8. Коваленко Д.А., Петров В.В. Исследование морфологии поверхности сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца и их химического состава// Известия ЮФУ. Технические науки.-2015.-N8 (169).-С. 203-213.
9. Гинье А. Рентгенография кристаллитов. Теория и практика. – М.: Физматгиз, 1961.

TECHNOLOGICAL FEATURES OF FORMATION OF PZT THIN FILMS ON OXIDIZED SILICON SUBSTRATES

Kamentsev A.S., Petrov V.V., Rozhko A.A.

REC of Microsystem Engineering and Multisensor Monitoring Systems,
Southern Federal University, Taganrog

In this paper, we consider the technological features of the formation of thin ferroelectric films of zirconate-lead titanate (PZT) by the method of plasma high-frequency reactive sputtering at the "Plasma 80 SE" complex oxide production facility. The optimal technological parameters for the formation of PZT films with the predominance of the perovskite phase were selected.

УДК 621.318 19-112

МЕМРИСТИВНАЯ СЛОИСТАЯ СТРУКТУРА НА ОСНОВЕ $BiFeO_3/TiO_2(Nt)/Ti$

Рабаданова А.Э., Оруджев Ф.Ф., Гаджимагомедов С.Х.*,
Палчаев Д.К., Рамазанов Ш.М.

Дагестанский государственный университет, Махачкала
*darkusch@mail.ru

Путем нанесения пленки $BiFeO_3$ на нанотрубки из диоксида титана были получены гетероструктуры $BiFeO_3/TiO_2(Nt)/Ti$ и исследованы их структура и свойства. Показано влияние магнитного поля на мемристивные свойства этих структур.

Гетероструктуры $BiFeO_3/TiO_2(Nt)/Ti$ были получены атомно-слоевым осаждением пленок $BiFeO_3$ [1] на подложки из нанотубулированного $TiO_2(Nt)$ с использованием прекурсоров $Fe(cp)_2$ и $Bi(mmp)_3$ (окислитель O_3) с последующим отжигом. Подложки $TiO_2(Nt)$ синтезировались [2] анодным окислением титановой пластины.

Схема процесса получения гетероструктуры $BiFeO_3/TiO_2(Nt)/Ti$ и ПЭМ изображение разреза нанотрубки приведены на рис. 1 и 2 соответственно. В процессе получения была использована следующая схема: послойный рост пленок BiOx и FeOx с использованием летучих прекурсоров $Fe(cp)_2$ и $Bi(mmp)_3$ и озона (как окислителя). Длительность импульсов для $Bi(mmp)_3$ и ферроцена составляла менее 1сек, а для озона – порядка 5 сек. Впускные газопроводы, транспортирующие прекурсоры, находились при температуре 150°C. Подложка, размещенная в 3-х см от входного отверстия и камера нагревались равномерно до 250°C. Изготовленные аморфные слоистые структуры термообрабатывались на воздухе при температуре из интервала от 600 до 700°C.

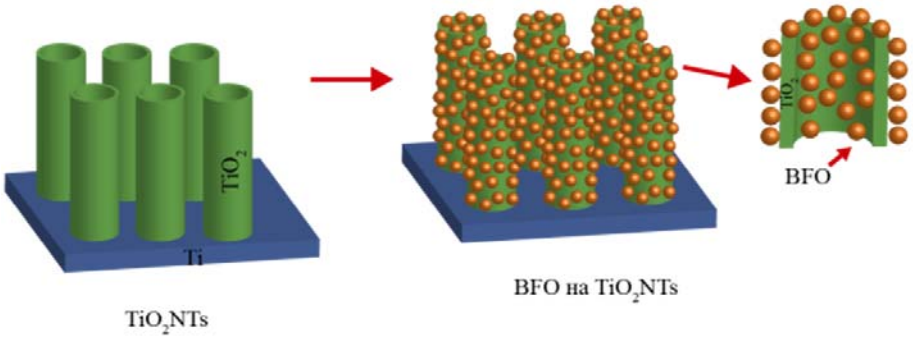


Рисунок 1. Процесс получения гетероструктуры $BiFeO_3/TiO_2(Nt)/Ti$

Как следует из рисунка 2, метод атомно-слоевого осаждения позволяет покрывать нанотрубку диоксида титана слоем $BiFeO_3$ как сверху, так и изнутри. Однако наряду с основной фазой $BiFeO_3$ в полученных структурах присутствуют и другие побочные фазы.

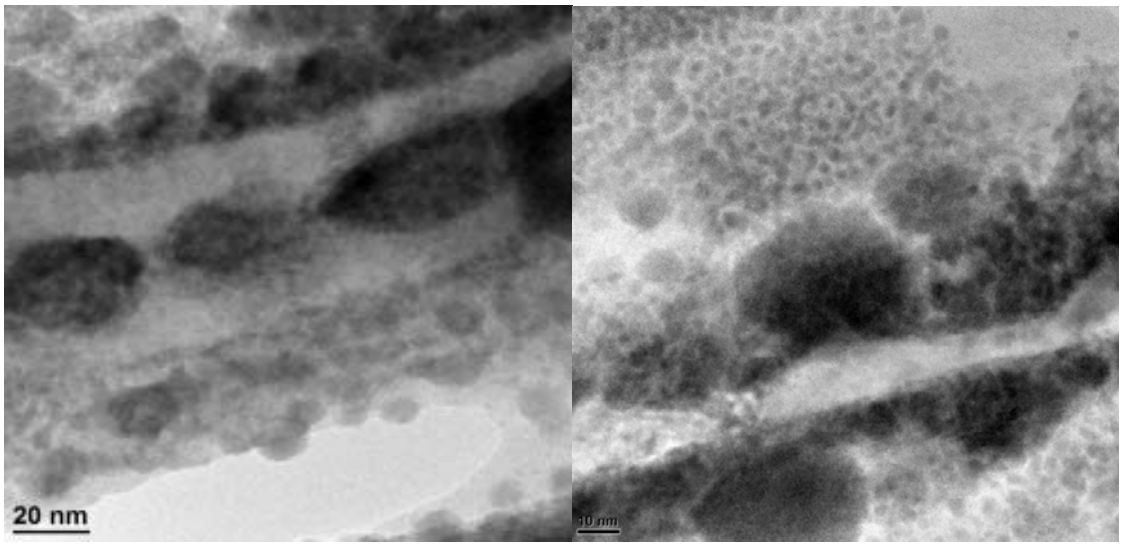


Рисунок 2. ПЭМ изображения гетероструктуры $BiFeO_3/TiO_2(Nt)/Ti$

На рисунке 3 приведены результаты исследования зависимости сопротивления $BiFeO_3/TiO_2(Nt)/Ti$ от приложенного напряжения (размещение зондов − «сендвич-геометрия») без поля (a) и в постоянном поперечном магнитном поле (b).

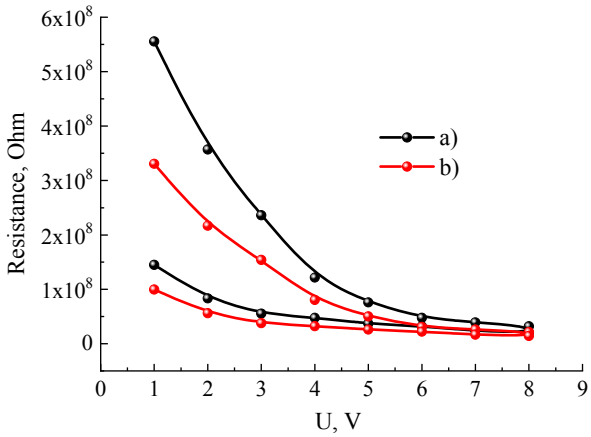


Рисунок 3. Зависимость сопротивления от напряжения системы $BiFeO_3/TiO_2(Nt)/Ti$: a – без поля; b – в постоянном поле 11,5 кОе.

Приведенные на рисунке 3 зависимости построены после пересчета данных, полученных при исследовании вольтамперных характеристик (ВАХ), измеренных с помощью калибратора-мультиметра Keithley 2400 в режиме источника напряжений. Верхние прижимные контакты к образцу осуществлялись платиновой проволокой через проводящую графитовую ленту.

Измерения ВАХ проводились циклически (напряжение изменялось 0V→10V→0V→-10V→0V) без поля и при наложении постоянного поперечного магнитного поля (11,5 кОе). Как видно, при прочих равных условиях, в магнитном поле значения сопротивления ниже, т.е. проявляется за-

висимость мемристивных свойств структуры $BiFeO_3/TiO_2(Nt)/Ti$ от магнитного поля [3].

Работа частично поддержана ГЗ № 3.5982.2017/8.9 и «УМНИК» №0046411.

Литература

[1] Р.М. Эмиров, Ш.М. Рамазанов, М.Х. Рабаданов и др. // Сб. XIV Курчатовской междисциплинарной молодежной научной конференции, Москва, 2016 г., С.174.
[2] Ф.Ф. Оруджев, З.М. Алиев, Ф.Г. Гасанова и др.// Электрохимия. - 2015. –Т.51. -№11. –С.1247-1253.
[3] Ф.Ф. Оруджев, Ш.М. Рамазанов, С.Х. Гаджимагомедов и др.// Сб. XV Курчатовской междисциплинарной молодежной научной конференции, 14-17 ноября, Москва, 2017, С. 117.

$BiFeO_3/TiO_2(NT)/Ti$ - BASED MEMRISTIC LAYERED STRUCTURE

Rabadanova A.E., Orudzhev F.F., Gadzhimagomedov S.Kh.*,
Palchaev D.K., Ramazanov Sh. M.

Daghestan State University, Makhachkala
*darkusch@mail.ru

$BiFeO_3/TiO_2(Nt)/Ti$ heterostructures were obtained by applying a BiFeO3 film on titanium dioxide nanotubes and their structure and properties were investigated. The influence of the magnetic field on the memristor properties of these structures is shown.

УДК 621.318 19-114

ПЛАЗМЕННАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ $YBa_2Cu_3O_{7-y}$

Гаджимагомедов С.Х.[1*], Палчаев Д.К.[1],
Гаджиев М.Х.[2], Мурлиева Ж.Х.[1], Рагимханов Г.Б.[1]

[1]Дагестанский государственный университет, Махачкала
[2]Объединенный институт высоких температур, Москва
[*]*darkusch@mail.ru*

Изготовлены керамические наноструктурированные образцы состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO), исследована их структура до и после воздействия высокоэнтальпийным плазменным потоком. Кратковременное воздействие плазменным потоком приводит, в основном, к изменениям индекса кислородной стехиометрии.

Керамические наноструктурированные образцы YBCO были получены по химической технологии [1,2]. Порошки YBCO синтезировались методом сжигания нитрат–органических прекурсоров. Нитраты $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ba(NO_3)_2$ и $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ растворялись в воде в соотношении 0,03:1. Туда добавлялись концентрированная азотная кислота и глицерин в количестве от ~ 0,45 до ~1,4% от общего количества водного раствора. Раствор выпаривался при непрерывном перемешивании до самопроизвольного воспламенения образующегося осадка. Полученный после вспышки аморфный нанопорошок представлял собой агломераты в виде трубок и сферических фигур с из наночастиц размерами 20÷50 нм. Из порошков, отличающихся только предварительной термообработкой (режимы № 1 и № 2), изготовлены керамические образцы. Первый режим − порошок нагревается до 350°С со скоростью ~10°С/мин (~ 30 мин) и выдерживается в течение 1 часа при этой температуре. Охлаждение до комнатной температуры осуществлялось со скоростью ~1,5°С/мин. Второй режим – нагрев в течение 3 часов со скоростью ~5°С/мин до 915°С, выдержка при этой температуре в течение 20 часов, далее охлаждение за 2 час (~4°С/мин) до 450°С и выдержка в течение 5 часов. Процесс охлаждения до комнатной температуры такой же, как и для режима №1.

Из этих порошков путем прессования с добавлением бутилового спирта (до 10%) получали керамические образцы под давлением ~ 100 МПа (плотность сырцов №1 – 2,05г/см^3 и №2 – 2,91г/см^3). Режим спекания образцов одинаковый: нагревание со скоростью ~0,75°С/мин до 920°С (за 20 часов) и выдержка при этой температуре в течение 1 часа, далее снижение со скоростью ~4 °С/мин до 450°С (за 2 часа), выдержка 5 часов при 450°С и охлаждение до комнатной температуры со скоростью ~1,5 °С/мин.

Дифракционный анализ и исследования морфологии образцов проводились на дифрактометре PANalytical Empyrean series 2 и сканирующем

электронном микроскопе ASPEX Express на базе EDX детектора Omega Max соответственно. Размер кристаллитов определялся по формуле Шеррера. На рисунке 1 приведена морфология порошков, термообработанных согласно режимам № 1 и № 2.

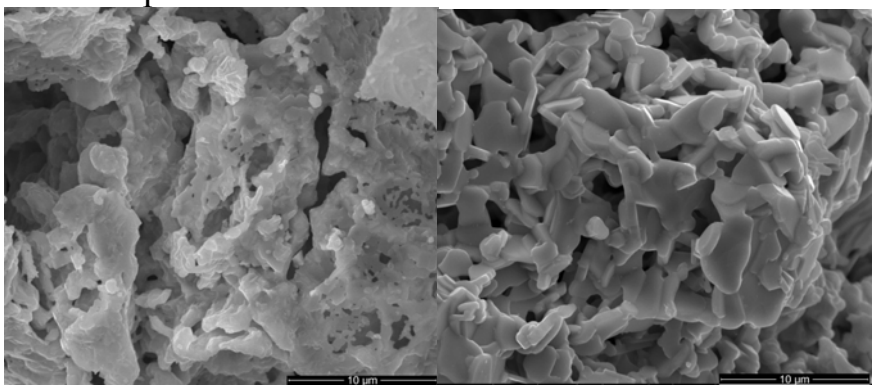


Рисунок 1. Морфология порошков YBCO после термообработки по режимам № 1 (слева) и №2 (справа)

При предварительном нагреве нанопорошка выше 900 °С наблюдается его интенсивная рекристаллизация, в результате самосборки, образуется фаза YBCO. Плотность образцов после спекания (920 °С, 1 час) незначительно уменьшается за счет удаления органических комплексов и составляет для указанных режимов № 1 и № 2 – 1,90 и 2,80 г/см^3, соответственно.

Эти образцы подвергались кратковременному воздействию низкотемпературным высокоэнтальпийным плазменным потоком [3]. Воздействие на образцы плазменной струей (аргона) при токе ~300 А и расходе ~1 г/с осуществлялось на расстоянии ~20 мм от среза сопла плазмотрона в течение ~ 60 с.

На рисунке 2 приведены дифрактограммы образцов наноструктурированной керамики YBCO, полученным согласно режимам № 1 и № 2, до и после воздействия плазмой.

Использованный способ получения керамики позволил повысить долю сверхпроводящей фазы с высоким индексом при кислороде: для образца № 1 – примерно 85% (~6,96); для образца №1 – 100% (~6,91). Для образца № 1 (рис. 2) в области $2\theta \approx 30^o$ наблюдается небольшое (до 15 %) количество побочных (CuO и Y_2BaCuO_5) фаз, равномерное распределение которых, обычно, повышает значения критического тока (центры пиннинга).

Воздействие плазменным потоком в течение ~ 60 с приводит к изменению свойств керамики в приповерхностном слое [4]. Происходит снижение доли сверхпроводящей фазы (для № 1 от 81 до 76 %; № 2 – от 100 до 84 %), изменения индекса кислородной стехиометрии и средних размеров кристаллитов. Согласно исследованиям структуры установлено, что индекс при кислороде в приповерхностном слое образцов снизился от 6.96 до 6.6 (№ 1) и от 6,91 до 6,82 (№2), в то время как изменения плотности незначительные, а средний размер кристаллитов вырос от ~37 до ~70 нм (№ 1) ~52 до ~56 нм (№ 2).

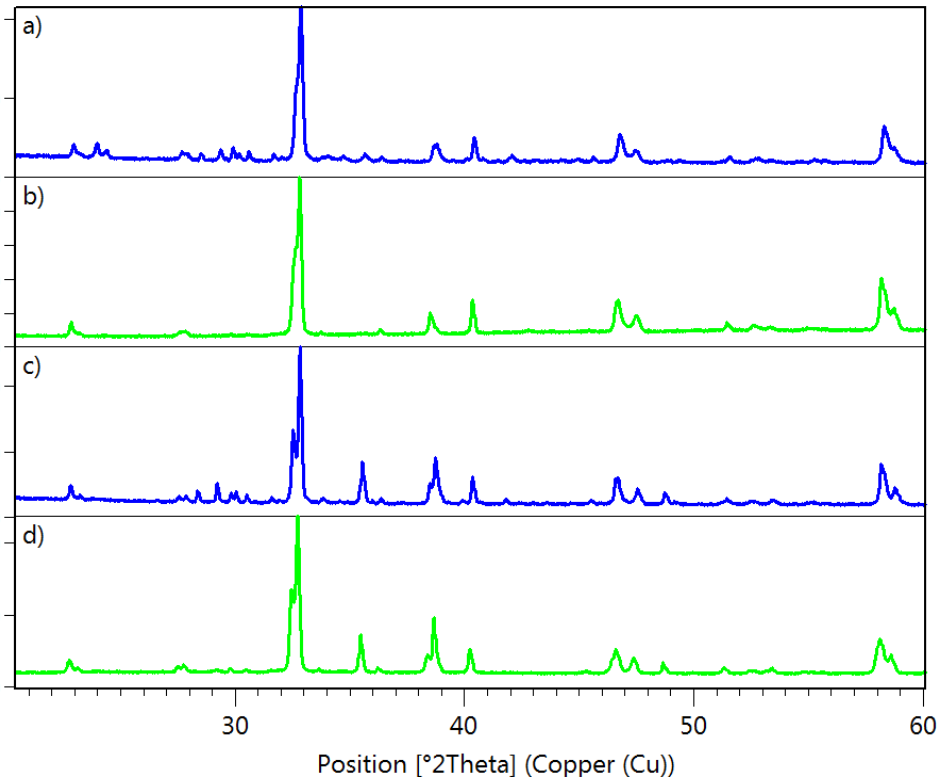


Рисунок 2. Дифрактограммы наноструктурированных керамик YBCO, полученных по режимам № 1 и № 2, до (a и b) и после (c и d) воздействия плазменным потоком

Работа была поддержана грантом РФФИ № 18-08-00092а и Гос. зад. 3.5982.2017/8.9.

Литература

1. Шабанов Н.С., Гаджимагомедов С.Х., Палчаев Д.К. и др. // Патент RU № 2601073, 02.06.2016.
2. Гаджимагомедов С.Х., Палчаев Д.К., Рабаданов М.Х. и др. // Письма в ЖТФ, 2016, том 42, вып. 1. С. 9-15.
3. Гаджиев М.Х., Исакаев Э.Х., Тюфтяев А.С. и др. // Письма в ЖТФ 2, 44 (2016).
4. Гаджиев М.Х., Гаджимагомедов С.Х., Демиров Н.А. и др. // Письма в ЖТФ, 2017, том 43, вып. 13, С. 26-33.

PLASMA SURFACE TREATMENT OF NANOSTRUCTURED CERAMICS $YBa_2Cu_3O_{7-Y}$

Gadzhimagomedov S.Kh.[1*], Palchaev D.K.[1],
Gadzhiev M.Kh.[2], Murlieva Zh. Kh.[1], Ragimkhanov G. B.[1]
[1]Daghestan State University, Makhachkala
[2]United Institute for High Temperatures, 125412, Moscow
[*]darkusch@mail.ru

Ceramic nanostructured samples of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ (YBCO) composition were made, their structure was studied before and after exposure by high-enthalpy plasma flow. Short-term exposure to plasma flow leads mainly to changes in the oxygen stoichiometry index.

УДК 538.971 19-121

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ И ДЕСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Туриев А.М., Тваури И.В., Шанаева А.Т.

Северо-Осетинский государственный университет, Владикавказ

В работе приводятся результаты масс-спектрометрических исследований лазерно-стимулированной десорбции с поверхности тонких пленок на основе органических молекул фталоцианина меди с периферийными заместителями на подложках из арсенида галлия. Показано, что под действием лазерного излучения происходит выравнивание поверхности и фото-стимулированная фрагментация пленок с последующей десорбцией молекулярных фрагментов.

Фталоцианин меди и его периферийно замещенные производные являются перспективными органическими полупроводниками и широко исследуются в различных современных оптоэлектронных устройствах [1]. Конструктивно они реализуются в виде многослойных структур (солнечные элементы и др.) [2]. Для многослойных структур особую значимость имеет состояние поверхности пленки, которая должна быть готова к нанесению последующего слоя. Лазерный отжиг является перспективным методом улучшения морфологии пленок. Облучение поверхности пленок лазерным излучением в области поглощения приводит к выравниванию и очистке слоя. Под действием лазерного излучения происходит фрагментация органических пленок и десорбция фрагментов с поверхности [3]. Масс-спектры десорбированных фрагментов содержат информацию о молекулярном составе исследуемых образцов [4]. Целью работы является изучение влияния лазерного излучения на морфологию тонких пленок фталоцианинов меди (CuPc и $CuPcF_{16}$) и исследование при этом возможную фрагментацию органических молекул. Пленки фталоцианина меди с периферийными заместителями в этом плане исследуются впервые.

Исследование морфологии поверхности пленок производилось с помощью атомно-силового микроскопа NTegra – Aura фирмы NT MDT. Выбранные заранее области поверхности пленок сканировались первый раз до облучения и повторно после действия лазерного излучения с применением многопроходных методик.

При воздействии лазерного излучения на поверхность происходит удаление части молекул (Рис.1 слева) и выравнивание поверхности (Рис. 1 справа). Как показали расчеты по оценке количества частиц, десорбированных с поверхности лазерным импульсом, составляет доли монослойного покрытия. При этом происходит уменьшение толщины пленки на 20-40 нм, что в количественном отношении составляет десятки слоев фталоцианина из той же площади. Это уменьшение при сохранении исходной плот-

ности упаковки соответствовало бы десорбции числа молекул на три порядка больше наблюдаемой. Следовательно, возникла более плотная упаковка. Неровности поверхности с 130 нм уменьшились до 7 нм. Если не учитывать углубления, то основная часть поверхности неровности составляют единицы нанометров, что сравнимо с размерами молекул.

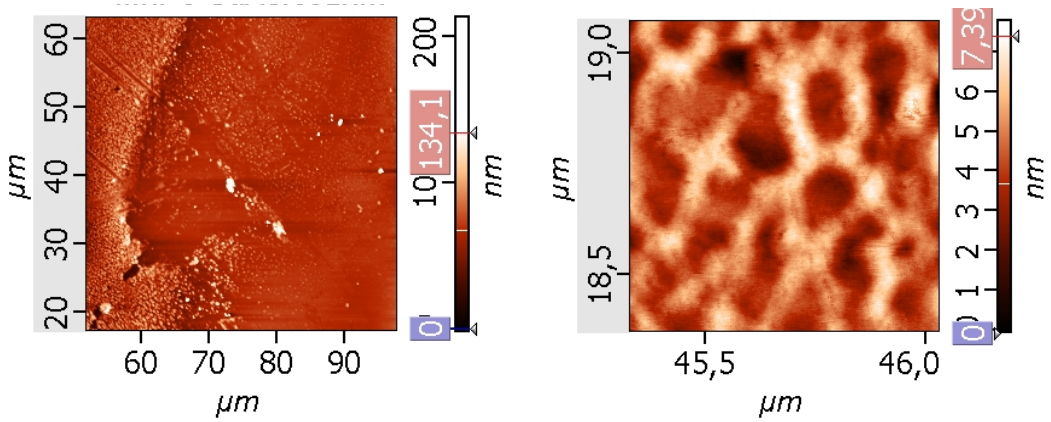


Рис. 1. Топография участка пленки с облученной частью (слева) и после многократного облучения (справа)

Исследование десорбционных процессов проводилось в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-7} Па) при постоянном контроле состава остаточных газов. Измерение спектрального состава десорбируемых с поверхности пленок фрагментов осуществлялось с помощью времяпролетного масс-спектрометра. Десорбция возбуждалась излучением неодимового лазера $Nd^{3+}YAG$ с использованием первой (λ=1064нм) и второй (λ=532нм) гармоники и с длительностью импульса 10 нс. Лазерный луч, сфокусирован в пятно размером 10^{-3} $см^2$, так что частицы, покинувшие поверхность образца под действием одиночного лазерного импульса, движутся по нормали к поверхности в сторону времяпролетного масс-спектрометра, последовательно проходя два пространства дрейфа. Первое пространство дрейфа, от образца до ионного источника масс-спектрометра, частицы проходят в нейтральном состоянии и распределяются согласно начальным кинетическим энергиям. Ионизовавшиеся в ионном источнике частицы выталкиваются во второе пространство дрейфа, в котором собственно и происходит уже их разделение по массам (m/z).

Предварительная очистка образцов не производилась, так что на поверхности присутствовало равновесное адсорбционное покрытие, состоящее из молекул остаточных газов. Молекулы остаточных газов удалялись с поверхности органической пленки в результате воздействия нескольких лазерных импульсов при плотностях энергии в импульсе меньше порога десорбции материала пленки.

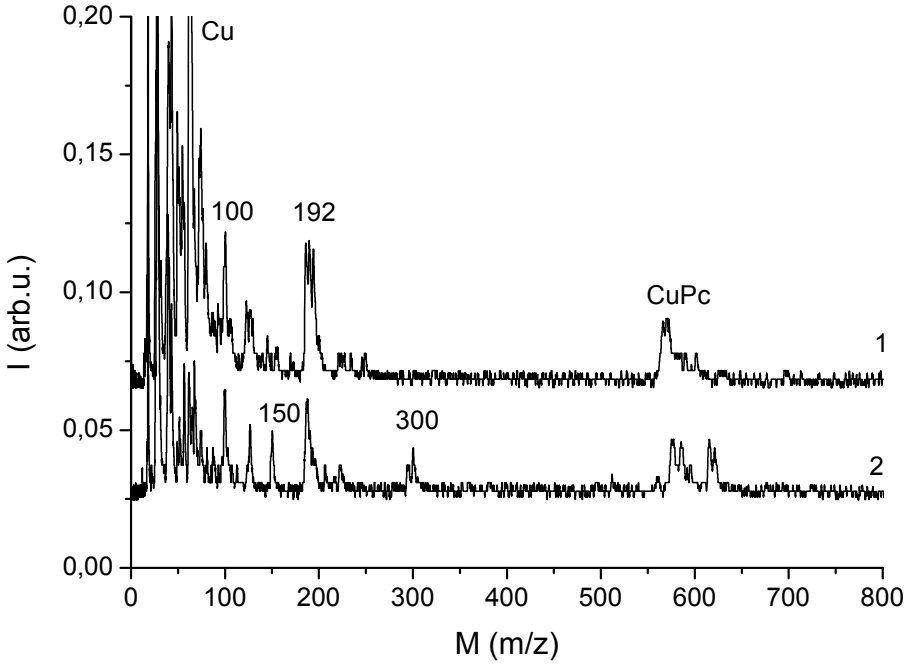


Рис. 2. Масс-спектры: 1 – первый спектр,
2 – задержанный на 140 мкс спектр с поверхности пленки CuPc

Масс-спектр, приведенный на рисунке 2 (кривая 1) является первым и, следовательно, его формируют самые быстрые частицы, как правило, десорбировавщие в результате фотоактивного действия лазерного излучения. Это утверждение основано на значении кинетической энергии молекул CuPc (кривая 1) около 0.7 эВ, что значительно больше тепловой (0.03 эВ при 300 К). Кроме самой молекулы в составе масс-спектра присутствуют фрагменты 100, 128 и 192, а также частицы адсорбционного покрытия. Второй спектр (кривая 2) снят при задержке на 140 мкс относительно лазерного излучения. В этом спектре кроме перечисленных масс, появились компоненты материала подложки в виде As_2 и As_4. Их интенсивность сравнима с интенсивностью основных фрагментов пленки. Это может быть следствием миграции компонентов материала подложки к внешней поверхности пленки или наличие открытых участков на поверхности подложки [5]. Анализ масс-спектров и времяпролетных распределений с поверхности различных органических материалов может уточнить это предположение.

Вместе с тем кроме CuPc в качестве образцов использовались пленки фталоцианина меди с периферийными заместителями ($CuPcF_{16}$), приготовленные методом вакуумного напыления с использованием ячейки Кнудсена. Предположительно должно произойти увеличение масс фрагментов, при облучении фтор замещенного фталоцианина меди, где атомы водорода замещены атомами фтора.

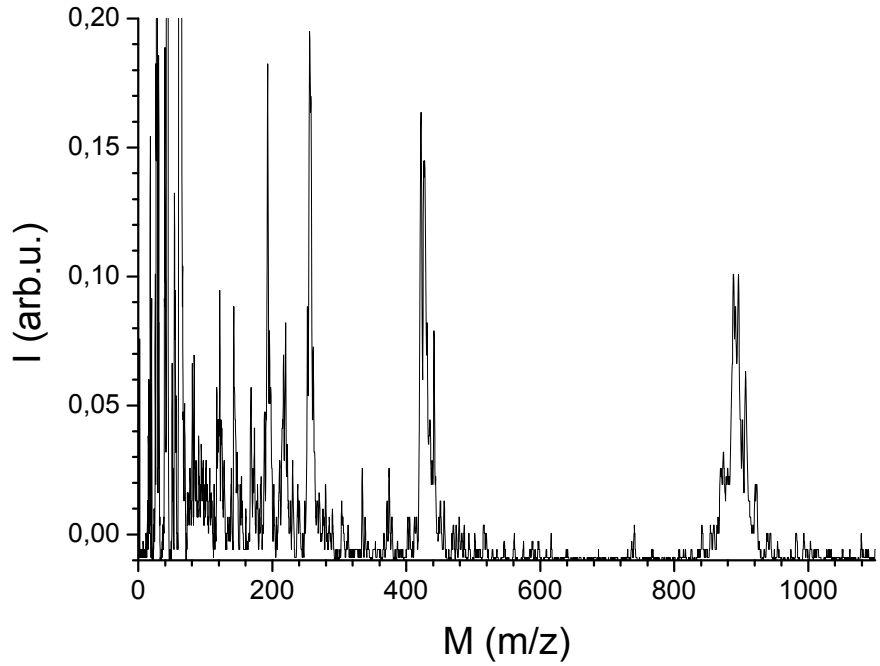


Рис. 3. Масс-спектр с поверхности пленки $CuPcF_{16}$ при облучении лазерным излучением с длиной волны 532 нм

Для сравнения с CuPc рассмотрим масс-спектры фрагментации фторзамещенного фталоцианина меди (Рис. 3). Ожидается простое увеличение масс приведенных для CuPc фрагментов на разницу масс четырех атомов водорода и фтора: 76-4=72. Общее увеличение массы молекулы $CuPcF_{16}$ составило m/z=288 Да. Известно, что в случае хлор замещенного фталоцианина меди у части молекул происходит неполное замещение до $CuPcCl_{15}$ или ниже. В используемом нами $CuPcF_{16}$ был незначительная примесь (менее 0.7%) молекул с неполностью замещенных периферийных заместителей. Кроме основных фрагментов (m/z = 172, m/z = 200, m/z = 264,m/z = 432, m/z = 864) в масс-спектрах появились:

− m/z = 20 идентифицирован как HF,

− m/z = 31 идентифицирован как CF.

Одной из особенностей фторзамещенного фталоцианина меди является относительно большой пик двукратно ионизованной молекулы m/z=432, что можно объяснить большой длительностью пребывания тяжелых молекул в источнике ионов и более эффективной ионизации больших молекул. Интересен и сам пик молекулы содержащий «лишние» атомы и радикалы (рис. 3). Учитывая явление диссоциации, и наличие не прореагировавших продуктов в пленках можно ожидать десорбцию фрагментов в виде компонент, из которых были синтезированы молекулы.

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что спектральный состав десорбированных фрагментов однозначно связан с состоянием морфологии пленок.

Литература

1. *Wang T., He Zh., Zheng X.* et al. Electrical properties of Copper(II) phthalocyanine derivative thin films // Optoelectronics Lett. 2007. Vol. 3, № 1. P. 43-46.
2. Третьяков Ю.Д., Гудулин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии, 2009, 78(9), С. 867- 888.
3. Комолов А.С., Комолов С.А., Лазнева Э.Ф., Туриев А.М.. Лазерно-стимулированная десорбция атомных и молекулярных фрагментов с поверхности диоксида олова, модифицированной тонким органическим покрытием фталоцианина меди // ФТП . -2012. - №1,- С. 48-52.
4. Туриев А.М., Рамонова А.Г., Бутхузи Т.Г., Магкоев Т.Т., Цидаева Н.И. Исследование молекулярного состава и структуры наноразмерных пленок органических материалов // Перспективные материалы. -2011. -вып. № 11. – С. 402-405.
5. Ramonova A.G., Turiev A.M. Laser induced desorption kinetics from copper phtalocianin film surface // Book of abstracts of IV St.-Pb. young Scien-tists Confe-rence, 15-17 April 2008, p.67

THE INFLUENCE OF LASER RADIATION ON THE MORPHOLOGY AND DESORPTION PROPERTIES ORGANIC FILM

A.M.Turiev, I.V.Tvauri, A.N.Shanaeva

North Ossetian state University. K. L. Khetagurov, Vladikavkaz

The paper presents the results of mass spectrometric studies of laser-stimulated desorption from the surface of thin films based on organic molecules of copper phthalocyanine with peripheral substituents on gallium arsenide substrates. It is shown that under the action of laser radiation the surface is leveled and photo-stimulated fragmentation of films with subsequent desorption of molecular fragments occurs.

УДК 538.911 19-124

СВОЙСТВА ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ, ЗАПОЛНЕННОЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОМ

Козырев Е.Н., Аскеров Р.О., Мерзлов В.С., Ширяев А.В., Асланов М.А.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

В работе рассмотрены результаты введения в поры наноструктурированного анодного оксида алюминия сегнетоэлектрика – триглицинсульфата (ТГС). Исследованы спектры отражения при разных углах падения света.

Ключевые слова: *оксид алюминия, фотонный кристалл, сегнетоэлектрик, спектр отражения*

Известно [1], что одним из перспективных материалов для создания фотонных кристаллов является наноструктурированный пористый анодный оксид алюминия (НПАОА).

Пористый анодный оксид алюминия с упорядоченной структурой позволяет изготавливать столбиковые, нитевидные, точечные, конусообразные и другие элементы с нанометровыми размерами, которые невозможно получить литографией и другими известными методами микрообработки. Образцы НПАОА, изготовленные анодированием алюминия в разных электролитах и разных технологических режимах, проявляют фотонные свойства за счет периодичностью структуры. На рис. 1 приведено фото вида сверху, синтезированного в СКГМИ (ГТУ) НПАОА, полученное с использованием растрового электронного микроскопа ISM-6700F (г.Москва, МИСиС). На рис. 2 и 3 приведены фото поверхности и сколаН-ПАОА, полученные на растровом электронном микроскопе Phenom, (оборудование ЦКП СК ГМИ, г. Владикавказ).

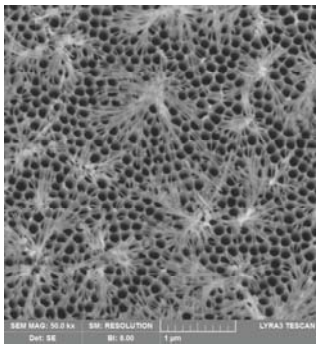


Рисунок 1- Вид сверху образца НПАОА

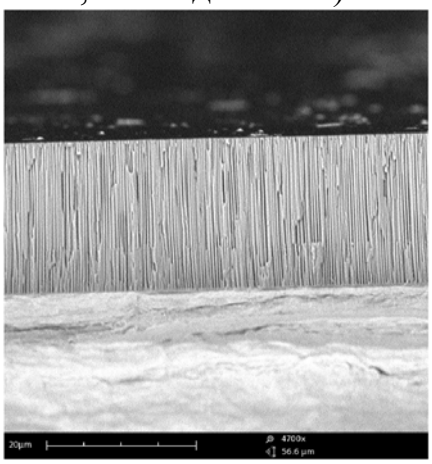


Рисунок 2 - Фото скола образца НПАОА

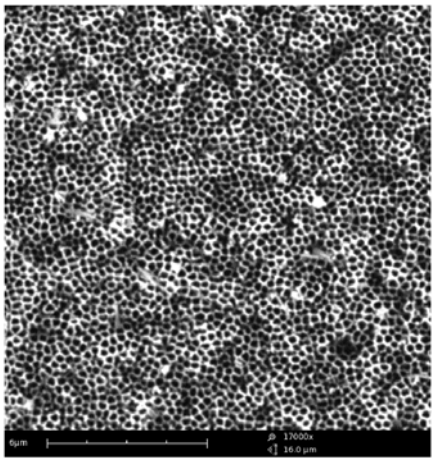


Рисунок 3- Вид сверху образца НПАОА

Методом инкорпорирования (введения) в поры оксида алюминия металлических, диэлектрических или полупроводниковых нанокристаллов возможно создание материалов с уникальными свойствами.

В процессе выполнения данной работы нами была исследована возможность введения в нанопоры оксида алюминия сегнетоэлектрика – триглицинсульфата.

Композиционные пленки на основе пористых оксидов алюминия (Al_2O_3) и кремния (SiO_2) с включениями сегнетоэлектрика триглицинсульфата (ТГС) выделяются среди многообразия этих материалов сравнительной простотой получения [6,7]. Свойства объемных кристаллов ТГС с фазовым переходом второго рода при температуре T = 49°C хорошо изучены и подробно представлены в научной литературе [8]. Отсутствие же систематических исследований структур на основе пористых матриц с включениями ТГС и его изоморфов значительно ограничивает применение таких материалов и не позволяет строить модели, адекватно объясняющие природу их физических свойств. В данной работе был разработан процесс получения композиционного материала путем внедрения сегнетоэлектрика ТГС в матрицу пористого Al_2O_3 для дальнейшего изучения его оптических свойств.

Триглицинсульфат был получен по разработанной нами методике: 112 г (1,5 моль) реактивной аминоуксусной кислоты растворяют в 500 мл дистиллированной воды при нагревании. После растворения всего количества, раствор охлаждается и отфильтровывается на складчатом фильтре. В прозрачный бесцветный раствор вводится сразу приготовленный ранее раствор серной кислоты (27 мл реактивной концентрированной серной кислоты в 100 мл дистиллированной воды). Полученный раствор ТГС нагревается до 90 °C. После охлаждения раствора, из него выпадают кристаллы ТГС, которые необходимо отфильтровать и высушить при температуре 35 °C.

Для внесения в поры приготавливается водный раствор ТГС разной концентрации: 1 %, 10 % и пересыщенный раствор с температурой 80 °C.

В качестве подложки для нанесения используется наноструктурированный пористый оксид алюминия (НПАОА).

Нанесение ТГС проводится на центрифуге MiniSpin в течение 30 сек при скорости 3000об/мин. Далее образцы помещают в термостат и выдерживают при 65°C в течение 3 часов.

Исходные образцы НПАОА и после введения в поры ТГС исследовали на РЭМ Phenom, и спектрофотометре Specord 250. Результаты исследования приведены при угле падения света 11º, поскольку при этом угле падения коэффициент отражения более оптимизирован. Результаты исследования на рис.4-7.

На спектрах отражения (рис.4,5) видно увеличение максимумов отражения при падении света под углом 11 градусов при введении в поры ТГС. На сколе рис.7 видно заполнение ТГС пор НПАОА. При этом заполнение достаточно равномерное по всей высоте пор.

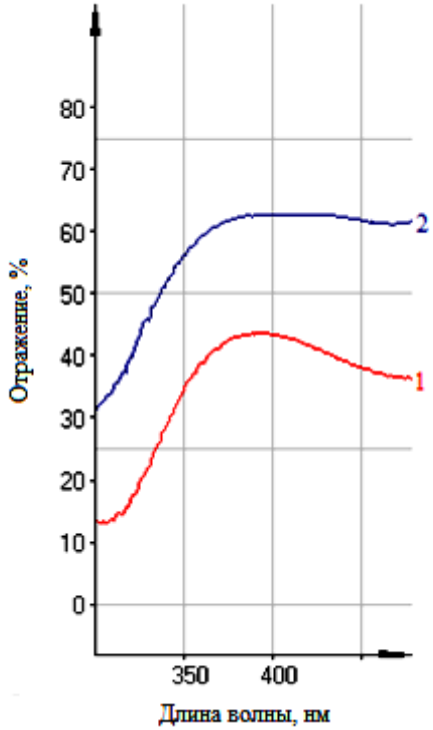


Рисунок 4 – Спектр отражения НПАОА до(1) и после (2) введения в поры ТГС при угле падения света 11° и длине волны 250-450нм

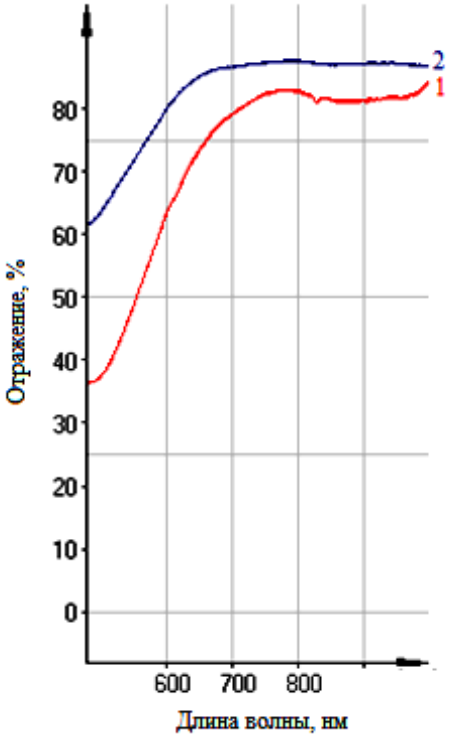


Рисунок 5 - Спектр отражения НПАОА до(1) и после(2) введения в поры ТГС при угле падения света 11° и длине волны 500-900 нм

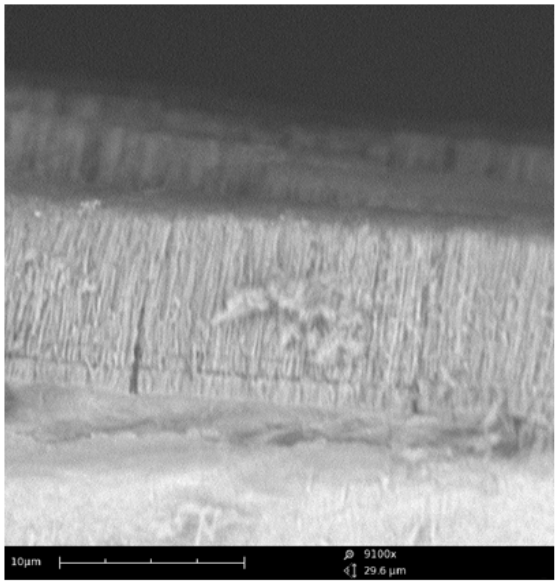


Рисунок 6 - Скол образца НПАОА до введения в поры ТГС

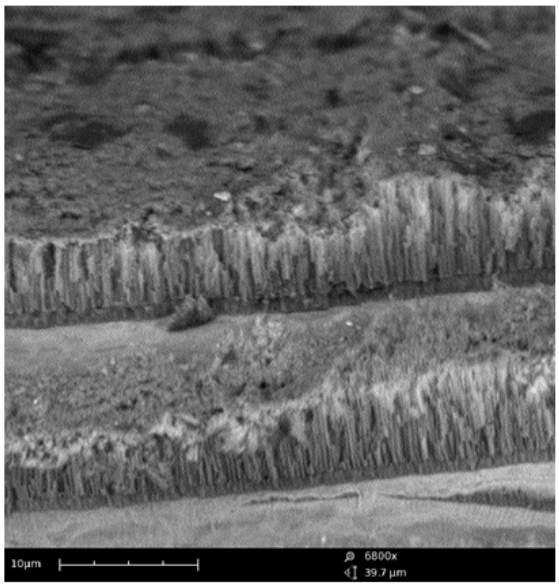


Рисунок 7 - Скол образца НПАОА после введения в поры ТГС

Показатель преломления ТГС выше, чем у воздуха, что приводит к увеличению показателя преломления заполненных пор НПАОА и увеличению отражения падающего на образец света, что и подтверждается испытаниями образцов до и после введения в поры ТГС.

Литература

1. Козырев Е.Н., Филоненко В.И., Беляева Т.Н., Аскеров Р.О. и др. Отчет о прикладных научных, исследованиях по теме «Разработка многослойных фотоннокристаллических структур на основе наноструктурированного пористого оксида алюминия». Этап 1 (промежуточный). Владикавказ, 2015.
2. Э.П. Домашевская, В.А. Терехов, В.М. Кашкаров, Э.Ю. Мануковский, С.Ю. Турищев, С.Л. Молодцов, Д.В. Вялых, А.Ф. Хохлов, А.И. Машин, В.Г. Шенгуров, С.П. Светлов, В.Ю. Чалков. Синхротронные исследования особенностей электронно-энергетического спектра кремниевых наноструктур. ФТТ 46, 335 (2004)
3. О.М. Голицына, С.Н. Дрождин, И.Е. Занин, А.Е. Гриднев. Структура триглицинсульфата, внедренного в пористый оксид алюминия ФТТ, 2012, т.54, вып.11, с.2160-2164
4. М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Пер. с англ. Мир, М. (1981). 736 с

PROPERTIES OF PHOTONIC CRYSTALS BASED ON ANODIC ALUMINIUM OXIDE WITH A POROUS STRUCTURE FILLED WITH A FERROELECTRIC

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz

Kozyrev E. N., Askerov R. O., Merzlov V. S., Shiryaev, A. V., Aslanov M. A.

The paper discusses the results of the introduction into the pores of nanostructured anodic aluminum oxide ferroelectric – tryglycinsulfate (TGS). Reflection spectra at different angles of light are investigated.

УДК 538.911 19-128

ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ВНЕДРЕНИИ В ПОРЫ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НИТРИТА НАТРИЯ

Кодзасова Т.Л., Кабулова Т.Р., Кодзасов В.А., Асланов М.А., Собанов В.Х.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Задачей настоящей работы является получение многослойных фотоннокристаллических структур (МФС) на основе пористого анодного оксида алюминия с внедрением в поры нитрита натрия. Полученные образцы должны обладать требуемыми оптическими характеристиками. В работе приводятся исследования МФС.

Ключевые слова: *пористый оксид алюминия, многослойные фотонные кристаллы, фосфорная кислота, щавелевая кислота, электролит, спектр отражения, фотонный кристалл*

Для создания слоистых структур использовалось чередование двух способов – «мягкого» и «жесткого» анодирования. «Мягкое» анодирование характеризует небольшие величины напряжения: 30-40В для растворов щавелевой кислоты и 20-25В для растворов серной кислоты. «Жесткое» анодирование характеризуется большими величинами напряжения – до 180В для растворов щавелевой кислоты и 80В для растворов серной кислоты. Скорость роста пористого слоя составляет при этом до 50 мкм/ч. Изменяя время и температуру электролита при импульсном анодировании, можно регулировать величины диаметра пор и высоты слоев полученных многослойных фотоннокристаллических структур. В работе была установлена возможность выращивания слоев пористого анодного оксида алюминия в циклическом режиме, как при гальваностатическом, так и потенциостатическом анодном окислении алюминия. Экспериментально установлено, что резкое изменение величины плотности тока в процессе гальваностатического анодирования алюминия вызывает скачок величины напряжения, что приводит к формированию отдельных слоев пористой структуры оксида алюминия.

Образование слоистых структур возможно при последовательной смене типа электролита в процессе анодного окисления алюминия.

Контроль количества слоев в экспериментальных образцах МФС проводился на сканирующем растровом микроскопе Phenom (FEI).

Фотографии сколов экспериментальных образцов МФС, сделанные на растровом электронном микроскопе Phenom, приведены на рисунке 1.

Контроль оптического контраста запрещенной фотонной зоны по коэффициенту отражения экспериментальных образцов МФС проводился с использованием спектрофотометра Specord 250 Plus (Analytic, Jena AG, Germany) в диапазоне длин волн 190-1100 нм. Отражение падающего излучения

в видимой и ближней ИК-области спектра определяется при падении луча света на поверхность образца МФС под углами 11, 30, 45 и 60 градусов.

Анализ спектров отражения исследованных образцов позволяет выделить ФЗЗ (стоп-зоны), определить в них максимальные и минимальные значения коэффициентов отражения и рассчитать оптический контраст по отражению. Спектры отражения в фотонных запрещенных зонах исследованных образцов приведены на рисунке 2. Контраст по отражению рассчитывается по формуле:

$$К_{отр} = R_{min}/R_{max} ,$$

где $К_{отр}$ –контраст по отражению; R_{min}-значение минимального отражения; R_{max} - значение максимального отражения.

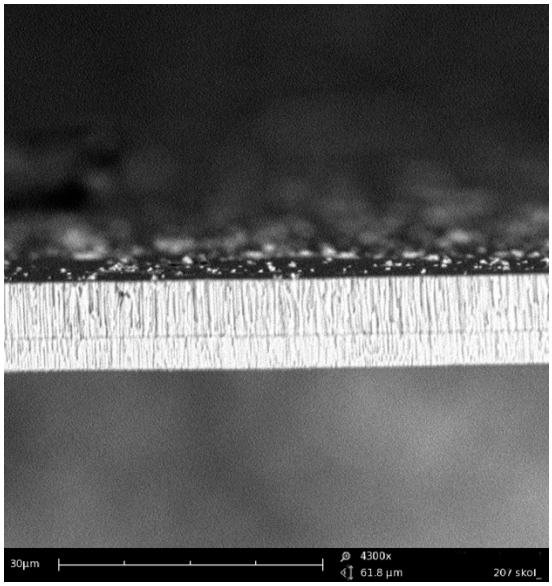


Рисунок 1 - Фото скола экспериментального образца

Анализ кривых отражения показывает, что исследованные экспериментальные образцы МФС на основе наноструктурированного пористого анодного оксида алюминия имеют максимальные значения коэффициента отражения в ФЗЗ в пределах 15,4-59,0 % при падении луча света на их поверхность под углами 11-60^0. Исследование спектральных характеристик образцов показали, что максимумы ФЗЗ лежат в широком диапазоне длин волн – от 308 нм (УФ-область) до 820 нм (ближняя ИК-область). Это связано с различиями в методах синтеза МФС, позволяющих получить структуры с различными характеристиками (диаметр поры, диаметр ячейки, высота и количество пористых слоев) путем изменения таких параметров процесса анодирования алюминия, как состав электролита, напряжение и плотность тока, температура, время и характер протекания процесса (непрерывный, циклический и т.д.).

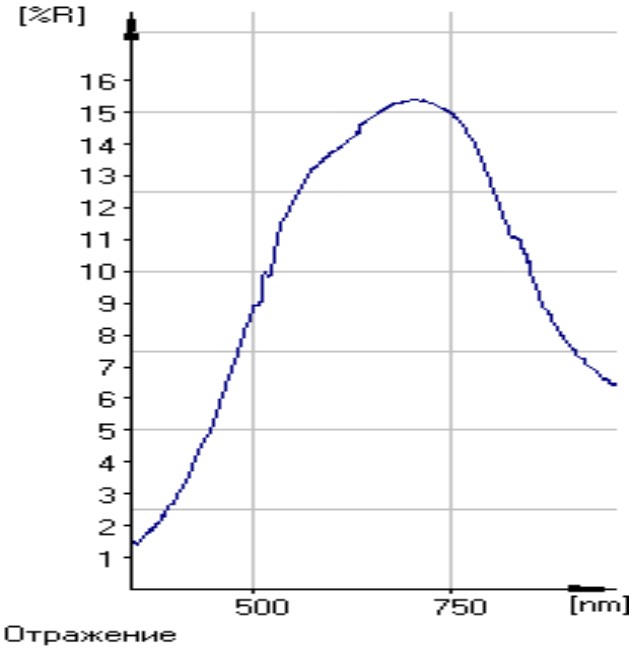


Рисунок 2 – ФЗЗ (стоп-зона) в спектре отражения образца

Нитрит натрия $NaNO_2$ – бесцветные ромбические кристаллы с температурой плавления 271 °С, хорошо растворимые в воде. Молярная масса нитрита натрия 68,995 г/моль, плотность 2,17 г/см^3. Нитрит натрия при комнатной температуре является сегнетоэлектриком со структурой, принадлежащей к объемно-центрированной ромбической группе.

Для введения в поры изготовавливались 5 и 10-% растворы нитрита натрия. Растворы наносили на НПАОА с помощью центрифуги MiniSpin при скорости 3000 об/мин в течение 30 с. После нанесения каждых 2 слоев сушили 30 мин. при комнатной температуре в центрифуге. Испытания проводились после нанесения 6 и 10 слоев раствора нитрита натрия, сушки при комнатной температуре и термообработки при температуре 100°С в течение 1 часа. Результаты исследований НПАОА с нанесенным на НПАОА нитритом натрия на растровом электронном микроскопе Phenom и на спектрофотометре Specord 250 приведены на рисунках 3−4.

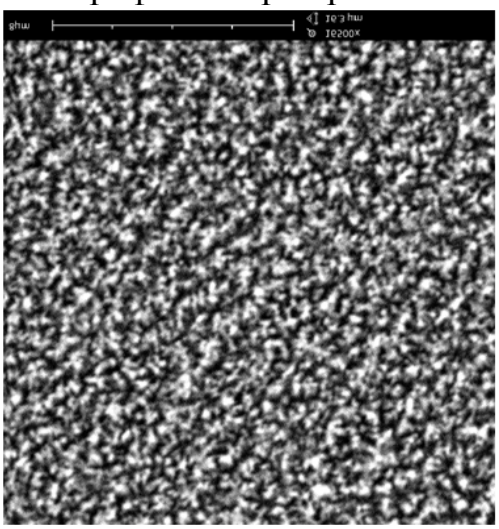


Рисунок 3 - Поверхность образца НПАОА после введения в поры $NaNO_2$

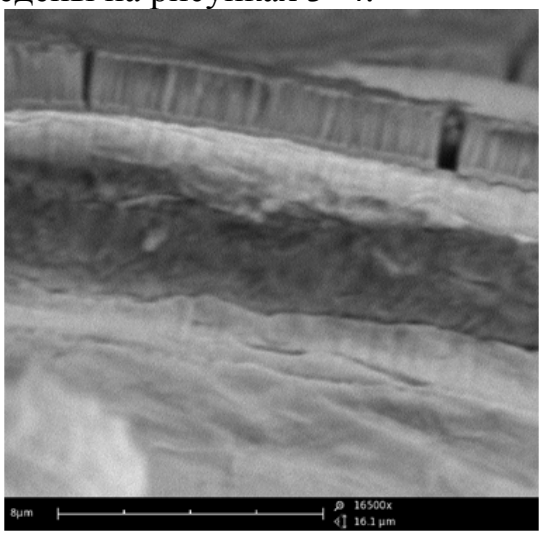


Рисунок 4 - Скол образца НПАОА после введения в поры $NaNO_2$

Близкие спектры отражения получены при нанесении 10 слоев 5%-ного и 6 слоев 10%-ного растворов нитрита натрия (рисунок 5).

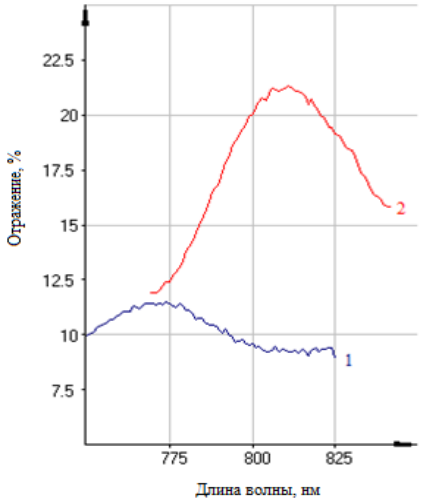


Рисунок 5 - Спектры отражения до (1) и после (2) введения в поры НПАОА 6 слоев 10 % раствора нитрита натрия при угле падения света 11°

При введении в поры НПАОА нитрита натрия происходит увеличение отражения при угле падения света 11°. При этом наблюдается сдвиг максимума в ИК-диапазон.

Литература

1. Мухуров Н И., Трофимов Ю.В., Манего С.А., Котова И.Ф.// Оптический журнал. 2002. Т. 69. С. 81.
2. 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.
3. Аверьянов, Е.Е. Справочник по анодированию/ Е.Е. Аверьянов. – М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.
4. Денисов, А.И. Структурно-морфологические особенности пористых оксидов алюминия различной функциональности. Дисс. канд. Физ-мат. наук 01.04.07 / Денисов Артем Игоревич; Петрозаводск, 2004,151с.
5. Яников М. В., Романов С. Г., Соловьев В.Г. Изучение оптических свойств фотонных кристаллов и основ наноплазмоники в университетском курсе физики, 2013, 8 с.
6. Шабанов В. Ф,. Ветров С.Я, Шабанов А.В. Оптика реальных фотонных кристаллов, 2005, 187 с.

STUDY OF MULTILAYER PHOTONIC CRYSTALS WHEN SODIUM NITRITE IS INTRODUCED INTO THE PORES OF ALUMINUM OXIDE

Kodzasova T.L., Kabulova T. R., Kodzasov V.A., Aslanov M.A., Sobanov V.H.

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz

The objective of this work is to obtain multilayer structures of photonic crystals based on porous anodic alumina with the incorporation of sodium nitrite into the pores. The obtained samples must have the required optical characteristics. This job presents studies of multilayer structures of photonic crystals.

УДК 544.525.2 19-131

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНОВ ПЕРЕХОДНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Березов А.В., Валиева Д.Т., Туриев А.М.

Северо-Осетинский государственный университет, Владикавказ

В работе приводятся результаты исследования люминесценции и спектров поглощения органических пленок на основе молекул фталоцианинов переходных и редкоземельных металлов, осажденных на прозрачные подложки методом центрифугирования. Определены положение и интенсивность полосы люминесценции в зависимости от природы центрального атома, используемых фталоцианинов металлов. Показано, что в осажденных из сложных растворов пленках, происходит расширение полосы люминесценции в видимой области спектра, что актуально при создании различных оптоэлектронных устройств на их основе.

Полупроводниковые органические пленки на основе молекул фталоцианинов металлов (MPc) и производных перилена (PTCDA, PTCDI), успешно используются при создании различных оптоэлектронных устройств, что связано как с высокой технологичностью этих материалов, так и с перспективами их использования при создании тонкопленочных солнечных элементов [1, 2]. Последнему положению полностью удовлетворяют наноразмерные пленки на основе органических молекул MPc и PTCDA, составляющих донорно-акцепторную пару [3].

Цель настоящей работы – исследование спектров поглощения растворов и фотолюминесценции органических пленок, содержащих металлокомплексы фталоцианинов в спектральном диапазоне 400 – 800 нм при осаждении на прозрачные подложки поочередно и из общего раствора. Основная часть работы – подбор состава пленкообразующего раствора для осаждения пленок золь-гель методом с широким спектром поглощения. Для получения пленочных структур был использован золь-гель метод, отличающийся экологической безопасностью, простотой оборудования и гибкостью технологии. Спектры поглощения исследовались на многослойных пленках с последовательным нанесением слоев и осажденные из общего раствора. Последовательное нанесение слоев осуществлялось методом центрифугирования из растворов фталоцианинов переходных и редкоземельных металлов в органических растворителях различной полярности.

Исследования проводились на образцах фталоцианинов EuPc, FePc и NiPc в растворах диметилформамида (ДМФА) и толуола. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре СФ-2000 в области длин волн 400-800 нм. Пленкообразующий раствор готовился смешиванием растворов компонентов в одном растворителе, концентрация которых подбиралась с

учетом спектров поглощения пленок. Осажденные из такого раствора пленки имели более широкую полосу поглощения в видимой области спектра.

В результате исследования спектров поглощения исходных растворов фталоцианинов металлов подобран оптимальный вариант состава сложного раствора для осаждения органических пленок с широкой полосой поглощения и люминесценции в видимой области спектра. Пленки FePc:NiPc:EuPc, полученные золь-гель методом, могут быть использованы в различных оптоэлектронных приборах.

Работа выполнена с использованием оборудования аналитического ресурсного центра "**Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакалогии и наноэлектроники**" Научного парка Санкт- Петербургского государственного университета.

Литература

1. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы // Под ред. академика Ю.Д.Третьякова.- М, ФИЗМАТЛИТ, 2010, - 456 с.
2. Seoudi R., El-Bahi G.S., El-Sayed Z.A. //Ultraviolet and spectroscopic studies of phthalocyanine and its complexes thin films, Optical Materials, 2006, V. 29, 304-312.
3. Пахомова Г.Л., Гапонова Д.М., Лукьянов А.Ю., Леонов Е.С. Люминесценция в тонких пленках фталоцианина // Физика твердого тела, 2005, том 47, № 1, с. 164-167.

PHOTOLUMINESCENCE OF THIN FILMS OF PHTHALOCYANINES OF TRANSITION AND RARE EARTH METALS

A. V. Berezov, D. T. Valieva, A. M. Turiev

North Ossetian state University.K. L. Khetagurov, Vladikavkaz

The paper presents the results of the study of luminescence and absorption spectra of organic films based on molecules of phthalocyanins of transition and rare earth metals deposited on transparent substrates by centrifugation. The position and intensity of the luminescence band were determined depending on the nature of the Central atom and the metal phthalocyanins used. It is shown that in films deposited from complex solutions, the luminescence band is expanded in the visible spectral region, which is important when creating various optoelectronic devices based on them.

УДК 54-143+543.621 19-165

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ РФЭС ПРИЧИН ДЕГРАДАЦИИ ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК, НАНЕСЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ

Гогия А.Р.[1,2], Табухов А.М.[1,2], Калажоков З.Х.[1], Карамурзов Б.С.[1], Калажоков Х.Х.[1]

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
[2]Общество с ограниченной ответственностью «Севкаврентген-Д», Майский

Методом РФЭС проведено исследование приповерхностной области образцов из нержавеющей стали, покрытой защитной пленкой никеля (Ni) методом гальванизации. Приводятся элементный и химический составы поверхностей образцов. Показано, что одной из причин деградации такой пленки может быть взаимодействие с атмосферой небольших размеров фаз из солей, образованных в виде дефектов включений в пленке в процессе ее нанесения.

Введение. В настоящее время технологи часто используют электрохимический метод нанесения защитного антикоррозионного слоя на поверхность готового изделия. Практика показывает, что через некоторое время на поверхности изделия появляются очаги коррозии. Причина появления коррозионных центров не известна. Решение подобных задач требует глубокого изучения процессов электролиза и определение элементного и химического составов покрытия с использованием современных методов исследования поверхностей, например, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) или оже-электронной спектроскопии (ОЭС).

Использование органических добавок в раствор электролита играет важную роль в модулировании атомного осаждения для получения защитного покрытия, качество которого значительно зависит от процесса и условия осаждения компонентов при электролизе, а также и от химического взаимодействия компонентов растущей пленки. Однако, адсорбционная характеристика органических добавок неизбежно приводит к включению примесей в гальванизированную пленку. Включения высокоактивных примесей, возникающих при использовании ионов полиэтиленгликоля и хлора, значительно влияют на микроструктуру (эволюцию гальванической пленки никеля), что приводит к образованию нежелательных пустот в пленке.

Целью настоящей работы является определение элементного и химического составов защитного никелевого покрытия, нанесенного на поверхность стали СТ-20 и установление причины деградации защитной пленки.

Результаты исследования и их обсуждение. Для проведения экспериментальных исследований были изготовлены образцы материалов из нержавеющей стали (СТ-20), на поверхности которых были нанесены слои никеля методом гальванизации на предприятии ООО «Севкаврентген-Д».

Исследования образцов проводились в Центре коллективного пользования «Физики поверхности, наносистем и технологии наноструктур» Кабардино-Балкарского государственного университета (ЦКП ФПН и ТН КБГУ) на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре “K-Alpha” фирмы Termo Fisher Scientific с источником рентгеновского излучения Al-Kα (1486,6 эВ) [1].

При РФЭС измерениях, вакуум был не хуже $4{,}5\times10^{-9}$ мбар. Вычитание фона вторичных электронов производилось методом Ширли. Крепление образца производилось непосредственно на токопроводящем держателе из нержавеющей стали с помощью медных клипс. При РФЭС измерениях использовалась компенсирующая электронная пушка для обеспечения нейтрализации положительных зарядов на поверхности образца. Калибровку РФЭ спектрометра по энергиям связи осуществляли с использованием фотоэлектронных линий, соответствующих состоянию sp2-гибридизированного углерода с энергией связи 284,8 эВ (C-C) или РФЭ линиям эталонных образцов золота, меди и серебра (Au $4f_{7/2}$–83,96 эВ, Cu $2p_{3/2}$–932,62 эВ, Ag $3d_{5/2}$–368,21 эВ, полученным после очистки поверхности образцов бомбардировкой ионами аргона.

Для определения соотношений долей компонентов, находящихся в различных химических состояниях, использовался метод разложения пиков на составляющие Гаусса-Максвелла. При идентификации спектральных линий элементов нами использована база NIST [2].

Обзорный РФЭ спектр поверхности образца с покрытием из никеля представлен на рисунке 1.

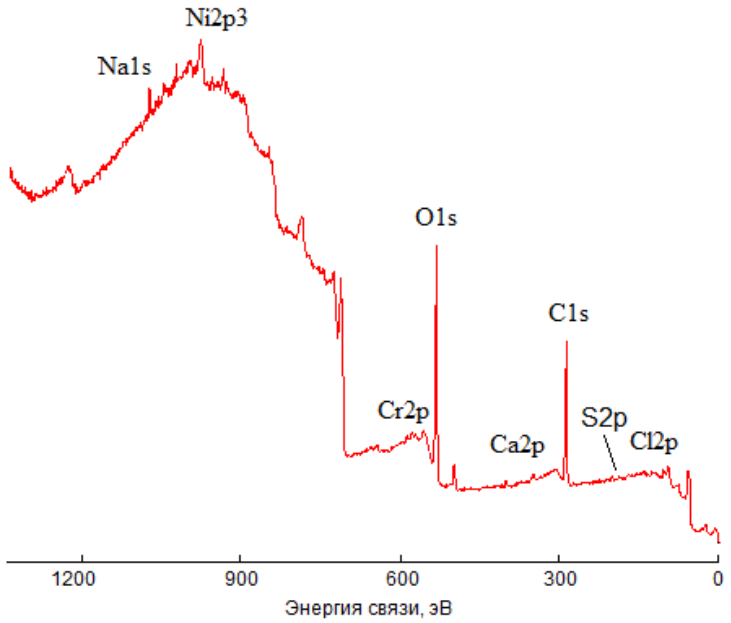


Рис. 1. Обзорный РФЭ спектр поверхности стали СТ 20, покрытой никелем

Для идентификации фотоэлектронных линий и определения элементного состава загрязняющих веществ на поверхности защитной пленки

и проведения количественного анализа были сняты РФЭ спектры высокого разрешения РФЭ линий основных компонентов поверхности.

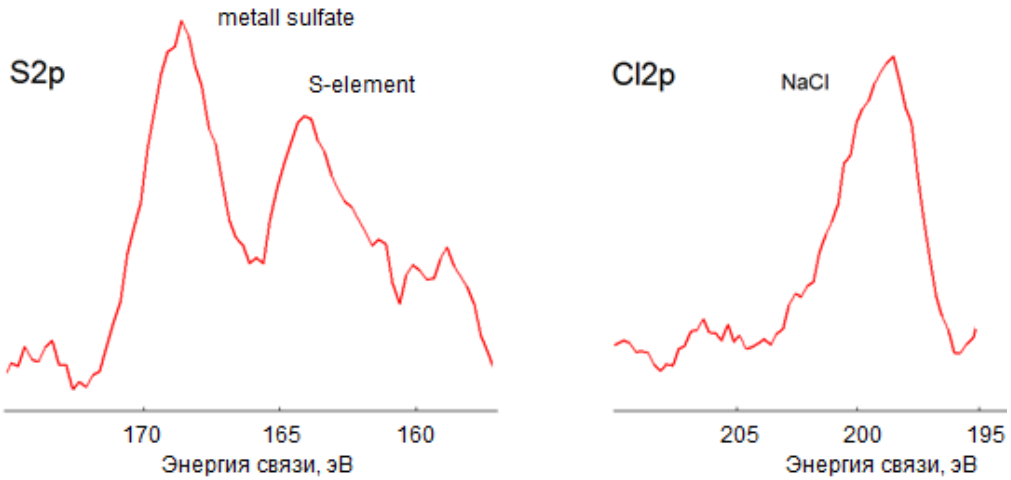


Рис. 2. Спектры высокого разрешения РФЭ линий S2p и Cl2p

Как видно из рис. 2, больше половины атомов серы, присутствующих на поверхности находится в виде сульфата металлов, остальная часть в виде SO_2 и чистой серы. Практически весь хлор, на поверхности, вероятнее всего, образует соль NaCl [2].

Также был проведен анализ распределения химических элементов в некотором выбранном участке на поверхности. Для этого, было проведено сканирование участка 500×500 мкм рентгеновским пучком диаметром 30 мкм и построена карта распределения элементов на выбранном участке поверхности. Увеличенное оптическое изображение зоны сканирования (рисунок первый на рис. 3), а также результаты для C, Zn, S, Na и Cl (остальные) представлены на рис. 3.

Корреляция между картами распределения цинка и натрия, а также серы и хлора говорит о наличии на поверхности гальванического покрытия островков и точечных зон со смешанными остатками солей $ZnSO_4$ и NaCl, а также некоторого количества серы и его оксидов.

По распределению углерода и его хорошему совпадению с картами распределения серы и хлора можно предположить, что остатки солей NaCl и $ZnSO_4$ в виде кластеров могут являться адсорбционными центрами для углеродно-кислородных загрязнений. Такие же центры, в виде включений в наносимую защитную пленку, в последствии могут служить в качестве очагов разрушений материала подложки.

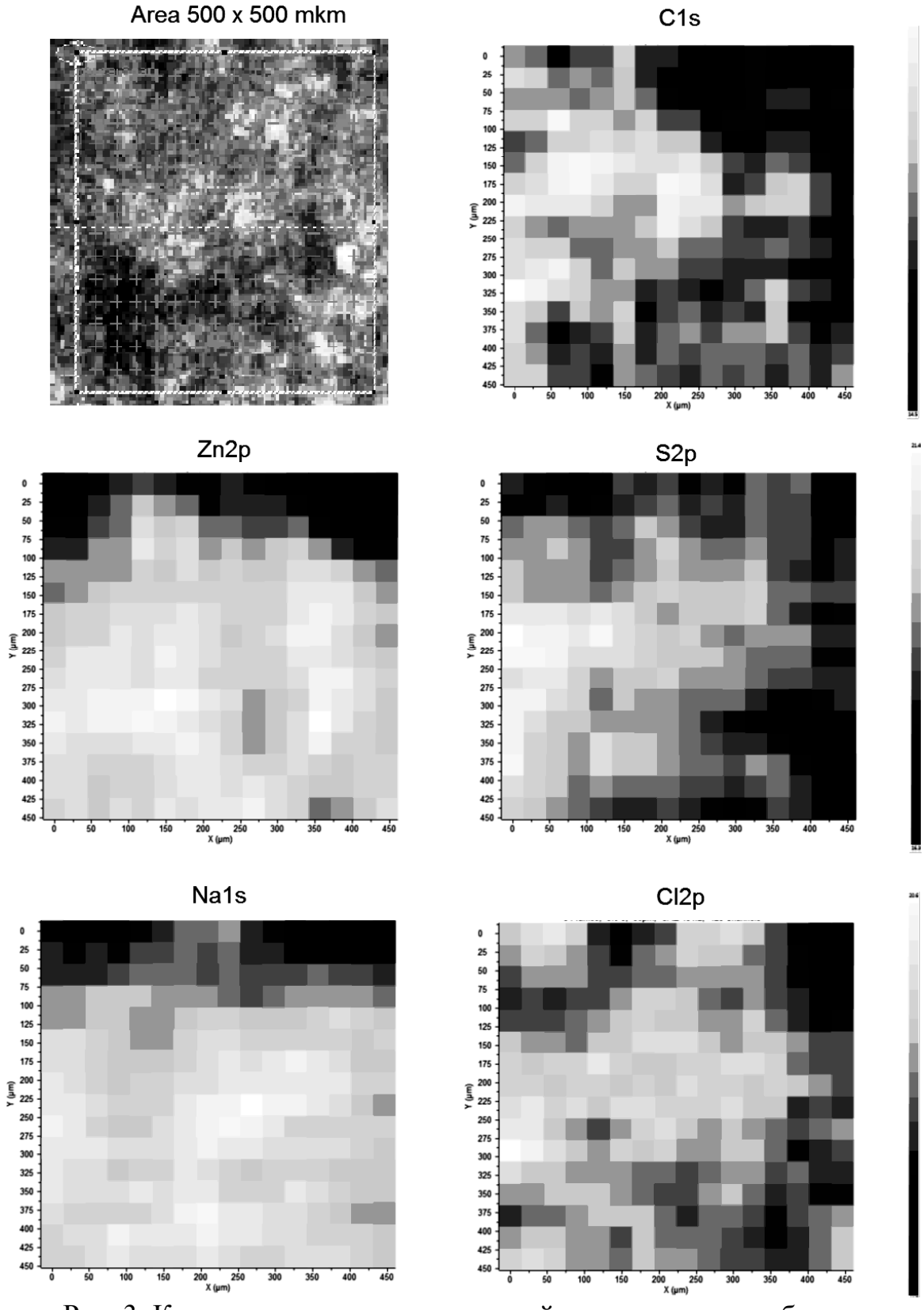


Рис. 3. Карты распределения примесей на поверхности образца

Заключение

В защитной никелевой пленке, при ее нанесении на поверхность изделия методом электролиза, появляются дефекты - включения инородных

фаз из солей NaCl и $ZnSO_4$. Последние, взаимодействуя с молекулами воды и кислорода окружающей атмосферы при эксплуатации изделия, в пленке появляются пустоты, через которые проникают молекулы H_2O и O_2. Достигая поверхности изделия, эти молекулы вступают в реакцию с железом, вызывая ржавчину.

Литература

[1] Hsuan Lee, Chih-Ming Chen Impurity Effects in Electroplated-Copper Solder Joints. - Metals 2018, 8(6), 388.

[2] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. - NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1.

[3]. XPSSimplified-Base: https://xpssimplified.com/.

[4]. J.F. Watts, J. Wolstenholme, An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, Wiley, Rexdale (2003) 71.

STUDY OF THE REASON OF THE DEGRADATION OF PROTECTIVE FILMS, APPLIED ON THE SURFACE OF DESIGN STEEL BY THEMETHOD OF RFES

A.R. Gogia[1,2], A.M. Tabukhov[1,2], Z.Kh. Kalazhokov[1], Karamurzov[1] B.S., Kh.H. Kalazhokov[1]

[1]Kabardino-Balkarian State University

[2]Limited Liability Company Sevkavrentgen-D

An XPS method was used to study the near-surface region of stainless steel samples coated with a protective nickel (Ni) film by galvanization. The elemental and chemical compositions of the sample surfaces are given. It is shown that one of the reasons for the degradation of such a film can be the interaction with the atmosphere of small phase sizes of salts formed in the form of inclusions defects in the film during its deposition.

УДК 621.315.592 19-180

ПРИМЕНЕНИЕ НИХРОМА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Хамдохов З.М.[1], Тешев Р.Ш.[2], Калажоков З.Х.[2], Калажоков Х.Х.[2]

[1]Институт информатики и проблем регионального управления КБНЦ РАН, Нальчик

[2]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и комбинационного рассеяния света (КРС) исследованы фазовые превращения в структурах на основе аморфных углеродных пленках, осажденных электродуговым методом на слой нихрома. Впервые показана эффективность применения нихрома в качестве катализатора при синтезе углеродных наночастиц.

Ключевые слова: *углеродные наночастицы, нихром, катализатор*

В настоящее время пленки никеля широко применяются для синтеза углеродных наночастиц. Однако никель имеет недостаточно хорошую адгезию к подложке и непосредственное использование его не всегда обеспечивает воспроизводимые результаты. Можно предположить, что применение вместо никеля пленок хром-никелевого сплава, т.е. нихрома (приблизительный состав 80 % Ni и 20 % Cr), имеющих высокие адгезионные свойства к чистой поверхности, может дать хорошие результаты по синтезу углеродных наночастиц в аморфных углеродных пленках.

В данной работе нами была исследована возможность образования углеродных наночастиц в аморфной углеродной пленке, осажденной электродуговым методом на слой нихрома.

Двухслойные (Cr–Ni и C) структуры были получены на подложках Si (100), покрытыми пленками SiO_2 (600 нм) и Si_3N_4 (120 нм). Сначала методом термического испарения из навески Х20Н80 осаждался нихром, а затем, на пленку нихрома методом электродугового распыления графита в магнитном поле [1] осаждалась пленка углерода. Слои углерода и нихрома, осажденные в вакууме, имели толщину порядка 35 нм и 15 нм, соответственно. Толщина пленок определялась по изменению РФЭС-спектра от времени травления пленки ионами аргона.

Спектры РФЭС снимались в промежуточном слое на границе C/Ni-Cr, полученном после травления исходной углеродной пленки пучком Ar^+. На рисунке 1 представлен РФЭС спектр уровня O1s кислорода. Пик при 530,96 эВ указывает на присутствие связей кислорода с никелем и хромом. Дополнительные пики относятся к гидроксильным группам, CO (532,42 эВ) и соединениям C=O, SiO_2 (533,03эВ) [2, 3].

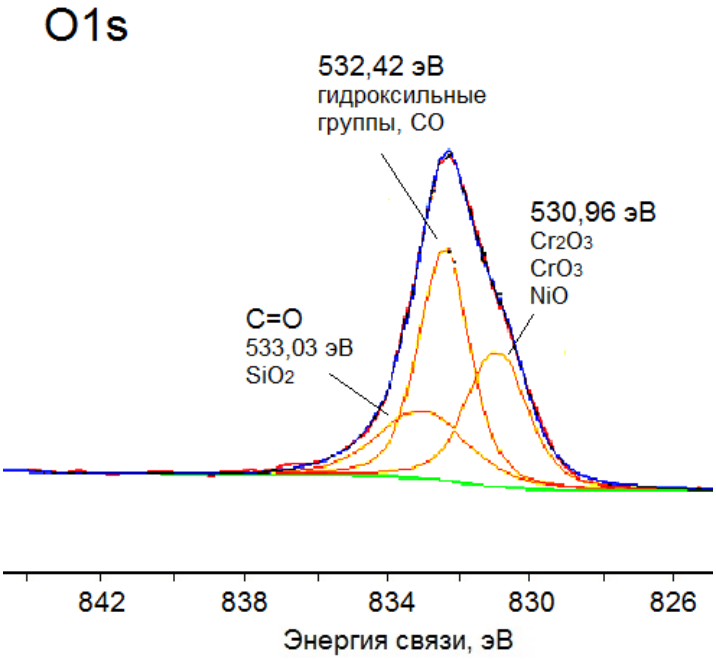


Рисунок 1 – РФЭС-спектр 1s-состояний атомов кислорода

Результаты анализа РФЭС спектра уровня O1s кислорода представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты анализа РФЭС спектра уровня O1s

Энергия связи	ПШПВ, эВ	Содержание, Ат. %	Хим. состояние
533,03	2,998	23,23	C=O, SiO_2
532,42	1709	45,42	гидрокс. группы, C-O
530,96	2,053	31,35	в оксидах Ni-O, Cr_2O_3

На рисунке 2 и в таблице 2 представлены результаты прецизионных исследований уровня C1s углерода, которые свидетельствуют об образовании карбида хрома Cr_7C_3 [4,5], а также аморфного углерода, соединений C-O-C (289,5 эВ), CF_3 (293,8 эВ) и карбонильных групп (287,19 эВ) [2,6-8].

На рисунке 3 представлены результаты исследований уровня никеля, которые свидетельствуют о наличии металлического Ni (852.7 эВ, [9]), соединений NiO (854,46 эВ, [10]) и сателлита (859,1 эВ) [11].

Результаты анализа спектров высокого разрешения (таблица 3) показали содержание металлического никеля ~ 65 ат.%, оксида NiO ~35 %.

Карбиды никеля не образуются, т. е. никель химически инертен к осаждаемому углероду.

КРС спектр углеродной пленки двухслойной (Cr–Ni и C) структуры приведен на рисунке 4.

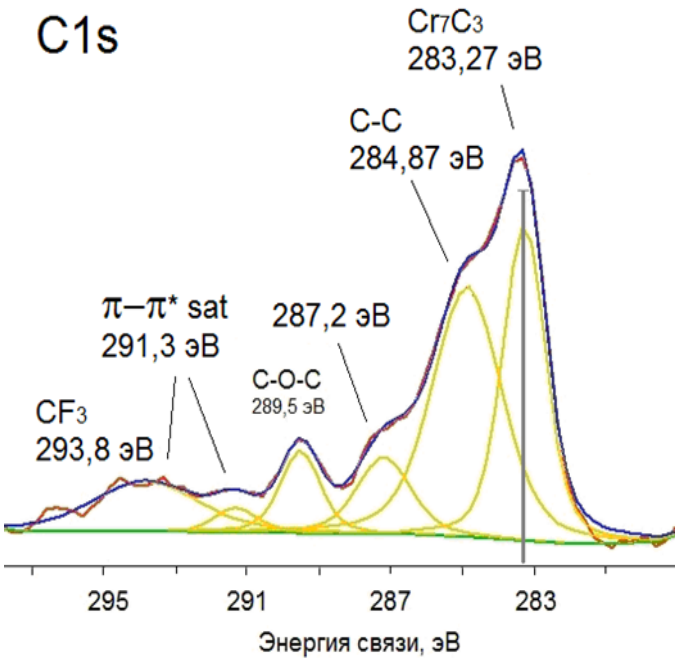


Рисунок 2 – РФЭС-спектр 1s-состояний атомов углерода

Таблица 2 – Результаты анализа РФЭС-спектра уровня C1s

Энергия связи	ПШПВ, эВ	Содержание, ат. %	Хим. состояние
283.27	1.425	30.27	карбид хрома Cr_7C_3
289.52	1.340	7.48	C-O-C
284.87	2.303	39.05	аморфныйуглерод, C-C
293.83	3.499	11.58	CF_3
287.19	1.788	9.35	карбонильные группы
291.31	1.368	2.27	π-π*-сателлит

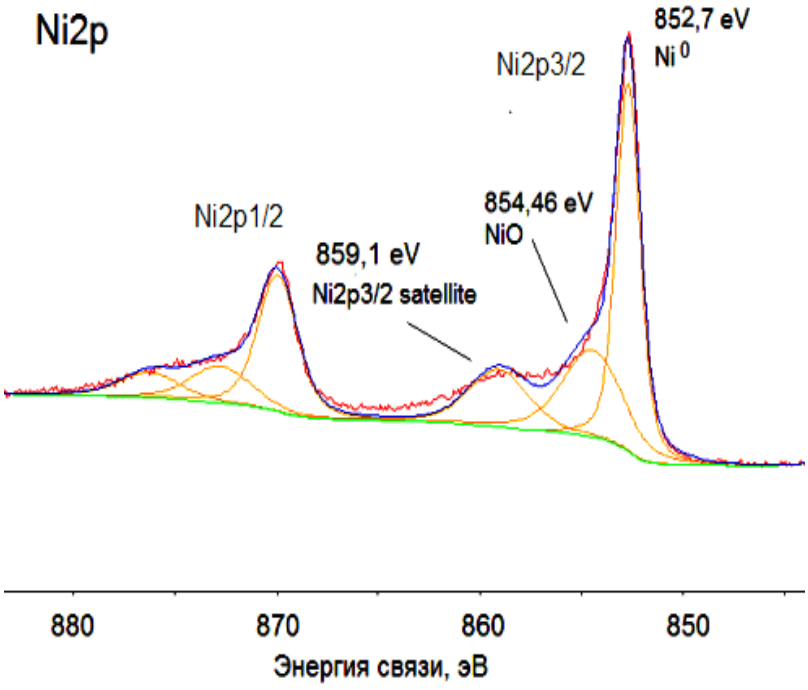


Рисунок 3 – РФЭС-спектр 2p-состояний атомов никеля

Таблица 3 – Результаты анализа РФЭС спектра уровня Ni2p

Энергия связи	ПШПВ, эВ	Содержание, Ат. %	Хим. состояние
852,70	1,406	65,0	Металлический Ni
854,46	3,500	35,0	NiO
859,09	3,500	-	сателлит

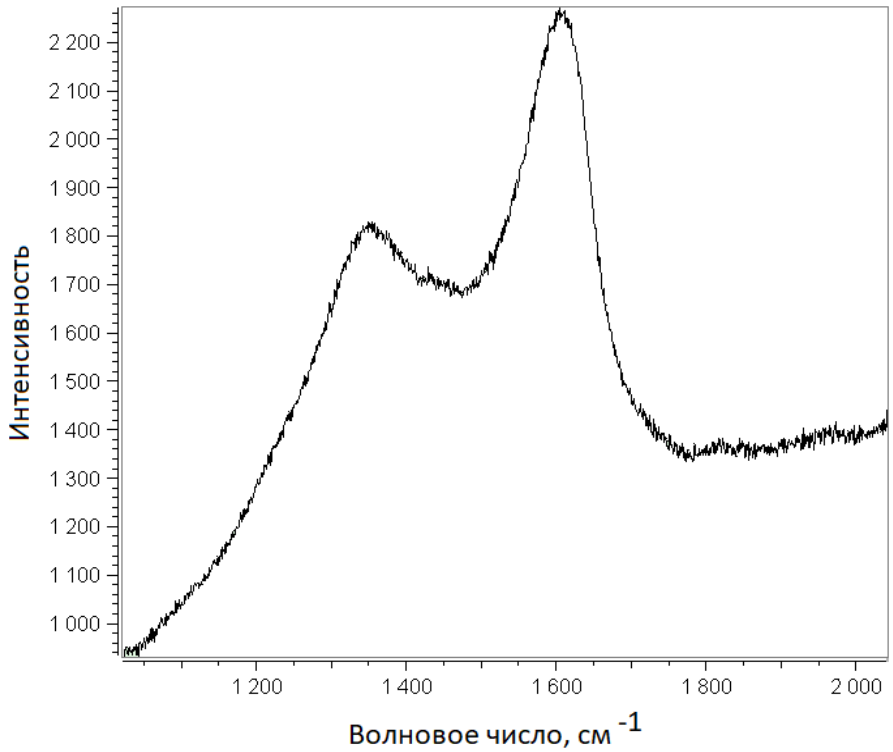


Рисунок 4 – КРС-спектр углеродной пленки, осажденной на пленку нихрома

Из рисунка видно, что спектр имеет два пика, характерные для графитовой структуры (D-и G-пики). G-пик (пик графита), обусловленный колебаниями системы sp^2- связей, локализован в области 1610 $см^{-1}$. D-пик (пик поликристаллического графита), указывающий на присутствие sp^3-связей, локализован в окрестности 1350 $см^{-1}$. Появление в спектре D-пика можно объяснить образованием в пленке углеродных наноструктур. Определив из спектра КРС отношение амплитуд D-и G-пиков (I_D/I_G) и учитывая зависимость отношения I_D/I_G от размеров нанокристаллов, можно оценить линейный размер наночастиц (6нм) [12].

Выводы

Методами РФЭС и КРС впервые показана эффективность применения нихромовой пленки в качестве катализатора при синтезе углеродных наноструктур в аморфной углеродной пленке.

Литература

[1] Хамдохов Э.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов З.М., Хамдохов А.З., Калажоков З.Х.,Калажоков Х.Х. Получение углеродных пленок методом электродугового распыления графита в магнитном поле // Поверхность. Синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 12. С. 68-73.

[2] URL http://srdata.nist.gov.

[3] URL http://xpssimplified.com/elements/carbon.php.

[4] Lorenz P., Finster J., Wendt G., Salyn J.V., Zumadilov E.K., Nefedov V.I. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1979. V. 16. P. 267.

[5] Tao Jiang, Inger Odnevall, Wallinder, and Gunilla Herting. Chemical Stability of Chromium Carbide and Chromium Nitride Powders Compared with Chromium Metal in Synthetic Biological Solutions. ISRN Corrosion Volume 2012, Article ID 379697, 10 pages.

[6] Healy M.D., Smith D.C., Rubiano R.R., Elliot N.E., Springer R.W. Chem. Mater. 1994. V. 6. P. 448-453.

[7] Wendy Fredriksson, Kristina Edstrom. XPS study of duplex stainless steel as a possible current collector in a Li-ion Battery. Electrochimica Acta. 2012. 79. P. 82–94.

[8] Sleigh C., Pijpers A.P., Jaspers A., Coussens B., Meier R.J. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1996. 77, 41.

[9] URL http://xpssimplified.com/elements/nickel.php.

[10] А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, З.Д. Ковалюк, З.Р. Кудринский, В.В. Нетяга, В.В. Вишняк, В.Л. Карбовский, О.С. Литвин. Морфология, химический состав и электрические характеристики гибридных структур, выращенных на основе нанокомпозита (Ni−C) на ван-дер-ваальсовой поверхности (0001) GaSe // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып. 10. С. 2050-2061.

[11] Dube C.E., Workie B., Kounaves S.P., Robbat A., Jr, Aksu M.L., and Davies G. // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. P. 3357-3365.

[12] Пул-мл Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2006. С. 187.

APPLICATION OF NICHROM AS A CATALYST FOR THE SYNTHESIS OF CARBON NANOPARTICLES

[1]Hamdokhov Z.M., [2]Teshev R.S., [2]Kalazhokov Z.Kh., [2]Kalazhokov Kh.Kh.

[1]Institute of Informatics and Problems of Regional Management, KBNTS RAS, Nalchik ul

[2]Kabardino-Balkaria State University, Nalchik

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman scattering (RS) have been used to study phase transformations in structures based on amorphous carbon films deposited by electric arc method on a nichrome layer. The effectiveness of using nichrome as a catalyst in the synthesis of carbon nanoparticles is shown for the first time.

Keywords: *carbon nanoparticles, nichrome, catalyst*

СЕКЦИЯ 4

ПРИБОРЫ И УСТРОЙСТВА. ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ

УДК 620.3+004.75 19-07

ОБЕСПЕЧЕНИЕ УЗЛОВОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ДЕГРАДИРУЮЩИХ НАНОЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ

Ткаченко К.С.

Севастопольский государственный университет, Севастополь

Современные высокосложные компьютерные системы содержат множество радиоэлектронных компонентов, в том числе, выполненных по нанотехнологиям, например, центральные процессоры. Эти компоненты подвержены естественной деградации, которая может изменять функциональные характеристики компонентов. Деградация может усиливаться при наличии на входе наноэлектронных компонентов входного потока заявок, ухудшающих их работу. Предлагается подход на основе систем массового обслуживания. Этот подход позволяет производить оценку требуемой производительности наноэлектронных компонентов в зависимости от входного потока заявок.

Обеспечение совместимости лежит в основе создания и развития сложных радиоэлектронных и компьютерных систем [1]. Построение кибернетических систем требует большого количества частных видов совместимости. Техническая совместимость лежит в основе качества таких систем. Для штатного функционирования компонентов кибернетических систем и их взаимного влияния требуются специальные наладочные работы по настройке параметров. Взаимное влияние может стабилизироваться при работе в режимах с малой нагрузкой. Унифицированные компоненты обеспечивают высокие качественные и количественные надежностные характеристики.

Современные высокосложные системы промышленных предприятий требуют обеспечения комплексной безопасности для отсутствия аварий в процессе функционирования [2]. Такая комплексная безопасность может быть обеспечена не только работами над повышением надежностных характеристик входящих в состав систем компонентов, но и моделированием оценок надежности и прогнозированием отказов. Такое прогнозирование позволяет выполнять в режиме профилактики ремонт, техническое обслуживание, замену компонентов на всех этапах обеспечения функционирования. Особняком стоят модели, позволяющие управляющему и обслуживающему персоналу этих высокосложных систем производить переключение нагрузки между отдельными компонентами.

Нанотехнологическая революция во всех областях науки и техники сходна с компьютерной [3]. Наночастицы обладают свойствами, которые не являются характерными для макрочастиц. Например, проявляются некоторые размерные эффекты. Специфические состояния формируют новые свойства полупроводниковых наноэлектронных компонентов.

Измерительные системы позволяют с высокой точностью производить контроль качества [4]. Такой контроль и применение наноэлектронных компонентов обуславливают появление новых узлов компьютерных систем с повышенными количественными потребительскими характеристиками и увеличенными надежностными характеристиками. Эти узлы формируют обеспечение промышленных производств.

Проектирование и эксплуатация наноэлектронных компонентов требует учета нагрузок [5]. Допустимые уровни нагрузок определяют максимальный срок эксплуатации наноэлектронных компонентов. Их превышение приводит к ускоренному износу и потере эксплуатационных свойств. Поэтому применение наноэлектронных компонентов в конструктивных узлах изделий может привести к катастрофическим отказам.

Также известно, что при соблюдении определенных условий функционирования и директивных мер возможно возникновение ситуаций самовосстановления отдельных контролируемых узлов [6]. Поэтому будет производиться построение оценок для деградирующих наноэлектронных компонентов с возможностью самовосстановления. Оценки, полученные на основе аналитического моделирования, требуют меньше вычислительных ресурсов, чем на основе имитационного.

Целью настоящей работы является построение оценок устойчивости функционирования наноэлектронных компонентов с деградацией и самовосстановлением на основе аналитического моделирования.

Аналитическое моделирование компьютерных систем и узлов часто проводится на основе систем массового обслуживания (СМО) [7–12]. Применительно к наноэлектронным компонентам компьютерных систем подходит модель СМО типа M/M/K/N. В такой СМО имеется входной поток заявок интенсивностью λ, K равнозначных канала обслуживания заявок с производительностью μ и буфер заявок емкостью N. Расчет важнейших характеристик СМО сводится к соотношениям:

$$\rho = \frac{\lambda}{\mu},$$

$$\rho_s = \frac{\rho}{K},$$

$$p_0 = \left[1 + \sum_{j=1}^{K-1} \frac{\rho^j}{j!} + \frac{\rho^K \left(1 - \rho_s^{N+1}\right)}{K!\left(1 - \rho_s\right)} \right]^{-1}, \qquad (1)$$

$$p_{otk} = \frac{p_0 \rho^{K+N}}{K! K^N}.$$

В формуле (1) ρ – загрузка, ρ_s – загрузка канала, p_0 – вероятность простоя СМО, p_{otk} – вероятность отказа СМО.

Вводится штрафная функция:

$$F_O(\mu) = C_O p_{otk} = C_O \left[1 + \sum_{j=1}^{K-1} \frac{\rho^j}{j!} + \frac{\rho^K \left(1 - \rho_s^{N+1}\right)}{K!\left(1 - \rho_s\right)} \right]^{-1} \frac{\rho^{K+N}}{K! K^N}. \quad (2)$$

В (2) C_O – штраф за отказ. Величина C_O определяется ЛПР (лицом, принимающим решения), формирование значения C_O является сложной задачей и выход за рамки работы.

Чтобы не допустить наступления деградации и повысить шансы самовосстановления, требуется решить оптимизационную задачу:

$$\arg\min_{\mu} F_O(\mu) = \arg\min_{\mu} C_O \left[1 + \sum_{j=1}^{K-1} \frac{\rho^j}{j!} + \frac{\rho^K \left(1 - \rho_s^{N+1}\right)}{K!\left(1 - \rho_s\right)} \right]^{-1} \frac{\rho^{K+N}}{K! K^N}. \quad (3)$$

Решение задачи (3) возможно различными способами. Чтобы максимально упростить аналитическую модель и построенные на ее основе коррекционные процедуры для последующей реализации их на базе встраиваемых систем с малым количеством ресурсов, требуется преобразовать (3). Для этого полагаются фиксированными величины K и N. Поскольку от процесса деградации наноэлектронный компонент зависит как отдельная единица, то K=1. Заявка деградации приводит наноэлектронный компонент в малонагруженный режим, следующая заявка – в среднезагруженный режим, последующая – в перегруженный режим, поэтому N=3. С таким учетом, (3) представляется в виде:

$$\arg\min_{\mu} F_O(\lambda, \mu) = \arg\min_{\mu} \frac{C_O \lambda^4}{\mu^4 + \lambda\mu^3 + \lambda^2\mu^2 + \lambda^3\mu + \lambda^4}. \quad (4)$$

После разложения $F_O(\lambda, \mu)$ из (4) в ряд Тейлора:

$$\arg\min_{\mu} F_O(\lambda, \mu) = \arg\min_{\mu} \left(C_O - \frac{C_O \mu}{\lambda} + \frac{C_O \mu^5}{\lambda^5} \right). \quad (5)$$

Для нахождения оптимума (5) можно выполнить следующее:

$$\frac{\partial F_O(\lambda, \mu)}{\partial \mu} = \frac{5 C_O \mu^4}{\lambda^5} - \frac{C_O}{\lambda} = 0. \quad (6)$$

Уравнение (6) имеет единственный допустимый по области значений корень:

$$\mu = 5^{-1/4} \lambda \approx 0{,}6687\lambda \approx \frac{430}{643}\lambda. \quad (7)$$

Для ЛПР и процедур коррекции может быть более удобной табличное представление (7), поэтому расчеты по формуле (7) приводится в таблице.

Таблица – Табулирование зависимости производительности от интенсивности

№	λ	μ	№	λ	μ
1.	0,0500	0,0334	11.	0,5500	0,3678
2.	0,1000	0,0669	12.	0,6000	0,4012
3.	0,1500	0,1003	13.	0,6500	0,4347
4.	0,2000	0,1337	14.	0,7000	0,4681
5.	0,2500	0,1672	15.	0,7500	0,5015
6.	0,3000	0,2006	16.	0,8000	0,5350
7.	0,3500	0,2340	17.	0,8500	0,5684
8.	0,4000	0,2675	18.	0,9000	0,6018
9.	0,4500	0,3009	19.	0,9500	0,6353
10.	0,5000	0,3344	20.	1,0000	0,6687

Эта таблица, либо другая таблица, построенная на ином заданном отрезке изменения производительности и шагом изменения, может использоваться в процедуре параметрической коррекции режима работы наноэлектронного компонента.

Полученный результат позволит выполнять настройку параметров производительности наноэлектронных компонентов при априори известных интенсивностях входного потока деградирующих воздействий, либо производить коррекцию параметров этих компонентов после наступления деградационных воздействий, как с участием, так и без участия ЛПР. Установка допустимых параметров производительности положительно повлияет на срок службы наноэлектронных компонентов и снизит риски аварий, возникающих от преждевременной их порчи.

Литература

1. Носенков А.А. О закономерностях технической совместимости / А.А. Носенков // Сибирский журнал науки и технологий, № 3, 2005. С. 234–238.
2. Петухов И.С. Моделирование структурно-сложных технических систем для решения задач оценки надежности, безопасности и переключения технических средств / И.С. Петухов, Н.Н. Смирнова // Информационно-управляющие системы, №6, 2007. С. 11–19.
3. Головин Ю.И. Физические основы, состояние и перспективы развития нанотехнологии / Ю.И. Головин // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки, т. 8, № 4, 2003. С. 487–499.
4. Патрикеев Л.Н. Надежность и качество в эпоху нанотехнологий / Л.Н. Патрикеев // Труды Международного симпозиума «Надежность и качество», т. 1, 2006. С. 77–78.

5. Оземша М.М. Нагрузочные характеристики контактного узла тонкопленочных резисторов / М.М. Оземша // Труды Международного симпозиума «Надежность и качество», т. 2, 2006. С. 288–290.
6. Вентцель Е.С. Теория вероятностей / Е.С. Вентцель. М.: Наука, 1969. 576 с.
7. Вишневский В.М. Теоретические основы проектирования компьютерных сетей / В.М. Вишневский. М.: Техносфера, 2004. 512 с.
8. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика / В.Е. Гмурман. М.: Высш. школа, 1972. 368 с.
9. Гнеденко Б.В. Введение в теорию массового обслуживания / Б.В. Гнеденко, И.Н. Коваленко. М.: Наука, 1966. 432 с.
10. Клейнрок Л. Вычислительные системы с очередями / Л. Клейнрок. М.: Мир, 1979. 600 с.
11. Новиков О.А. Прикладные вопросы теории массового обслуживания / О.А. Новиков, Б.В. Гнеденко, С.И. Петухов. М.: Советское радио, 1969. 398 с.
12. Ткаченко К.С. Модель функционирования первичного измерителя в условиях тренда метрологических характеристик / К.С. Ткаченко, И.А. Скатков, А.А. Скидан // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2017. Сборник статей по материалам НПК с международным участием. Под ред. Ю.А. Омельчук, Н.В. Ляминой, Г.В. Кучерик. 2017. С. 1349–1353.

ENSURING THE FUNCTIONAL STABILITY OF THE NODAL SELF-HEALING DEGRADED NANOELECTRONIC COMPONENTS

Tkachenko K.S.

FSAEO HE “Sevastopol State University”, Sevastopol

Modern highly complex computer systems contain many electronic components, including those made by nanotechnology, for example, central processors. These components are subject to natural degradation, which can change the functional characteristics of the components. Degradation can be aggravated by the presence at the input of nanoelectronic components of the input stream of applications that impair their operation. An approach based on queuing systems is proposed. This approach makes it possible to estimate the required performance of nanoelectronic components depending on the input flow of requests.

УДК 519.7 19-14

АЛГОРИТМ ГЕНЕРАЦИИ ПСЕВДОСЛУЧАЙНЫХ ЧИСЕЛ С ПОМОЩЬЮ КЛЕТОЧНЫХ АВТОМАТОВ

Матюшкин И.В.[1], Кожевников В.С.[2]

[1]Национальный исследовательский университет
«Московский институт электронной техники», Москва
[2]Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет), Долгопрудный

Описывается алгоритм, перемешивающий элементы матрицы на основе циклических сдвигов строк и столбцов в терминах клеточных автоматов (КА). Алгоритм обнаруживает интересное поведение при нечетных порядках матрицы n. При этом матрица претерпевает вращение, а рост периода N в зависимости от порядка n оказывается быстрее экспоненциального. Высказана гипотеза, что $N = \text{НОК}(3,5,\ldots,2n-1)$. *Динамика перестановок анализируется с помощью введенных авторами двух «метрик», отражающих степень перемешанности. Результаты работы алгоритма могут быть использованы при генерации псевдослучайных чисел.*

Введение

Пермутация матрицы — это один из способов генерации псевдослучайного числа. Применение КА для генерации случайных последовательностей и в криптографии вообще известно достаточно давно (см., например, [1]). Исследуемый в данной работе алгоритм можно использовать в качестве источника детерминированного хаоса, если глобальную функцию перехода соответствующего КА рассматривать как дискретизированное нелинейное отображение, как, например, преобразование пекаря (Baker's map) единичного квадрата [2]. Если элементы матрицы булевы, то всю матрицу можно отождествить с двоичной записью некоторого числа. Кроме того, генерация тестовых последовательной в логических блоках современных сверхбольших интегральных микросхем (СБИС) может требовать случайной перестановки данных внутри матричного блока, например, схемы с программируемой логикой (ПЛИС). Поэтому актуальна задача поиска эффективных способов псевдослучайной пермутации матрицы.

Описание алгоритма

Предлагаемый алгоритм преобразования матрицы использует циклические сдвиги строк и столбцов матрицы и состоит из четырёх этапов (рисунок 1). Преобразование матрицы за один этап будем называть *шагом* или *тактом*, а за все этапы — *проходом*.

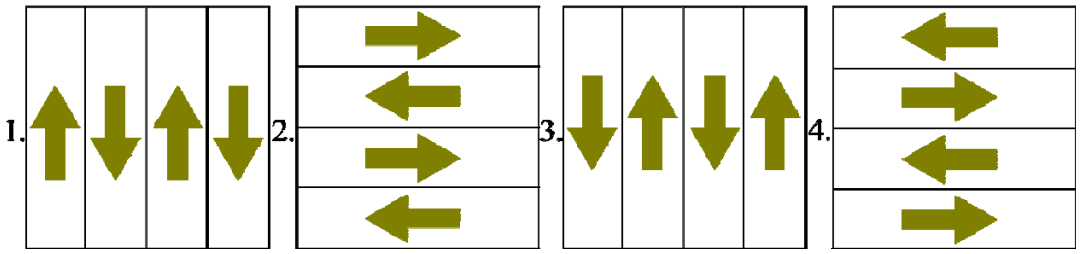


Рисунок 1. Графическое преставление алгоритма. 4 этапа алгоритма:
Нечетные столбцы сдвигаются вверх, четные — вниз;
Нечетные строки сдвигаются вправо, четные — влево;
Нечетные столбцы сдвигаются вниз, четные — вверх;
Нечетные строки сдвигаются влево, четные — вправо

Приведем формальное описание алгоритма Г. Используется КА на квадратной решетке $n \times n$ с замкнутыми границами (нумерация, традиционная для индексов матрицы). Окрестность клетки типа фон Неймана единичного радиуса. Состояние клетки определяется двумя компонентами $\langle f, s \rangle$. $f \in \{\uparrow, \rightarrow, \downarrow, \leftarrow\} \equiv \{0,1,2,3\}$, s хранит элементы матрицы. Начальное состояние автомата для матрицы $M = \|m_{ij}\|$ имеет вид (рисунок 2):

$$\forall i, j \in \overline{1,n} : s_{ij} = m_{ij}$$

$$\begin{cases} j \bmod 2 = 1 \Rightarrow f_{ij} = \uparrow \\ j \bmod 2 = 0 \wedge i \bmod 2 = 1 \Rightarrow f_{ij} = \downarrow \\ j \bmod 2 = 0 \wedge i \bmod 2 = 0 \Rightarrow f_{ij} = \leftarrow \end{cases}$$

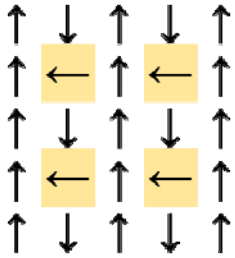


Рисунок 2. Начальное состояние флага f при $n = 5$

Для формулировки локальной функции перехода (ЛФП) введем понятие числа согласованности *cons* клетки:

$$cons = \left| \left\{ \mu \middle| f_\mu \equiv f \pmod 2 \right\} \right|,$$

где μ локальный индекс клетки. Его значение обозначается стрелками. Индекс центральной клетки опускается. Формальные правила перехода приведены ниже, в таблице.

Таблица. ЛФП

№	Условие перехода	Формула перехода
1	$\big((cons = 0) \wedge (f = 0)\big) \vee \big((cons \neq 0) \wedge (f = 3)\big)$	$s := s_{\rightarrow}$
	$\big((cons = 0) \wedge (f = 1)\big) \vee (cons \neq 0) \wedge (f = 0)$	$s := s_{\downarrow}$
	$\big((cons = 0) \wedge (f = 2)\big) \vee \big((cons \neq 0) \wedge (f = 1)\big)$	$s := s_{\leftarrow}$
	$\big((cons = 0) \wedge (f = 3)\big) \vee \big((cons \neq 0) \wedge (f = 2)\big)$	$s := s_{\uparrow}$
2	$(cons = 0) \vee (cons = 4)$	$f := \big(f + 1\big) \bmod 4$
	$\neg\big((cons = 0) \vee (cons = 4)\big)$	$f := \big(f - 1\big) \bmod 4$

Результат работы алгоритма

Эмпирически установлено, что через некоторое целое число проходов алгоритм переводит матрицу в исходное состояние. Это позволяет назвать *периодом алгоритма N* минимальное ненулевое число проходов, через которое произвольная начальная конфигурация повторяется.

Примечательным оказывается период для матриц нечетных порядков. Для четных порядков период линеен и равен $n/2$, а для нечетных имеет скорость роста, превышающую экспоненциальную. Рассмотрев разложение периодов N для начальных порядков матриц $(n, 11)$ на простые множители, мы предположили, что $N = \frac{3}{2}\prod_{p<2n} p, \quad n > 3$. Однако, установлено, что траектория каждого элемента матрицы обладает индивидуальным периодом. Возвращение к начальной конфигурации требует возвращения каждого элемента в исходное положение, откуда следует уточнение гипотезы: N есть наименьшее общее кратное чисел $3,5,\ldots,2n-1$.

Анализ динамики КА алгоритма

Вводятся две числовые характеристику «удаленности» текущей конфигурации от начальной, называемые «метриками перемешанности»: матричная *mm* (matrix mixedness), и линейная *lm* (linear mixedness).

Пусть в некоторой матрице A порядка n записаны попарно различные элементы c_α, $\alpha \in \overline{1,n^2}$, а B является пермутацией A. Тогда определим метрику *mm* на этих двух матрицах формулой

$$mm = \frac{1}{n^2}\sum_{\alpha=1}^{n^2} s_\alpha ,$$

где $s_\alpha = |i_2 - i_1| + |j_2 - j_1|$, если (i_1, j_1) — это индексы элемента c_α в матрице A, а (i_2, j_2) — индексы c_α в матрице B.

«Метрика» *lm* вводится сначала для одномерного массива. Считая, что начальное его состояние имеет вид $a_k = k, \quad k \in \overline{1,m}$, *lm*-метрика определяется формулой

$$lm = \frac{m+1}{l_\uparrow + l_\downarrow},$$

где $l_\uparrow$ — максимальная длина возрастающей подпоследовательности, а $l_\downarrow$ — максимальная длина убывающей подпоследовательности. Для применения *lm* к матрице ее элементы записываются в одномерный массив по столбцам, хотя возможны и другие варианты записи.

Анализ алгоритма состоит в вычислении значения приведённых выше «метрик» для всей последовательности конфигураций, полученных применением алгоритма к некоторой матрице, и нахождении экстремальных значений. В результате исследования небольших порядков ($n \in 7$), было установлено, что алгоритм производит вращение матрицы. Каждую четверть периода матрица поворачивается на 90°. Примечательно, что для $n = 5$ вращение происходит против часовой стрелки, а для $n = 7$ — по часовой стрелке.

Заключение

В результате исследования алгоритма выявлен ряд примечательных его свойств. Во-первых, последовательность его периодов *N* для нечётных порядков матриц *n* задается формулой $N = \frac{3}{2}\prod_{p<2n} p$, где *p* — простые, при $3 < n < 13$. Формула для всех нечетных *n*, по-видимому, сводится к нахождению наименьшего общего кратного, т.е. $N(n) = \text{НОК}(3,5,\ldots,2n-1)$. Во-вторых, с помощью введенных «метрик перемешанности» установлено, что он реализует вращение матрицы нечётного порядка.

В-третьих, хотя вопрос о применимости алгоритма Г для генерации именно псевдослучайных чисел подлежит дальнейшему исследованию, косвенно в пользу алгоритма говорит большая длина периода. Эта длина может быть заметно увеличена за счет разной цикличности смены направлений сдвигов строк и столбцов при усложнении КА-алгоритма. КА-генератор может быть легко присоединен к источнику энтропии путем случайной остановки КА во времени. Кроме того, получившуюся матрицу можно рассматривать и как блок коротких, и как одно большое случайное число.

Литература

[1] *Ключарев П.Г.* Построение случайных графов, предназначенных для применения в криптографических алгоритмах, основанных на обобщенных клеточных автоматах // Математика и математическое моделирование. МГТУ им. Н.Э.Баумана. электрон. журн. — 2017. — № 3. — С. 77–90.

[2] *Fridrich J.* Symmetric ciphers based on two-dimensional chaotic maps // International Journal of Bifurcation and Chaos. — 1998. — V. 8, N. 6. — P. 1259–1284.

ALGORITHM FOR GENERATING PSEUDORANDOM NUMBERS USING CELLULAR AUTOMATA

Matyushkin I.V.[1], Kozhevnikov V.S.[2]

[1]National Research University of Electronic Technology, Moscow
[2]Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny

An algorithm of matrix elements mixture based on cyclic shifts of rows and columns is described in terms of cellular automata formalisation. The algorithm shows interesting behaviour for odd matrix orders n, in which case the matrix is rotated. The growth rate of the period N versus the matrix order n is more than exponential. Based on the analysis of the short series $n = 3,5,\ldots,11$*, a hypothesis is proposed that N is equal to the lowest common multiple of the odd numbers less than 2n, i.e.* $N = \mathrm{LCM}(3,5,\ldots,2n-1)$*. The dynamics of permutations are analysed using the two "metrics" introduced by the authors, which reflect the degree of mixedness. The results of the algorithm operation can be used to generate pseudorandom numbers.*

УДК 519.248; 621.382 19-15

ФИЗИКО-СТАТИСТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ВОПРОСАМ НАДЕЖНОСТИ НАНОПРИБОРОВ

Матюшкин И.В.[1], Кожевников В.С.[2]

[1]Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», Москва
[2]Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный

С помощью аналога уравнения непрерывности, записанного для плотности распределения вектора выходных характеристик фрагмента СБИС (функционального или логического блока), анализируется динамика надежности в процессе работы микросхемы. Наш подход обладает высоким уровнем абстракции и обращается не к конкретным физическим причинам отказов, а к потенциальной статистике испытаний СБИС. Обсуждается связь с физической и информационной энтропией.

Введение

Вопросы надежности и отказов как отдельных элементов, так функциональных блоков СБИС всегда занимали центральное место при их проектировании [1], о чем свидетельствует издаваемый [2] с 1962 г. журнал «Microelectronics Reliability» (издательство Elsevier). До настоящего времени доминирует основанный-на-физике подход [3], подразумевающий нахождение конкретных физических причин. Однако и абстрактный взгляд на надежность породил ряд общих понятий: интенсивность отказов, деградация, время наработки до отказа и, наконец, функции риска и надежности.

Интегральная схема в целом, её функционально-логический блок или даже пара транзисторов подпадают под общее понятие «прибор» и могут быть подвергнуты испытаниям. В частности, известна модель Больцмана-Аррениуса-Журкова [4], связывающая в обобщенном виде время до отказа (и при некотором предположении интенсивность отказов λ) со стрессом s и температурой T:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a - \gamma \cdot \sigma}{kT}\right), \quad \lambda = \frac{1}{\tau}, \tag{1}$$

где τ_0 — временная константа, E_a — энергия активации, γ — размерный параметр, такой что произведение $\gamma \cdot \sigma$ представляет собой нагрузку, приходящуюся на единицу объtма, k — константа Больцмана.

Деградация на уровне компонентов транзистора, включая и межсоединения, многообразна; обычно в качестве причин указываются [5]:

1. Электромиграция
2. Температурная нестабильность при отрицательном смещении

3. Инжекция горячих носителей
4. Зависимый от времени пробой диэлектрика
5. Коррозия

Заметим, что при переходе к проектным нормам менее 45 нм эти явления происходят в существенно гетерогенной физической системе, которая по определению неравновесна, где возрастает роль дискретности вещества и внутренних поверхностей раздела. Механизмы деградации переплетаются, становятся комплексными, а поиск конкретных механизмов малоэффективным. Таким образом, актуальными становятся более формальные подходы [6], принимающие во внимание статистические результаты испытаний. Мы опираемся на статью [7], уделив особое внимание связи энтропии и макросостояния прибора.

Виды энтропии и макросостояние прибора

Кратко рассмотрим существующие понимания энтропии, а именно:

•Термодинамическое (энтропия Клаузиуса, приращение которой есть нормированная на температуру теплота): $dS = \delta Q / T$

•Статистическое: $S = k \ln Z + \text{const}$, где Z — число микросостояний, реализующих данное макросостояние

•Информационное (энтропия Шеннона как мера неопределенности P события или состояния): $H = \log_2 \left(1/P\right)$.

•Энтропия распределения математической случайной величиной. Хотя есть вариации в определениях [8], обычно используется аналог шенноновского выражения. Для непрерывной n-мерной случайной величины с плотностью $f(\mathbf{x})$: $H = -\int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{x}) \log_2 f(\mathbf{x}) dx_1 dx_2 \ldots dx_n$. При максимизации введенной таким образом энтропии, а она есть функционал плотности, при разных интегральных условиях получаются равномерное, экспоненциальное и нормальное распределения.

Вообще говоря, плотность распределения зависит от времени: $f = f(\mathbf{x}, t)$. Если данная зависимость известна, то путем интегрирования находится и энтропия, и функция надежности:

$$f(\mathbf{x},t) \Rightarrow \begin{cases} R(t) = \int_{V_R} f(\mathbf{x},t) dx_1 dx_2 \ldots dx_m, \\ H(t) = -\int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{x},t) \log_2 f(\mathbf{x},t) dx_1 dx_2 \ldots dx_m \end{cases} \quad (2)$$

где $R(t)$ — надежности, V_R — область годности, $H(t)$ — энтропия.

Аналог уравнения непрерывности и метод моментов

Используем физико-статистический аналог уравнения непрерывности в теории надёжности, предложенный И. Т. Алексаняном и Н. В. Черняевым [7]:

$$\frac{\partial f(\mathbf{x},t)}{\partial t} + \operatorname{div}\big(f(\mathbf{x},t)\cdot\mathbf{C}(\mathbf{x},t)\big) = -q(t)f(\mathbf{x},t), \qquad (3)$$

где $\mathbf{C}(\mathbf{x},t) = d\mathbf{x}/dt$ — скорости деградации вектора (изменения) характеристик $\mathbf{x}$, $q(t)$ — интенсивность случайных отказов, т.е. не связанных с деградацией.

Для упрощения уравнения (4) прибегнем к методу моментов. Этот метод берёт своё начало в работах Чебышёва и Пирсона [9]. Моменты легко находятся эмпирически, а на их основании рассчитываются неизвестные параметры функции распределения (см. [10] для распределения Вейбулла). Разложение функции $\mathbf{C}(\mathbf{x},t)$ в ряд Тейлора в окрестности математического ожидания $\mathbf{M}$ вектора $\mathbf{x}$ позволяет исключить $f(\mathbf{x},t)$ из (4) и выразить уравнение через моменты данного распределения. Оставляя в разложении достаточное число слагаемых, можно приблизить $\mathbf{C}(\mathbf{x},t)$ сколь угодно точно. Здесь мы ограничимся линейной аппроксимацией:

$$C_i(\mathbf{x},t) \approx C_i(\mathbf{M},t) + \sum_{k=1}^{m} \frac{\partial C_i(\mathbf{M},t)}{\partial x_k}\cdot(x_k - M_k) \qquad (4)$$

Такое приближение позволяет выразить производную каждого момента через моменты равного и низших порядков. Так как общее выражение слишком громоздко, ограничимся здесь уравнениями относительно первых и вторых моментов: математического ожидания M_i, дисперсии D_i и ковариации $K_{i,j}$:

$$\begin{aligned}
\frac{dM_i}{dt} &= C_i(\mathbf{M},t) \\
\frac{dD_i}{dt} &= 2\sum_{k=1}^{m} \frac{\partial C_i(\mathbf{M},t)}{\partial x_k}\cdot K_{i,k} \\
\frac{dK_{i,j}}{dt} &= \sum_{k=1}^{m}\left(\frac{\partial C_i(\mathbf{M},t)}{\partial x_k}\cdot K_{j,k} + \frac{\partial C_j(\mathbf{M},t)}{\partial x_k}\cdot K_{i,k}\right)
\end{aligned} \qquad (5)$$

По результатам аттестационных испытаний наноприборов можно получить приближённые начальные значения моментов, которые в совокупности с системой (4) образуют задачу Коши. Решив ее, получим эволюцию моментов во времени, а затем восстановим по ней распределение, и, следовательно, функцию надежности.

Заключение

Предложенный ранее [7] И.Т. Алексаняном и формализованный Н.В. Черняевым физико-статистический подход получил развитие с учетом взаимосвязи с динамикой изменения энтропии прибора как гетерогенной твердотельной системы. Рассмотрены концептуальные и математические особенности такой взаимосвязи. Для практического применения излагаемого подхода в области проектирования СБИС требуется уточнить набор измеряемых параметров, области допусков и методику испытаний. Сам подход представлен в абстрактной форме, открывая возможность для соб-

ственно математического исследования и более гибкого по сравнению с BAZ-моделью учета конкретных механизмов деградации, что является актуальным для наноэлектроники.

Литература

[1] Way Kuo and Way Kuo, "Challenges Related to Reliability in Nano Electronics," in IEEE Transactions on Reliability, vol. 55, no. 4, pp. 569-570, Dec. 2006. doi: 10.1109/TR.2006.884585

[2] Microelectronics Reliability journal, site of M R Journal: https://www.journals.elsevier.com/microelectronics-reliability

[3] T.Z. Matic and V. Sruk, "The Physics-of-Failure approach in reliability engineering," ITI 2008 - 30th International Conference on Information Technology Interfaces, Dubrovnik, 2008, pp. 745-750. doi: 10.1109/ITI.2008.4588504

[4] S.N. Zhurkov, Int. J. Fracture Mechanics, vol. 1, no. 4, p. 311, 1965

[5] Oliver Triebl. Reliability Issues in High-Voltage Semiconductor Devices: Dissertation for the degree of Doctor of Technical Science. Vienna, 2012. http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/triebl/main.html

[6] Bensoussan. "Microelectronic reliability models for more than Moore nanotechnology products," Facta Universitatis, Series: Electronics and Energetics vol. 30, no. 1, March 2017, pp. 1-25. doi: 10.2298/FUEE1701001B

[7] И.Т. Алексанян, Н.В. Черняев. Выражения для основных количественных показателей надежности в физико-статическом подходе // Петербургский журнал электроники, вып. 1 (4), 1994, с. 56 – 58.

[8] M.M. Azzam, A.M. Awad, "Entropy measures and some distribution approximations," Microelectronics Reliability, vol. 36, no. 10, pp. 1569-1580, 1996, doi: 10.1016/0026-2714(96)00006-6

[9] Pearson, "Method of moments and method of maximum likelihood," Biometrika, vol. 28, no. 1/2, pp. 34-59, Jun. 1936

[10] Oscar García, "Simplified method-of-moments estimation for the Weibull distribution," New Zealand Journal of Forestry Science, vol. 11, pp. 304-306, 1981.

PHYSICAL AND STATISTICAL APPROACH TO NANODEVICES RELIABILITY ISSUES

Matyushkin I.V.[1], Kozhevnikov V.S.[2]

[1]National Research University of Electronic Technology, Moscow
[2]Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny

Using an analogue of the continuity equation written for the density distribution of the vector's yield characteristics of the VLSI fragment (functional or logical block), the dynamics of reliability during VLSI work is analysed. Our approach has a high level of abstraction and addresses potential VLSI test statistics rather than specific physical causes of failures. The relationship with physical and information entropies is discussed.

УДК 621.382 19-26

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРИЕМНИКИ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ 1…4 мкм НА ОСНОВЕ СУПРАСТРУКТУР ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ: ИСТОРИЯ РАЗРАБОТКИ

Мирошникова И.Н.[1,2], Мирошников Б.Н.[1,2], Зенова Е.В.[1,2]

[1]Национальный исследовательский университет МЭИ, Москва
[2]Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН (ИНМЭ РАН), Москва

Рассмотрены история создания и современное состояние фотоприемников на основе поликристаллических супраструктур тяжелых металлов. Подчеркнута особая роль кислородосодержащих примесей (КСП) в формировании параметров фотоприемников.

Введение. Фотонные приемники (ФП) ИК-диапазона широко применяются в электронике (оптико-электронные системы обнаружения и сопровождения, телеметрия, автоматика, датчики контроля и обнаружения газов в воздушной среде и тяжелых металлов в водных средах, пожарной сигнализации и пр.) и медицине (определение разности температур органов человека).

Начало развития ФП в СССР было весьма бурным и даже трагическим для руководящего состава ряда НИИ.

Уже в первой половине XX века была понятна важность точного определения координат целей противника, изучались и разрабатывались способы их выделения на окружающем фоне, благодаря чему радиотехника, прежде всего радиолокация, стала ключевой позицией во второй мировой войне: в Германии были разработаны и использовались теплопеленгационные радиотехнические системы, производство которых в конце войны достигло тысяч штук в месяц. Основой этих систем – были фотонные (а не тепловые) приемники лучистой энергии, чувствительные в спектральном диапазоне 1-4 мкм, с их помощью могли быть обнаружены цели с эффективной температурой до 400 К.

Сведения об этих системах (техдокументация, образцы, материалы и полуфабрикаты) и даже исполнители оказались в распоряжении стран-побдителей, часть этих работ была освещена в открытой литературе. Из публикаций следовало, что в качестве индикаторов лучистой энергии использовались пленочные слои сернистого свинца (PbS с шириной запрещенной зоны при комнатной температуре E_g=0,4 эВ) толщиной около 1 мкм, подвергнутые специальной термообработке и охлаждаемые твердой углекислотой.

Этот фоточувствительный слой (ФЧЭ) изготовлялся либо методом химического осаждения из смеси растворов ацетата свинца и тиомочевины в щелочной среде, известного как реакция «серебряного зеркала», либо методом термического осаждения в вакууме.

После войны в странах-союзниках работы по «тепловой пеленгации» были широко развернуты, особенно по ФП на основе поликристаллических слоев халькогенидов свинца. В процессе практической реализации

технических идей произошло разделение работ на два направления: в европейских странах больше внимания уделяли работам с вакуумными процессами (фирмы Mullard, Philips), а в США – с химически осажденными слоями – в фирмах Eastman Kodak, Philco, SBRC.

Не менее широко проводились работы по созданию ФР в СССР в 1944-1946 гг. Первые ФР пытались получить, используя монокристаллические или эпитаксиальные слои [1], однако разработчики оптико-электронных систем (ОЭС) столкнулись с двумя проблемами: для увеличения сигнала необходимы были слои с низкой темновой концентрацией носителей заряда (НЗ) (желательно менее 10^{16} см$^{-3}$), но технология получения чистых слоев оказалась слишком дорогостоящей. Вторая проблема – время жизни НЗ: для увеличения чувствительности необходимо увеличивать время жизни НЗ, но в предельно чистых кристаллах PbS τ не превышало 10 мкс.

Первые работы Б.Т. Коломийца, С.М. Рывкина, М.С. Саминского, посвященные поликристаллическим слоям на основе PbS, проводились во ФТИ АН СССР им. А.Ф. Иоффе и Ленинградском электро-техническом институте (ЛЭТИ). Появилось сообщение о разработке ФР ФС1, проведенной в ВЭИ Юматовым К.А. в лаборатории Арановича Р.М.; на заводе в г. Котовске под Тамбовом был начат выпуск ФР ФСА1 и ФСА4, разработанных в Ленинграде.

Работы по фотоприемникам (ФП) для военной техники велись, прежде всего, в ГОИ им. Вавилова С.И. Тибиловым С.П., тесно связанном с ЦКБ Красногорского механического завода (КМЗ, в настоящее время – ОАО „Красногорский завод им. С.А. Зверева“), где в 40-х гг. работал П. Герлих.

Теплопеленгационная аппаратура для ВМФ разрабатывалась в НИИ-10 (в настоящее время – ОАО «МНИИРЭ «Альтаир»).

В 1957-59 гг. в зарубежной литературе публикуются обзоры, в которых сообщается о разработке ракет с автономной системой корректировки траектории полета, осуществляемой электронным блоком с приемником лучистой энергии. Этот блок: приемник излучения, оптическая система и электронная система, обеспечивающая передачу сигнала на систему управления ракеты, получила название тепловой головки самонаведения (ТГС). В США такими системами были AIM-4, AIM-9, FIM-43; в Англии «Файстик», «Редтоп»; во Франции Matra-R511. Во всех этих системах использовались неохлаждаемые ФР на основе PbS.

В этом же направлении велись работы и в Москве. В 1957-58 гг. в НИИ-801 (в настоящее время – НПО «Орион») была группа, возглавляемая С.А. Кауфманом и О.Н. Громовой, которая в ограниченном объеме вела НИОКР ФР на основе PbS и PbSe. По поручению государственного комитета была создана рабочая группа, включившая специалистов из отраслевых НИИ и ФТИ им. Иоффе, включая Б.Т. Коломийца.

Относительно спокойный характер этих работ кончился в ноябре 1958 г. Учитывая результаты применения ракет системы воздух-воздух

«Сайдуиндер» (англ. *AIM-9 Sidewinder*), было принято решение об их полном воспроизведении и организации их серийного производства в сжатые сроки: ориентировочный срок окончания работ по двум аналогичным системам ограничивался 1960 г. Разработку ТГС и неконтактного оптического взрывателя (НОВ) К13 возложили на НИИ-569 (ныне ЦКБ Геофизика), а разработка ФП для ТГС и НОВ была поручена НИИ-801.

В первые же месяцы работы группы выяснилось, что привлеченные НИИ не располагают ни ФП, аналогичными американским, ни даже ясными путями их создания. Причинами этих заблуждений отчасти было отсутствие единой методики измерений параметров и характеристик, как в мире, так и в СССР. Резко отличались и электрические режимы, в которых использовались фоторезисторы.

Технологический цикл изготовления ФЧЭ в то время составлял 6-9 месяцев, реальная производственная база по изготовлению ФЧЭ в институтах отсутствовала, а небольшие заделы заготовок ФЧЭ, какими располагал НИИ, были расточительно использованы в первые же месяцы 1959 г.

Ключевую роль в решении вопроса с ФР для ТГС К-13 в 1959 г. сыграл коллектив лаборатории №16 ГОИ им. С.И. Вавилова, возглавляемый С.П. Тибиловым при научных консультациях Л.Н. Курбатова. Его сотрудник М.С. Давыдов освоил и реализовал в виде экспериментальных образцов новую методику химического формирования фоточувствительного слоя без высокотемпературного нагрева, что позволило существенно сократить срок стабилизации ФЧ слоя после его формирования. У этих образцов при низких частотах модуляции излучения отсутствовала компонента избыточных шумов, что позволило улучшить основной параметр фоторезистора удельную обнаружительную способность D^* в 2-3 раза.

С учетом этой работы в НИИ-10 к середине 1959 г. А.С. Егоров-Кузьмин разработал и обеспечил изготовление экспериментальных образцов ФР для ТГС К-13. Тогда же в ГОИ им. С.И. Вавилова С.П. Тибилов обеспечил конструктивное оформление разработанного ФЧ слоя, близкое к американскому аналогу, которое могло быть использовано в НОВ К-13.

Первым самолетом, на котором использовалась система К-13, стал МиГ-19 с головкой самонаведения (ГСН) ИГС-59 (НИИ-10) или ТГС-13 (НИИ-569 – ныне СКБ «Геофизика»).

Вновь организованной в 1959 г. после реорганизации НИИПФ лаборатории №25, возглавляемой Е.А. Красовским, пришлось завершить работы по доведению разработанного ФП для НОВ К-13 – ФР «04 АН» до серийного производства на МЗ «Сапфир» и таллинском заводе им. Х. Пегельмана (в настоящее время – ОАО "ТОНДИ-Электроника").

В 60 гг. в США была модернизирована ракета AIM9. В модификации «9D» ее дальность увеличилась с 3,5-4 до 18 км. Аналогичные работы по модернизации комплекса К-13 в части ТГС были возложены на завод «Арсенал» г. Киев. Суть модернизации сводилась к смещению рабочего спек-

трального диапазона излучения за счет охлаждения ФЧЭ фоторезистора до 80...90 К, изменение оптики ТГС, схемы электрического питания ФП.

Модернизированные варианты К-13Р (ими в 1965-1967 были оснащены МиГ-21С/СМ/СМТ); К-13М (начало разработки – ноябрь 1967 г.) с ГСН «Иней» (КБ «Арсенал», Киев); К-13МУ с ГСН «Иней-80» 1985 г.; К-13М1 (К-13М1) на МиГ-23МЛ (начало разработок – 1975 г., серия 1977-81 гг.).

На фоне работ по системе К-13 неприметными были завершение двух оригинальных работ по созданию первых отечественных ТГС: С1Д58 и С59. ФР для С1Д58 основан на так называемой «физической» методике изготовления ФЧЭ. Его основы были описаны еще Б.Т. Коломийцем. Разработанная на Московском заводе «Сапфир», эта технология синтезировала комплекс работ ГОИ (Г.И. Капилевича), НИИ-801 (С.А. Кауфмана), ЦКБ КМЗ.

Получаемые по этой технологии ФЧЭ имели неплохую частотную характеристику чувствительности – в 2-4 лучшую по постоянной времени τ, чем химические ФР 6АН, высокую интегральную чувствительность при широкой спектральной чувствительности. Недостатки этих ФЧЭ были избыточные шумы при низких частотах электронного тракта усиления и невысокое значение постоянного рабочего напряжения. В реальных условиях С1Д58 при высоких частотах модуляции сигнала «физические» ФЧЭ не уступали каким-либо другим.

Стабилизация производства на заводах в Москве и Таллине позволила создать ряд оригинальных ФР для ОГС (оптическая головка самонаведения) ЗУРС (зенитных управляемых ракетных систем), разработанных ЛОМО для комплексов Стрела 1 и Стрела 2 (1968 г.).

Эти комплексы неплохо зарекомендовали себя в событиях на ближнем Востоке, и, как считал главный конструктор этих переносных ракетно-зенитных комплексов (ПРЗК) С.П. Непобедимый, в США из-за их наличия была проведена коррекция конструкции самолетов огневой поддержки войск. За ними последовала целая серия ПЗРК: «Стрела-2М» (1970), «Стрела-3» (1974), «Игла-1» (1981), «Игла» (1983). В этой ТГС два ИК канала в диапазоне 2 и 4 мкм. Особенность работы коротковолнового канала с ФР из PbS состоит в том, что его рабочая температура может меняться в широких пределах от 340 до 200 К. При этом напряжение выходного сигнала должно быть относительно стабильным, а постоянная времени при Т 300К не должна была превышать при 340 К 100 мкс, а при 200 К 250÷300 мкс.

Еще в конце XX века на сайтах НПО «Орион» и Московского завода «Сапфир» были широко представлены характеристики предлагаемых фоторезисторов на основе PbS (ФР-193, ФР-202, ФР-СС-138) и PbSe (ФР-127, ФР-188), однако в последние годы эти предложения исчезают, что связано в первую очередь с уходом кадров поколения 50…60-х гг. Появляются новые игроки, например, ЗАО «Интероптик», которым зачастую приходится начинать разработку технологии изготовления поликристаллических фотоприемников буквально с чистого листа и в короткие сроки.

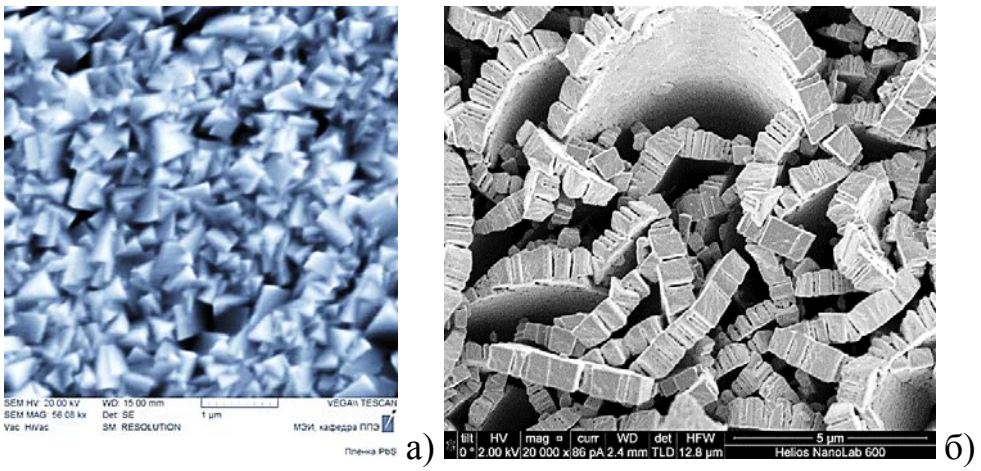
Поэтому работы, направленные на исследование фундаментальных причин изменения параметров приборов, остаются актуальными.

Особенности структуры ФЧЭ и их связь с параметрами ФР

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 $\Phi_Э$, где σ_0 – темновая проводимость ФЧЭ.

В начале 50-х гг. Смиттом [2] было показано, что время жизни одного из видов носителей заряда (электронов или дырок) может быть увеличено, если носители другого типа будут локализованы, захвачены внутри твердого тела или на его поверхности, после чего Роуз [3] 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 напыление и химическом осаждении слоев [4, 5].

Известно, что на процесс проводимости в поликристаллических слоях большое влияние оказывают межзеренные барьеры, а также структура и размер зерен, поэтому исследование морфологии ФЧЭ имеет особое значение.



а) б)

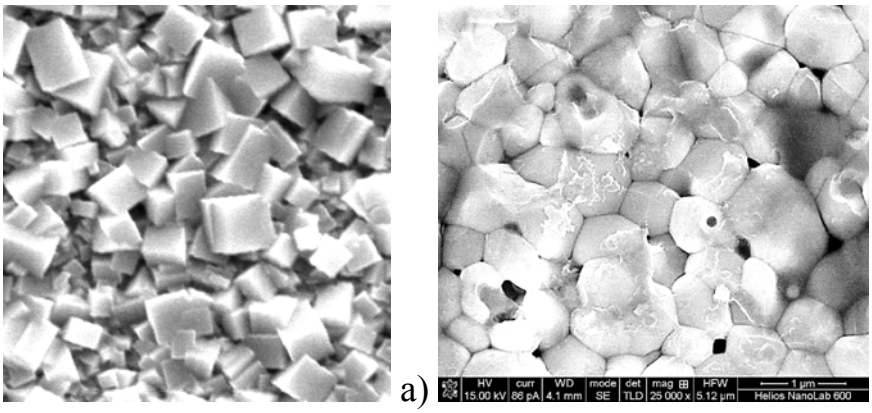
Рис. 1. Морфология поверхности «бескислородных» ФЧЭ на основе PbS, полученных химическим осаждением (ООО Исследовательский центр Уралсемикондактор) (а) и физическим напылением (б) (АО МЗ «Сапфир) [6]

Чистые, «бескислородные» ФЧЭ обладали типичной гранецентрированной кубической решеткой, хорошими частотными свойствами: постоянная времени релаксации, совпадающая с временем жизни основных НЗ τ достигала 10 мкс, однако чувствительность этих ФЧЭ, пропорциональная τ была также невелика.

Стремление разработчиков увеличить время жизни НЗ и уменьшить темновую проводимость σ_0 привели к разработке процесса «очувствления» ФЧЭ: для структур на основе PbS с этой целью проводилось внедрение ки-

слорода в поликристаллическую пленку [7] (высокотемпературный отжиг в случае физического осаждения или добавление аддитивов в процессе химического осаждения).

Так для изготовления ФЧЭ для коротковолнового канала ТГС «Игла» в НИИПФ Л.Г. Залевской была разработана технология получения крупнокристаллических химически осаждаемых пленок PbS с размером зерен до 1,5 мкм (рис. 2,а), если на ФР не накладывались рамки на постоянную времени, можно получить структуры с максимальной чувствительностью, но постоянной времени τ достигала 400-600 мкс (рис. 2,б).



а) б)

Рис. 2. Морфология поверхности ФЧЭ на основе PbS, полученных химическим осаждением, с максимальной чувствительностью [8]

Необходимо отметить, что термин «бескислородные» для физических и химически осажденных из водных растворов слоев достаточно относителен: имеется в виду, что в этих слоях кислород не обнаруживается методами энергодисперсионного (EDX) анализа или оже-электронной спектроскопии (ОЭС), однако, как было показано в работах [9], кислород с концентрацией в диапазоне 10^{18}–10^{20} см$^{-3}$ обычно присутствует в структурах, а его хватает для перекомпенсации недостатка элементов 6 группы (S, Se) и изменения типа проводимости с *n*- на *p*-тип.

Необходимость расширения спектрального диапазона в длинноволновую область (для обнаружения слабонагретых тел) привела к разработке ФР на основе PbSe (E_g=0,25 эВ). Выигрыш в чувствительности в диапазоне до 5 мкм (практически как у InSb, но при комнатной температуре, а не при 77 К) сопровождается существенной потерей удельной обнаружительной способности этих приборов (10^{10} Вт$^{-1}$·смГц$^{1/2}$ у ФР на основе PbSe против 10^{11} Вт$^{-1}$·см·Гц$^{1/2}$ у PbS). Г.А. Китаев с соавторами получали фоточувствительные пленки селенида свинца, используя нитрат [10, 11] или ацетат свинца [12]. Для «очувствления» структур на основе PbSe использовались кислород, сера, селен и галогены еще со времен [13].

Типичные фотографии поверхности ФЧЭ на основе PbSe с высокой чувствительностью, полученные химическим осаждением и отожженные в парах йода представлены на рис. 3.

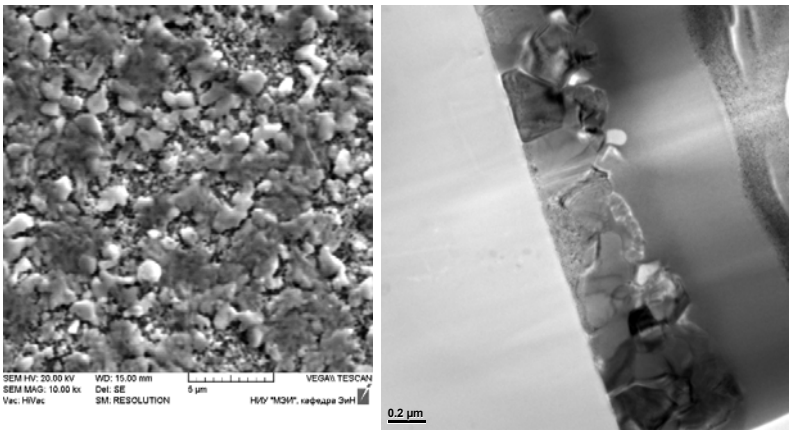


Рис. 3. Морфология поверхности и структура ФЧЭ на основе PbSe, полученных химическим осаждением

Как сообщалось на конференции в прошлом году [14], микрофотографии сечения ФЧЭ на основе PbS и PbSe, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, демонстрируют наличие кислородосодержащих примесей – КСП (термин, взятый в [7]) на поверхности ФЧЭ на основе PbS, в то время как на поверхности зерен ФЧЭ на основе PbSe они отсутствуют.

Тем не менее, как в ФЧЭ на основе PbS, так и в структуре зерен PbSe именно проникновение кислорода вглубь зерна, изначально имеющего *n*-тип проводимости, приводит к изменению типа проводимости, увеличению времени жизни дырок, а, следовательно, и увеличение чувствительности ФР.

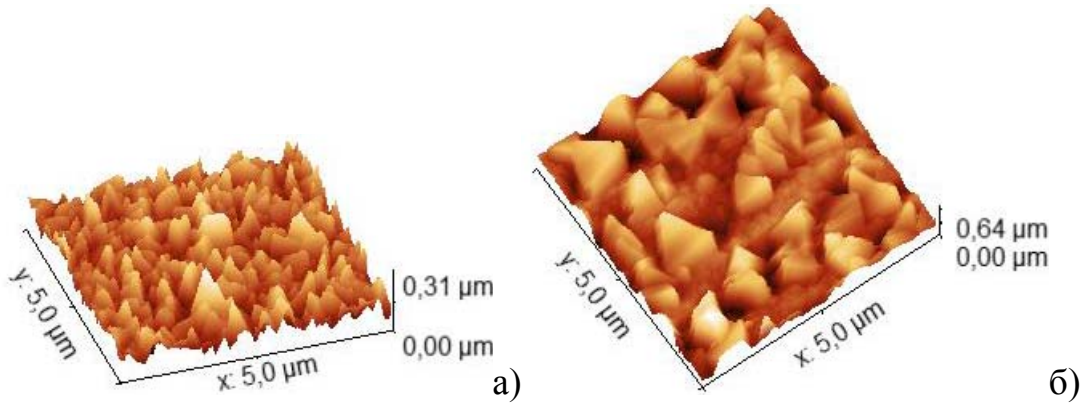
В начале 70-х годов в Уральском политехническом институте им. С.М. Кирова (в настоящее время – Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург) под руководством Г.А. Китаева началась разработка быстродействующих тонкопленочных поликристаллических фоторезисторов на основе нового полупроводника $Cd_xPb_{1-x}S$, обладающего чувствительностью в спектральном диапазоне 0,4…2,0 мкм [15-17].

Исследование параметров монокристаллов и эпитаксиальных пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ [18] показало, что, как и для PbS [7], не удается получить концентрацию НЗ ниже 10^{17} см$^{-3}$ даже при T=4 К, несмотря на резкое увеличение ширины запрещенной зоны при введении Cd в PbS.

Гидрохимическое осаждение слоев $Cd_xPb_{1-x}S$, содержащих тиомочевину, щелочь и комплексные соли металлов, в зависимости от состава позволяет получить ФЧЭ с темновым сопротивлением от 2 до 1000 МОм/□ при постоянной времени релаксации от 8 до 120 мкс.

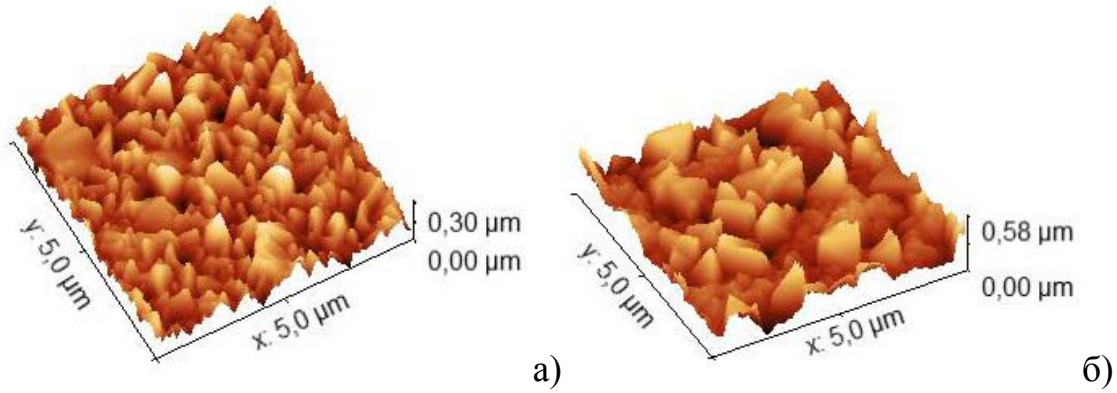
Необходимо отметить, что слои $Cd_xPb_{1-x}S$, также как и PbS и PbSe имеют чрезвычайно развитую поверхность (см. рисунок 1), зависящую также от состава реакционной смеси. На рис. 4 представлена морфология поверхности при содержании 0,01 и 0,1 моль/л ацетата кадмия, на рис. 5 – 0,01 и 0,1 моль/л нитрата кадмия.

Как следует из рис. 4 и 5. С ростом мольности раствора возрастает размер кристаллитов. Однако, учитывая опыт исследования поверхности ФЧЭ на основе PbS и PbSe [19, 20], авторы предположили, что столь развитая поверхность образцов способствует адсорбции кислорода поверхностью.



а) б)

Рис. 4. Морфология поверхности ФЧЭ при содержании 0,01 (а) и 0,1 моль/л ацетата кадмия (б)



а) б)

Рис. 5. Морфология поверхности ФЧЭ при содержании 0,01 (а) и 0,1 моль/л нитрата кадмия (б)

В докладе «Влияние концентрации ацетата кадмия на морфологию и состав фоточувствительных пленок $Cd_xPb_{1-x}S$», представленном на этой конференции, более подробно рассмотрен состав этих пленок, особое внимание уделено распределению кислорода по глубине. Адсорбированный кислород, также как и в ФЧЭ на основе PbS, может создавать мелкие ловушки акцепторного типа, при заполнении которых электронами возрастает концентрация свободных дырок и, как следствие, растет темновая проводимость σ_0.

В заключении следует отметить, что, несмотря на многолетние исследования ФЧЭ на основе поликристаллических пленок, осталось много нерешенных проблем, в частности, оптимизации кислорода для получения максимальной чувствительности и удельной обнаружительной способности ФР.

В первой части данной работы мы проследили историю разработки приборов ИК излучения, обращая внимание на то, что в короткие сроки эти работы могли быть выполнены исключительно большими коллективами различных НИИ, объединенных единой идеей.

Надеемся, что наши исследования будут полезны как научным подразделениям, специализирующимся на изготовлении фоточувствительных структур, так и производителям ФП, предназначенных для различных целей.

Авторы благодарят коллектив Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, В.Ф. Маркова, Л.Н. Маскаеву за предоставленные для сравнительных исследований образцы пленок CdxPb1−xS и консультации.

Работа проводилась при поддержке ГРАНТ РФФИ № 18-29-11051.

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. Smith R.A. The Electronic and optical properties of lead sulphide group of semiconductors. // Physica., 1954, V. 20, N 11, P. 910-929.
3. Rose A. Photoconductivity conference 1956, New York, Wiley. Роуз, А. Основы теории фотопроводимости / А. Роуз / Пер. с англ. Рогачева А.А. и Хансеварова Р.Ю. Под редакцией Рывкина С.М. М: Изд. Мир. 1966. 192 с.
4. Saloniemi, H. Electrodeposition of PbS, PbSe and PbTe thin films / H. Saloniemi // Electronic Materials and Components. – 2000. – 82 p.
5. Johnson, T.H. Lead salt detectors and arrays PbS and PbSe / T.H. Johnson // J. Proc. SPIE. – 1984. – V. 443. – P. 60-94.
6. Мирошникова, И.Н. Вакуумные фоторезисторы на основе PbS: морфология и характеристики / И.Н. Мирошникова, Б.Н. Мирошников, А.И. Попов, М.Ю. Пресняков // Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника. – 2015 – Вып. 1 (157). С. 33-40.
7. 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.
8. Мирошникова, И.Н. Влияние поверхностноадсорбированного кислорода на параметры фоторезисторов на основе Pb-S-O / И.Н. Мирошникова, Х.С.Х. Мохамед, М.Ю. Пресняков, Б.Н. Мирошников // Известия академии инженерных наук им. А.М. Прохорова. 2014. – №1. С. 15-21.
9. Морозова, Н.К. Изоэлектронные центры кислорода и проводимость кристаллов CdS в сравнении с PbS / Н.К. Морозова и Б.Н. Мирошников // ФТП. – 2018. – Т. 52. – Вып. 3. – С. 295-298.
10. Лундин А.Б., Китаев Г.А. Кинетика осаждения тонких пленок селенида свинца // Изв. АН СССР Неорг. Матер. 1965. Т. 1. № 12. С. 1201-1207.
11. Китаев Г.А., Лундин А.Б., Мокрушин С.Г. Химический способ осаждения тонких пленок селенида свинца // Химия и хим. технологии. – 1966. – Т. 9. – № 4. – С. 574-576.
12. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Лошкарева Л.Д. Получение твердых растворов замещения в системе свинец-олово-селен соо-саждением из водных растворов // Изв. РАН. Неорганические материалы – 1997 – Т. 33. –№6.- С. 665-668.

13. Humphrey J.N., Scanlon W.W. Photoconductivity in Lead Selenide. Experimental // Phys. Rev. – 1957. – V. 105. – Iss. 2. – P. 469-475.
14. Мирошникова, И.Н. Время релаксации фоторезисторов на основе халькогенидов свинца / И.Н. Мирошникова, Б.Н. Мирошникоа, Е.В. Зенова, М.Ю. Пресняков / Труды X международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», 28.05-2.06.2018 г. Нальчик, С. 67-71.
15. Мухамедьяров Р.Д., Стук В. И., Фадина Г.П., Китаев Г.А. Оптоэлектронные устройства на основе быстродействующих тонкопленочных фоторезисторов $Cd_xPb_{1-x}S$ // Микроэлектронные устройства. – 1979. – Серия 10. – Вып. 3 (15). – С. 97-101.
16. Мухамедьяров Р.Д., Китаев Г.А. Параметры полупроводниковых сверхструктурных соединений $Cd_1Pb_{15}S_{16}$ и $Cd_5Pb_{27}S_{32}$ // Письма в ЖТФ. – 1980. – Т. 6. – Вып. 21. – С. 1330-1333.
17. Мухамедьяров Р.Д., Китаев Г.А., Маркова В.М., Стук В.И. Исследование кинетики роста полупроводниковых пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ при химическом осаждении из водного раствора // Неорганические материалы. – 1981. – Т. 17. – № 10. – С. 1739-1744.
18. Jensen, J.D. Electrical properties of $Pb_{1-x}Cd_xS$ epitaxual films. / J.D. Jensen, R.B. Scolar // Jr. of Electronic Materials. – 1978. – V.7. –N 2, 237-252.
19. Мирошников, Б.Н. Разработка методов регулирования фотоэлектрическими параметрами нанокристаллических фоторезисторов на основе PbS для импульсных оптикоэлектронный систем / Б.Н. Мирошников, И.Н. Мирошникова, Варлашов И.Б., I.A. Popov / Труды VIII международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», 30.05-4.06.2016 г. Нальчик, С. 326-330.
20. Мирошников, Б.Н. Оптимизация параметров поликристаллических фоторезисторов на основе PbS / Б.Н. Мирошников, И.Н. Мирошникова, А.И. Попов // ФТП, 2018, Т. 52, Вып. 2, С. 243-247.

PHOTOELECTRIC IR RECEIVERS IN THE RANGE OF 1...4 MICRONS BASED ON HEAVY METAL SUPERSTRUCTURE: A HISTORY OF DEVELOPMENT

Miroshnikova I. N. [1,2], Miroshnikov B. N. [1,2], E.V. Zenova[1,2].

[1]National research university, “Moscow Power Engineering Institute”, Moscow
[2]Institute of Nanotechnology of Microelectronics,
Russian Academy of Sciences, Moscow

The history of development and current state of photodetectors based on heavy metal polycrystalline super structures are considered. Strong influence of oxygen-containing impurities (OCI) on the parameters of photodetectors is emphasized.

УДК:159.9.075 19-43

НЕЙРОСЕТЕВЫЕ КАЛИБРАТОРЫ ДЛЯ СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЯ И КОНТРОЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НАНО- И МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Замятин Н.В., Смирнов Г.В., Маковкин В.И.

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (ТУСУР), Томск

В статье рассматривается вопрос о возможности применения нейронных сетей для калибровки датчиков. Такой подход к калибровке датчиков имеет ряд преимуществ перед традиционными методами. Приводятся результаты реализации процедуры аппроксимации нелинейной функции датчика посредством использования нейронной сети с прямой передачей сигнала.

Технологии изготовления нано и микроэлектронных устройств включают разнообразные и сложные физико-химические, термические и механические процессы. Например, производство процессоров Intel и AMD содержит около 300 стадий технологического цикла, на многих из которых устанавливают датчики для измерения различных физических величин: температуры, давления, веса, концентраций компонентов газов и веществ, и пр. Для установления соответствия выхода сигнала датчика с параметрами технологического процесса необходимы линеаризация и аппроксимация выходного сигнала, а также калибровка в сравнении с эталонными значениями параметра [1]. Такая калибровка имеет особенно большое значение для многопараметрических измерений, где присутствуют разнородные физические величины [2].

Обработка результатов измерений, при создании приборов контроля веществ и материалов обычно сводится к построению простой линейной модели в аналитической форме. Однако из-за нелинейности измерительной характеристики датчика и влияния различных возмущающих воздействий использование такой модели приводит к большим погрешностям. Анализ применения для аппроксимации выходной характеристики датчика таких функций, как алгебраические полиномы, дробно-рациональные функции, обыкновенные дифференциальные уравнения показывает, что они недостаточно адекватно отображают измерительный процесс, особенно для немонотонных участков выходного сигнала, и поэтому приходится выполнять его сегментацию.

Для применения сегментных аппроксимирующих функций необходимо разбить выходную характеристику измерительного преобразователя на линейные участки и описать уравнение каждого участка. На границах этих сегментированных участков неизбежно возникает снижение точности аппроксимации [3]. Кроме того, при сегментации возникает необходимость в трудоёмких вычислениях и потребность большого объёма памяти для хранения калибровочной информации [4].

Поэтому для повышения точности калибровочных работ нужен поиск и исследование новых методов аппроксимации измерительных функций.

Для устранения этих недостатков предлагается применять калибровку датчиков на основе нейронных сетей, которая является новой в этой области и имеет ряд преимуществ перед традиционными методами. Искусственные нейронные сети обучаются на основе опыта, обобщают предыдущие результаты на новые случаи и извлекают существенные свойства объекта испытаний из поступающей информации, содержащей избыточные данные. Искусственные нейронные сети могут менять свое поведение в зависимости от изменения внешних условий, им присуща самонастройка, обеспечивая требуемую реакцию на изменения.

Применение соответствующих структур искусственных нейронных сетей и надлежащая организация обучения на эталонном множестве, позволяет разработать нейросетевую модель, обеспечивающую изменение выходного сигнала нейросети, адекватного изменению выходного сигнала реального прибора. Целесообразность применения искусственных нейронных сетей в области измерений объясняется тем, что они представляют собой мощный инструмент нелинейной аппроксимации и могут быть использованы тогда, когда другие методы применять неэффективно [1]. В основе применения нейронных сетей для аппроксимации нелинейных функций датчиков лежит теорема А.Н. Колмогорова, утверждающая, что любую функцию многих переменных можно представить как суперпозицию многих функций в виде нейронной сети с прямыми связями, состоящей из входного слоя, скрытых слов и выходного слоя. Функция активации нейронов должна быть непрерывной и гладкой, и представляет обычно сигмоиду.

Для реализации процедуры аппроксимации нелинейной функции датчика использована нейронная сеть с прямой передачей сигнала (с прямой связью), в которой сигналы передаются только в направлении от входного слоя к выходному, и элементы одного слоя связаны со всеми элементами следующего слоя (рис. 1).

Для обучения нейронных сетей используется алгоритм обратного распространения ошибки, который применим к однонаправленным многослойным сетям. В качестве целевой функции выбирают функцию ошибки E, представляющую собой сумму квадратов расстояний между реальными выходными состояниями y_{jM} нейронной сети, выдаваемых сетью на основе входных данных примеров, и правильными значениями функции d_{jM}.

$$E = \frac{1}{2}\sum_{j,M}(y_{j,M} - d_{j,M})^2 . \qquad (1)$$

Коэффициент 1/2 выбран из соображений более короткой записи последующих формул. При обучении нейронной сети нужно найти весовые коэффициенты $w_{\beta k}$, при которых достигается минимум $E(\mathbf{w})$ (E≥0).

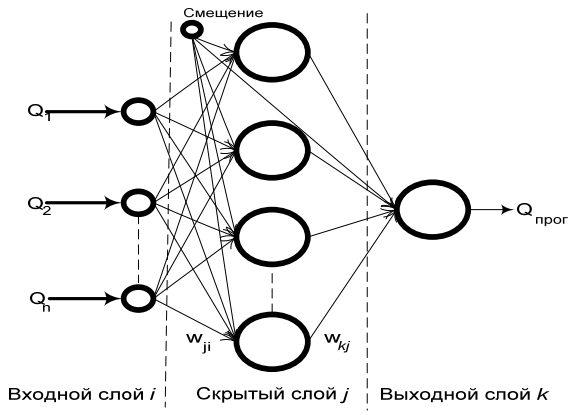


Рис. 1. Архитектура ИНС, используемая для аппроксимации калибровочной функции

Обучение сети с обратным распространением ошибки состоит следующих операций:

1. Выбрать очередную обучающую пару из обучающего множества и подать входной вектор на вход сети.

2. Вычислить выход сети.

3. Вычислить разность между выходом сети и требуемым выходом (целевым вектором обучающей пары).

4. Скорректировать веса сети так, чтобы минимизировать ошибку.

5. Повторять шаги с 1 по 4 для каждого вектора обучающего множества до тех пор, пока ошибка на всем множестве не достигнет приемлемого уровня.

На рис. 2 приведены результаты обучения и аппроксимации калибровочной функции.

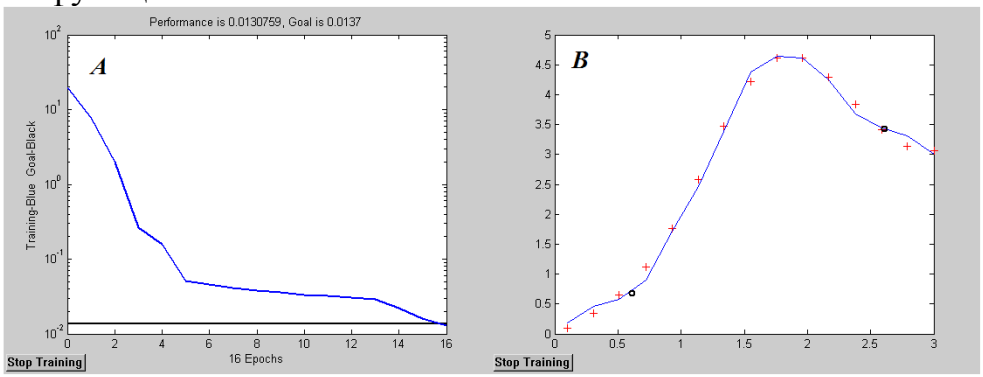


Рис. 2. Характеристика точности обучения нейронной сети в зависимости от числа эпох обучения (*A*) и результаты аппроксимации калибровочной функции (*B*). Вычисленные значения стандартных отклонений в узловых точках приведены на рис. 2 (*B*). + исходные данные; – сплошная линия и символ «o» – аппроксимация зависимости в контрольных точках

```
Command Window
  Стандартное отклонение в узловых точках
  Между исходными данными и:
  Линейная, МНК
   ans =  0.3380
  МНК, Полиномом 7 степени
   ans = 0.0816
   Нейронной сетью
   ans =0.0069
```

Рис. 3. Вычисленные значения стандартных отклонений – разница между исходными данными и МНК, НС в узловых точках

Результаты аппроксимации нелинейной функции датчика для калибровки позволяют сделать вывод, что нейронная сеть при аппроксимации минимизирует отклонения данных в узловых точках, по сравнению с методами наименьших квадратов [3].

Реализации нейронных сетей в виде встроенных параллельных структур на программируемых логических матрицах позволит добиться повышения точности измерительных систем нано и микроэлектроники.

Литература

1. Бушлякова О.С., Замятин Н.В. Виртуальные и нейросетевые модели для отладки программного обеспечения // Микро- и нанотехнологии в электронике Материалы VII Международной научно-технической конференции. Редакционная коллегия: А. М. Кармоков, О. А. Молоканов. 2015. С. 373-376.
2. Попов, А.Е. Использование двухпараметрических математических моделей для аппроксимации функций преобразования давления / А.Е. Попов, А.В. Лазуков // Вестник ЮУрГУ. Серия «Компьютерные технологии, управление, радиоэлектроника». - 2008. - Вып. 7. - №3. - С. 38-40.
3. Замятин Н.В., Севастьянов Е.Ю. Информационаая система для исследования полупроводниковых металлооксидных сенсоров. Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. 2010. № 1-2 (21). С. 207-212.
4. А.Г. Щипицын, А.Е. Попов. Алгоритм калибровки эталонных измерительных преобразователей давления. Вестник ЮУрГУ, № 22, 2010 52-56 Серия «Компьютерные технологии, управление, радиоэлектроника», выпуск 12.
5. Toward the realization of an intelligent gas sensing system utilizing a nonlinear dynamic response // Kimiko Kato, Yo Kato, Kazuko Takamatsu et al. // Sensors and Actuators B. - 2000. - Vol. 71 - P. 192-196.

NEURAL NETWORK CALIBRATORS FOR INSTRUMENTATION AND PROCESS CONTROL, NANO AND MICROELECTRONICS

Zamyatin N. In. Smirnov G. V., Makovkin, V. I.

Tomsk state University of control systems and Radioelectronics, Tomsk

The possibility of using neural networks for sensor calibration is discussed at the article. This approach to sensor calibration has several advantages over traditional methods. The results of the procedure of approximation of the nonlinear sensor function using a neural network with direct signal transmission are presented.

УДК 621.383.8 19-44

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ФОТОКАТОДА МНОГОКАМЕРНОГО ЭОП

Урумов В.В., Козырев Е.Н., Гончаров И.Н., Аскеров Р.О., Кочиев С.М.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Целью данной работы являлось исследование влияния технологии вакуумной обработки на коэффициент преобразования двухкамерного электронно-оптического преобразователя. В статье отражены результаты проведенных экспериментов по выявлению влияния особенностей формирования промежуточного фотокатода на значение коэффициента преобразования, а также высокотемпературного воздействия щелочных металлов на устойчивость катодолюминесцентных экранов.

Электронно-оптические преобразователи находят широкое применение в различных областях деятельности. В данной работе будут представлены результаты исследования влияния технологии вакуумной обработки на коэффициент преобразования двухкамерного ЭОП, используемого в приборах ночного видения (ПНВ).

Актуальность работы заключается в том, что коэффициент преобразования является одной из основных характеристик ЭОП, определяет яркость свечения и прямым образом влияет на дальность действия ПНВ, построенного на его основе. Увеличение коэффициента преобразования ЭОП обеспечивает комфортные условия наблюдения. Оптимальное значение η обычно составляет от одного до нескольких десятков тысяч. Снижение данного порога радикально сокращает дальность действия техники ночного видения с данным электронно-оптическим преобразователем, превышение осложняет темновую адаптацию глаза при включении изделия [1].

В последнее время в производстве ЭОП на специализированном предприятии было зафиксировано снижение среднего значения коэффициента преобразования изделия ЭП-6. При норме $\eta \geq 16000$, максимум распределения для данного значения приходился на диапазон в 12500÷13200 единиц. В связи с этим, были проведены мероприятия по выявлению причин данной проблемы и их разрешению, а также по поиску новых возможностей для поднятия уровня η.

На рисунке 1 представлен общий вид ЭОП ЭП-6. Данное изделие включает в себя две камеры, т.е. имеет два многощелочных фотокатода (Sb+Na-K-Cs) и два катодолюминесцентных экрана синего (1-ый, промежуточный) и жёлто-зелёный (2-ой, выходной).

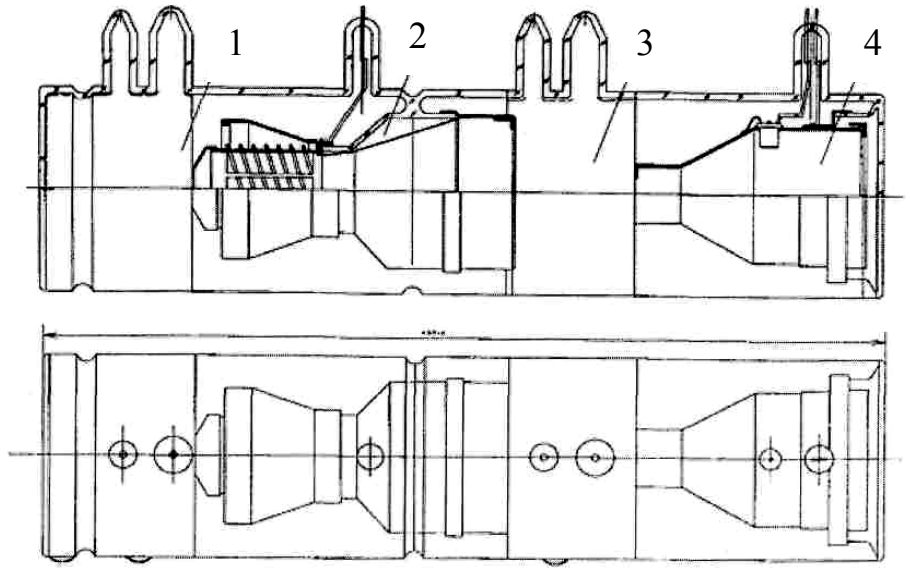


Рисунок 1. Электронно-оптический преобразователь ЭП-6. 1 - катодная колба; 2 - анодный узел, 3 - камера перехода; 4 - экранный стакан

Уравнение, характеризующее взаимосвязь факторов, влияющих на усилительную способность ЭОП таково:

$$\eta = \frac{\pi \varphi_{\Sigma} \gamma U_{\text{экр}}}{\Gamma_{\text{эо}}^2}, \qquad (1)$$

где φ_{Σ} - интегральная чувствительность фотокатода, мкА/лм; γ - светоотдача экрана кд/Вт; Uэкр - ускоряющее напряжение, В; Гэо - электронно-оптическое увеличение системы.

В случае с двухкамерным изделием для получения значения его коэффициента преобразования производится расчет η для каждой камеры, и далее эти величины перемножаются. Поскольку параметры Гэо и Uэкр конструктивно и технологически фиксированы [2], из (1) видно, что для роста η основное внимание следует уделить, в частности, квантовой эффективности фотокатодов φ_{Σ} и условиям проведения технологической операции «Вакуумная обработка», в ходе которой формируется фотокатод, а также могут быть оказаны негативные температурные воздействия на люминесцентные экраны. Величина φ_{Σ} напрямую определяет значение η ЭОП, она прямопропорциональна ему.

В ходе исследований было установлено, что нередко при относительно высоких величинах фототока второго катода Iф2 (20÷30 мкА) и удовлетворительном значении φ_{Σ} первого катода (180÷200 мкА/лм), а также светоотдачи обеих экранов, коэффициент преобразования оказывается слабым (<16000). В таблице 1 приведены результаты исследования влияния фототока второго фотокатода на уровень преобразования.

Таблица 1. Результаты исследования влияния фототока на усилительную способность ЭОП

№ прибора	Интегральная чувствительность $\varphi_{\Sigma 1}$, мкА/лм	Фототок Iф2, мкА	Коэффициент преобразования
1	185	5	5000
2	181	7	5500
3	179	12	7800
4	181	22	9700
5	178	24	11200
6	183	38	15000
7	175	42	16100
8	183	48	16800
9	180	52	16500
10	182	58	17200

Фототок снимался, используя источник света с постоянной яркостью. Стоит учитывать, что приблизительно в 30 % случаев показания были выше среднего, а преобразование оказывалось ниже нормы. Было установлено, что это свидетельствует о том, что фотокатод характеризуется излишне толстым слоем сурьмы-основы под дальнейшую обработку щелочными металлами, либо контактного хрома. Иными словами, второй фотокатод характеризуется повышенной толщиной, это негативно, поскольку он работает на просвет.

В данном приборе возбуждение фотокатода производится с внутренней стороны, поэтому необходимо стремиться к минимизации толщины данных технологических полупрозрачных металлических слоёв [2]. При этом нельзя допустить нарушения процесса формирования кристаллической решётки структуры катода, образуемой сурьмой, а также нарушения электрического контакта в цепи катода, обеспечиваемого хромом.

В соответствии с этим было принято решение напылять Cr до 15% прироста отражающей способности подложки, оцениваемой фотоэлементом и до 35% Sb. Это позволило уменьшить толщину второго катода и повысить среднее значение величины η до 20000.

Также было проведено исследование влияния температуры обработки щелочными металлами катода первой камеры на степень устойчивости экранов. Результаты приведены в таблице 2.

Наблюдения показали, что у некоторых приборов с высокой чувствительностью входного фотокатода (φ_{Σ} =200 мкА/лм) было крайне низкое значение коэффициента преобразованя (η=7000). Было выдвинуто предположение о том, что для достижения максимума интегральной чувствительности была превышена температура активировки щелочного металла –

Na (до 295 ^{0}C). Такие приборы показывали низкие значения η. Визуальный анализ извлеченных из них экранов показал, что у них произошла частичная деградация люминесцентного слоя под агрессивным влиянием паров щелочных металлов в условиях высокотемпературной обработки. Цвет экранов из белого превратился в серый. Было предложено проводить ступенчатое понижение температуры до оптимального соотношения чувствительности и коэффициента преобразования (280 ^{0}C). На рисунке 3 приведены результаты исследований, отражающие влияние температуры активировки катода на усилительную способность ЭОП.

Таблица 2. Результаты исследования устойчивости экранов

№ прибора	Температура обработки на Na, °C	Цвет первого экрана	Коэффициент преобразования
1	295	Серый	9000
2	290	Серый	9100
3	285	Светло-серый	12000
4	280	Светлый	15600
5	275	Светлый	16000
6	270	Светлый	16200
7	265	Светлый	16200

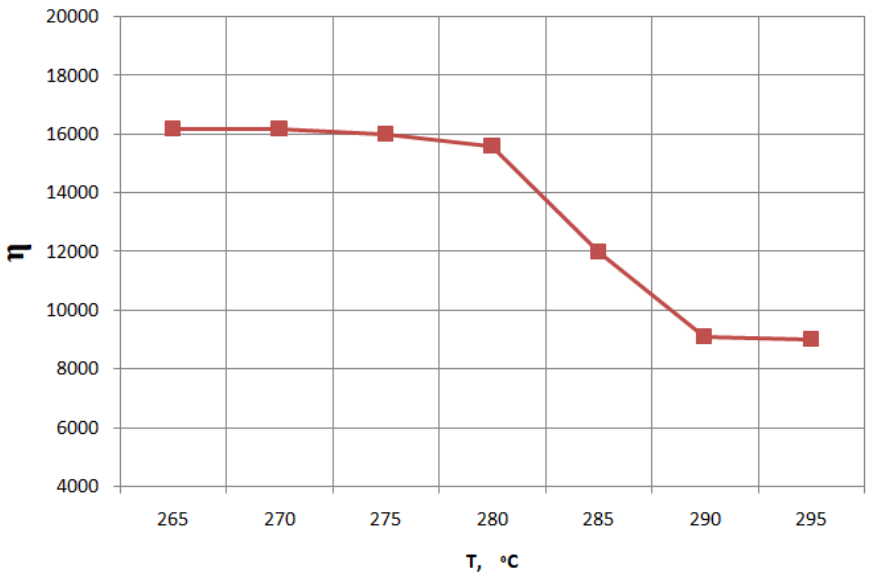


Рис. 3. Зависимость коэффициента преобразования от температуры обработки

Проведённые мероприятия позволили сократить потери изделий на предприятии по уровню коэффициента преобразования на 35%, повысить среднее значение η до 19500, что значительно превышает заложенные в ТУ на изделие требования.

Литература

1. Гончаров И.Н., Козырев Е.Н., Маркина В.А. Основные направления совершенствования электронно-оптических преобразователей. Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия «Естественные науки» №3. г. Ростов–на–Дону, 2007. С.36-38.
2. Гончаров И.Н. Разработка алгоритма автоматизированного проектирования элементов фотоэлектронных датчиков. Горный информационно-аналитический бюллетень. №5. г. Москва, 2009. С.125-131.
3. Гончаров И.Н., Жуков А.В., Малдзигати А.И., Еманова Ю.С. Пицхелаури Д.З. Многощелочные фотокатоды для электронно-оптических преобразователей // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы IX Международной научно-технической конференции. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2017. С. 404.

FEATURES OF FORMATION OF THE INTERMEDIATE PHOTO-CATHODE OF MULTI-CHAMBER EOP

Urumov V.V., Kozyrev E.N., Goncharov I.N., Askerov R.O.

North Caucasus Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

The purpose of this work was to study the influence of vacuum processing technology on the conversion coefficient of a two-chamber electron-optical converter. The article reflects the results of experiments conducted to identify the influence of the characteristics of the formation of an intermediate photocathode on the value of the conversion coefficient, as well as the high-temperature effect of alkali metals on the stability of cathodoluminescent screens.

УДК 537.9; 538.911 19-61

ВТОРИЧНАЯ ЭМИССИЯ В НАНОЧАСТИЦАХ И КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ АНТИМОНИДА ИНДИЯ

Мосияш Д.С., Жуков Н.Д.

Общество с ограниченной ответственностью «НПП Волга», Саратов

В работе проведено исследование коэффициента вторичной эмиссии на монокристалле и наночастицах антимонида индия и установлено, что в зависимости от энергии первичных электронов он имеет классическое распределение для монокристалла и противоположный характер для наночастиц. Во всех случаях распределение имеет точку экстремума при энергии первичных электронов ~400 эВ, что даёт при вычислении длины свободного пробега электронов в InSb величины порядка 50 нм, что сопоставимо с величиной размерного квантования в антимониде индия.

Вторично-эмиссионные электронные (ВЭЭ) процессы при электронной бомбардировке поверхности твердых тел играют важную роль в электронных устройствах. Материалы, используемые в таких устройствах, должны быть специально выбраны как для усиления вторично-электронной эмиссии, так и для ее подавления. В СВЧ-устройствах миллиметрового диапазона желательно применение низкоэмиссионных материалов, чтобы обеспечить высокий уровень преобразования энергии. Вторично-эмиссионные процессы играют ключевую роль в развитии мультипакторного разряда в устройствах СВЧ высокой мощности. Этот разряд становится первоочередной проблемой в мощных радиочастотных устройствах дистанционного зондирования Земли из космоса и другой радиочастотной технике [1]. Вторичные электроны, испускаемые поверхностями, являются обратной связью, вызывающей электронную лавину. Таким образом, поиск надежных материалов с низким уровнем коэффициента ВЭЭ, которые уменьшат эту обратную связь, является важной технологической задачей. С другой стороны, в фотоэлектронных умножителях требуются материалы с высокими коэффициентом вторичной эмиссии, при этом важно, чтобы энергии первичных электронов были как можно меньше [2]. Катоды в устройствах со скрещенными полями также должны обладать высоким коэффициентом вторичной эмиссии.

Процессы ВЭЭ разыгрываются в приповерхностном слое полупроводниковой структуры, когда важно, какие квантовые свойства имеют собственные электроны. Первичный электрон своим полем воздействует на вторичные, изменяя их квантовые состояния, в частности, способность к туннелированию из приповерхностного слоя. Во всей этой связи, особый интерес представляют квантовые точки (КТ), обладающие свойствами конфайнмента (ограничения) движения носителей заряда. Решением уравнения Шредингера для КТ является волновая функция, пространственно

распределённая внутри и вне, за границей, квантовой точки [3]. Это означает, что электрон находится в КТ, с одной стороны, как в глубокой потенциальной яме, а, с другой, имеет ненулевую вероятность выхода за её пределы. Таким поведением электронов, в частности, может быть объяснён эффект флуоресцентного блинкинга квантовых точек (*https: //mydocx.ru/1-46379.html*). Особенно интересным, в этой связи, является узкозонный полупроводник антимонид индия (InSb), имеющий самые высокие параметры размерного квантования.

Данная работа продолжает наши предыдущие исследования эмиссионных свойств полупроводниковых наночастиц [4, 5]. В ней исследовались коллоидные квантовые точки КТ-InSb, КТ-InSb/InP (оболочка) и наночастицы (НЧ), полученные помолом монокристалла InSb. Квантовые точки синтезированы в НИИАП (Дубна) коллоидной химией [6], а наночастицы изготовлены нами по технологии механического дробления и седиментации в растворе [7].

Наночастицы наносились на подложки поливом из суспензий. Затем образцы высушивались в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение суток для удаления растворителя. Для подложек использовалась никелевая фольга толщиной 1 мм. Подложки перед нанесением обрабатывались в перекисно-аммиачном растворе. Для сравнений проведены измерения коэффициента вторичной эмиссии для кристаллической пластинки InSb. Пластинка проходила предварительно горячую перекисно-аммиачную обработку.

Измерения коэффициента вторичной эмиссии проводились по схеме, изображённой на рисунке 1 [8]. Для обеспечения выполнения требования по рабочему давлению в камере применяется форвакуумный спиральный насос TriScroll 600, обеспечивающий безмасляную откачку камеры до давления 10^{-3} мм.рт.ст. и турбомолекулярный высоковакуумный насос с магнитным вывешиванием ротора EMT1300MBWM ISO-B 200, обеспечивающий безмасляную высокую скорость откачки до давления 10^{-8} мм.рт.ст, в том числе и по инертным газам.

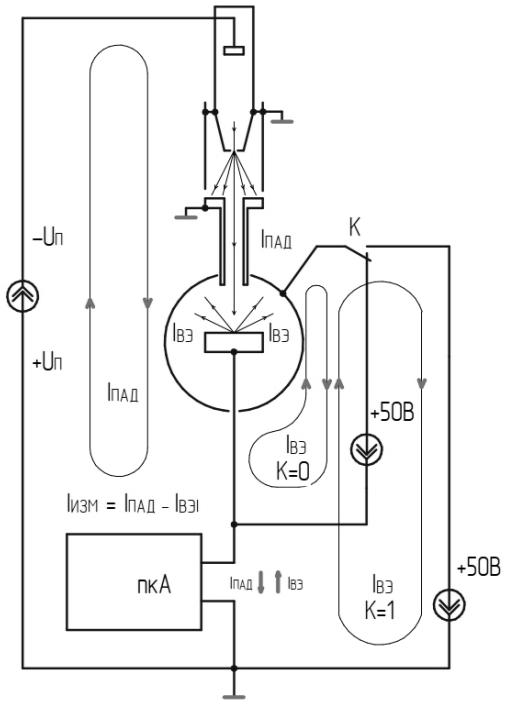
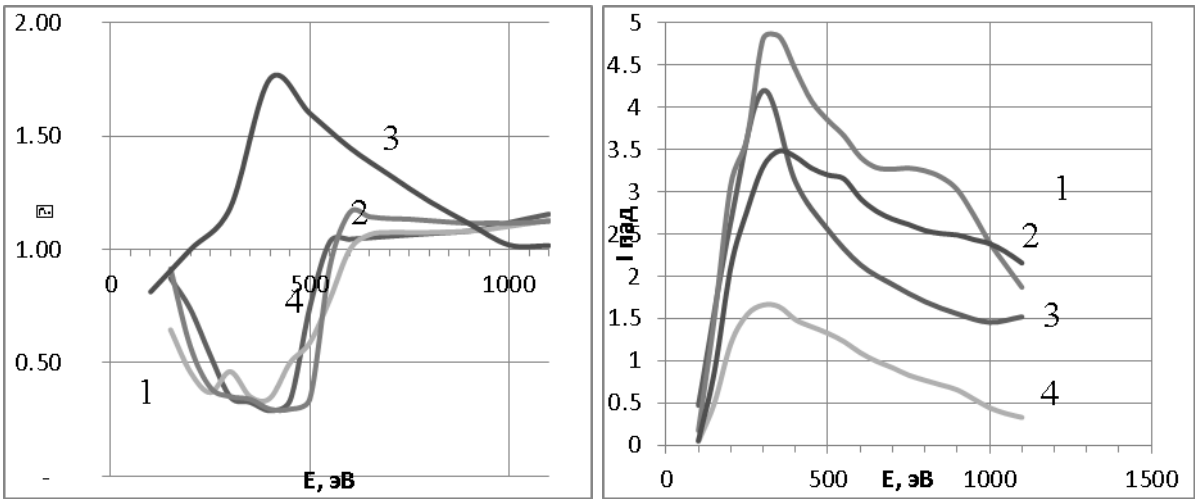


Рисунок 1. Схема измерения коэффициента ВЭЭ

Источником первичных электронов является электронная пушка производства компании KimballPhysics EGL-2022 с блоком управляемых источников питания и возможностью удаленного управления параметрами, с возможностью регулировки энергии луча от 50 до 5000 эВ.

Контроллер электронно-лучевой пушки производит включение электронного луча с установленными параметрами (задаются энергия электронов, ток луча и диаметр пятна луча на мишени). Ток луча пушки $I_л$, образуемый потоком первичных электронов, через отверстие в сферическом аноде, установленном над образцом попадает в последний и возбуждает поток вторичных электронов $I_{вэ}$.

На рисунке 2*а* приводится зависимость коэффициента вторичной эмиссии от энергии падающего электронного пучка для четырех образцов: три образца с наночастицами и один – монокристалл InSb. Образцы с наночастицами показали принципиально иное поведение, чем монокристалл.



а) б)

Рисунок 2. а) Зависимость коэффициента вторичной эмиссии от энергии падающих электронов; б) Зависимость протекающего через подложку тока от энергии падающих электронов: 1 − квантовые точки InSb(InPb), 2- наночастицы InSb после помола, 3- пластинка из кристалла InSb, 4-квантовые точки InSb

На процессы взаимодействия и эмиссии электронов оказывает влияние электрическая разрядка образцов в виде двух вариантов – путём вторичной эмиссии и по типу разряда конденсатора через внешний источник. Чтобы уменьшить влияние второго варианта, исследование проводилось на максимально малых уровнях тока. Кроме того, это сводило практически к нулю взаимодействие первичных электронов между собой, поскольку процесс их транспорта был по-электронным, поочерёдно по одному электрону. Благодаря этому кривая тока через образец монокристалла (рис. 2б) качественно повторяла кривую вторичной эмиссии, а кривые тока через образцы наночастиц качественно соответствовали кривой тока через монокристалл. Эти обстоятельства обеспечивали чистоту эксперимента относительно вторичной эмиссии.

Поведение процессов для образца монокристалла хорошо соответствует классической схеме [9] – с ростом энергии первичных электронов ***E*** растёт и энергия приповерхностных электронов в образце, за счёт чего

растёт коэффициент вторичной эмиссии **σ;** с дальнейшим ростом ***E*** первичные электроны глубже проникают в образец, а для вторичных – вероятность их выхода из глубоких слоёв уменьшается, что снижает **σ**. Для наночастиц – картина принципиально иная.

В условиях размерного ограничения электронов в наночастице, являющейся для них глубокой потенциальной квантовой ямой, внешний электрон, попадая на неё, повышает эффект ограничения, как бы, уменьшая энергию электронов в частице, за счёт чего уменьшается **σ**. При этом сам первичный электрон не проникает вглубь частицы за счёт кулоновской блокады. Дальнейший рост энергии ***E*** приводит к некому проникновению первичного электрона в частицу, превращаясь, как бы, в её собственный электрон и взаимодействуя с другими электронами. Это взаимодействие приводит к усилению вторичной эмиссии («выталкиванию» электрона из частицы). С дальнейшим увеличением энергии ***E***, первичные электроны проникают на весь размер частицы, их влияние на вторичную эмиссию приходит к насыщению на уровне коэффициента **σ**, несколько большим единицы и большим, чем для монокристалла (рис. 2*а*), что может иметь практическое значение.

По значению энергии ***E*** в максимуме (минимуме) эффекта (рис. 2а,*б*) можно оценить приповерхностную глубину проникновения первичных и их взаимодействия с собственными электронами. Для этого можно использовать классическую формулу длины свободного пробега $\lambda \sim 10^{15} E E_b (nN)^{-1}$ см, где: E_b – энергия связи орбитального электрона в электронвольтах, n- число электронов в ионизируемой оболочке, N – атомная плотность (см$^{-3}$) [10].

Для полупроводника InSb в данном случае можно принять $E_b \sim 1$ эВ, $n \sim 8$, $N \sim 10^{22}$. Тогда для E=400 эВ получится: $\lambda \sim 50$ нм. Это значение примерно соотносится с величиной размерного квантования в антимониде индия.

Вторичную эмиссию при малых энергиях возбуждения первичными электронами практически не удаётся исследовать прямым измерением из-за отсутствия надёжных методов. Нами сделана попытка такого исследования косвенными способами [5] и показано, что значения **σ** могут быть заметно больше единицы.

Для сравнения мы провели эксперименты по измерению коэффициента вторичной эмиссии для покрытий из наночастиц и микрочастиц серебра. Экспериментальные слои готовились нанесеним из суспензий. Суспензии готовились на основе изопропилового спирта и неорганического зарядчика. После нанесения на никелевую фольгу образцы сушились при температуре 80 °С в течение суток.

Полученные зависимости коэффициента вторичной эмиссии от энергии первичных электронов имеет «классический» вид. Для покрытия из наночастиц вся кривая идет выше. Для более крупных частиц поверхность более развитая и коэффициент вторичной эмиссии уменьшается. Это соответствует литературным данным [11].

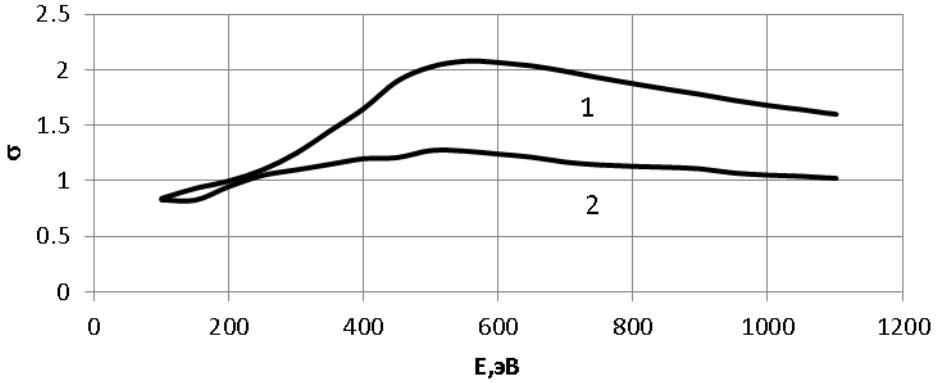


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента вторичной эмиссии от энергии падающих электронов для 1- покрытие из наночастиц серебря размером 50 нм, 2- покрытие из микрочастиц серебра

Для покрытий из полупроводниковых наночастиц и квантовых точек характер зависимости коэффициента вторичной эмиссии принципиально иной. В области 200-500 эВ наблюдается инверсионный характер зависимости. Аналогичный характер зависимости наблюдали авторы работы [12] для покрытий из частиц графита, фуллеренов и углеродных нановолокон.

Таким образом, в данной работе проведено исследование коэффициента вторичной эмиссии на монокристалле и наночастицах антимонида индия и установлено, что в зависимости от энергии первичных электронов он имеет классическое распределение для монокристалла и противоположный характер для наночастиц. Во всех случаях распределение имеет точку экстремума при энергии первичных электронов ~400 эВ, что даёт при вычислении длины свободного пробега электронов в InSb величины порядка 50 нм, что сопоставимо с величиной размерного квантования в антимониде индия.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-07-00139.

Литература

1. Isabel Monteroa, Leandro Olanoa, Lydya Aguileraa, María E. Dávilaa, UlrichWochnerb, David Rabosoc, Petronilo Martín-Iglesias. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2019. P. 152-153.
2. Shu Xia Tao, Hong Wah Chan and Harry van der Graaf. Materials. – 2016. 9. 1017.
3. Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А. Основы наноэлектроники. – М.: Логос, 2006. – 495 с.
4. Н.Д.Жуков, Е.Г.Глуховской, Д.С.Мосияш. Физика и техника полупроводников 2016. Т. 50. В. 7. С. 911-917.
5. М.В. Гавриков, Н.Д. Жуков, Д.С. Мосияш, А.А. Хазанов. Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 1. С. 46-49.

6. Дежуров С.В., Трифонов А.Ю., Ловыгин М.В., Рыбакова А.В., Крыльский Д.В. Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 5–6. С. 54-59.
7. Sinev I. V., Timoshenko D. A., Zhukov N. D., Sevostyanov V. P. 2018. V. 20. No. 8, P. 475-480. DOI: 10.17587/nmst.20.475-480.
8. Шульман А. Р., Фридрихов С. А. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела. — М.: Наука, 1977. — 551 с.
9. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. М., 1966.
10. Величко А.А., Филимонова Н.И. Методы исследования микроэлектронных и наноэлектронных материалов и структур. Новосиб.: изд-во НГТУ. 2014. 227 с.
11. K. Makasheva, Member, IEEE, M. Belhaj, G. Teyssedre /On the secondary electron emission phenomenon when originating from very thin layers// 2017.
12. Secondary electron emission from carbon nanoparticles by electron impact / Isabel Montero, Leandro Olano, María E. Dávila, Isabel Pecharromán, Sofía Martín, José María Rojo // 16th World Nano Conference; June 05-06, 2017 Milan, Italy.

SECONDARY EMISSION IN NANOPARTICLES AND COLLOIDAL QUANTUM DOTS OF INDIUM ANTIMONIDE

Mosiyash D.S., Gavrikov M.V., Zhukov N.D.

Limited liability company «NPP VOLGA». Saratov, Russia.

In this paper, the study of the secondary emission coefficient on a single crystal and nanoparticles of indium antimonide was carried out and it was found that, depending on the energy of the primary electrons, it has a classical distribution for a single crystal and is the opposite for nanoparticles. In all cases, the distribution has an extremum point at the primary electron energy of ~ 400 eV, which, when calculating the electron mean free path in InSb, is of the order of 50 nm, which is comparable with the size quantization in indium antimonide.

УДК 621.318.51, 621.3.049.7 19-62

МЕХАНИЗМЫ НАКОПЛЕНИЯ ЗАРЯДА В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЯХ ЕМКОСТНЫХ МЭМС-ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ

Ткаченко А.В., Лысенко И.Е.

Южный Федеральный Университет,
Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Таганрог

Обзорный доклад посвящен необратимым отказам емкостных микроэлектромеханических (МЭМС) переключателей, вызванных прилипанием подвижных частей конструкции к неподвижным в результате заряда диэлектрического слоя. Особое внимание уделено описанию основных механизмов поляризации в диэлектриках слоях, используемых в емкостных МЭМС-переключателях.

Ключевые слова: *емкостной микроэлектромеханический (МЭМС) переключатель, заряд диэлектрического слоя, механизмы поляризации, надежность*

Главной проблемой надежности микроэлектромеханических (МЭМС) переключателей с емкостным принципом коммутации является прилипание металлических подвижных частей конструкции, а именно переключающего элемента, к диэлектрическому слою, осажденному на поверхность нижнего неподвижного металлического электрода, образующие при этом конденсатор переменной емкости. Принято считать, что прилипание обусловлено накоплением заряда в данном диэлектрическом слое [2]. В зависимости от полярности приложенного напряжения это может привести к тому, что переключающий элемент конструкции необратимо прилипнет к диэлектрическому слою либо к резкому увеличению величины управляющего напряжения.

В емкостных МЭМС-переключателях воздействие микроволнового излучения на диэлектрический материал вызывает его поляризацию. За это отвечает несколько основных механизмов поляризации, а именно: электронная, ионная, молекулярная (дипольная) и межфазная (пространственно-зарядная) [2-4]. На рис. 1 изображено влияние электрического поля на каждый из приведенных механизмов поляризации. Таким образом сумма вкладов каждого из механизма поляризации определяет итоговую поляризация P диэлектрического материала.

Электронная поляризация происходит в случае приложения внешнего электрического поля напряженностью $\vec{E} \neq 0$, при этом электроны смещаются относительно положительных ядер в направлении электрического поля. Данный механизм встречается во всех материалах и является самым быстрым поляризационным механизмом в диэлектрических материалах. Время релаксации составляет порядка 10^{-15} с.

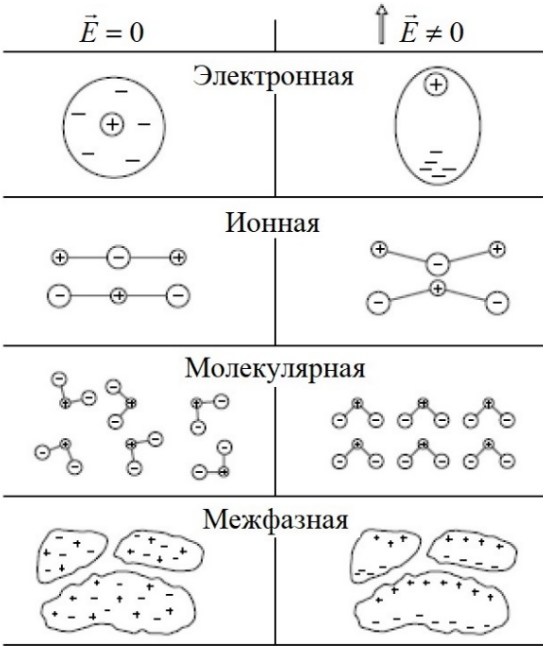


Рис. 1. Механизмы поляризации в диэлектрическом материале [2]

Ионная поляризация происходит в материалах, которые содержат постоянные ионные диполи. Данный механизм поляризации отличается от электронного тем, что происходит за счет относительного движения атомов вместо сдвига электронных облаков, окружающих атомы. При приложении внешнего электрического поля происходит разделение зарядов, которое приводит к смещению катионов и анионов в кристаллах относительно их равновесных положений. В частности катионы, притягиваются к отрицательно заряженному электроду, а анионы к положительно заряженному. Время релаксации составляет порядка 10^{-14}–10^{-12} с.

Другие механизмы поляризации [5, 6], ответственные за эффекты заряда диэлектрического слоя, характеризуются временем релаксации, которое может быть как низким – порядка 10^{-12} с, так и большим, например, в течении года. Эти механизмы принято относить к медленным механизмами поляризации, возникающим в результате ряда процессов, связанных с микроскопическим и макроскопическим смещением заряда.

Молекулярный механизм поляризации происходит в материалах, которые содержат постоянные молекулярные диполи. В нормальном состоянии материала молекулы ориентированы случайным образом. При приложении внешнего электрического поля происходит выстраивание постоянных диполей параллельно направлению электрического поля. Время релаксации для данного механизма поляризации зависит от сил сопротивления среды и может составлять от 10^{-12} с до нескольких дней. Кроме того, молекулярная поляризация неорганических материалов может быть вызвана структурными свойствами кристаллической решетки, ее несовершенством или легированием, например, в примесных вакантных дипольных системах.

Межфазная поляризация, которую иногда называют поляризацией Максвелла-Вагнера, происходит в гетерогенных материалах, содержащих свободные заряды (ионы, электроны) и характерна для систем с неоднородной структурой. Подвижные носители заряда в гетерогенном материале ускоряются прикладываемым внешним электрическим полем до тех пока они не начинают образовывать физические барьеры. Данное накопление заряда и определяет последующую поляризацию материала путем объемного переноса носителей заряда в фазе с более высокой проводимостью либо поверхностным переносом заряда. Как следствие могут заряжаться поверхности, границы зерен, межфазные границы и т.д. Время релаксации может варьироваться от миллисекунд до нескольких лет. Однако данный механизм поляризации может иметь два различных происхождения: внутреннее и внешнее. Внутренняя межфазная поляризация происходит за счет перераспределения уже существующих носителей заряда при наличии внешнего электрического поля и приводит к образованию гетерозарядов. С другой стороны, когда диэлектрический материал подвергается воздействию сильных внешних электрических полей, то в диэлектрический материал с электродов инжектируются избыточные электронные или ионные носители заряда. Эта межфазная поляризация имеет внешнее происхождение и приводит к гомозарядам. При этом внутренняя и внешняя межфазная поляризация делают диэлектрический материал пространственно не нейтральным. Межфазная поляризация гораздо более сложное явление, чем молекулярная поляризация, поскольку характеризуется сильной зависимостью от частоты электромагнитного излучения.

В случае электронной и ионной поляризации внешнее электрическое поле изменяет расстояние между участвующими зарядами, в результате чего возникает восстанавливающая сила, которая примерно пропорциональна расстоянию разделения зарядов диполя.

В случае молекулярной поляризации нет возникающей восстанавливающей механической силы, которая притягивает диполи обратно к случайной ориентации. Вместо этого существует множество случайных статических событий, которые являются откликом на движущую силу, вызванную приложенным внешним электрическим полем. Иными словами, если присутствует движущая сила, то существует равновесное состояние с чистым дипольным моментом. Если бы движущая сила внезапно исчезла, то сборка диполей приняла бы новое равновесное состояние (случайное распределение диполей) в течении некоторого характерного времени релаксации. Процесс не имеет резонансных явлений и характеризуется временем релаксации вместо резонансной частоты. Таким образом необходимо рассматривать два основных понятия: дипольная релаксация и дипольный резонанс.

На рис. 2 представлены действительная и мнимая часть диэлектрической проницаемости диэлектрических материалов в широком диапазоне частот [7, 8]. Ось частот находится в логарифмическом масштабе. Предпо-

лагается, что все поляризационные механизмы не будут оказывать никакого эффекта на очень больших частотах, поскольку в данном случае значение диэлектрической постоянной стремится к 1 при $f \to \infty$.

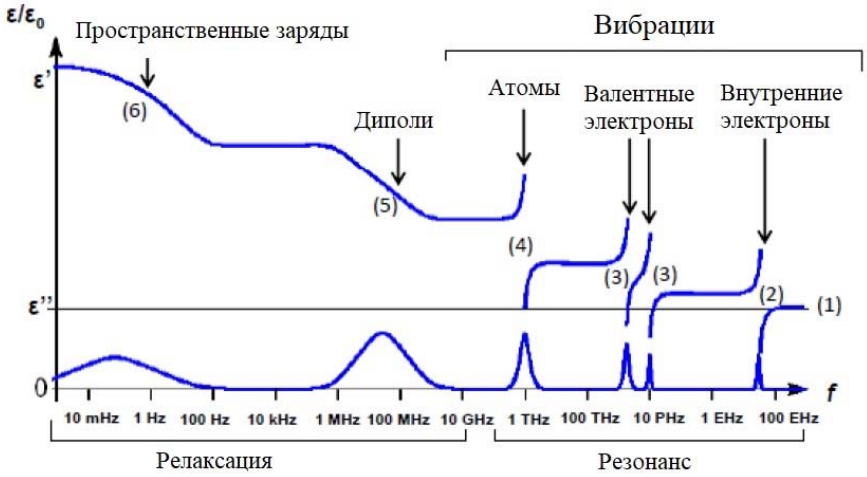


Рис. 2. Спектр диэлектрической проницаемости диэлектрических материалов в широком спектре частот [7, 8]

На рис. 3 изображено время релаксации различных механизмов поляризации, возникающих под действием импульсного внешнего электрического поля [9].

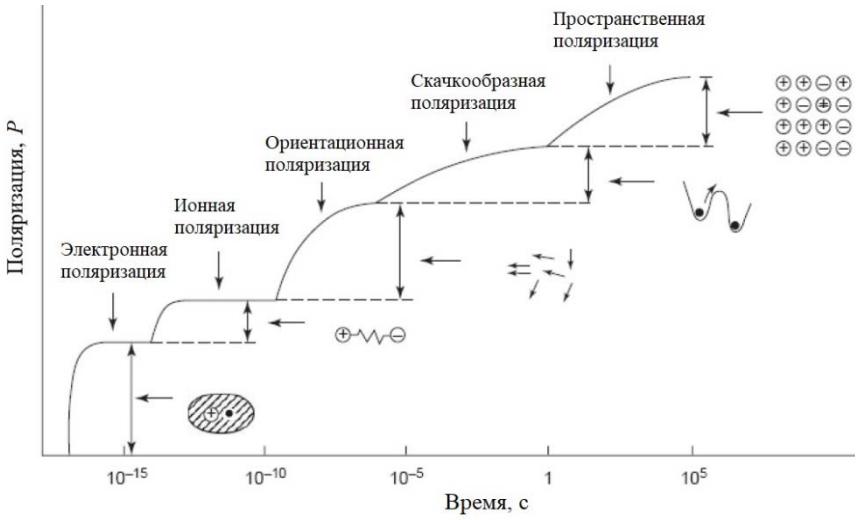


Рис. 3. Время релаксации различных механизмов поляризации под действием приложенного внешнего импульсного электрического поля [9]

Механизмы поляризации в диэлектрических материалах, используемых в качестве диэлектрических слоев емкостных МЭМС-переключателей, зависят также от структуры материла. Кроме того, материал диэлектрических слоев должен характеризоваться высокой диэлектрической проницаемостью ε_r, а также обладать низким значением тангенса диэлектрических потерь $\tan\delta \to 0$.

Литература

1. Rottenberg, X. Distributed dielectric charging and its impact on RF MEMS devices / X. Rottenberg, B. Nauwelaers, W. De Raedt, H. A. C. Tilmans // Proc. GAAS Symposium. – 2004. C. 475 – 478.
2. Botsco, R. Nondestructive Testing Handbook / R. Botsco, R. McMaster // ASNT. – Vol. 4. – 1986.
3. Hippel, A. V. Dielectric Materials and Applications / A. V. Hippel // John Wiley & Sons. – 1954.
4. Harrop, P. Dielectrics / P. Harrop // John Wiley & Sons. – 1972.
5. Böttcher, C. J. F. Theory of electric polarization / C. J. F. Böttcher // Amsterdam: Elsevier. – 1952.
6. Kao, K. C. Dielectric Phenomena in Solids With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes / K. C. Kao // Amsterdam: Elsevier. – 2004.
7. Electronic Materials // [Кильский университет] Инженерный факультет. URL:http://www.tf.unikiel.de/matwis/amat/elmat_en/index.html (дата обращения 14.04.2019).
8. Dielectric Spectroscopy // [Спектроскопия диэлектриков] URL: https://web.archive.org/web/20060118002845/http://www.psrc.usm.edu/maurit z/dilect.html (дата обращения 14.04.2019).

THE MECHANISMS OF CHARGING IN DIELECTRIC LA YERS OF CAPACITIVE MEMS SWITCHES

Tkachenko A.V., Lysenko I.E.

Southern Federal University, Institute of Nanotechnology, Electronics and Electronic Equipment Engineering, Taganrog

This review is devoted to irreversible failures of capacitive microelectromechanical (MEMS) switches caused by the adhesion of the moving parts of the structure to the stationary ones as a result of the charge of the dielectric layer. Special attention is paid to the description of the basic polarization mechanisms in dielectric layers used in capacitive MEMS switches.

УДК 621.382.2 19-82

КОМПАКТНАЯ МОДЕЛЬ ДИОДОВ ШОТТКИ С ИОННО-ЛЕГИРОВАННЫМИ СЛОЯМИ НА НИТРИДЕ ГАЛЛИЯ

Желаннов А.В.[1], Петров М.Н.[2], Селезнев Б.И.[2], Федоров Д.Г.[1]*

[1]АО «ОКБ-Планета», Великий Новгород
*FedorovDG@okbplaneta.ru
[2]Новгородский государственный университет
им. Ярослава Мудрого, Великий Новгород

Рассматривается синтез компактной (SPICE) модели диода Шоттки. Реализован на базе модифицированной модели обычного диода на p-n переходе путем экстракции входящих в ее состав параметров из экспериментальных данных диода Шоттки с ионно-легированными слоями на основе GaN: ВАХ, ВФХ.

Структуры с барьером Шоттки на основе нитрида галлия представляют большой интерес как перспективные компоненты для создания приборов силовой электроники, мощных СВЧ транзисторов и монолитных интегральных схем, инжекционных лазеров и светодиодов. В работах [1,2] показана перспективность использования ионной имплантации для формирования омических контактов на нитриде галлия.

В настоящей работе, для изготовления диодных структур, использовались образцы GaN, выращенные методом MOCVD на сапфировой подложке диаметром 2 дюйма. Толщина активного слоя GaN составляет 2.5 мкм.

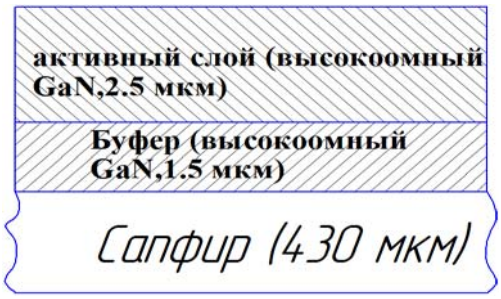


Рисунок 1 – Исходная эпитаксиальная структура GaN

При формировании диода Шоттки проводится большое количество последовательных технологических операций.

Формирование меза структуры. Меза структура формируется путем ионного травления активного слоя до буфера. Меза применяется в качестве межприборной изоляции для устранения утечек. Травление активного слоя проводится через маску. В качестве маски использовался Ni толщиной 0.4 мкм.

В слое маски, с помощи фотолитографии и химического травления металла, формируются окна, в которых в дальнейшем проводится ионное травление GaN. При достижении необходимой глубины мезы (буфера) ион-

ное травление прекращается. Остатки металлизации маски удаляются химическим травлением.

Так как в процессе ионного легирования подложки не нагреваются, то для формирования окон для имплантации Si^+ использовался фоторезист.



Рисунок 2 – Формирование ионно-легированных слоев

Ионное легирование кремнием осуществлялось на установке «Везувий-1» с энергией 50 кэВ и дозой 10^{15}см$^{-2}$. Для минимизации эффекта каналирования, имплантация ионов кремния проводилась при комнатной температуре под углом 7° к нормали. Для активации примеси использовался высокотемпературный фотонный отжиг. Отжиг проводился в течении 1 минуты при температуре 1250 °С в среде азота. В качестве защитных покрытий при отжиге использовались пленки SiO_2. Степень активации внедренной примеси достигает 100 % при температуре отжига 1250 °С, подвижность при этом достигает значений 40 см^2/(В·с).

На сильнолегированных n^+-GaN областях формируются омические контакты. В качестве металлизации омических контактов была выбрана система Ti/Al/Ni/Au с соответствующими толщинами 50/4000/20/150 нм.

Для формирования барьерного контакта использовалась технология взрывной фотолитографии. Контакты Шоттки площадью $9\cdot10^{-4}$ см^2 формировались на основе двухслойной системы металлизации Ni/Au и имели толщины 20 нм и 150 нм соответственно.



Рисунок 3 – Формирование металлизации

Заключительной операцией является пассивация поверхности. Для пассивации поверхности структуры традиционно используются пленки SiO_2.

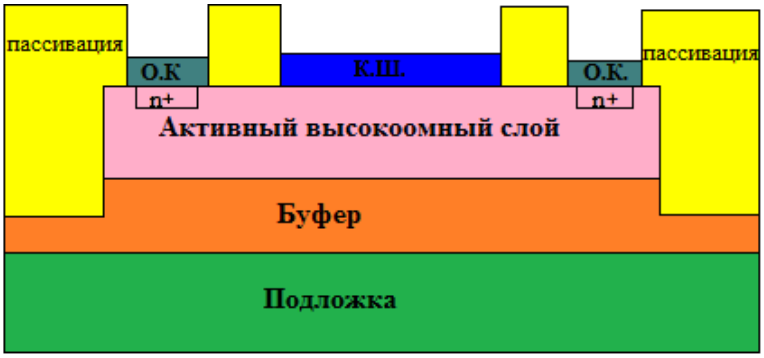


Рисунок 4 – Диодная структура на GaN с ионно-легированными слоями

В качестве инструментария, используемого для отладки и оптимизации технологического процесса изготовления диода Шоттки, в данной работе наряду с традиционными методиками предложено использование его компактной модели.

Синтез компактной (SPICE) модели диода Шоттки реализован на базе модифицированной модели обычного диода на p-n переходе путем экстракции входящих в ее состав параметров из экспериментальных данных: ВАХ, ВФХ и температурных зависимостей тока диода Шоттки.

Для экстракции параметров компактной модели разработан комплекс алгоритмов на базе двух типов численных методов: полиномиальной аппроксимации методом наименьших квадратов и методики, основанной на математическом аппарате теории оптимизации. Программная реализация алгоритмов выполнена с использованием языка программирования MatLab.

Дополнительным преимуществом данного подхода является возможность экстракции ряда электрофизических параметров: высоты барьера Шоттки, концентрации примесей в подложке, плотности поверхностных состояний на границе раздела металл-полупроводник, постоянной Ричардсона, падения напряжения для прямого смещения и плотности тока**,** при которой начинается саморазогрев диода. Хотя перечисленные параметры не являются параметрами компактной модели, тем не менее, они крайне важны с точки зрения оценки качества технологического процесса изготовления диода.

Результатом выполнения данной работы является экстракция из экспериментальных данных восьми параметров SPICE модели диода Шоттки на GaN, которые сведены в таблицу.

Таблица – Экстрагированные параметры диода Шоттки

Is, A	n	Rs, Ом	BV, B	IBV, A	CJO, пФ	VJ,B	M
8.21×10^{-9}	1.25	9.173	97.5	1.9×10^{-4}	7.484	1.027	0.319

Литература

1. F. Recht, L. McCarthy, S. Rajan, A. Chakraborty., C. Poblenz, A. Corrion, J.S. Speck, U.K. Mishra, IEEE Electron Device Lett., **27 (**4), 205 (2006).
2. A.V. Zhelannov, B.I. Seleznev, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 441 (2018) 012045.
3. Б.И. Селезнев, Г.Я. Москалев, Д.Г. Федоров, ФТП, **50** (6), 848, 853 (2016).

COMPACT MODEL OF SCOTT DIODES WITH ION-ALLOYED LAYERS ON GALLIUM NITRIDE

A.V. Zhelannov[1], M.N.Petrov,[2] B.I.Seleznev2, D.G.Fedorov[1]*

[1]SC «OCB-Planet», Velikiy Novgorod

*FedorovDG@okbplaneta.ru

[2]Yaroslav-the-Wise Novgorod State University, Velikiy Novgorod

Discusses the synthesis of a compact (SPICE) model of the Schottky diode on GaN. Implemented on the basis of a modified model of a conventional diode at the p-n junction by extracting its constituent parameters from the experimental data: VAC, VFC and temperature dependences of the Schottky diode current. To create diode structures, epitaxial layers of gallium nitride grown by MOCVD on a sapphire substrate were used. Ohmic contacts of diode structures were formed on ion-doped epitaxial layers.

УДК 621.382.3 19-83

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНЗИСТОРОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ГАЛЛИЯ

Желаннов А.В.[1], Селезнев Б.И.[2], Федоров Д.Г.[1]

[1]ОАО «ОКБ-Планета», Великий Новгород
ZhelannovAV@okbplaneta.ru
[2]Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого, Великий Новгород

В работе представлен маршрут изготовления транзисторов на нитриде галлия. В результате проведенных работ получены опытные образцы кристаллов транзисторов с длиной и шириной затвора 0,5 мкм и 0,8 мм соответственно. Представлены основные статические характеристики.

Ключевые слова: *нитрид галлия, транзистор, гетероструктура, омический контакт, контакт Шоттки, вольтамперная характеристика*

Одними из перспективных материалов современной микроэлектроники являются соединения на основе полупроводниковых нитридов. Преимущества данной группы материалов, большая ширина запрещенной зоны и соответственно большие напряжения пробоя, высокая скорость насыщения электронов, позволяют использовать их для разработки элементной базы силовой СВЧ-электроники [1].

Целью настоящей работы является разработка технологии формирования транзисторов на основе структуры AlGaN/GaN. Структура исходного материала представлена на рисунке 1.

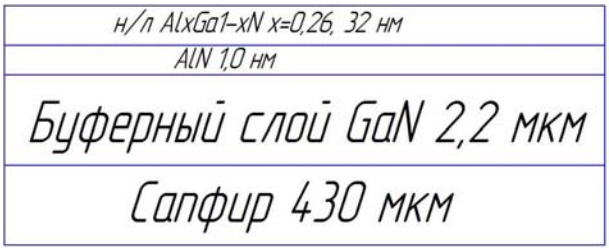


Рис. 1 Исходная гетероэпитаксиальная структура

Эпитаксиальные слои выращивались на 2-х дюймовых сапфировых подложках методом химического осаждения из газовой фазы с использованием металлорганических соединений.

Маршрут изготовления состоял из последовательности технологических операций, ключевыми из которых являются травление меза-изоляции, формирование систем омических и барьерных контактов и пассивации поверхности.

Изоляция активных областей приборных структур осуществляется удалением полупроводниковых слоев с помощью плазмохимического травления. Сильные химические связи в нитридных полупроводниках обусловливают использование хлорсодержащих сред для проведения процесса

травления. В данной работе процесс травления осуществлялся в хлорсодержащей среде на основе $Cl_2/BCl_3/Ar$ [2]. Травление гетероструктуры проводилось через фоторезистивную маску со скоростью порядка 0,8 мкм/мин на глубину порядка 200 нм.

Второй ключевой операцией является формирование омических контактов с минимальным контактным сопротивлением и приемлемой морфологией поверхности для проведения дальнейших технологических операций. Изготовление омических контактов осуществлялось путем электронно-лучевого напыления системы металлизации Ti/Al/Ni/Au на двухслойную систему фоторезистов с последующим удалением маски. Использование двухслойной системы фоторезистов обеспечивает формирование отрицательного наклона профиля стенки, облегчающего процесс удаления металла и позволяющего получить ровный край контакта.

Для получения омического контакта проводится быстрый термический отжиг при температуре 720 °С в течении 45 секунд в атмосфере азота.

Оценка контактного сопротивления проводилась методом длинной линии [3], морфология поверхности оценивалась с помощью оптического профилометра. Вольтамперные характеристики и внешний вид омических контактов представлены на рисунках 2 и 3.

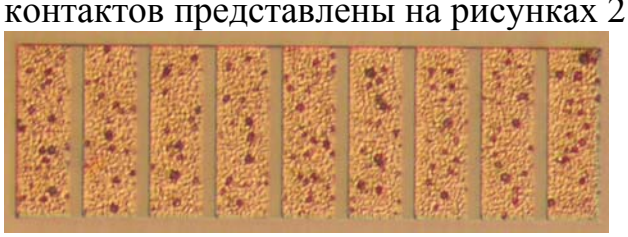


Рис. 2 Внешний вид омических контактов транзисторной структуры

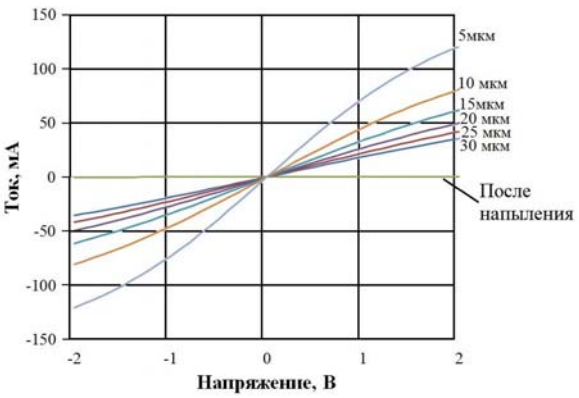


Рис. 3 Вольтамперные характеристики тестовой структуры для определения контактного сопротивления

Расчет удельного контактного сопротивления, выполненный методом длинной линии, показывает величину ρ_c на уровне 0,6 Ом·мм.

Формирование контакта затвора осуществлялось с использованием электронной литографии на основе трехслойной системы электронных резистов для получения Т-образного профиля. Этапы формирования затвора представлены на рисунке 4.

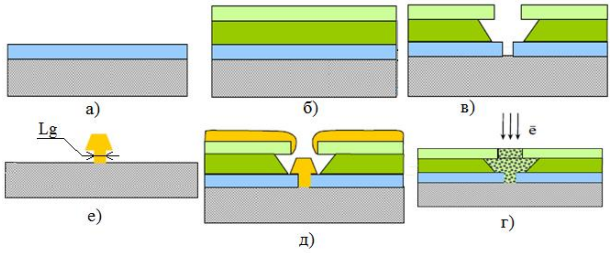


Рис. 4 Этапы формирования маски электронных резистов для формирования Т-образного затвора

Длина затвора, L_g, получаемая на операции электронной литографии составляла 0,5 мкм. Контакты затворной металлизации получены напыле-

нием системы металлизации на основе Ni/Au и представляют собой набор единичных затворов с шириной 100 мкм и показаны на рисунке 5.

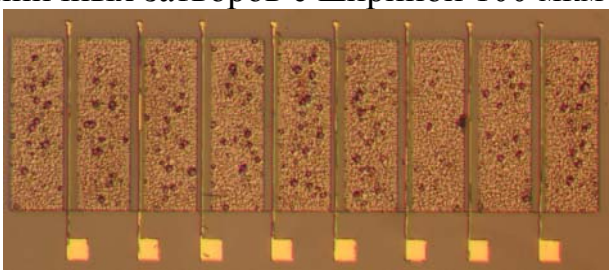


Рис. 5 Внешний вид затворной металлизации

На следующем этапе формирования транзисторных структур производится пассивация поверхности путем осаждения пленки нитрида кремния, получаемой плазмо-химическим осаждением с использованием газовой смеси моносилана, аргона и азота.

Формирование контактных площадок стока, истока и затвора производится с помощью взрывной фотолитографии и электронно-лучевого напыления системы Ti/Au (0,01/0,3 мкм).

Соединение контактов истока проводится с помощью технологии воздушных мостов. Формирование мостов осуществлялось напылением системы Ti/Au с последующим выращиванием гальванического золота. Внешний вид готовых транзисторных структур представлен на рисунке 6.

После формирования на пластине транзисторных структур, проводилась операция утонения сапфировой подложки до толщины 80 мкм с дальнейшим разделением на кристаллы с помощью лазера. На рисунке 7 показан внешний вид кристалла транзистора, полученного по описанной выше технологии.

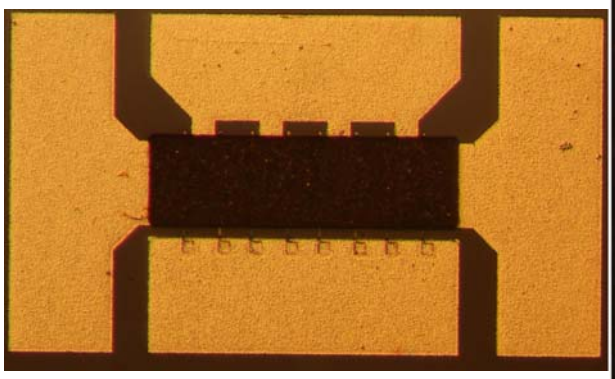


Рис. 6 Внешний вид готовых транзисторных структур

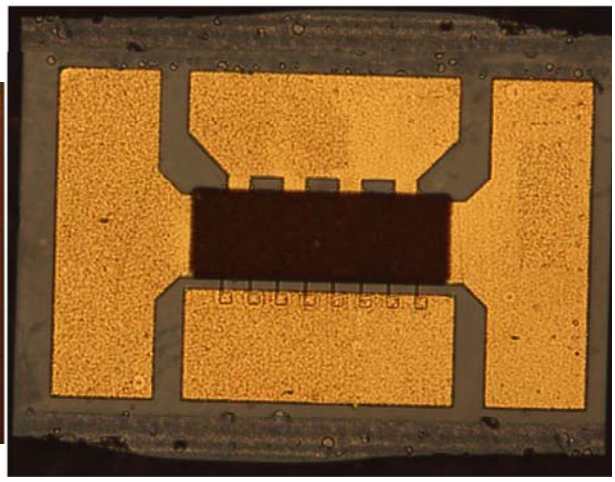
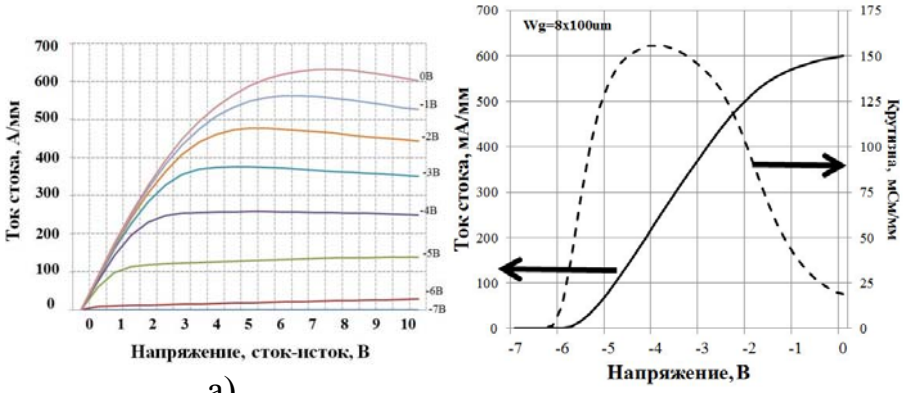


Рис. 7 Внешний вид кристалла транзистора с затвором 8×100 мкм

На полученных кристаллах транзисторов проведен анализ выходных вольт-амперных и переходных характеристик. На рисунке 8 представлены выходные вольт-амперные характеристики кристаллов транзисторов.

Максимальный ток стока составляет 0,60 А/см^2, крутизна – 155 мСм/мм.



а) б)

Рис. 8 Выходные вольт-амперная (а) и передаточная (б) характеристики транзисторов

В результате проведенных исследований получена технология постростовой обработки транзисторных структур на основе нитрида галлия. Получены опытные образцы кристаллов транзистора и измерены их характеристики.

Публикация подготовлена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания, проект № 3.3572.2017/4.6

Литература

1. Туркин, А. Нитрид галлия как один из перспективных материалов в современной оптоэлектронике / А. Туркин // Компоненты и технологии. 2011. № 5. С. 6–10.
2. 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.
3. Desmaris V., Eriksson J. Electrochemical and Solid-State letters 7(4), 2004, p. G72-74.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF MANUFACTURING AND RESEARCH OF TRANSISTORS ON THE BASIS OF GALLI NITRIDE

A.V. Zhelannov[1]*, B.I.Seleznev[2], D.G. Fedorov[1]

[1] JSC «OCB-Planet», Velikiy Novgorod
ZhelannovAV@okbplaneta.ru
[2] Novgorod State University, Velikiy Novgorod

The paper presents the route of manufacturing transistors on gallium nitride. As a result of the work done, prototypes of transistor crystals with a gate length and width of 0.5 μm and 0.8 mm, respectively. The basic static characteristics are presented.

Key words: *gallium nitride, heterostructure, ohmic contact, Schottky contact, current-voltage characteristic.*

УДК 621.315 19-97

СТЕНД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЦТС

Варзарев Ю.Н., Каменцев А.С., Петров В.В.

Южный федеральный университет,
Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Таганрог

Рассматривается устройство стенда для автоматизированных измерений электрофизических параметров тонких пленок сегнетоэлектрических материалов. Приведена схема измерительного стенда, его возможности, описаны экспериментальные методы исследования сегнетоэлектрических структур на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС).

Измерение параметров сегнето- и пьезоэлектрических материалов является важной задачей при создании различных датчиков, пьезопреобразователей. Этой задаче посвящено большое количество публикаций. В частности, методики и экспериментальные установки по исследованию пьезокерамических материалов описаны в [1, 2].

Возможность формирования тонких сегнетоэлектрических пленок на различных подложках открывает широкие возможности для конструирования приборов, изготавливаемых по интегральной технологии, например, сегнетоэлектрические запоминающие устройства, функциональные устройства СВЧ диапазона, микроэлектромеханические устройства [3].

К числу наиболее эффективных сегнетоэлектриков для применения в таких устройствах относится цирконат-титанат свинца (ЦТС). В ЦКП «Микросистемной техники и интегральной сенсорики» Южного федерального университета разработана технология формирования сегнетоэлектрических пленок ЦТС методом высокочастотного реактивного плазменного распыления в атмосфере кислорода на установке «Плазма 80-СЭ» [4].

Целью данной работы является разработка программно-аппаратного комплекса (стенда) для автоматизированных измерений электрофизических параметров тонких пленок ЦТС таких как спонтанная поляризация, диэлектрические параметры, токи утечки. Для проведения данных измерений используются конденсаторные структуры металл-ЦТС-металл или полупроводник-ЦТС-металл.

Структурная схема измерительного стенда показана на рисунке. Используемые в составе данного стенда приборы работают под управлением персонального компьютера. Программа управления разработана в среде графического программирования LabVIEW.

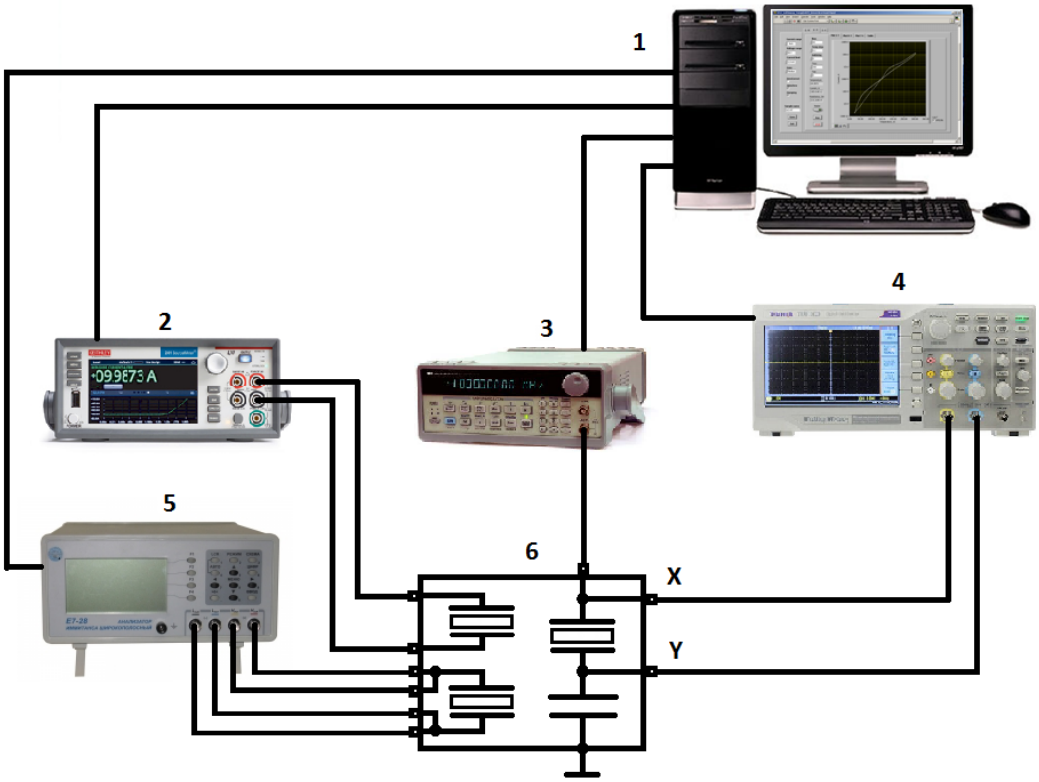


Рисунок. Схема стенда для измерения электрофизических параметров пленок ЦТС. 1 - персональный компьютер с программным обеспечением, 2 - источник-измеритель Keithly 2450, 3 - генератор сигналов специальной формы ГСС-05, 4 - осциллограф Tektronix TBS1042, 5 - измеритель иммитанса Е7-28, 6 - экранированная измерительная ячейка с исследуемыми образцами

Разработанный стенд позволяет в автоматизированном режиме измерять вольт-амперные (ВАХ) и вольт-фарадные характеристики (ВФХ), частотные зависимости емкости и проводимости в диапазоне 25 Гц – 10 МГц, петли сегнетоэлектрического гистерезиса. Данные измерения позволяют получить такие характеристики исследуемого материала как удельное сопротивление, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, величина спонтанной поляризации, коэрцитивное поле.

Для измерения ВАХ, токов утечки, сопротивления используется источник-измеритель Keithly 2450. Измеритель иммитанса (LCR) Е7-28 используется для измерения ВФХ, импедансной спектроскопии (частотные зависимости комплексной проводимости).

Для измерения зависимости спонтанной поляризации от прикладываемого к конденсаторной структуре напряжения используется метод Сойера-Тауэра [5], позволяющий получать петли гистерезиса на экране осциллографа. Низкочастотный синусоидальный сигнал с генератора (ГСС-05) подается на последовательно соединенные сегнетоэлектрический и эталонный конденсаторы. Напряжения с этих конденсаторов пропорциональные величинам приложенного поля и поляризации подаются на каналы X и Y

осциллографа (Tektronix TBS1042) формируя петлю сегнетоэлектрического гистерезиса.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-11019.

Литература

1. Головин В.А. и др. Физические методы исследования и практическое применение пьезоматериалов. Москва: Техносфера, 2016. – 272 с.
2. Земляков В.Л. Измерительные технологии в пьезоэлектрическом приборостроении. Ростов-на-Дону, 2010. – 114 с.
3. Воротилов К.А., Мухортов В.М., Сигов А.С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. – М.: Энергоатомиздат, 2011. – 175 с.
4. Коваленко Д.А., Петров В.В., Клиндухов В.Г. Исследование влияния технологических параметров формирования тонких пленок цирконата-титаната свинца на их структурные и электрофизические свойства // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2014. – № 9 (158). – С. 124-132.
5. C. D. Sawyer and C. H. Tower. Rochelle salt as a dielectric // Physical Review, 1930, V. 35, pp. 269-273

STAND FOR RESEARCH OF ELECTROPHYSICAL PARAMETERS OF THIN PZT FILMS

VarzarevYu.N., Kamentsev A.S., Petrov V.V.

Southern Federal University, Institute of Nanotechnologies, Electronics and Equipment Engineering, Taganrog

A stand device for automated measurements of the electrophysical parameters of thin films of ferroelectric materials is considered. A scheme of the measuring stand, its capabilities, experimental methods for studying ferroelectric structures based on lead zirconate titanate (PZT) are described.

УДК 621.382; 621.3.032 19-100

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 закреплённых тонкоплёночных элементах. Плёнки могу 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 микромембранных 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 слоёв.

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:

$$\Delta\sigma_{\text{тепл}} = -E_{\text{ср}}\alpha_{\text{ср}}\Delta T\,,$$

где E_Σ – средний модуль Юнга слоев, составляющих мембрану; $\alpha_{ср}$ – среднее значение коэффициента линейного расширения слоев, составляющих мембрану.

Для активации и детектирования прогиба мембраны использовались два лазера, которые располагались с противоположных сторон закреплённой 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 учётом расходимости пучка. Отраженный сигнал, пропорциональный перемещениям мембраны под действием лазерного излучения, представлен на рис. 1.

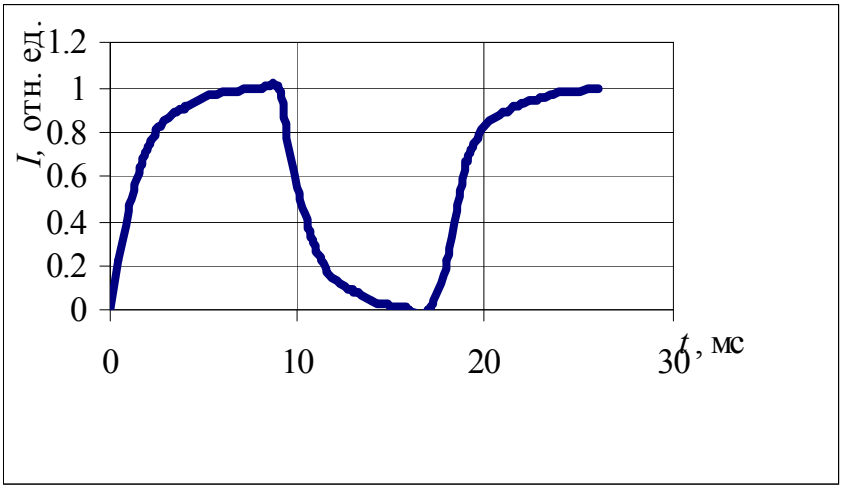


Рис. 1. Интенсивность сигнала, полученная от мембраны, пропорциональная прогибу мембраны под действием лазерного излучения

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 неё лазерного излучения. Эта зависимость показана на рис. 2.

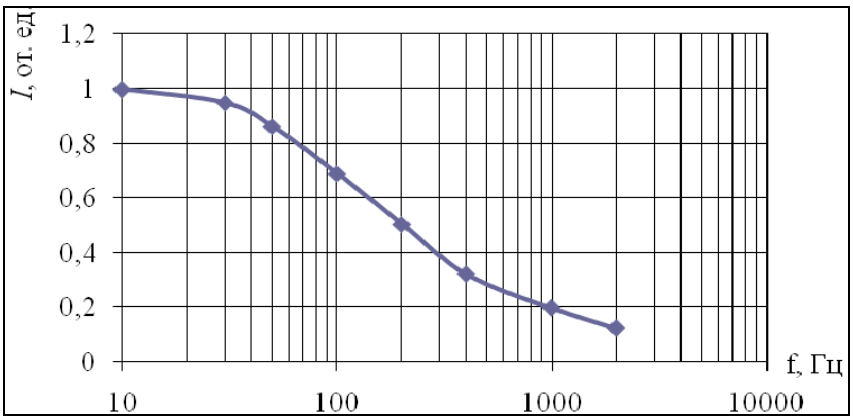


Рис. 2. Амплитудно-частотная характеристика колебаний гофрированной мембраны при воздействии на неё лазерного излучения

По амплитудно-частотной характеристике была определена граничная частота затухания амплитуды сигнала, которая для данных условий составила около 100 Гц. Её относительно малые значения по сравнению 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. Расчёт 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 тонкоплёночных композициях микромеханики: автореф. дисс. канд.тех. наук: 05.27.06 / О.Н. Асташенкова. – СПб., 2015. –18 с.

УДК 621.382.323 19-110

СРАВНЕНИЕ ЧАСТОТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК HEMT AlGaN/GaN, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ПО 0,25 мкм ТЕХНОЛОГИИ СО СПЛАВНЫМИИ НЕСПЛАВНЫМИ ОМИЧЕСКИМИ КОНТАКТАМИ

Павлов А.Ю., Павлов В.Ю., Слаповский Д.Н.,
Клековкин А.В., Майтама М.В.

Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники
Российской академии наук, Москва

В данной работе были изготовлены тестовые HEMT A-GaN/AlN/GaN с использованием сплавной и несплавной технологий формирования омических контактов для последующего их сравнения. При формировании сплавных омических контактов использовалась композиция Si/Al/Ti/Au, с контролируемым процессом сплавления. Для несплавных омических контактов была выбрана композиция Cr/Pd/Au. Для сравнения полученных макетов HEMT AlGaN/AlN/GaN были сняты статические и динамические характеристики. По результатам исследования видно, что транзисторы со сплавными омическими контактами Si/Al/Ti/Au незначительно проигрывают транзисторам с несплавными омическими контактами.

Интерес к нитридным гетероструктурам AlGaN/GaN ведущих разработчиков и промышленных предприятий электронной компонентной базы связывают с перспективами внедрения мощных сверхвысокочастотных (СВЧ) приборов на их основе благодаря большому ряду преимуществ. Базовым элементов монолитной интегральной схемы (МИС) является полевой транзистор, одним из этапов создания которого является формирование омических контактов к AlGaN/GaN гетероструктуре. На сегодняшний день достаточно большая потребность в приборах для реализации технических задач СВЧ диапазона 10-12 ГГц (X-диапазон). Омические контакты стока и истока HEMT могут быть сформированы как по технологии сплавных, так и несплавных контактов. Обе технологии имеют свои преимущества и недостатки, которые в том числе отражаются на частотных характеристиках изготовленных СВЧ-транзисторов. Поэтому целью данной работы является сравнить частотные характеристики СВЧ полевых транзисторов, изготовленных с омическими контактами по разным технологиям. В работе предлагается использовать технологию сплавных омических контактов на основе Si/Al для МИС сантиметрового диапазона длин волн, так как для частот 10-12 ГГц и менее предъявляются менее жесткие требования по расстоянию сток-исток и по вписыванию короткого затвора в это расстояние. На сегодняшний день наиболее используемыми в СВЧ полевых транзисторах являются несплавные омические контакты. Для итогового сравнения характеристик транзисторов необходимо изготовить тестовые транзисторы с использованием обеих технологий и исследовать их характеристики.

В институте СВЧ полупроводниковой электроники имени В.Г. Мокерова разработаны обе технологии формирования омических контактов. Рассмотрим кратко принцип их формирования.

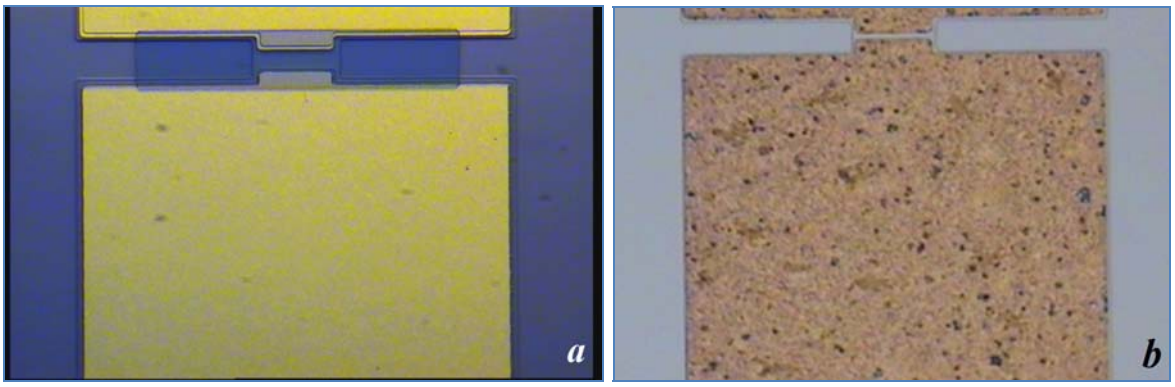


Рисунок 1. Фотографии морфологий: a – несплавных омических контактов, b – сплавных омических контактов на основе Si/Al

Сплавные омические контакты – контакты к полупроводниковым гетеросистемам, формируемые с использованием технологии высокотемпературного быстрого термического отжига (БТО). Нами предложена новая контактная система металлизации для сплавных омических контактов Si/Al/Ti/Au. Использование данной сплавной композиции на основе Si/Al к гетероструктурам AlGaN/GaN позволило снизить температуру отжига до 675 – 700 °C, что привело к улучшению морфологии сплавных омических контактов по сравнению с традиционными на основе Ti/Al. Более того, это позволило расширить диапазон рабочих температур сплавления, сделав процесс более воспроизводимым и менее ограниченным жесткими временными и температурными рамками. Хорошая воспроизводимость данной технологии должна в перспективе увеличить процент выхода годных приборов [1]. Формирование несплавных омических контактов в свою очередь требует определенной подготовки полупроводника в области под омическим контактом: его легирования или же удаления полупроводника под контактом до уровня двумерного электронного газа с последующим ростом сильнолегированного GaN (доращивание n^+-GaN). Технология несплавных омических контактов, безусловно, позволит получать контакты с улучшенной морфологией и меньшим значением удельного контактного сопротивления по сравнению со сплавными омическими контактами, проигрывая, однако, ей в термостабильности [2]. Делая свой выбор в пользу несплавных омических контактов также стоить иметь в виду, что данная технология требует использования высокотехнологичного оборудования в купе с большим числом технологических операций. На рисунке 1 представлены морфологии омических контактов, полученных с использованием разных технологий их формирования. Видно, что несплавные омические контакты позволяют получить гладкий рельеф металлизации, по

сравнению со сплавными методами, обеспечивая ровный край и гладкие метки для лучшего вписывания в расстояние сток-исток.

При росте рабочих частот приборов необходимо уменьшать расстояние сток-исток, длину затвора, предъявляются жесткие требования к точности вписывания затвора на этапе литографии. Использование сплавной технологии приводит к изменению геометрии меток, требующего дополнительного слоя металлизации меток после сплавления, что приводит к погрешности вписывания. Для оценки того, как сказывается использование той или иной технологии формирования омических контактов на частотные характеристиках СВЧ полевых транзисторов на гетероструктуре A-GaN/GaN, были изготовлены и сняты частотные характеристики тестовых СВЧ-транзисторов на однотипных гетероструктурах с длиной затвора 0.25 мкм и суммарной шириной 100 мкм. Так же оценены значения крутизны полученных транзисторов, определяющие их частотные характеристики.

Для изготовления тестовых полевых транзисторов AlGaN/GaN требуется выполнить следующую последовательность технологических операций: формирование приборной меза-изоляции; формирование омических контактов (сплавная/несплавная технологии); создание сложного профиля в резистивной маске, с последующим напылением металлизации выпрямляющего контакта (формирование затвора Шоттки); двухстадийное формирование пассивации активных областей (плазмохимическое нанесение диэлектрической пленки, удаление диэлектрика через резистивную маску по рисунку пассивации).

В транзисторах со сплавными омическими контактами использовалась система металлизации Si (6.5 нм) – Al (55 нм) – Ti (25 нм) – Au (55 нм), наносимая термическим (резистивным) методом в вакууме. Далее проводился высокотемпературный быстрый термический отжиг данной композиции 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 [3].

В транзисторах с несплавными омическими контактами, перед их напылением предварительно формировалась диэлектрическая маска, через которую осаждался методом молекулярной лучевой эпитаксии сильнолегированный GaN. Таким образом, создавался сильнолегированный слой полупроводника под контактной металлизацией, которая не требует последующего высокотемпературного отжига. Значение удельного контактного сопротивления составило 0.15 Ом·мм [4].

Ранее были сняты выходные вольтамперные характеристики и зависимости крутизны от напряжения на затворе тестовых транзисторов, изготовленных с применением сплавной и несплавной технологий, с характерной длиной затвора для приборов X-диапазона (0.25 мкм). Частотные характеристики транзисторов имеют линейную зависимость от крутизны. Значение удельной крутизны для транзисторов со сплавными омическими

контактами составило 360 мСм/мм, для транзисторов с несплавными – 395 мСм/мм. [5].

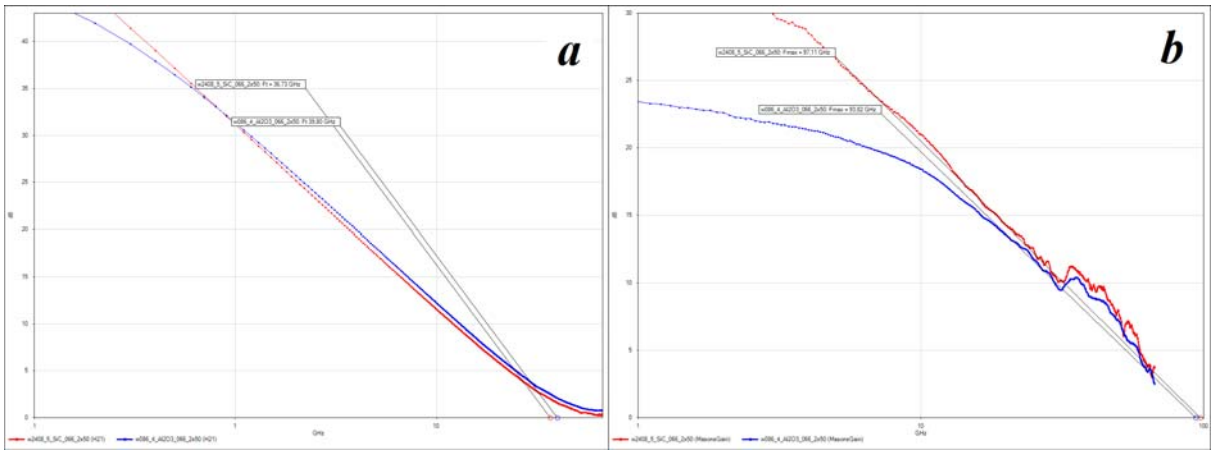


Рисунок 2. Частотные характеристики СВЧ полевых транзисторов изготовленных по сплавной (красная кривая) и несплавной (синяя кривая) технологиям: a - граничная частота усиления по току (F_t),b - граничная частота усиления по мощности (F_{max})

С использованием векторного анализатора были сняты S-параметры транзисторов и оценены их частотные характеристики: граничная частота усиления по току (F_t) и граничная частота усиления по мощности (F_{max}). Для транзисторов, изготовленных по сплавной технологии, F_t составило 36,73 ГГц, F_{max} составило 97,11 ГГц. Для транзисторов, изготовленных по несплавной технологии, F_t составило 39,80 ГГц, F_{max} составило 93,82 ГГц.

Таким образом, оценка частотных характеристик транзисторов, изготовленных по разным технологиям (сплавная и несплавная) формирования омических контактов с длиной затвора 0,25 мкм, показала, что использование предложенных СВЧ полевых транзисторов со сплавными омическими контактами для приборов X-диапазона допустимо, так как изготовленные транзисторы практически не уступают аналогичным, но изготовленным с использованием технологии несплавных омических контактов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда поддержки образования и науки имени члена-корреспондента РАН, профессора В.Г. Мокерова.

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. А.Ю. Павлов, В.Ю. Павлов, Д.Н. Слаповский. «Термическая стабильность несплавных омических контактов к гетероструктурам AlGaN/GaN» // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. Вып. 22. С. 96-103.

3. Слаповский Д.Н., Павлов А.Ю., Павлов В.Ю., Клековкин А.В., Томош К.Н. «Использование сплавных омических контактов на основе Si/Al при изготовлении полевых транзисторов на гетероструктурах AlGaN/GaN» // «Мокеровские чтения – 2018» / Сборник трудов 9-ой Международной научно-практической конференции по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники, 23 мая 2018 г. Москва. – М.: НИЯУ МИФИ, 2018, − с. 50-51.
4. Павлов А.Ю., Павлов В.Ю., Слаповский Д.Н., Арутюнян С.С., Федоров Ю.В., Мальцев П.П. «Несплавные омические контакты для транзисторов с высокой подвижностью электронов на гетероструктурах AlGaN/GaN» // Микроэлектроника. – 2017, т. 46, № 5, с. 340–347.
5. Слаповский Д.Н., Павлов А.Ю., Павлов В.Ю., Клековкин А.В., Майтама М.В. «Сравнение статических характеристик HEMT AlGaN/GaN, изготовленных по технологиям сплавных и несплавных омических контактов» // INTERMATIC – 2018 / Материалы международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения», 19-23 ноября 2018 г., – с. 721-724.

COMPARISON OF FREQUENCY CHARACTERISTICS OF HEMT AlGaN / GaN, MANUFACTURED BY 0.25μ TECHNOLOGY WITH ALLOYED AND NON-ALLOYED OHMIC CONTACTS

Pavlov A.Yu., Pavlov V.Yu., Slapovskiy D.N., Klekovkin A.V., Maytama M.V.

Institute of Ultrahigh-Frequency Semiconductor Electronics,
Russian Academy of Sciences, Moscow

In this work, AlGaN/AlN/GaN HEMTs were manufactured using alloyed and non-alloyed ohmic contacts formation technologies for subsequent comparison. The Si/Al/Ti/Au metal composition of ohmic contacts was used, with a controlled thermal treatment. The Cr/Pd/Au metal composition was chosen for non-alloyed ohmic contacts. Static and dynamic characteristics of these HEMTs were obtained for a comparative analysis. According to the results of the study, it is clear that transistors with alloyed ohmic contacts Si/Al/Ti/Au insignificantly concede to transistors with non-alloyed ohmic contacts.

УДК 621.382 19-117

МИКРОВОЛНОВЫЙ СЕЙСМОДАТЧИК

Ширяев А.В., Кодзасова Т.Л., Гугиев Э.Г.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Приводится описание конструкции микроволнового сейсмодатчика, использующего генератор на диоде Ганна, амплитуда колебаний которого модулируется с помощью напряжения, поступающего с тензорезисторного моста.

Микроволновые устройства широко используются при решении самых разнообразных задач, в том числе связанных с оценкой геофизической обстановки Земли. Достоинством микроволнового диапазона является высокая информационная емкость, возможность направленной передачи информации и т.д.

В [1] предлагается в качестве микроволнового датчика колебаний с малыми амплитудами использовать диодный генератор с высокодобротным цилиндрическим резонатором, работающим на виде колебаний H_{011}. Работа такого датчика основана на изменении геометрических размеров резонатора при воздействии на него механических воздействий.

В данной работе предлагается использовать в качестве сейсмодатчика микроволновый генератор 3-см диапазона длин волн на диоде Ганна с модуляцией колебаний напряжением, снимаемым с тензорезисторного моста.

Конструкция сейсмодатчика представлена на рисунке 1.

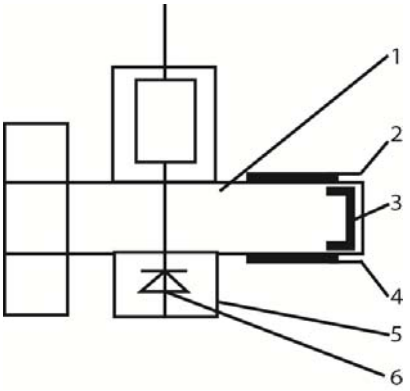


Рис. 1. Конструкция микроволнового сейсмодатчика

Колебательную систему генератора сейсмодатчика образует отрезок прямоугольного волновода 1 стандартного сечения 10х23 мм^2, наружная боковая поверхность стенок которого используется для крепления (приклеивания) тензорезисторов 2,4, являющихся чувствительными элементами сейсмодатчика, образующих тензорезисторный преобразователь. Диод Ганна 6 и фильтр питания диода устанавливаются в коаксиальную диодную секцию 5, связанную с отрезком волновода через его узкую стенку.

Передвижной короткозамыкающий поршень 3 служит для настройки частоты излучения датчика. Продетектированный измеряемый сейсмический сигнал снимается с СВЧ детектора приемника амплитудно-модулированных колебаний.

Тензорезисторы включаются в схему неравновесного моста (см. рисунок 2) [2], где $U_{\sim}$ – напряжение питания. В качестве R_1 и R_2 включаются одинаковые тензорезисторы, R_3 и R_4 - обычные резисторы, один из которых является переменным и используется для балансировки моста так, чтобы при отсутствии воздействия на датчик выходное напряжение моста $U_x = 0$. При деформации тензорезисторов, когда $R_1 \neq R_2$ выходное напряжение моста пропорционально разности сопротивлений тензорезисторов.

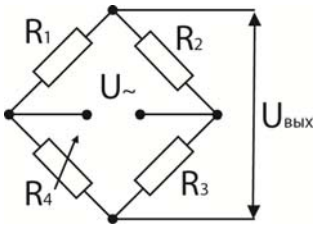


Рис.2. Схема включения тензорезисторов

Мостовая цепь является дифференциальной, следовательно, в ней компенсируются аддитивные погрешности. С применением мостовой цепи тензорезисторные преобразователи строятся по дифференциальной схеме первого или второго типа.

При использовании дифференциальной схемы первого типа, т.е. при $R_1 = R_0 + \Delta R$ и $R_2 = R_0$ выходное напряжение цепи U_x и чувствительность S_{cx} в режиме холостого хода ($R_н = \infty$) составляют $U_x = U\Delta R/(4R_0)$ и $S_{cx} = U_x/(\Delta R/R_0) = U/4$, где R_0 - сопротивление тензорезистора без деформации.

При использовании дифференциальной схемы второго типа, когда $R_1 = R_0 + \Delta R$ и $R_2 = R_0 - \Delta R$ выходное напряжение U_x и чувствительность S_{cx} в режиме холостого хода увеличиваются вдвое и составляют $U_x = U\Delta R/(2R_0)$ и $S_{cx} = U_x/(\Delta R/R_0) = U/2$.

При $R_н \neq \infty$ выходное напряжение и чувствительность меньше указанных значений.

Выходное напряжение тензорезисторного моста обычно не превышает единиц милливольт, и для того, чтобы его было достаточно для модуляции генератора сейсмодатчика с возможностью уверенной регистрации необходимо использовать усилители.

Рабочий режим диода Ганна выбирается на падающем участке его вольтамперной характеристики в точке максимального значения его отрицательного сопротивления.

Следует отметить, что в настоящее время промышленностью выпускаются специализированные микросхемы для работы совместно с тензоре-

зисторами, в которых помимо усилителей сигнала предусмотрены источники питания моста, схемы термокомпенсации и другие полезные сервисные функции.

Представленный в данной работе микроволновый сейсмодатчик используется для дистанционной передачи данных в Х-диапазоне в области регистрации сейсмических колебаний инфранизких частот (0,1-30 Гц) при оценке сейсмической обстановки в труднодоступных районах и других областях техники для регистрации колебаний.

При выходной мощности ≈10 мВт обеспечивается передача данных на расстояние 3-5 км при чувствительности датчика 0,01 мм/МВт.

Литература

1. Богомолов И.А., Мерзлов В.С., Ширяев А.В. Микроволновый датчик колебаний с малыми амплитудами. Труды Международного Форума по проблемам науки, техники и образования /под редакцией В.П. Савиных, В.В. Вишневского.- М.: Академия наук о Земле, 1997, с.180-181.
2. Измерение электрических и неэлектрических величин. Учебное пособие для вузов./ Н.Н. Евтихиев, Я.А. Купершмидт, В.Ф. Папуловский, В.Н. Скугоров. Под общ. Ред. Н.Н. Евтихиева.- М.: Энергоатомиздат. 1990. -352 с.

MICROWAVE SEISMIC SENSOR

Shyryaev A.V.
North Caucasus Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

Description over of construction of microwave seismic sensor using a generator on a Gunn diode is brought, amplitude of vibrations of that is modulated by means of tension acting from a tensoresistor bridge.

УДК 621.317.333 19-119

АВТОМАТИЗИРОВАННОЕ УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОМПОНЕНТОВ ЖИДКИХ СРЕД

Хасцаев Б.Д., Дедегкаева Л.М.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Рассмотрена возможность построения микропроцессорного импедансного устройства с улучшенными характеристиками, определяющего микрокомпоненты (микроэлементы) жидких сред путем измерения частотных характеристик активной и реактивной составляющих импеданса пробы этих жидких сред в диапазоне измерительных частот от 0,5 до 100 кГц. Предложен вариант построения анализатора с элементами искусственного интеллекта, предназначенного для измерения указанных величин проб жидких сред с высокой точностью и реализованного на основе измерительной цепи, работающей в режиме не уравновешивания.

В настоящее время большое значение имеет определение микроэлементного состава веществ, находящихся в жидком состоянии. К числу подобных веществ относятся нефть, молоко, водка и его смеси, алкогольные напитки и пр. От доли микроэлементов в составе указанных веществах во многом зависит качество, пригодность к потреблению и применению этих веществ, поэтому определение микроэлементов в нефти, молоке и водке относится к актуальным задачам. Ученые многих научных организаций разрабатывают новые методы и приборы для идентификации микроэлементов в составе нефти [1], молока [2], водки [3] и других жидких веществ, иначе жидких сред (ЖС).

В связи с актуальностью разработки нового метода определения микроэлементов, входящих в состав обозначенных ЖС, и создания нового прибора для реализации этого метода, работа посвящена выявлению нового метода и построению нового прибора, реализующего этот метод.

Для оперативного контроля жидких веществ современные методы экспресс-анализа и приборы их реализующие, мало пригодны. Более того, приборы такого класса сложны и стоят дорого, в ряде случаев характеризуются низкой надежностью и недостаточной воспроизводимостью результатов измерения и анализа. В связи с этим, в работе предлагается в качестве метода определения микроэлементов использовать метод импедансной спектроскопии, основанный на анализе частотных характеристик активной и реактивной составляющих электропроводности исследуемых жидких веществ в определенном диапазоне частот. Важно здесь отметить, что применение импедансных измерений в работе дополняется применением искусственных нейронных сетей (ИНС).

Импедансный метод для выбранного случая предполагает то, что исследуемый раствор помещается в электрохимическую ячейку с двумя пло-

скими металлическими (золотыми) электродами с эффективной площадью порядка 1 см^2 и расстоянием между ними около 2 мм. Параметры эквивалентной схемы такой ячейки зависят от состава и консистенции исследуемого ЖС, а также от присутствия в ней примесей. При этом несущими информацию о микроэлементах являются частотные зависимости этих параметров и наличие резонансного пика добротности на определенной частоте, соответствующей минимуму диэлектрических потерь [2.

Характерной особенностью нефти, молока и алкогольных напитков является то, что они содержат микроэлементы, определение которых имеет важное значение. Так, микроэлементы нефти-химические элементы, присутствующие в нефти в количестве 0,02—0,03 % от общей её массы. Обнаружено в составе нефти более 60 микроэлементов, они – металлы и неметаллы [1].

Микроэлементами молока-это минеральные вещества, концентрация которых невелика и измеряется в микрограммах на 1 кг продукта [2]. Микроэлементами молока являются: медь, железо, цинк, кобальт, марганец, йод, фтор, селен, свинец и некоторые другие химические элементы. Известно отрицательное влияние микроэлементов на пищевую ценность и качество молока и молочных продуктов. Также важно знать наличие в молоке бактерий, которых тоже следует относить к числу микроэлементов. К микроэлементам водки относятся железо, цинк, йод, медь, марганец, селен, хром, молибден, фтор.

Как видно, каждый тип ЖС характеризуется многими микроэлементами, для измерения которых применяется множество различных методов и приборов, разнородных по принципу действия (механические, электротепловые, оптические, электрохимические, спектральные и т. д.).

Наиболее близкими аналогами разработанного устройства являются: универсальный анализатор качества нефтепродуктов SHATOX SX-300; прибор ЭЛ-4М; экспресс-анализатор БакТрак 4300 и др.

Такая разнородность и отсутствие универсального подхода к измерению параметров ЖС сдерживает развитие методов и приборов для автоматизации контроля и управления процессами в соответствующих технологических и технических системах. Поэтому важен поиск универсального подхода для измерения и определения широкого спектра микроэлементов ЖС.

Сложность современных методов и средств автоматического анализа состава многокомпонентных сред, каковыми являются нефть, молоко и водка, их разнообразие и все время изменяющиеся требования к составу этих веществ определяет тот факт, что во многих случаях еще не найдены удовлетворительные решения задачи анализа состава многокомпонентных сред, главным образом по скорости получения измерительной информации и точности измерений. Также необходимо учитывать, что параметры ЖС изменяются в широких пределах под влиянием температуры, группового состава и наличия посторонних примесей.

В условиях априорной неопределенности и изменчивости параметров ЖС под воздействием различных факторов (температуры, группового состава, наличие посторонних примесей и пр.) наиболее эффективно можно использовать обучаемые и адаптивные системы на основе искусственных нейронных сетей.

ИНС представляют собой соединенные в сеть нейроподобные вычислительные элементы, которые являются многовходовыми нелинейными преобразователями. Постановка задач распознавания и классификации образов, идентификации, управления и ассоциации могут быть сведены именно к такому универсальному аппроксимирующему представлению нейронных сетей.

Принципиальные преимущества, вытекающие от использования ИНС, определяются как возможностью создания адаптивной структуры, которая получает информацию, обучается и фиксирует полезные связи в сложном взаимодействии входной и выходной информации, так и возможностью обобщения и обработки неполных или зашумленных данных.

Построение автоматизированного импедансного устройства возможно на основе разных измерительных цепей, работающих в разных режимах работы [3-9].

Наиболее интересные варианты построения устройств для импедансометрии, рассмотренные в [4-9], обеспечили авторам работы построение автоматизированного устройства, структурная схема которого приведена на рис., где приняты следующие сокращения: МП-микропроцессор, используемый для проведения всех необходимых вычислений и для обеспечения согласованной работы узлов анализатора; Р-резонатор, обеспечивающий высокую стабильность тактовой частоты устройства; ОЗУ - оперативное запоминающее устройство, предназначенное для временного хранения результатов измерений и пр.; ПЗУ-постоянное запоминающее устройство; ППА- параллельно-программируемый адаптер, обеспечивающий прием и передачу данных; ОИ-объект исследования (в данном случае, проба ЖС), параметры которого измеряются; АЦП; ВМ-выпрямительный мост, обеспечивающий выпрямление переменного напряжения в постоянное; УМТ-усилитель малых токов; ШР -шунтирующий резистор, ТК1-ТК4 - транзисторные ключи, ТК1А-ТК4А и ТК3Б-ТК4Б – группы транзисторных ключей, работающих в режиме логического элемента «И», СОИ-средство визуального отображения измеряемой информации.

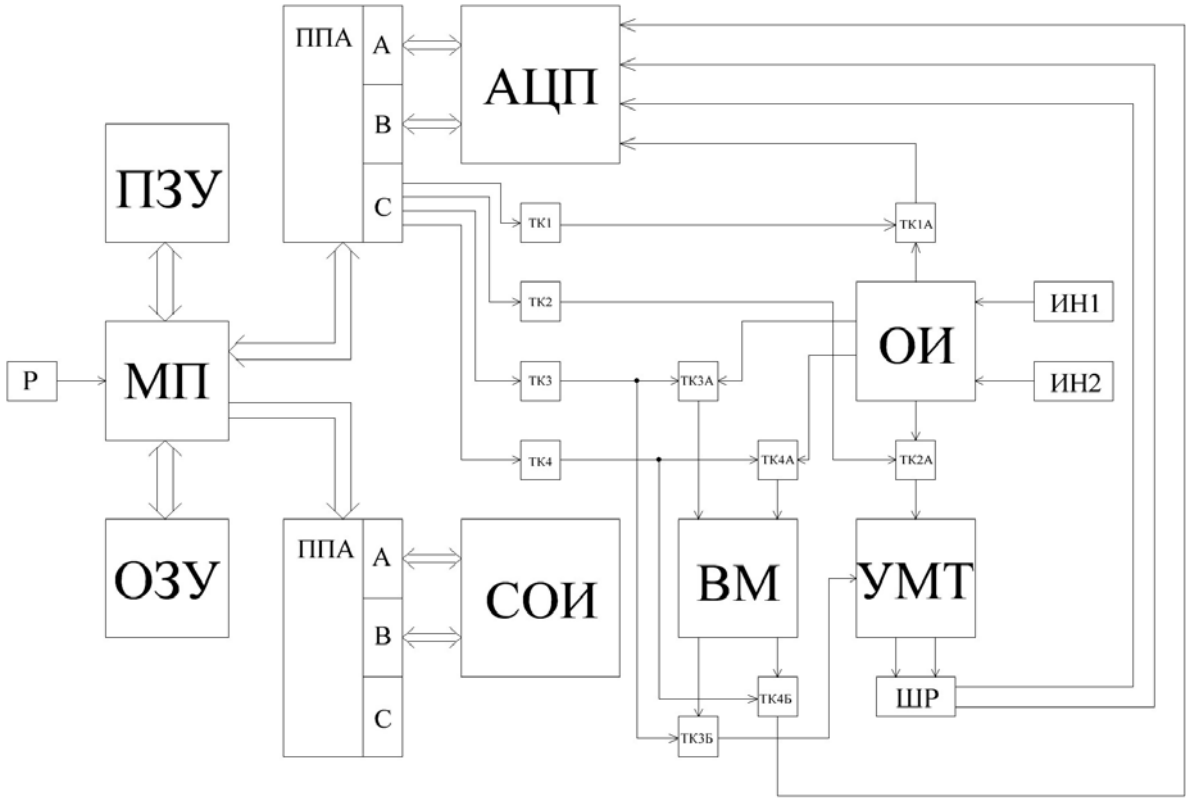


Рис. Структурная схема разработанного микропроцессорного устройства для определения микроэлементов в ЖС

Была разработана методика измерения составляющих импеданса пробы ЖС, которая предусматривает: подачу на пробу ЖС постоянного напряжения заданной величины и измерение уровня напряжения на пробе ЖС после прохождения через него постоянного тока, а также измерение уровня постоянного тока, протекающего через пробу; подачу на пробу переменного напряжения известной частоты и измерение уровня переменного напряжения на пробе, а также измерение уровня переменного тока, протекающего через пробу; обработка измеренных данных и вычисление неизвестных величин.

Были разработаны наиболее оптимальный алгоритм работы устройства и его программное обеспечение (ПО), предназначеное для решения широкого спектра задач по определению микроэлемнтов в ЖС. Следует выделить важные свойства ПО устройства: возможность одновременно проведения измерения и анализа полученных ранее результатов; обработка данных; задание параметров и калибровочных зависимостей для каждого образца ЖС; возможность увеличения производительности устройства; обеспечение задачи совместимости и обмена данными с другими ПО.

Литература

1. Колодяжный А.В., Ковальчук Т.Н., Коровин Ю.В., Антонович В.П. Определение микроэлементного состава нефтей и нефтепродуктов. Состояние и проблемы (Обзор) // Методы и объекты химического анализа, 2006, т. 1, No 2, С. 90–104.
2. https://bodystrong.info/nutrition/useful-products/milk (по состоянию на 24.04.2019).
3. Кукла А.А., Павлюченко А.С., Майстренко А.С., Мамыкин А.В. Импедансный анализатор для идентификации марок водно-спиртовых напитков // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2012. № 01. С.15-21.
4. Khastsaev B.D., Khastsaev M.B. Application information properties of the impedance in medicine and biology. Monograph. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2013. P. 96.
5. Khastsaev B.D., Khastsaev M.B. Quasiregulatory linearized multi-electrode converter of the impedance parameters for ACS // Devices and systems. Management Control Diagnosis. 2010. № 5. p. 36-38.
6. Khastsaev B.D., Bolotaeva I.I., Rutkowski L.A, Kovalyov M.A. Identification parameters of calcification process in the rotary kiln as an object with distributed parameters // F-L: Non-ferrous metallurgy, № 2, 2014. P.31-36.
7. Khastsaev B.D., Khastsaev M.B. Method for impedance measurements in many points of the object and device for its implementation/Patent of Russian Federation № 2510032. Publ. 20.03.2014.
8. Khastsaev B.D. Development of intellectual capacitance and conductivity of the studied objects//Scientific proceedings of the Kabardino-Balkarian state University, KBR, 1, 2015. P. 38-43.
9. Khastsaev B.D., Dedegkaeva K.M., Korolev A.L., Abaev A.I. Design of microprocessor based multimeter at the structural level // Science and Technology # 2, 2016, pp. 22-29. Scieuro.

AUTOMATED DEVICE FOR THE DETERMINATION
OF MICRO-COMPONENTS LIQUID MEDIUM

Khastsaev B. D., Dedegkaeva L. M.

North Caucasus mining and metallurgical Institute, Vladikavkaz

The possibility of constructing a microprocessor impedance device with improved characteristics that determines the micro components (trace elements) of liquid media by measuring the frequency characteristics of the active and reactive components of the impedance of the sample of these liquid media in the range of measuring frequencies from 0.5 to 100 kHz is considered. The variant of construction of the analyzer with elements of artificial intelligence intended for measurement of the specified sizes of samples of liquid environments with high accuracy and realized on the basis of the measuring chain working in the mode of not balancing is offered.

УДК 519.876.5 19-123

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В MATHCAD

Салказанов А.Т., Датиев К.М.

СКГМИ (ГТУ), Владикавказ

Используя основное уравнение СЭ, создана модель в Mathcad, которая позволяет, используя параметры при стандартных условиях, определять характеристики СЭ при различной температуре и освещенности. Расчеты проведены для монокристаллического солнечного элемента. Получены ВАХ, вольт-ваттные характеристики, кпд при различных освещенностях и температуре.

Математическое моделирование является эффективным методом анализа существующих недостатков уже созданных приборов, а также способ прогнозировать характеристики проектируемых приборов. По сравнению с экспериментом моделирование является более гибким, дешевым и простым способом исследования параметров как солнечных элементов (СЭ).

На практике, для изучения характеристик солнечных элементов и солнечных используют основное уравнение СЭ с включенными в него дополнительными параметрами:

$$I = I_{ph} - I_s\left(exp\left(\frac{e(U+IR_s)}{nkT}\right) - 1\right) - \frac{U+IR_s}{R_{sh}}$$

где e – заряд электрона; k- постоянная Больцмана; n – диодный коэффициент, зависящий от материала СЭ; R_s - последовательное сопротивление, Ом; R_{sh} - шунтирующее сопротивление, Ом.

Для данной модели выходными параметрами являются: максимальная мощность P_{max} при рабочей температуре и освещенности, коэффициент полезного действия η, коэффициент заполнения FF, вольт - амперная характеристика, вольт-ваттная характеристика.

Входные характеристики: освещенность G, эталонный (при G=1000 Вт/м^2, T = 25 °C) ток короткого замыкания I_{sc}, эталонное напряжение холостого хода V_{OC}, шунтирующее сопротивление R_{sh}, эталонная максимальная мощность P_{max}, рабочая температура T, температурный коэффициент короткого замыкания α, площадь солнечного элемента S, диодный коэффициент n и ширина запрещенной зоны E_g.

Фототок при заданных значениях температуры и освещенности, определяется следующим выражением:

$$I_{ph}(T,G) = I_{sc}(T_Э, G_Э) * \frac{G}{G_Э} + I_{sc}(T_Э, G_Э) * \alpha * (T - T_Э), \qquad (1)$$

где $T_э$ – эталонная температура 25 °C; $G_э$ – эталонная освещенность, 1000 Вт/м^2; $I_{sc}(T_э, G_э)$ - ток короткого замыкания при эталонных значениях освещенности и температуры, А; α - температурный коэффициент тока короткого замыкания, %/°C.

Выражение для определения тока насыщения в режиме холостого хода при эталонных условиях имеет вид:

$$I_s(T_э) = \frac{I_{SC}(T_э,G_э) - V_{OC}(T_э,G_э)/R_{sh}}{\left(\exp\left(\frac{e*V_{OC}(T_э,G_э)}{n*k*T_э}\right)-1\right)}. \quad (2)$$

Температурная зависимость тока насыщения описывается следующей формулой:

$$I_s(T) = I_s(T_э) * \left(\frac{T}{T_э}\right)^{\frac{3}{n}} * \exp\left(\frac{e*E_g}{n*k*\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_э}\right)}\right). \quad (3)$$

Значение напряжения холостого хода можно определить из следующего выражения:

$$0 = I_{ph} - I_s * \left(\exp\left(\frac{e*(V_{OC})}{n*k*T}\right) - 1\right) - \frac{V_{OC}}{R_{sh}}. \quad (4)$$

Так как выражение записано в неявном виде, определять V_{oc} будем методом Ньютона, позволяющего получить решение за минимальное число итераций.

Последовательное сопротивление R_s, определяется следующим выражением:

$$R_s = \frac{V_{OC}(T_э,G_э)}{I_s(T_э,G_э)} - \frac{P_{max}(T_э,G_э)}{FF_0*(I_{SC}(T_э,G_э))^2}, \quad (5)$$

где FF_0 эталонный фактор заполнения.

Фактор заполнения для реального солнечного элемента определяется следующим выражением:

$$FF = FF_0 * \left(1 - \frac{R_S*I_{SC}}{V_{OC}}\right) * \left(1 - \frac{V_{OC}}{R_{Sh}*I_{SC}}\right). \quad (6)$$

Выражение для максимальной мощности при заданных температуре и освещенности, с учетом последовательного и шунтирующего сопротивлений, имеет вид:

$$P_{max} = FF * I_{sc} * V_{oc}, \quad (7)$$

Коэффициент полезного действия:

$$\eta = \frac{P_{max}}{G*S}, \quad (8)$$

Далее решив уравнение (1) методом Ньютона, можно построить ВАХ.

Расчет был проведен для монокристаллического солнечного элемента, эталонные параметры которого приведены в таблице 1.

Таблица 1

P_{max},Вт	I_{sc}, А	V_{oc}, В	η, %	S, м^2	α,%/К
4,5	9,523	0,635	18,7	2,4336*10^{-2}	+0,05

В таблице 2 приведены характеристики солнечного элемента при различных значениях освещенности и постоянной температуре 25 °С.

Таблица 2

G, Вт/м^2	P_{max},Вт	I_{sc}, А	V_{oc}, В	η, %	FF
1000	4,5	9,523	0,635	18,7	0,773
750	3,28	6,8	0,624	18,2	0,768
500	1,93	4,081	0,609	16	0,763
200	0,68	1,36	0,575	15	0,758

В таблице 3 представлены характеристики солнечного элемента при различных рабочих температурах и постоянной освещенности 1000 Вт/м^2.

Таблица 3

Т, °С	P_{max},Вт	I_{sc}, А	V_{oc}, В	η, %	FF
25	4,5	9,523	0,635	18,7	0,773
30	4,348	9,09	0,623	17,9	0,768
35	4,265	9,115	0,613	17,5	0,763
40	4,182	9,138	0,604	17,2	0,758

На рисунке 1 представлены ВАХ монокристаллического СЭ при различных значениях освещенности.

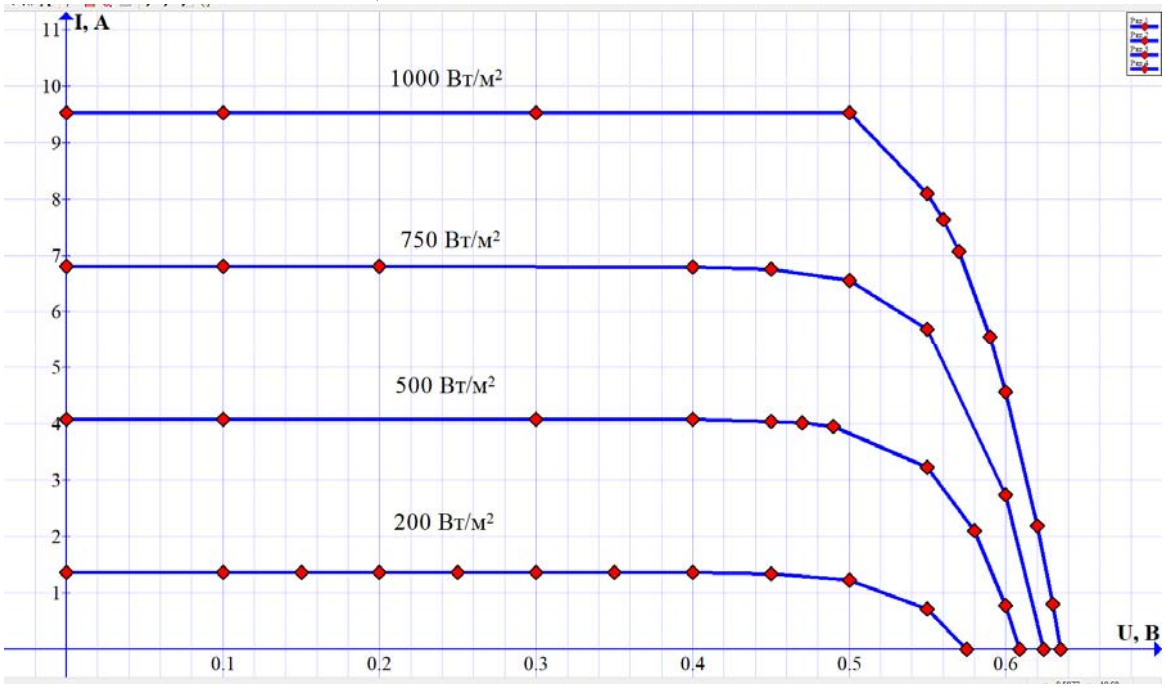


Рисунок 1 – ВАХ при различных значениях освещенности

На рисунке 2 представлены вольт-ваттные характеристи монокристаллического солнечного элемента.

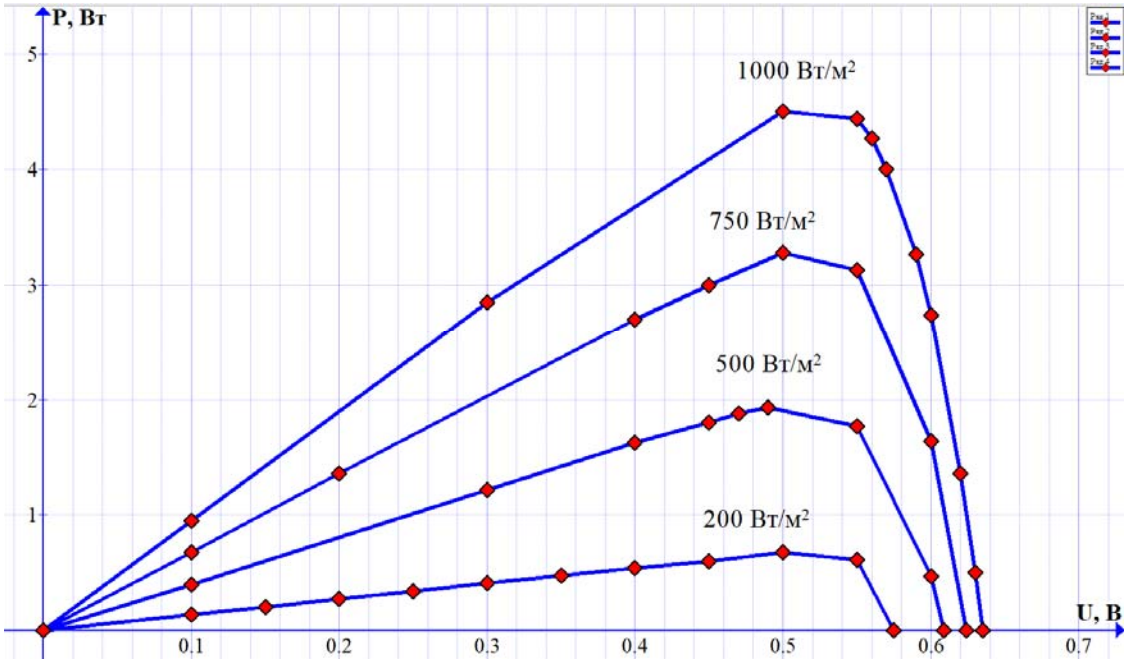


Рисунок 2 – Вольт - ваттные характеристики

Литература

1. Андреев В.М., Грилихес В. А. Румянцев В.Д. Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения. – Л.: Научка, 1989.- 310 с.
2. C.M. Sze. Physics of semiconductor devices. Third edition. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2007.
3. Пасынков В.В., Чиркин Л.К. Полупроводниковые приборы: Учебник для вузов. 9-е изд., стер. – СПб.: Издательство «Лань», 2015 - 480 с.
4. Фролкова Н.О. Моделирование солнечных батарей на основе различных полупроводников: дис. ... канд. техн. наук. М., 2011. 179 с.

MODELING OF SOLAR CELLS IN THE MATHCAD

Salkazanov A.T., Datiev K.M.

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz

Annotation: Using the basic equation of the ESS, a model was created in Mathcad, which allows, using parameters under standard conditions, to determine the characteristics of the ESS at different temperatures and illuminances. The calculations were performed for a single-crystal solar cell. The current – voltage characteristics, current-voltage characteristics, and efficiency at various illuminances and temperatures were obtained.

УДК 621.383.51 19-125

ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Козырев Е.Н., Сабанов В.Х., Гончаров И.Н.,
Гордеев Г.О., Кучиев Т.Е., Галачиева С.В., Аскеров Р.О.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

В работе рассмотрены методы формирования преобразователей солнечной энергии в электрическую на перовскитах. Показана возможность использования в качестве транспортного слоя неорганических полупроводников.

Ключевые слова: *пористый оксид алюминия, преобразователь солнечной энергии, перовскит, неорганический полупроводник, транспортный слой*

На данный момент проблема энергодефицита и способы ее решения, являются одними из самых обсуждаемых вопросов в мире. Решение энергетической проблемы может идти по двум направлениям: экстенсивному и интенсивному. Первое направление предполагает дальнейшее увеличение добычи сырьевых энергетических ресурсов и потребления энергии, второе - использование альтернативных (возобновляемых) источников энергии и широкое применение энергосберегающих технологий [1].

Проведенный анализ научно-исследовательской и производственной деятельности организаций и фирм, которые действуют на российском рынке преобразователей солнечной энергии, показал, что Россия значительно отстает от мировых лидеров в области солнечной энергетики [2]. На данный момент, почти 90% всего мирового количества устройств для преобразования солнечной энергии в электрическую изготовлены из кремния. Монокристаллические фотоэлектрические элементы (ФЭ) на основе кремния обладают достаточно высоким коэффициентом полезного действия (КПД) – до 30% и имеют высокую стоимость, а поликристаллические ФЭ имеют более низкий КПД (14-18%) и гораздо меньшую стоимость. Технологии создания таких фотоэлектрических элементов уже давно и широко используются в производстве.

Оставшиеся 10% устройств для преобразования солнечной энергии в электрическую приходятся на долю тонкоплёночных панелей. Основным методом производства тонкоплёночных солнечных элементов и модулей является напыление одного или нескольких слоёв фотоэлектрического материала на тонкую подложку. В зависимости от технологии и используемых материалов, КПД тонкоплёночных модулей находится в диапазоне 9–15%. Большинство разработок в области тонкоплёночных модулей направлены именно на повышение КПД. Рынок солнечных панелей на тонких пленках постоянно растёт. В связи с этим совершенствование технологии их произ-

водства является актуальной задачей, о чём свидетельствует резко возросшее количество запатентованных технических решений в последние годы.

Для эффективной работы солнечных элементов необходимо соблюдение ряда условий [3, 4]:

− оптический коэффициент поглощения активного слоя полупроводника должен быть достаточно большим, чтобы обеспечить поглощение существенной части энергии солнечного света в пределах толщины слоя.

Новое для солнечной фотовольтаики направление – конверсия солнечной энергии в электрическую с использованием металлоорганических перовскитов (МОП). К достоинствам МОП относят наличие фотоэффекта и, главное, высокое оптическое поглощение в видимой части спектра. Главным преимуществом перовскитов является то, что они могут быть изготовлены из обычных материалов и промышленных химических веществ, а не из дорогих исходных материалов, используемых в других заменителях солнечных ячеек на основе кремния.

Кроме того, нанесение фоточувствительных элементов на основе перовскитов непосредственно на стекло (или другие материалы) гораздо дешевле способов получения тонкопленочных элементов. Это позволяет наладить большое серийное производство, не требующее огромных затрат ресурсов. Также перовскиты могут быть нанесены на гибкие структуры, такие как пластик и ткань, что открывает большие возможности для их применения. Еще одним важным достоинством перовскитов является их стабильность. Сообщается о результатах исследований, показавших, что даже в условиях непрерывного освещения преобразование тока уменьшается всего на 10% от первоначального. Специалисты прогнозируют, что в ближайшие десять лет эффективность солнечных батарей на основе перовскитов достигнет 50%.

Разработка солнечных элементов на основе органо-неорганических материалов с перовскитной структурой является новым перспективным направлением в солнечной фотовольтаике. Основываясь на данных сравнительного анализа научной литературы, нами была предложена структура преобразователя солнечной энергии в электрическую на основе металлоорганического перовскита (рис. 1).

Для разработки вышеуказанной структуры были проведены синтез и исследование свойств материалов, формирующих слои элемента преобразователя солнечной энергии в электрическую.

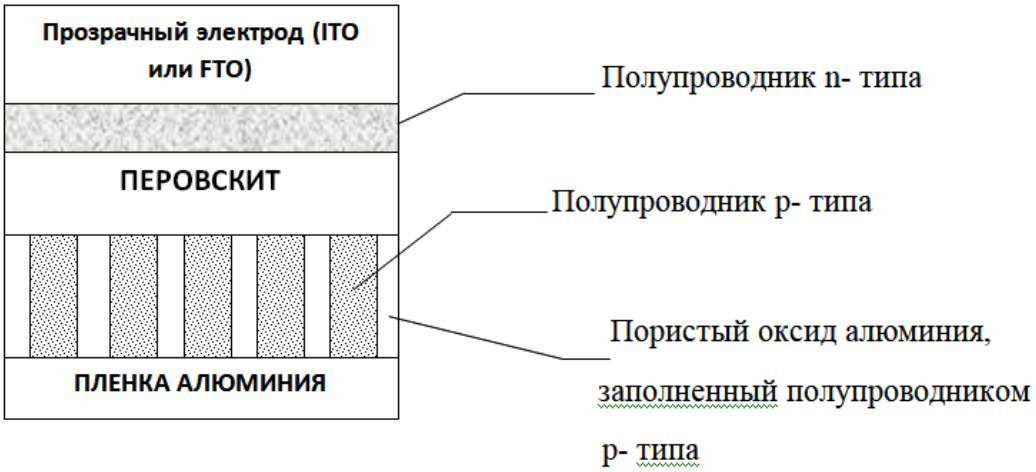


Рисунок 1- Структура элемента преобразователя солнечной энергии в электрическую на основе металлоорганического перовскита

Получение металлоорганического перовскита (МОП) и формирование его слоя на различных подложках является важнейшим этапом работ по созданию преобразователя солнечной энергии в электрическую. Солнечные элементы данного типа имеют кристаллическую структуру, схожую с кристаллической решеткой перовскита - минерала титаната кальция $CaTiO_3$, откуда и происходит их название. Типичная формула перовскита, используемого в солнечной энергетике, $CH_3NH_3PbX_3$, где CH_3NH_3 — ион метиламмония, Pb — свинец, а X — ион из числа галогенов (может быть как I, Br, так и Cl).

Наиболее часто в литературе описывается применение смешанного хлорида–иодида метиламмония свинца формулы $CH_3NH_3PbI_2Cl$. Нами, для целей выполнения работы, был синтезирован смешанный иодид формамидиния - иодид свинца (II) формулы $[H_2N\text{-}CH{=}NH_2^+I^-]Pb^{2+}I_2^-$. 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 достижения поставленной задачи, нами был выбран метод одностадийного нанесения из раствора прекурсоров МОП, поскольку он отличается простотой в исполнении и дает хорошие результаты. В качестве растворителя был выбран диметилформамид, обеспечивающий получение истинного раствора применяемых исходных веществ. Было проведено исследование по выбору оптимальных условий формирования слоя прекурсоров МОП на поверхности подложки, заключающееся в варьировании концентрации раствора прекурсоров, а именно содержания аддукта иодида формамидиния и иодида свинца (II) в диметилформамиде, а также варьировании скорости вращения центрифуги и времени нанесения раствора.

В качестве транспортного слоя вместо органического перовскита авторами в качестве слоя для переноса дырок был выбран полупроводник p-типа – оксид никеля (NiO). Согласно литературным данным, он имеет

хорошую оптическую прозрачность, исключает возможность утечки электронов, имеет соответствующие энергетические уровни, а также поддерживает высокое качество и достаточную толщину пленки перовскита [5, 6].

Для введения в нанопоры оксида алюминия в ходе работы был применен способ введения в поры оксида алюминия растворов так называемых прекурсоров, которые разлагаются с образованием оксида никеля при высокотемпературной обработке.

В качестве слоя для транспорта электронов нами был выбран полупроводник n–типа –оксид цинка (ZnO). Согласно литературным данным, он имеет высокую электропроводность и хорошую оптическую прозрачность (коэффициент светопропускания T>80%) в видимой и ближней инфракрасной области электромагнитного спектра [7, 8].

В процессе проведенных исследований были изготовлены экспериментальные образцы элементов преобразователей солнечной энергии на основе металлоорганического перовскита, содержащего в составе иодид формамидиния и иодид свинца (II) на основе пористого оксида алюминия. В качестве транспорта дырок и электронов использованы оксиды никеля и цинка соответсвенно полупроводники p и n типов:

- величина напряжения холостого хода изготовленных преобразователей солнечной энергии в электрическую не менее 600 мВ;
- КПД образцов элементов преобразователей солнечной энергии в электрическую не мене 10%.

Литература

1. Жуков В. М., Левичев В. В. Получение наноструктурированных пленок Al_2O_3 методом электрохимического анодирования. Научно – технический вестник информационных технологий, механики и оптики, 2013, № 3 (85).
2. Вихарев А. В., Вихарев А. А. Особенности строения и механизм формирования анодных оксидов алюминия. Ползуновский вестник №3. 2010
3. Диссертация на соискание уч. степени к.х.н. Кондратьева Анастасия Сергеевна. Закономерности химического осаждения слоев оксида никеля из газовой фазы. Санкт-Петербург,2016.
4. Заявка на патент. Козырев Е.Н. Сабанов В.Х., Беляева Т.Н. и др. Способ изготовления преобразователя солнечной энергии в электрическую на основе перовскитов № 2017143 071 от 08.12.2017.
5. Хенли В. Ф. Анодное анодирование алюминия и его сплавов. М, Металлургия, 1986.
6. 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. УФН,2016, том 186, № 8, с. 801-852.

7. Белоусов С.А. Многокомпонентные металлооксиды на основе ZnO и SnO_2 для использования в тонкопленочных прозрачных транзисторах. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Воронеж, 2017.
8. Ахмедов Ахмед Кадиевич. Структура и свойства прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка, полученных методом магнетронного распыления нестехиометричных мишеней. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Махачкала 2016.

SOLAR ENERGY CONVERTERS ON THE BASIS OF PEROVSKITES AND INORGANIC SEMICONDUCTORS

Kozyrev E.N., Sabanov V.H., Goncharov I.N.,
Gordeev G.O., Kuchiev I.E., Galachiev S.V., Askerov R. O.

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz

The paper deals with the methods of formation of solar energy converters in electric perovskites. The possibility of using inorganic semiconductors as a transport layer is shown.

УДК 621.382. 81 19-135

ЗАЩИТА ГИС ОТ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ

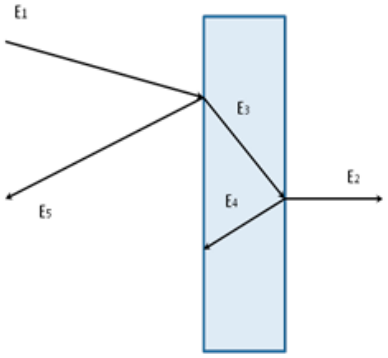
Родионов Ю.А., Мир Д.И., Андрущенко А.О.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Филиал «Минский радиотехнический колледж», Минск

Существенный прогресс средств электронной борьбы (РЭБ) выдвигает особые требования к элементам микроэлектроники, обеспечивающим связь, беспилотные средства, оптические прицелы и многое другое. В работе проведен анализ вариантов эффективной защиты ИМС от воздействия потока излучений систем РЭБ. С точки зрения радиационной стойкости МОП- и биполярные схемы явно проигрывают гибридным схемам ввиду того, что технологические слои и дискретные активные элементы ГИС гораздо более толстые. Основным методом обеспечения электромагнитной совместимости (ЭМС) в части устойчивости к воздействию электромагнитного поля (в особенности СВЧ диапазона), а также соответствия требованиям к уровню излучаемых помех, является электромагнитное экранирование (в классическом варианте − клетка Фарадея). Установка экранов на помехопринимающие элементы обеспечивает разделение сигналов, необходимое для функционирования радиоэлектронной аппаратуры, повышает избирательность приемников, помехозащищенность чувствительной аппаратуры, чистоту сигнала генераторов и приёмников, точность работы приборов. Правильный выбор метода экранирования, материала экрана и его конструкции очень важны именно на начальном этапе проектирования, поскольку он будет определять возможность успешного прохождения испытаний на ЭМС и качественного функционирования разрабатываемой аппаратуры.

Финансовые и временные затраты на обеспечение экранирования РЭА возрастают экспоненциально с ростом размеров изделия и приближения этапа сдачи изделия. При этом цена просчета, совершенного на начальном этапе проектирования, на этапе сдачи изделия может сравняться с его конечной стоимостью.

Рассмотрим взаимодействие электромагнитной волны с экраном и определение коэффициента экранирования. В общем случае коэффициент экранирования $K_э$ – это отношение интенсивности электромагнитного поля измеренного до установки непрерывного бесконечного экрана и после его установки. На рисунке 1 приведены формулы для его расчета при измерении напряженности поля в различных величинах.



E_1-падающая волна
E_2-прошедшая волна
E_3-поглощенная волна
E_4-переотраженная волна
E_5-отраженная волна

$$E_2 = E_1 - E_3 - E_4 - E_5$$
$$K_Э[dB] = 10\log(P_1/P_2)$$
$$K_Э[dB] = 20\log(E_1/E_2)$$
$$K_Э[dB] = 20\log(H_1/H_2)$$
$$K_Э[dB] = P_1[dB] - P_2[dB]$$

Рис. 1. Взаимодействие падающей волны от
источника РЭБ-излучения с приёмным элементом ГИС

От каждой границы раздела сред происходит отражение электромагнитной волны, а в толще материала происходит поглощение. На высоких частотах коэффициент экранирования определяется в основном **коэффициентом отражения** E_5, который для электромагнитного поля близок к ста процентам и растет с повышением частоты и проводимости материала. Коэффициент отражения связан с генерацией в тонком приповерхностном слое токов той же частоты, что и воздействующее поле и, следовательно, генерацией поля противоположной направленности. **Поглощение** E_3 связано со скин-эффектом − протеканием токов высокой частоты в тонком приповерхностном слое проводника. Толщина скин-слоя убывает с ростом частоты и проводимости и увеличивается с ростом магнитной проницаемости. Например, толщина скин-слоя составляет для 50 Гц 1 см.; 5 кГц – 0,1 см; 0,5 МГц – 10 мкм; 2,4 ГГц − 1,67 мкм. Таким образом, для эффективного экранирования высокочастотных полей достаточно иметь тонкий экран из материала с высокой проводимостью и низкой магнитной проницаемостью.

Напротив, для экранирования постоянных **магнитных** полей и низкочастотных электромагнитных полей, где преобладает магнитная составляющая необходимы материалы с высокой магнитной проницаемостью. Чем выше магнитная проницаемость материала, тем выше коэффициент экранирования.

Нами просчитан итоговый коэффициент экранирования как сумму потерь на отражение и поглощение. На рисунке 2 приведены расчетные значения потерь на отражение и поглощение для стали (проводимость $7{,}69 \times 10^6$ См/м, относительная магнитная проницаемость 50) и меди (проводимость 58×10^6 См/м, проницаемость 0,9999). Для меди с ростом частоты потери на отражение уменьшаются, а потери на поглощение увеличиваются из-за ее высокой проводимости. Для стали потери на отражение также уменьшаются, потери на поглощение растут сначала даже быстрее чем у меди, так как на низких частотах все еще велика магнитная составляющая. Однако с дальнейшим повышением частоты эта же проницаемость, а также низкая проводимость стали приводят к уменьшению потерь на поглощение и на сверхвысоких частотах сталь малоэффективна. Следовательно, для экранирования на высоких частотах предпочтительно ис-

пользовать материалы с высокой проводимостью. На низких частотах материалы - с высокой проницаемостью.

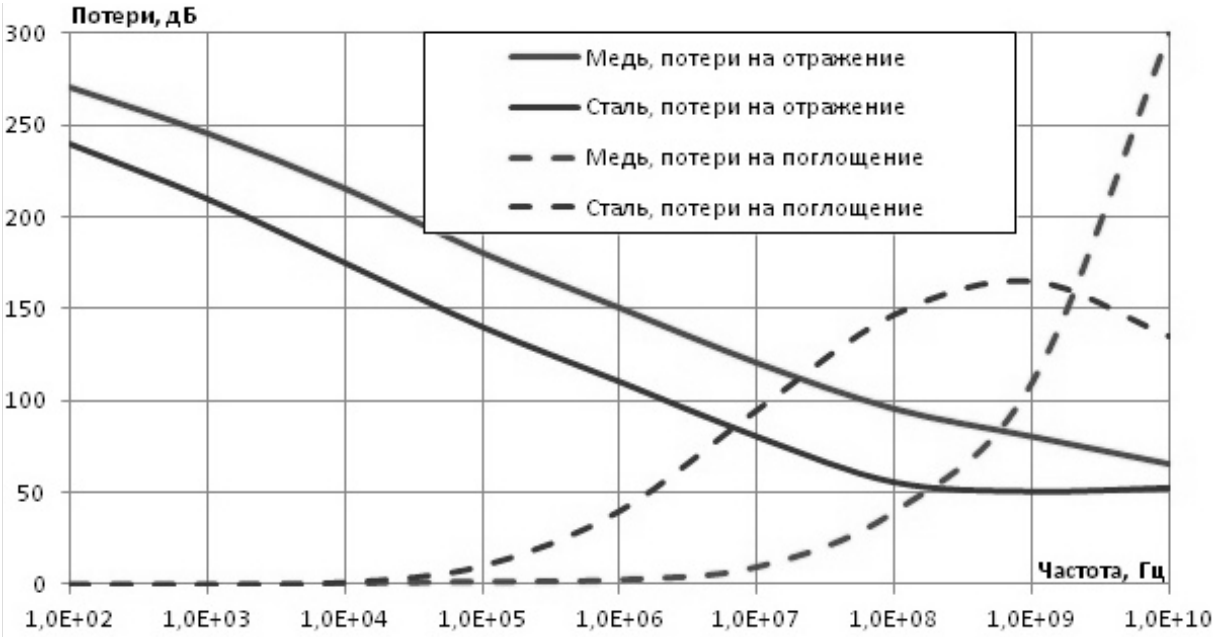


Рис. 2. Итоговые потери мощности в зависимости от частоты облучения

Примеры металлов и сплавов сведены в таблицу, представленную на рисунке 3. Для экранирования магнитного поля предпочтительным материалом является пермаллой с начальной проницаемостью $(10-100)\cdot10^3$, далее по убывающей, альсифер – 35000, железо чистое – 10000, трансформаторная сталь 250–1000, сталь конструкционная – 50 и другие магнитомягкие материалы. Для экранирования высокочастотных электромагнитных полей необходимо применять материалы с высокой проводимостью: серебро $62\cdot10^6$ См/м; медь $58\cdot10^6$ См/м, алюминий $37\cdot10^6$ См/м, латунь $12{,}5\cdot10^6$ См/м, сталь $7{,}6\cdot10^6$ См/м. При этом металлы и сплавы с высокой проводимостью, кроме стали не годятся для экранирования постоянных магнитных полей, т.к. имеют магнитную проницаемость равную 1 (как у воздуха).

Для экранирования в широком диапазоне частот лучше всего подходят многослойные материалы, например сталь, с нанесенным слоем из хорошо проводящего металла. Такие листы применяют для изготовления “безэховых” камер. Для дальнейшего повышения коэффициента экранирования возможно использование комбинированных многослойных материалов. Для получения качественного экрана с высоким коэффициентом экранирования необходимо изготовить замкнутый электрически герметичный контур (например, куб) с $K_э$ порядка 100 дБ и более. К сожалению, в реальности это сложно, т.к. необходимы отверстия для ввода разводки, существуют также проблемы с получением абсолютно плотного контакта частей экранировки (рис. 3).

Экранирование постоянного магнитного поля	Экранирование высокочастотного электромагнитного поля
Пермаллой	Серебро
Альсифер	Медь
Технически чистое железо	Алюминий
Трансформаторная сталь	Латунь
Электротехническая сталь	Электротехническая сталь
Магнитомягкие материалы	Материалы с высокой проводимостью

Рис. 3. Основные материалы, используемые для защиты ГИС

Каждое отверстие или щель в экране сравнимые с 1/20 длины волны следует учитывать при планировании экранировки (рис. 4). Например, для 1 ГГц отверстие диаметром 1,5 мм ухудшит коэффициент экранирования до 40 dB, 1,5 см до 20 dB. При увеличении количества отверстий (своеобразных утечек) коэффициент экранирования ухудшится на $K_n=20 \log n$. Необходимо избегать больших отверстий и щелей в экране. Много маленьких отверстий лучше, чем одно большое.

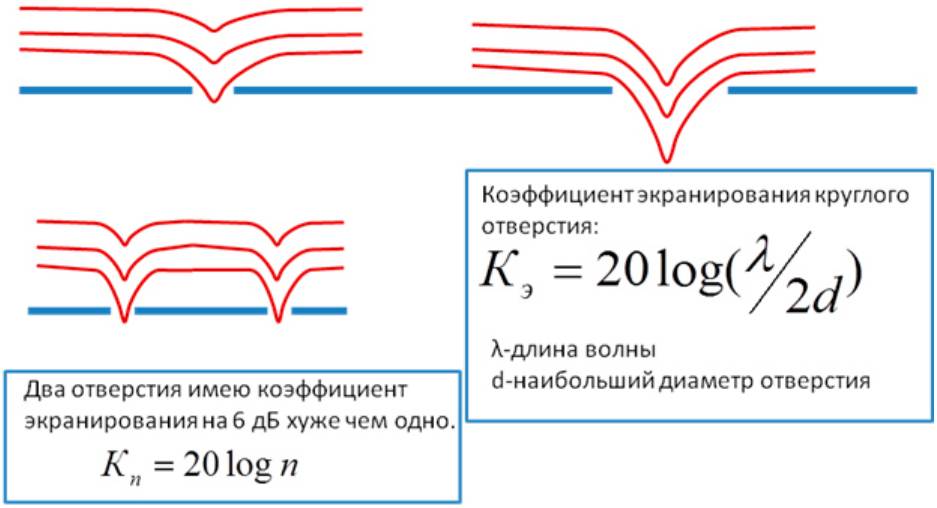


Рис. 4.Основные проблемы контактов элементов экрана

В случае, если все же необходимо использовать отверстие строго определенного диаметра, то используют запредельный волновод − это полая трубка из проводящего материала, длина которой значительно превышает диаметр. Свойства этой конструкции частотно зависимы. Электромагнитные волны ниже определенной частоты будут распространяться с очень большим затуханием. Частота, выше которой электромагнитная волна распространяется по волноводу практически без потерь называется частотой среза волновода. Она определяется наибольшим внутренним размером по формуле $f=150000/g$, где g − наибольший поперечный размер отверстия.

Для прямоугольного волновода шириной 5 мм. частота среза равна 30 ГГц. Коэффициент ослабления уже будет зависеть и от длины волновода и частоты и рассчитывается по формуле, представленной на рисунке 5.

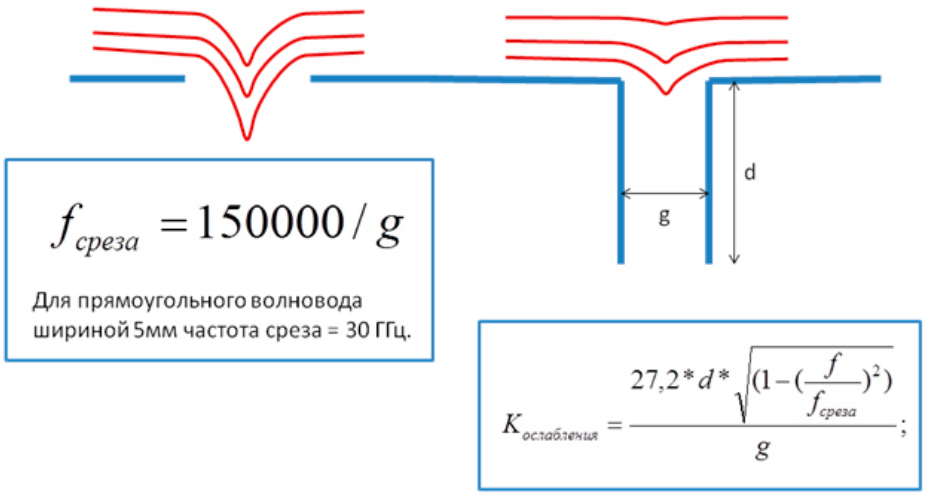


Рис. 5. Особенности затухания отверстия

Для примера на рис. 6 построены графики коэффициентов ослабления волноводов различной конфигурации. Видно, что при уменьшении длины трубки с 20 до 10 мм. $K_э$ уменьшается со 108 до 54 дБ. При этом частота среза остается постоянной. При изменении диаметра отверстия – изменяется частота среза волновода. Для волновода диаметром 20 мм – это 10 ГГц, для волновода диаметром 200 мм это уже 1 ГГц. У запредельного волновода есть еще одно ограничение − если внутрь волновода ввести проводящий кабель, то волновод потеряет свои изолирующие свойства. Запредельный волновод подходит только для ввода диэлектрических кабелей типа оптических, которые не сильно искажают диэлектрическую проницаемость среды.

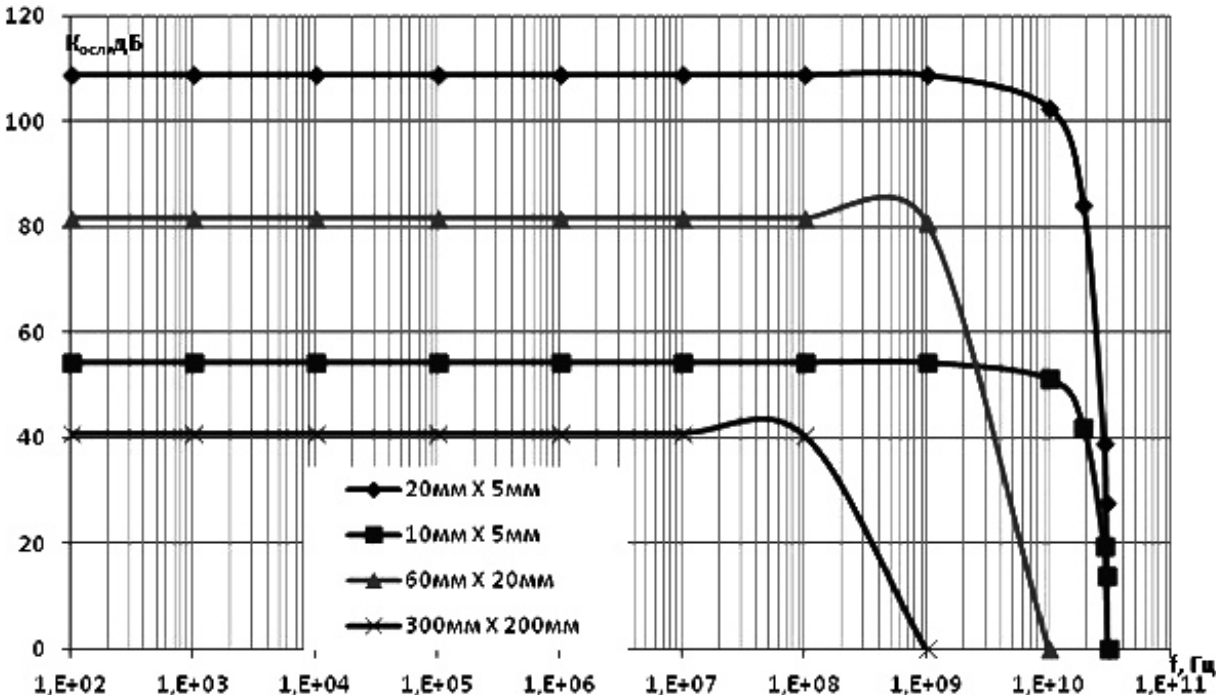


Рис. 6. Зависимости коэффициента ослабления от конфигурации волновода

Основные проблемы образования щелей и зазоров, неизбежно появляющихся в процессе соединения элементов конструкции защитного устройства друг с другом представлены на рисунке 7. Кроме непосредственного искривления самих элементов конструкции металлические детали имеют неровности, которые соприкасаясь друг с другом, образуют зазоры и щели. Для надежного электрического контакта в этом случае необходимо применить довольно большое усилие прижима либо, применить проводящую прокладку, которая обеспечит непрерывный контакт на всем протяжении щели.

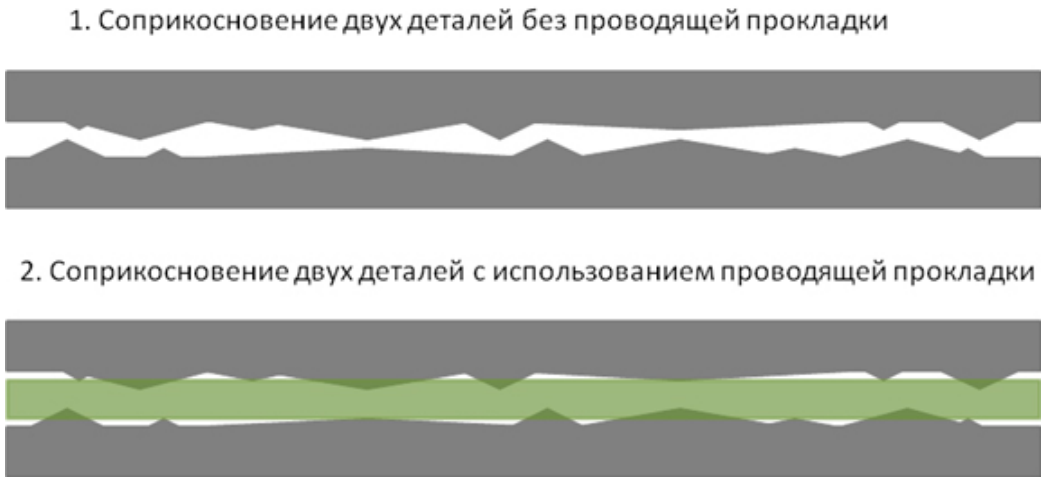


Рис. 7. Соприкосновение деталей в различных условиях

Итак, для создания эффективного экрана ГИС необходимо:

а) подобрать материал, его структуру и толщину в зависимости от составляющей электромагнитного поля, которую необходимо экранировать;

б) по возможности исключить любые отверстия и щели и любые другие прерывания электрического контакта по размерам сравнимые с 1/20 длиной волны;

в) контролировать коэффициент экранирования корпусов, проводя натурные измерения, когда это возможно;

г) использовать химико-механическую полировку контактирующих поверхностей.

Для устранения щелей в местах соединения деталей существует несколько вариантов.

1. Химическая обработка
2. Нанесение толстого гальванического слоя.

С помощью химического травления мы устраняем поверхностные нарушения структуры для обеспечения максимального контакта между деталями. Для максимального устранения щелей и соединения корпуса наносится гальванический слой.

Стоит отметить действенность данного метода. По нашим исследованиям оптимальная толщина гальванического слоя составляет около

10 мкм. Данный метод позволяет сильно сократить расход средств на производство корпуса.

Литература

[1] Виглеб Г. Датчики. Устройство и применение (Пер. с нем.) – М.: Мир, 1989.
[2] Хитько В.И., Демченко А.И., Ковалев А.А., Мельников В.П. Перспективы разработки и производства изделий интеллектуальной микросенсорики в Республике Беларусь // Датчики и преобразователи информации систем измерения, контроля и управления. Материалы XIV Научно-технич. конф. с участием зарубежных специалистов.– М.: МГИЭМ, 2002.
[3] Магнитные материалы микро- и наноэлектроники : учеб. пособие / А.Л. Семенов, А.А. Гаврилюк, Н.К. Душутин, Ю.В. Ясюкевич. – Иркутск: Изд-во ИГУ, 2012. – 147 с.
[4]. Родионов Ю. А. Основы микросенсорики. Москва − Вологда: Изд. Инфра-Инженерия, 2019. 23 с.
[5]. Родионов Ю.А. Технологии микро- наноэлектроники. Москва- Вологда: Изд-во Инфра-Инженерия, 2019.-12с

PROTECTION OF HYBRID INTEGRATED MICROCIRCUITS AGAINST ELECTROMAGNETIC RADIATIONS

Rodionov Yu.A., Mir D.I., Andrushenko A.O.

Belarusian State University of informatics and radioelectronics ,
Affiliate "Minsk Radioengineering College"

In work the basic ways and designs of protection of integrated microcircuits from electromagnetic radiations are considered. Experimental characteristics of efficiency of protection depending on a choice of a material of metal coverings and quality of physical contact of elements are resulted.

УДК 681. 586 (075.8) 19-136

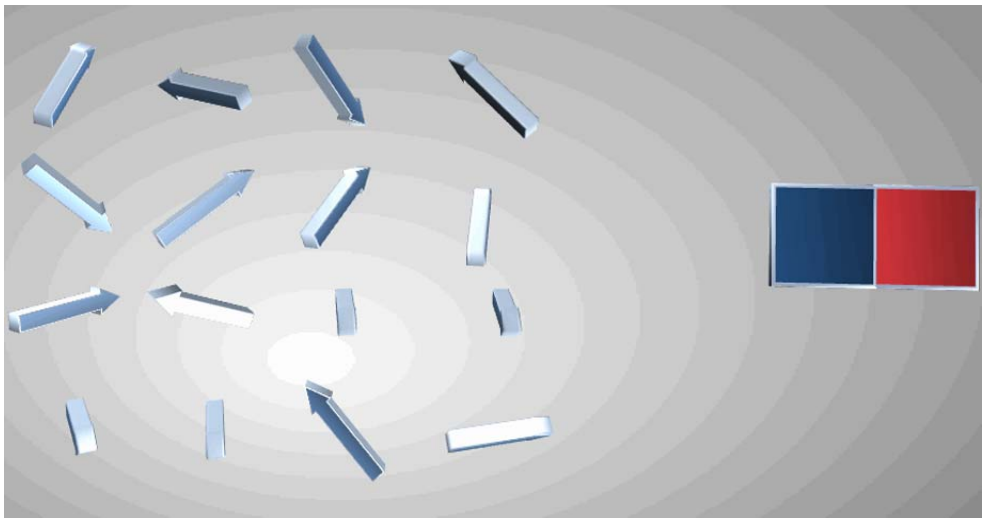
АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ ДАТЧИКА ВИГАНДА

Родионов Ю.А., Кравчук М.С.

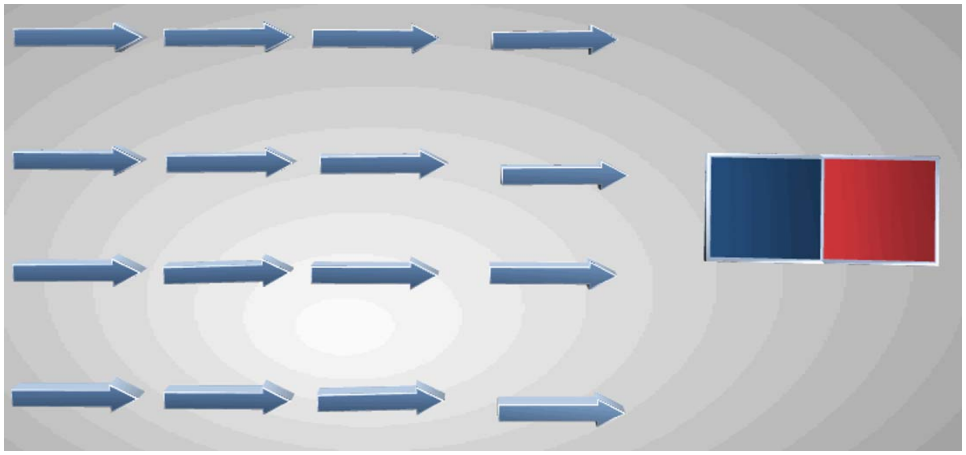
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Филиал «Минский радиотехнический колледж», Минск

Принцип действия датчика основан на так называемом эффекте Виганда. Этот эффект проявляется в том, что если ферромагнитную волоку, имеющую специальный химический состав и физическую структуру, внести в магнитное поле, то произойдет спонтанное изменение ее магнитной поляризации, как только напряженность поля превысит определенное пороговое значение. Этот порог называется порогом зажигания. Изменение состояния проволоки можно регистрировать при помощи обмотки, намотанной вокруг проволоки или размещенной рядом с ней.

Хаотичное расположение доменов подвергается повышению магнитного поля.



При достижении определенного магнитного напряжения домены ориентируются в одном направлении и выстраиваются в один порядок.



Виганд обнаружил, что, когда специально подготовленный кусок ферромагнитного сплава (проволока Виганда) подвергается обращению внешнего магнитного поля, он сохраняет свою магнитную полярность до определенной точки, а затем внезапно «переворачивается» на противоположную полярность. Это изменение магнитной полярности происходит в течение нескольких микросекунд.

Внезапное изменение магнитной полярности может генерировать импульс тока в медной катушке, расположенной рядом с проводом Виганда. Сила и длительность этого импульса тока не зависят от скорости изменения внешнего магнитного поля. Ферромагнитные материалы, такие как сплавы железа, никеля и кобальта, могут намагничиваться внешними магнитными полями. Легкость, с которой материал меняет свою магнитную полярность, зависит от свойства материала, называемого «коэрцитивность». Магнитно-мягкие материалы, такие как мягкая сталь, используемая для сердечников трансформатора, имеют низкую коэрцитивную силу и легко меняют свое магнитное состояние. Магнитно-твердый материал, такой как сплавы, используемые для изготовления постоянных магнитов, сохранит свое магнитное состояние, если не подвергается воздействию очень сильных внешних полей. Механическая обработка, используемая для производства проволок Виганда, создает магнитно-твердый внешний слой на проволоке, окружающий относительно мягкий сердечник.

Структура датчика

«Вигандовская проволока» производится посредством процесса отжига катушечной проволоки “Викалой” (сплав ванадия, железа и кобальта), затем одновременной растяжкой и скручивнием формируют на проволоке деформированный внешний слой, окружающий мягкое внутреннее ядро. Изменение состояния проволоки регистрируется при помощи обмотки из бистабильного ферромагнетика, намотанной вокруг проволоки или размещенной рядом с ней. Принципиально датчик Виганда является двухполюсником реагирующим на магнитные поля и вырабатывающий сигналы в диапазоне нескольких вольт при условии, что напряженность управляющего магнитного поля превышает величину напряженности поля зажигания.

Эффект бистабильности, которым перемагничивается проволока Виганда, обусловлен изменением направления намагниченности почти идеального одиночного магнитного домена, растянутого вдоль оси проволоки в ее сердцевине. Конфигурация стенок, разделяющих домены может быть различной.

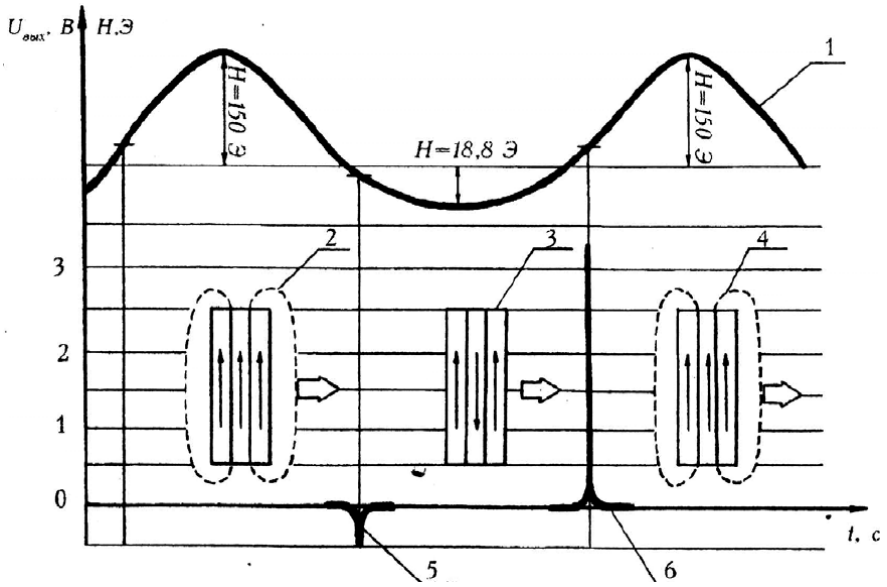
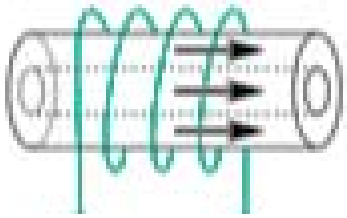
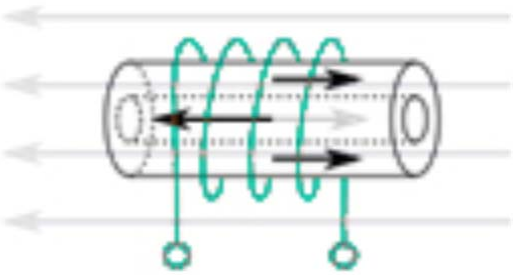


Схема работы датчика Виганда в асимметричном режиме: 1 – изменение напряженности внешнего магнитного поля в зависимости от времени; 2, 3, 4 – состояние намагниченности проволоки; 5, 6 – импульсы напряжения

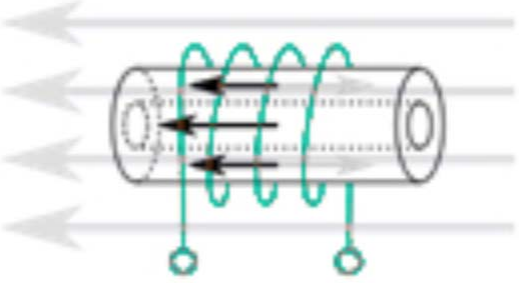
Основные этапы цикла Виганда



В начале цикла магнитная полярность твердой внешней оболочки и более мягкой внутренней сердцевины одинакова.

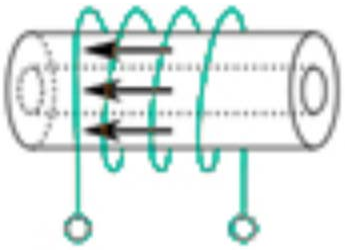


А. Когда провод подвергается воздействию умеренного внешнего поля в противоположном направлении, жесткий внешний слой провода экранирует более мягкий сердечник, поэтому оба сохраняют свою первоначальную магнитную полярность. Однако, когда напряженность внешнего поля достигает критического порога, влияние этого экранирующего эффекта оказывается подавленным, и полярность магнитного поля более мягкого материала в сердечнике провода внезапно изменится. Это внезапное изменение полярности создает импульс тока в катушке, окружающей провод.

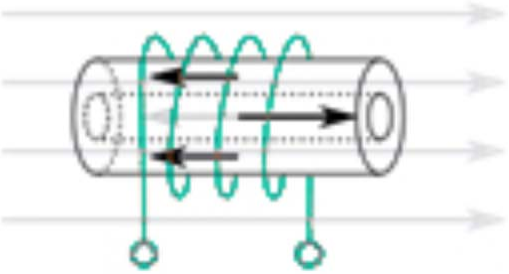


В. Вскоре после этого сочетание усиливающегося внешнего поля и обратной полярности внутреннего ядра приведет к изменению магнитной полярности внешней оболочки, генерируя второй, меньший импульс тока.

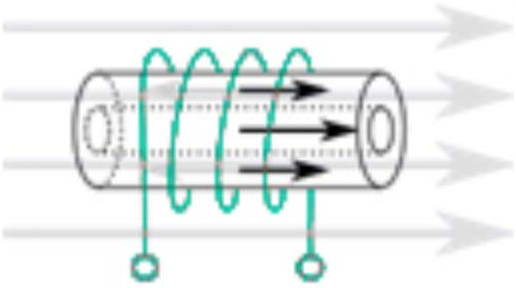
C. Поскольку внешнее поле уменьшается, провод сохраняет свою новую полярность.



D. Когда внешнее поле (теперь обратное) достигает критического порога, материал сердечника провода Виганда вернется к своей первоначальной полярности. Это вызывает скачок тока в окружающем коде, за которым быстро следует изменение полярности внешнего ядра.



E. Вскоре после этого сочетание усиливающегося внешнего поля и обратной полярности внутреннего ядра приведет к изменению магнитной полярности внешней оболочки, генерируя второй, меньший импульс тока.



Провод вернулся в первоначальное состояние.

Литература

[1] Виглеб Г. Датчики. Устройство и применение (Пер. с нем.) – М.: Мир, 1989.

[2] Хитько В.И., Демченко А.И., Ковалев А.А., Мельников В.П. Перспективы разработки и производства изделий интеллектуальной микросенсорики в Республике Беларусь // Датчики и преобразователи информации систем измерения, контроля и управления. Материалы XIV Научно-технич. конф. с участием зарубежных специалистов. – М.: МГИЭМ, 2002.

[3] Магнитные материалы микро- и наноэлектроники : учеб. пособие / А.Л. Семенов, А.А. Гаврилюк, Н.К. Душутин, Ю.В. Ясюкевич. – Иркутск: Изд-во ИГУ, 2012. – 147 с.

THE ANALYSIS OF PARAMETRES OF VIGONDS SENSOR

Rodionov Yu. A., Kravchuk M.S.

Belarusian State University of informatics and radioelectronics
Affiliate "Minsk Radioengineering College"

The paper analyzes the operation of the Wigand sensor, the Wigand effect technology and its main applications.

УДК 621.389 19-142

МОДЕЛЬ АВТОНОМНОГО МАЛОГАБАРИТНОГО ИМПЛАНТИРУЕМОГО УСТРОЙСТВА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ НА ЛАБОРАТОРНЫХ ЖИВОТНЫХ

Галушка В.В., Коршунова Г.А., Городков С.Ю., Павлов А.М.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет, Саратов

Актуальной проблемой современной биомедицины является восстановление нервной проводимости периферической нервной системы после различного рода травм. Для поиска оптимальных методик реабилитации проводятся многочисленные исследования на лабораторных животных, в частности, крысах, которые требуют создания простых малогабаритных электронных устройств для проведения электрического воздействия (стимуляции) на поврежденные участки нервной системы, в частности. периферической. В данном сообщении описывается успешная практика создания и применения такого устройства на базе серийно выпускаемого микроконтроллера.

Проводимые научной группой исследования по созданию новых материалов и технологий для имплантируемых аппаратов электрической стимуляции периферических нервных окончаний, заставили искать простое модельное устройство, которое бы могло использоваться для имплантации в лабораторных животных (крыс) и осуществлять периодическую стимуляцию седалищного нерва.

Сама по себе тематика электрической стимуляции периферических нервных окончаний не нова, и начинает свою историю в конце 1960-х [1]. В настоящее время иностранной промышленностью серийно выпускаются различные имплантируемые устройства для нейростимуляции, в основном ориентированные на длительную стимуляцию с целью купирования болевых синдромов или симптомов нейродегенеративных заболеваний, таких, как болезнь Паркинсона [2, 3]. Отдельным направлением стимуляции периферической нервной системы является реабилитация нервной проводимости после нейротравм, одним из распространенных (нетравматических) примеров которых является повреждение нервной ткани в результате гипоксии, возникшей из-за передавливания конечностей собственным весом тела во сне. В таких случаях требуется регулярное проведение циклов стимуляции на протяжении реабилитационного периода длительностью порядка месяца, при этом необходимо непосредственное контактирование электродов с поврежденным нервом [4]. Для исследовательских целей, предполагающих работу над отдельными компонентами системы, применение готовых устройств нецелесообразно и неудобно с экспериментальной точки зрения в силу закрытости их конструкции, не предусматриваю-

щей внесение каких-либо изменений в программно-аппаратный комплекс, хотя в принципе возможно и изготовление заказных микроконтроллеров под собственные требования [5].

Таким образом, была поставлена задача создания миниатюрного экономичного устройства, которое можно имплантировать в холку лабораторным крысам (как наименее доступное для животного место), проведя проводники подкожно к седалищному нерву, на котором производится модель травмы в области бедра. Задача устройства – дважды в сутки проводить цикл стимуляции длительностью 10 минут каждый. Стимуляция должна осуществляться знакопеременными импульсами тока величиной до 20 мА частотой следования 10-20 Гц и заполнением 50% [6].

Первоначально было создано простое устройство, принимающее энергию по индуктивной связи от внешнего генератора. Источником импульсов служил колебательный контур, состоящий из спирально намотанной индуктивности и высоковольтной емкости накопительного конденсатора (рис. 1). Конденсатор заряжался от источника высокого напряжения через последовательно включенное сопротивление R до напряжения пробоя разрядника 350 – 600 В. В момент пробоя разрядника в колебательном контуре возникают затухающие колебания с резонансной частотой LC контура. От параметров RC цепи зависит время накопления заряда до наступления пробоя разрядника, время между импульсами.

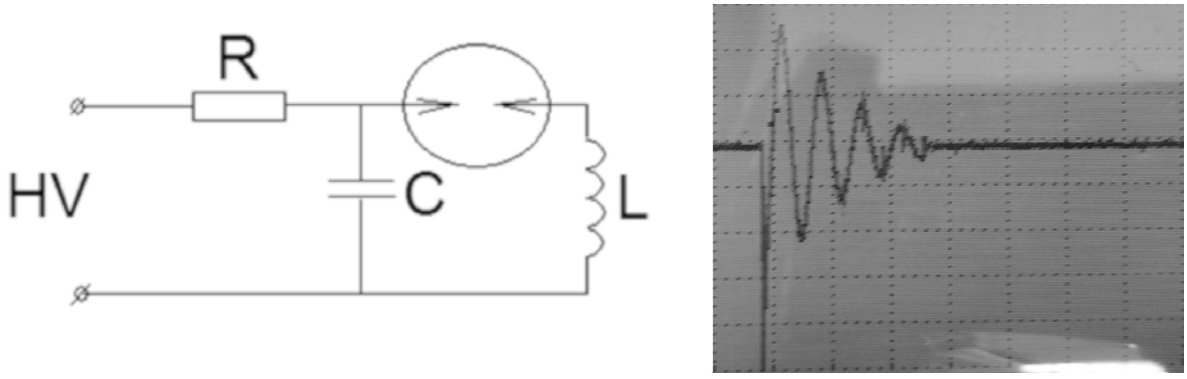


Рис. 1. Первая версия устройства, получающего энергию по индуктивной связи от внешнего источника. Слева − принципиальная схема, справа − осциллограмма выходного сигнала (с катушки), масштаб - 20 В, 50 мкс

Основным недостатком устройства является зависимость амплитуды стимулирующего сигнала от расстояния между возбуждающей и принимающей катушками. Другой немаловажной особенностью является необходимость личного участия экспериментатора в процессе стимуляции.

По этим причинам было принято решение о создании автономного модуля, имеющего элемент питания – батарею (аккумулятор) формфактора CR2032 (LIR2032) напряжением 3.6 В. Для осуществления стимуляции был применен микроконтроллер ATtiny13 (Atmel, США) в миниатюрном корпусе SOIC-8 (рис. 2). Для передачи простых команд управле-

ния также была использована индуктивная связь, позволяющая подавать на вход микроконтроллера импульсы с использованием беспроводного зарядного устройства для сотовых телефонов, работающего на частоте 172 кГц. В зависимости от текущего состояния микроконтроллера, подача внешнего импульса могла служить как триггер для начала принудительной стимуляции или, наоборот, ее отмены. Была оставлена возможность зарядки батареи с помощью той же приемной катушки (50 витков провода сечением 0,03 мм^2). Устройство собиралось с использованием безвыводных компонентов форм-фактора 0805 на подложке из текстолита толщиной 0,5 мм, имеющей форму круга диаметром 20 мм (по габаритам примененных элементов питания). Приемная катушка индуктивности наматывалась вокруг батарейки.



Рис. 2. Слева - внешний вид имплантируемого стимулятора и беспроводное зарядное устройство. Справа - осциллограмма выходного сигнала устройства (масштаб - 1В, 500 и 100 мкс)

Для выполнения стимуляции поврежденного участка нерва на электроды необходимо подавать импульсы сигналы переменной полярности, что обусловлено особенностями механизма нервной электропроводности. Для решения этой задачи стимулирующие сигналы выводились в противофазе с двух выводов микроконтроллера, на одном из которых устанавливалась логическая "1" (уровень сигнала, близкий к напряжению питания), а на втором - логический "0" (близкий к 0 В), в следующем полупериоде состояния выводов инвертировались. Омическое сопротивление биологической тканей организма, к которым подключается устройство, составляет около 50 Ом, что при напряжении питания микроконтроллера около 3 В должно ограничивать ток на уровне 60 мА. С целью предотвращения протекания прямого постоянного тока и дальнейшего ограничения его средней амплитуды между стимулирующими выводами микроконтроллера и электродами были установлены конденсаторы.

Для минимизации потребления энергии алгоритм микропрограммы предусматривает в промежутках времени между циклами стимуляции переводить микросхему контроллера в режим сверхнизкого энергопотребления (~5 мкА). Пробуждение происходит по срабатыванию watchdog-таймера каждые 10 секунд (максимально возможная задержка для данного типа устройств), после чего при отсутствии необходимости стимуляции микроконтроллер опять переводится в режим сна.

Для ограничения напряжения на приемной катушке индуктивности параллельно ей был включен синий светодиод с падением напряжения около 3 В. Такой же светодиод был применен для индикации режима работы устройства (при приложении внешних импульсов через катушку индуктивности). Выбор синих светодиодов обусловлен их относительно большой величиной допустимого обратного напряжения. Несмотря на опасения, синий свет от имплантированного подкожно устройства был заметен снаружи в освещенном помещении.

Устройства герметизировались с помощью нейтрального прозрачного силиконового герметика, нанесенного поверх покрытия цапонлаком. Для соединения устройства и электродов на нерве были использован монтажный провод марки МС (многожильный медный посеребренный провод, покрытый изоляцией из спеченного фторопласта).

К настоящему времени устройства по второму варианту испытаны в 10 крысах. Осложнения в виде нагноения в области имплантированного устройства возникли только у одного животного, разорвавшего швы. Герметизация устройств не была нарушена.

Что касается сроков автономной работы устройства от примененного элемента питания, из 10 испытанных имплантированных устройств 7 были работоспособны в течение месяца испытаний, 3 потеряли заряд батареи через 3 недели работы. Кроме нестабильности качества элементов питания это может быть связано с различными условиями работы устройств в части соединения электродов с тканями организма (различные пути и механизмы протекания тока). Вместе с этим, наличие катушки оставляет возможность подзарядки батареи при необходимости. Контрольное устройство, нагруженное на пьезоизлучатель, успешно работает в течение полугода.

В заключение следует отметить, что в настоящее время существует большое многообразие различных микрокомпьютеров, которые позволяют осуществлять связь по различным стандартным беспроводным интерфейсам, таким как Wi-Fi и Bluetooth, однако для указанных целей важнейшими факторами являются автономность и миниатюрность, которая при испытаниях на маленьких животных (крысах) имеет первоочередное значение. Таким образом, предложенные подходы вполне обоснованы и имеют право на существование.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект №17-79-20243. Эксперименты с лабораторными животными одобрены комитетом по этике Саратовского государственного медицинского университета им. В. И. Разумовского Минздрава России (протокол № 3 от 06.11.2018 г).

Литература

1. Wall P.D., Sweet W.H. Temporary Abolition of Pain in Man // Science (80). American Association for the Advancement of Science, 1967. Т. 155, № 3758. С. 108–109.
2. Stanton-Hicks M. Chapter 29 - Peripheral Nerve Stimulation for Pain Peripheral Neuralgia and Complex Regional Pain Syndrome // Neuromodulation / под ред. Krames E.S., Peckham P.H., Rezai A.R. San Diego: Academic Press, 2009. С. 397–407.
3. Nayak R., Banik R.K. Current Innovations in Peripheral Nerve Stimulation // Pain Res. Treat. Hindawi, 2018. Т. 2018. С. 9091216.
4. Chakravarthy K. и др. Review of Recent Advances in Peripheral Nerve Stimulation (PNS) // Curr. Pain Headache Rep. 2016. Т. 20, № 11. С. 60.
5. Zhang X. и др. A low-power remotely-programmable MCU for implantable medical devices // 2010 IEEE Asia Pacific Conference on Circuits and Systems. 2010. С. 28–31.
6. Gordon T. Electrical Stimulation to Enhance Axon Regeneration After Peripheral Nerve Injuries in Animal Models and Humans // Neurotherapeutics. 2016. Т. 13, № 2. С. 295–310.

SIMPLE IMPLANTED MINIATURE DEVICE FOR NEUROPHYSIOLOGICAL IN-VIVO EXPERIMENTS IN ANIMALS

Galushka V.V., Korshunova G.A., Gorodkov S.Yu., Pavlov A.M.

Saratov State University, Saratov

One of challenges in biomedicine is recovery of (peripheral) neural conductivity upon various injuries. Search for optimal rehabilitation methods involves numerous in-vivo experiments, including small animals such as rats. These need simple miniature model devices to be implanted that will electrically stimulate injured nervous tissues. Here we report on successful trials of in-vivo experiments with such a device based on commercially available microcontroller unit.

УДК 621.382; 004.33 19-144

ИМПУЛЬСНОЕ КОДИРОВАНИЕ ЦИФРОВОЙ ИНФОРМАЦИИ В СВЕРХБОЛЬШИХ МЕМРИСТОРНЫХ КРОССБАРАХ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ ВО ВХОДНОМ БЛОКЕ НЕЙРОПРОЦЕССОРА

Писарев А.Д., Бусыгин А.Н., Удовиченко С.Ю.

Тюменский государственный университет, Тюмень

Импульсное кодирование стандартных цифровых сигналов позволяет достичь высокой степени энергоэффективности работы логических элементов нейпроцессора за счёт уменьшения количества срабатываний вентилей. Энергоэффективность даёт возможность преодолеть тепловое ограничение масштабируемой технологии трёхмерной компоновки элементов в мемристорных кроссбарах. В статье представлены результаты моделирования фрагментов электрических цепей с мемристорами 3D логической матрицы в режиме импульсного кодирования сигналов.

Введение

Концепция нейропроцессора, являющегося аппаратной платформой информационных и биоморфных нейросетей, представлена в [1]. В основе его блоков заложены комбинированные сверхбольшие мемристорные кросссбары, представляющие собой логическую [2] и запоминающую матрицы [3].

Для реализации сложных нейросетевых архитектур в предложенной системе воплощается свойство функциональной и топологической масштабируемости путём наращивания количества электронных компонентов – мемристорных кроссбаров по трём пространственным направлениям. Создание трехмерных электронных нанотехнологических микросхем может оказаться трудной задачей, решение которой потребует поиска новых технических подходов.

Современные микро- и наноэлектроника находится на пороге создания сверхбольших процессорных микросхем с трёхмерной компоновкой. Однако это направление тормозится двумя основными техническими ограничениями. Первым ограничением является наличие в топологиях микросхем большого количества сквозных вертикальных переходных соединений, изготавливаемых по технологии TSV (through-silicon via), что представляет значительную сложность в изготовлении трёхмерных микросхем. Второе ограничение заключается в проблеме отвода тепла, выделяющегося внутри кристалла во время огромного количества переключений логических вентилей. Число вентилей в современных СБИС (сверхбольших интегральных схемах) может превышать миллиард элементов и переключатся они в среднем с частотой около гигагерца, что порождает тепловыделение несколько десятков ватт в 3D-кристалле, материал которого обычно неэффективно отводит тепловой поток.

В настоящей статье авторы представляют способ повышения энергоэффективнности за счёт биоморфного импульсного кодирования стандартных цифровых сигналов во входном блоке нейропроцессора. Представленное информационное решение в рамках концепции нейропроцессора позволяет обойтись достаточно простой нанотехнологией комбинированных кроссбаров с 3D топологией без применения сложной технологии TSV и добиться энергоэффективности, не требующей использования особых мер отвода тепла от кристалла трёхмерной компоновкой элементов.

Принципы импульсного кодирования цифровых сигналов

Входной блок нейропроцессора, как показано в [4], предназначен для решения задач сжатия, фильтрации и нормализации данных для дальнейшей биоморфной обработки. Использование импульсного кодирования сигналов в нейропроцессоре отличается меньшим количеством тепловыделяющих срабатываний логических вентилей. Энергоэффективным решением является кодирование стандартной цифровой информации в электронных блоках по нейрофизиологическим принципам, в том числе при реализации импульсного принципа синаптической пластичности STDP (spike-timing-dependent plasticity) [5].

Для реализации импульсного кодирования во входном блоке нейропроцессора проводится преобразование поступающей цифровой информации из стандартного двоичного кода в пространственно-позиционное представление, схематично показанное на рис. 1. В 3D логической матрице для каждого цифрового результата используется отдельная шина, на которую коммутируются импульсы исходных операндов через мемристорные переключатели.

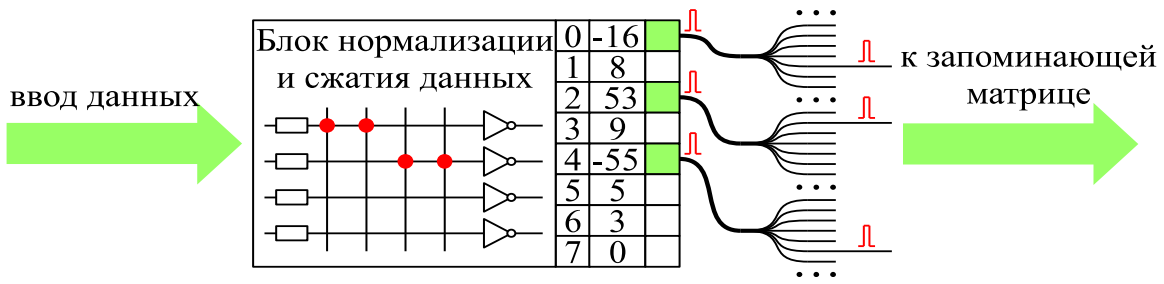


Рис. 1. Последовательность обработки цифровой информации во входном блоке нейропроцессора

Импульсное кодирование проводится в пласте 3D логической матрицы в два этапа. Сначала двоичный код преобразуется в высокий уровень напряжения на шине, используя базис в 3D логической матрице. После это на шине формируется импульс или серия импульсов фиксированной длительности.

Таким образом, в нейропроцессоре информация кодируется пространственным расположением шин и появлением на них электрических импульсов.

Генерация биоморфных импульсов

Преобразование информационных сигналов стандартного вида в биоморфный импульсный формат кодирования данных, необходимо проводить во входном блоке нейропроцессора на этапе информационного преобразования. Для этого в схему, расположенную на периферии 3D логической матрицы, требуется ввести генератор биоморфных импульсов.

На рис. 2a показана тестовая схема для моделирования работы 3D логической матрицы, содержащий на периферии генератор биоморфных импульсов BP, который подключен к шине кроссбара с мемристорами через источник тока управляемый напряжением (ИТУН). Мемристоры R3 и R4 запрограммированы в низкоомное состояние, мемристоры R1 и R2 имеют высокоомное состояние. Информационные электрические сигналы x1-x4, представленные в стандартном виде, через инверторы и шины кроссбара вышележащего слоя подаются на мемристоры R1-R4 соответственно. Конденсатор C1 эмулирует ёмкость шины кроссбара. Инвертор линии декодера (DL) адреса относится к системе программирования и на его выходе в этом режиме работы установлено высокоимпедансное z-состояние путем подачи низкого уровня напряжения на управляющий вход op/wr.

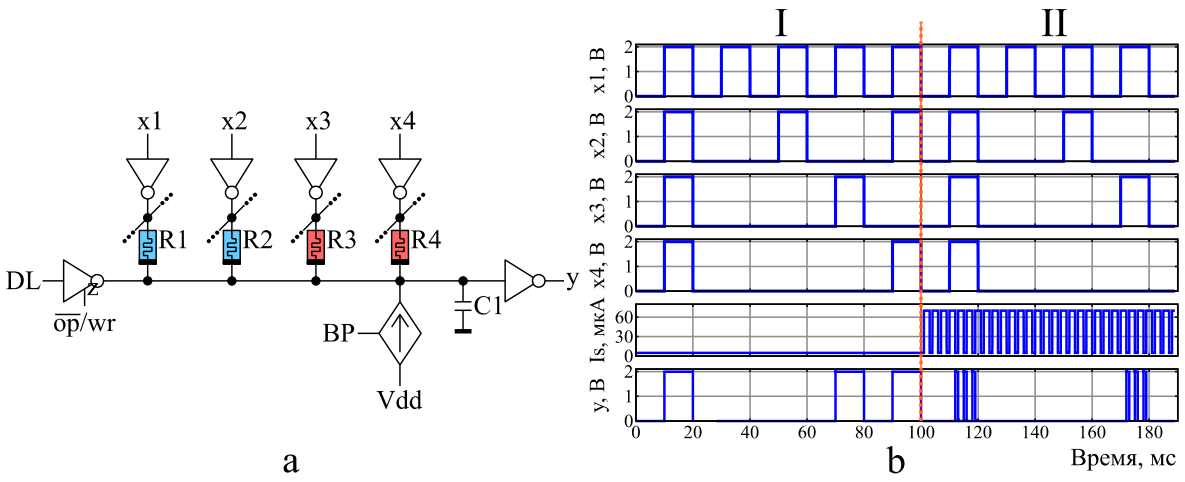


Рис. 2. Генерация биоморфных импульсов во входном блоке нейропроцессора: a – схема моделирования; b – эпюры сигналов

На рис. 2b представлены эпюры входных (x1-x4) и выходного (y) сигналов в двух режимах. Режим I соответствует подаче постоянного тока от ИТУН на шину кроссбара. В режиме II реализована импульстная подача тока от ИТУН, управляемым биоморфными импульсами по линии BP. Диаграмма показывает, что в представленной схеме реализуется логика ИЛИ для сигналов x3 и x4. Влияние сигналов x1 и x2 на шину кроссбара подавлено высокоомными состояниями мемристоров R1 и R2 до уровня ниже порога переключения выходного инвертора. В режиме II в отличие от режима I на эпюре выходного сигнала (y) широкий импульс заполнен сиглалом генератора биоморфных импульсов.

Предложенный способ ввода импульсов в 3D логическую матрицу входного блока нейропроцессора, также позволяет модулировать пространственное кодирование информации импульсными пачками. Сформированные пачки импульсов могут быть использованы для перепрограммирования мемристоров нейропроцессора в процессе иммитирования снаптической пластичности принципа STDP (spike-timing-dependent plasticity) [5] и ассоциативного самообучения-разобучения, принципы которого представлены в [6].

Заключение

Представленная 3D нанотехнологическая топология логической матрицы представляет собой соединение логических (простых процессорных) элементов, выступающих в роли нейронов в нейросетях, с программируемой коммутацией их через мемристоры. Разработанная топология отличается высокой степенью интеграции элементов на кристалле. Достоинство 3D логической матрицы заключается в отсутствии сквозных TSV соединений. Сигнал в логической матрице распространяется от слоя к слою через мемристоры, образованные на пересечениях электрических шин.

Проблему тепловыделения при трёхмерной компоновке элементов нейропроцессора, выполненного с применением 3D логической матрицы, предлагается решить путём использования пространственноо импульсного кодирования информации. Обработка информации в нейропроцессоре будет происходить с экономией переключений логических элементов, при этом остаточное количество тепла выводится по проводящим шинам кроссбара. Предложенный подход возможен в сверхбольшой масштабируемой архитектуре, где за счёт редких срабатываний КМОП логических элементов при обработке информации электронный блок обладает значительной энергоэффективностью.

Литература

1. Udovichenko S.Yu., Pisarev A.D., Busygin A.N., Maevsky O.V. Нейропроцессор на основе комбинированного мемристорно-диодного кроссбара // Nanoindustry. – 2018. – № 5. – P. 344-355.
2. Pisarev A., Busygin A, Udovichenko S, Maevsky O. 3D memory matrix based on a composite memristor-diode crossbar for a neuromorphic processor // Microelectronic Engineering. – 2018. – V.198. – P. 1-7.
3. Udovichenko S., Pisarev A., Busygin A., Maevsky O. 3D CMOS memristor nanotechnology for creating logical and memory matrices of neuroprocessor // Nanoindustry. – 2017. – № 5. – P. 26-34.
4. Писарев А.Д. Реализация дискретного косинусного преобразования во входном блоке мемристорного нейропроцессора // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. – 2019. – Т. 5. – № 1. – С. 159-173.

5. Schuman C.D., Potok E., Patton R.M. et al. A Survey of Neuromorphic Computing and Neural Networks in Hardware // arXiv eprint. – 2017. – https://arxiv.org/abs/1705.06963.
6. Писарев А.Д. SPICE - моделирование процессов ассоциативного самообучения и безусловного разобучения в логической матрице нейропроцессора // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. – 2018. – Т. 4. – № 3. – С. 132-145.
7. Biolek D., Di Ventra M., Pershin Y.V. Reliable SPICE Simulations of Memristors, Memcapacitors and Meminductors // Radioengineering. – 2013. – V. 22. – № 4. – P. 945-968.

PULSE CODING FOR DIGITAL INFORMATION IN ULTRA MEMRISTOR CROSS BARS FOR APPLICATIONS IN THE NEUROPROCESSOR INPUT BLOCK

Pisarev A.D., Busygin A.N., Udovichenko S.Yu.

Tyumen State University, Tyumen

Pulse coding of standard digital signals allows to achieve a high degree of energy efficiency in the operation of the logical elements of the neuroprocessor by reducing the number of valve actuations. Energy efficiency makes it possible to overcome the thermal limitation of scalable three-dimensional layout of elements in memristor crossbars. The article presents the results of modeling the fragments of electrical circuits with memristors of a 3D logical matrix in the mode of pulse coding of signals.

УДК 654.924 19-146

ПОДХОД К СНИЖЕНИЮ ВЕРОЯТНОСТИ ЛОЖНОГО СРАБАТЫВАНИЯ ПАССИВНЫХ ОПТИКО-ЭЛЕКТРОННЫХ ИНФРАКРАСНЫХ ДАТЧИКОВ ДВИЖЕНИЯ

Волхонский В.В., Малышкин С.Л.

Университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

Рассматриваются основные положения подхода к синтезу оптико-электронного инфракрасного датчика движения, основанного на оценке и компенсации фоновой составляющей шума и использовании многоканальной обработки для селекции сигналов от источников пульсирующих помех по критерию стационарности и структурных помех по критерию размера цели. Предложено техническое решение.

Одним из наиболее эффективных типов датчиков движения являются пассивные оптико-электронные инфракрасные датчики (ПОЭИД). Однако, известные устройства предназначены главным образом для обнаружения нарушителя, двигающегося в поперечном направлении относительно направления на датчик и обладают гораздо более низкой эффективностью обнаружения движения цели в продольном направлении. Кроме того, существует проблема низкой помехоустойчивости таких датчиков при воздействии помех, формирующих сигнал, близкий по структуре и параметрам сигналу от нарушителя.

В настоящее время для улучшения характеристик обнаружения используются несколько пироэлектрических приемников (ПЭП) и соответствующих оптических систем (ОС). Но это, при некотором улучшении характеристик, ведет к неизбежному усложнению и удорожанию датчиков. Также остаются нерешенными проблемы низкой помехоустойчивости. Поэтому решение задачи снижения вероятности ложного срабатывания представляется актуальным.

Основной подход

В ПЭП ИК-излучения традиционных датчиков используются либо пары связанных чувствительных элементов (ЧЭ) с одним выходом, либо две связанных пары ЧЭ с двумя выходами. Однако, связанные элементы накладывают существенное ограничение – формируется фиксированная диаграмма направленности (ДН), а возможности по совершенствованию алгоритма обработки крайне ограничены. Это связано с низкой информативностью сигнала и с наличием принципиально неразрешимого противоречия при формировании ДН для обнаружения целей, двигающихся в разных направлениях, т.е. для разных параметров моделей нарушителей. Известные решения позволяют получить лишь некоторые вспомогательные

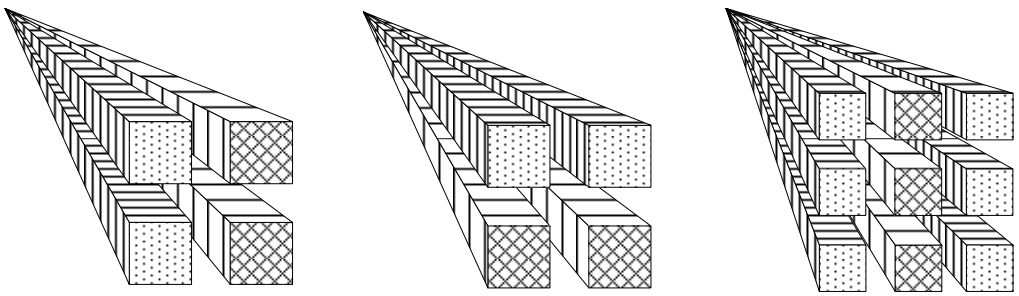
функции [1-3], например, определение направления движения, но не решают задачи увеличения вероятности обнаружения (ВО) при одновременном повышении помехоустойчивости.

Количество ЧЭ ПЭП, а также количество сегментов оптической системы определяют число элементарных чувствительных зон (ЭЧЗ) в диаграмме направленности. Будем называть совокупность ЭЧЗ, формируемых ПЭП и одним сегментом ОС, парциальной диаграммой направленности (ПДН).

Принципиальное решение, позволившее решить проблему повышения ВО, путем формирования адаптивной диаграммы направленности, было предложено в [4-5] и основано на адаптации ДН к нескольким приоритетным моделям нарушителя и оптимизации соответствующих алгоритмов обработки. Для достижения этого необходимы ПДН, обеспечивающие минимум различий в форме и параметрах сигнала при различных параметрах движения нарушителя.

Способ решения задачи состоит в использовании многоэлементного ПЭП [5-6] с независимыми выходами. Это дает возможность повысить информативность формируемых сигналов и, как следствие, использовать более эффективные многоканальные алгоритмы обработки. В свою очередь, многоканальность обработки и многоэлементный приемник ИК-излучения позволят при одном ПЭП и одной ОС формировать одновременно несколько различных ДН, адаптированных к разным моделям цели и, тем самым, решить задачу увеличения ВО.

Решение для 4-х элементного ПЭП использует пару ортогональных ДН, оптимизированных под два направления движения цели (рис. 1, а-б). Другой вариант – использование 9-элементных ПЭП и формированием четырех ПДН, аналогичных по структуре, показанной на рис. 1, в.



а) б) в)

Рис. 1. Парциальные диаграммы направленности

Подход к синтезу

Предлагаемый в настоящей работе подход основан на использовании многоканального ПОЭИД с числом каналов, равным количеству элементов ПЭП. При этом основой служит 9-элементный пироприемник с раздельными выходами от каждого элемента.

Для уменьшения уровня шумов проанализируем основные его составляющие: квазистатическую $n_{qs}^{ij}(t)$ и динамическую $n_d^{ij}(t)$. Сигналы $a^{ij}(t)$, формируемые (*i, j*)-и парциальными ДН, суммируются при обработке внутри ПЭП. Это обусловливает усреднение принимаемого шума от каждого из чувствительных элементов ПЭП по всем парциальным диаграммам. Очевидно, что такое суммирование приводит к высокому значению уровня шума, формируемого каждой парциальной диаграммой, по сравнению с сигналом от цели, создаваемым только одной элементарной зоной. Учитывая возможное наличие источников стационарной пульсирующей помехи $n_{sp}^{m}(t)$ в *m*-м сегменте ПДН и структурной помехи $n_{st}^{l}(t)$ в *l*-м сегменте ПДН, выражение для выходного сигнала пироприемника можно записать как

$$A(t)=\sum_{i=1}^{I}\sum_{j=1}^{J}\left(n_{qs}^{ij}(t)+n_d^{ij}(t)\right)+b_c\sum_{k=1}^{M}c^k(t)+b_{sp}\sum_{m=1}^{M}n_{sp}^{m}(t)+b_{st}\sum_{l=1}^{M}n_{st}^{l}(t),$$

где *i*– номер горизонтального сектора ДН; *j* – номер ПДН в этом секторе; *k* – номер элементарной зоны ПДН, в которой находится цель; $c^k(t)$– сигнал, создаваемый целью; $n_{sp}^{m}(t)$ – сигнал стационарного источника помех; $n_{st}^{l}(t)$ – сигнал структурной помехи; *b* - коэффициенты наличия сигнала и помех, *b*=0, 1. В дальнейшем не будем учитывать динамическую составляющую $n_d^{ij}(t)$, поскольку она легко устраняется корректной установкой датчика, при которой в область ДН не попадают источники такого излучения.

Для уменьшения высокого уровня квазистатической составляющей фона $n_{qs}^{ij}(t)$ применим оценочно-компенсационный алгоритм. Для формирования оценки $\hat{n}_{qs}^{ij}(t)$ можно использовать сигналы смежных элементарных зон, в которых цель отсутствует. Учитывая, что диаграмма направленности ПОЭИД имеет сегментированную структуру, все сегменты оптической системы фокусируют сигнал на один и тот же пироприемник, а также линейность преобразований, можно записать выражение для ошибки компенсации шумов $\Delta N_{qs}(t)=\sum_{i=1}^{I}\sum_{j=1}^{J}\left(n_{qs}^{ij}(t)-\hat{n}_{qs}^{ij}(t)\right)$, обусловленной различиями фоновой температуры. В идеальном случае строго симметричного пироприемника и равномерного фона $\Delta N_{qs}(t)=0$.

В качестве основного параметра для селекции пульсирующей помехи будем использовать стационарность ее положения относительно ДН, а для селекции структурных помех – отличие по размеру от стандартной цели.

Предлагаемое техническое решение

Подход, приведенный выше, позволяет предложить решение задачи разработки ПОЭИД, обладающего повышенной устойчивостью к ложным срабатываниям, за счет оценки стационарности и размеров источников помех, изображенное на рис. 2 [7].

Устройство имеет 9-элементный ПЭП с независимыми выходами. Каждому элементу ПЭП соответствует свой канал обработки (КО), связанный со схемой обнаружения.

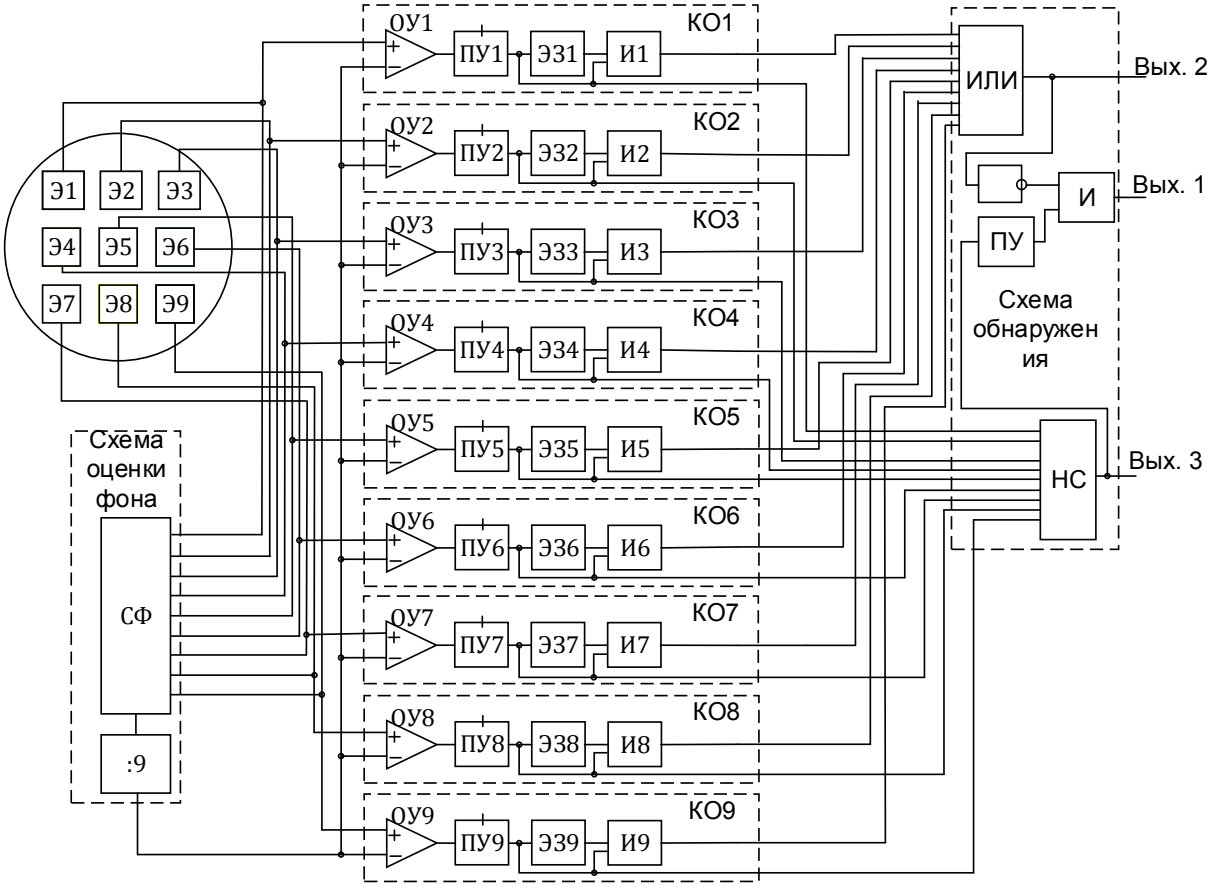


Рис. 2. Функциональная схема многоканального ПОЭИД

На вход порогового устройства каналов обнаружения поступает сигнал, равный разности сигнала, генерируемого соответствующим элементом ПЭП, и оценки шума, усредненной по всем чувствительным элементам и по всем парциальным ДН. За счет этого реализуется компенсация фонового ИК-излучения.

Таким образом, для выдачи сигнала тревоги на выходе 1 схемы обнаружения необходимо выполнение двух условий: отсутствие сигнала стационарной помехи в каждом из каналов обнаружения и пересечение нарушителем определенного количества элементарных чувствительных зон за заданный промежуток времени.

При наличии стационарной помехи в одном или более каналах обнаружения сигнал тревоги не формируется, однако при этом формируется сигнал наличия помехи на выходе 2 схемы обнаружения.

На выходе 3 накапливающего сумматора схемы обнаружения формируется сигнал оценки размера, что позволяет также осуществлять селекцию ряда структурных помех по размеру источника помех.

Предложенный ПОЭИД в совокупности с инвариантностью к направлению движения цели, обладает устойчивостью к засветке источниками ИК-излучения за счёт оценки стационарности таких источников, а также позволяет определить размер движущейся цели. Это позволяет повысить вероятность обнаружения и снизить вероятность ложного срабатывания и, тем самым, повысить эффективность работы ПОЭИД.

Литература

1. Zappi, E. Farella, and L. Benini, “Pyroelectric infrared sensors based distance estimation,” in Proc. IEEE Sens., Oct. 2008, pp. 716–719.
2. Zappi, P.; Farella, E.; Benini, L. ―Tracking motion direction and distance with pyroelectric IR sensors‖, IEEE Sens. J. 2010, 10, 1486–1494.
3. J.-S. Fang, Q. Hao, D. J. Brady, M. Shankar, B. D. Guenther, N. P. Pitsianis, and K. Y. Hsu, “Path-dependent human identification using a pyroelectric infrared sensor and Fresnel lens arrays”, Opt. Exp., vol. 14, no. 2, pp. 609–624, 2006.
4. Билиженко И. В., Волхонский В. В., Воробьев П. А., Малышкин С. Л. Формирование диаграмм направленности оптико-электронных извещателей на основе многоэлементных приемников ИК-излучения // Изв. вузов. Приборостроение. 2017. Т. 60, № 1. С. 96—99.
5. Волхонский В.В., Воробьев П.А., Малышкин С.Л., Перчуков В.И., Рахматуллина Т.М. Охранный пассивный инфракрасный извещатель. Патент RU 159 824 U1, опубликован 20.02.2016, бюл. № 5.
6. Билиженко И.В., Волхонский В.В., Зайцев Л.Г. Охранный пассивный инфракрасный извещатель. Патент RU 170 054 U1, опубликован 12.04.2017 бюл. № 11.
7. Волхонский В.В., Малышкин С.Л., Охранный пассивный инфракрасный извещатель. Патент RU 185 498 U1, опубликован 06.12.2018, бюл. № 34.

APPROACH TO DECREASE PROBABILITY OF PIR DETECTORS FALSE ALARM

Volkhonski V.V., Malyshkin S.L.
University of Information Technology, Mechanic and Optic. Saint-Petersburg

Consider the approach to decrease probability of PIR detectors false alarm based on estimation and compensation of background noise and multi channels signal processing. In order to select interference, size and position of source criterias were used. Circuit diagram is offered.

УДК 621.382.002 19-155

КМОП-СТРУКТУРА С ИНВЕРСНЫМИ КАРМАНАМИ

Черкесова Н.В., Блиева О.З.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В работе проведено исследование влияние режимов работы на параметры КМОП-структур. Показано, что уменьшение размеров элементов интегральных схем, ведет к развитию короткоканальных эффектов в МОП-транзисторах и изменению характеристик, в частности, сопротивления кармана, формы перехода и др. Все это влечет за собой изменение критических значений напряжений питания, при которых возникает защелка. В качестве метода предотвращения защелкивания предлагается использовать КМОП-структуру с инверсными карманами.

КМОП-технология является одной из наиболее распространенной технологией изготовления СБИС и в этих структурах одновременно присутствуют n- и p-канальные МОП-транзисторы. На кремниевой подложке первого типа проводимости с помощью фотолитографии и с последующей имплантацией в определенные области вводят примесь противоположного типа проводимости. Достоинствами КМОП-приборов является их низкая мощность рассеивания и низкий шум 1-3. Однако одним из недостатков КМОП структур является образование паразитной *p-n-p-n*-структуры и присущий этой структуре эффект защелкивания. При работе КМОП-структуры все переходы находятся под обратным напряжением и паразитные *p-n-p-n*-структуры заблокированы, а при смене полярности напряжения смешения на КМОП-структурах, приводит к переключению *p-n-p-n*-структуры в проводящее состояние и КМОП-структура находится в состоянии близком к короткому замыканию, что приводит к сбою. На рис. 1 приведено поперечное сечение КМОП-структуры, подверженной эффекту защелкивания и эквивалентная схема паразитной p-n-p-n-структуры. Эквивалентная схема паразитной p-n-p-n-структуры может быть представлена с помощью двух паразитных биполярных транзисторов − вертикального *p-n-p* T_1 и горизонтального *n-p-n* T_2 и двух шунтирующих сопротивлений: R_W − сопротивления подложки и R_S − сопротивления кармана. Ток, текущий через эти сопротивления соответствует току перехода эмиттер-база при прямом смешении соответствующих биполярных транзисторов.

Для устранения защелкивания требуется, чтобы шунтирующие сопротивления были с максимально низкими значениями сопротивления. Понизить сопротивления можно за счет использования эпитаксиального слоя с низким удельным сопротивлением.

Лучшим решением проблемы является понижение сопротивления путем использования 'инверсных' карманов, в которых концентрация при-

меси на поверхности ниже, чем в глубоких областях кармана. Такой карман можно изготовить:

1) используя высокоэнергетическое имплантирование или многозарядные ионы, позволяющие формировать пик концентрации примеси на глубине более чем 1 мкм;

2) применяя частичную компенсацию поверхности области кармана путем ввода примеси противоположного типа проводимости легированием компенсирующей примесью и формированием таким образом “инверсного” кармана. Инверсный карман формируют на подложке кремния Si с ориентацией (100) *p*-типа проводимости, при этом глубина кармана составляет 1 мкм, поверхностная концентрация примеси $4 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$ и максимальная концентрация примеси во внутренней области $2 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$.

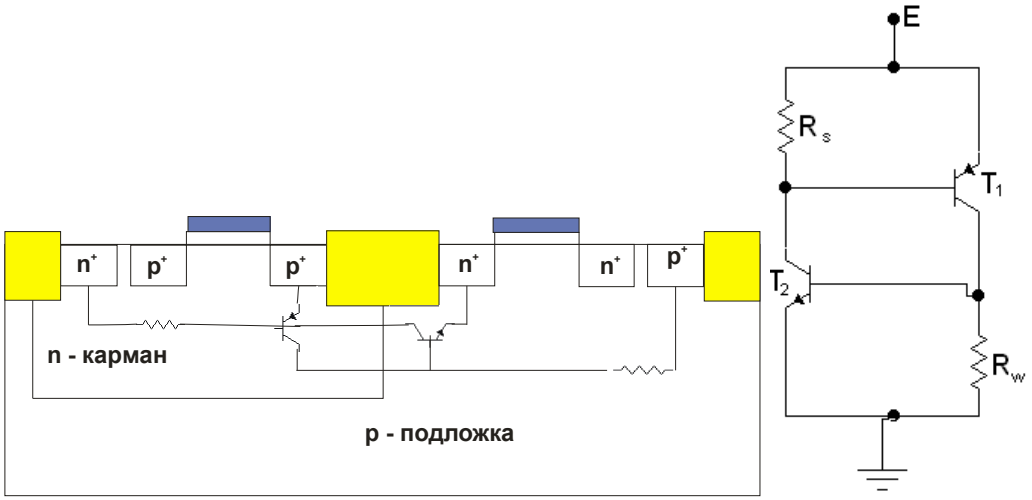


Рис. 1. Разрез типовой структуры КМОП вентиля (а) и эквивалентная схема паразитной тиристорной структуры КМОП вентиля (б). RW − сопротивление подложки; RS− − сопротивление кармана; T1 − вертикальный p-n-p-транзистор; T2 − горизонтальный n-p-n-транзистор

Выбор поверхностной концентрации обусловлен двумя причинами: концентрация должна быть больше чем фоновая концентрация примеси для того, чтобы получить однородное легирование и в то же время для обеспечения высокого пробивного напряжения МОП транзистора не слишком высоким. Для уменьшения шунтирующего сопротивления, внутренняя область кармана должна быть сильно легированной. Поскольку после диффузионной разгонки примесь подчиняется нормальному распределению с максимальной концентрацией у поверхности, то для получения высоко легированной внутренней области требуется осуществить более сильную компенсацию поверхностного слоя.

Основные этапы изготовления “инверсного” кармана следующие: 1 − имплантация донорной примеси (фосфора); 2 − разгонка фосфора; 3 − имплантация акцепторной (бора) примеси; 4 − одновременная разгонка фосфора и бора. Процесс имплантации позволяет получить однородное, вос-

производимое введение примеси на определенную глубину в подложку. Разгонка проводится для формирования кармана с требуемой глубиной залегания перехода. Разгонку фосфора проводят в два этапа. На первом, разгонку осуществляют в окислительной среде с образованием слоя $Si0_2$, для исключения обратной диффузии и ускоренной диффузии примеси. Второй этап разгонки проводят в инертной среде. Для исключения каналирования ионов подложки повернуты по отношению к падающим ионам на 7°. Затем рассчитывали профили распределения фосфора в кармане. Наряду с этим проводились измерения поверхностного сопротивления четырех зондовым методом и методом сопротивления растекания. Значение поверхностного сопротивления составило $2 \cdot 10^3$ Ом на квадрат с однородностью 2 %. На рис. 2 приведены профили распределения фосфора: рассчитанный (1) и полученный экспериментально (2). Критическим этапом формирования "инверсного" кармана является компенсация доноров акцепторами в поверхностном слое кармана. Поэтому важно определить степень влияния параметров всех четырех этапов изготовления "инверсного" кармана, на профиль распределения примеси. Результаты исследования показали, что процесс изготовления "инверсного" кармана менее чувствителен к параметрам времени и температуре разгонки, энергии имплантации и позволяет значительно уменьшить эффект защелкивания. При изготовлении "инверсного" кармана образуется слой окисла, вблизи которого может происходить перераспределение примеси, которое описывается коэффициентом сегрегации примеси. Для бора коэффициент сегрегации меньше 1 и поэтому вблизи поверхности кремния его концентрация меньше чем в объеме. Обратная картина наблюдается для фосфора, у которого коэффициент сегрегации больше 1.

Кроме этого, если, после изготовления инверсного" кармана далее следует высокотемпературные процессы формирования элементов КМОП ИС, приводящие к диффузионному перераспределению примесей кармана, то эти процессы должны быть учтены.

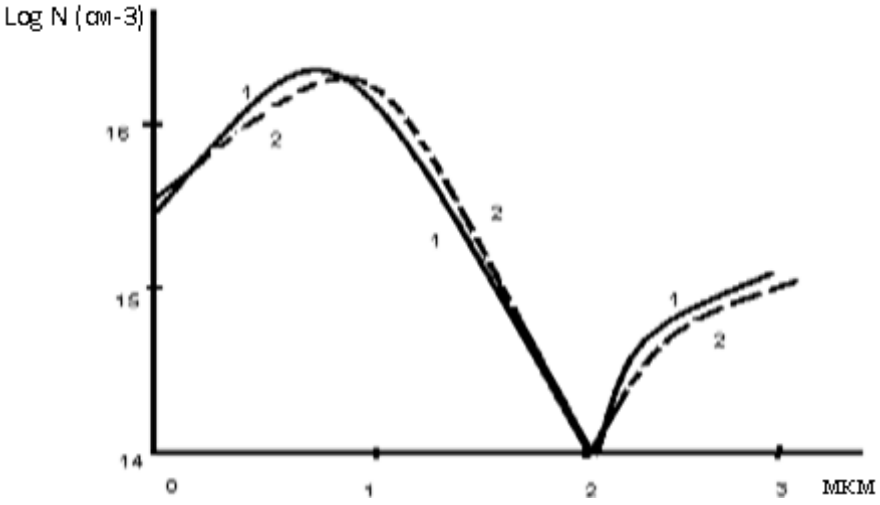


Рис. 2. Профили распределения фосфора:
рассчитанный (1) и полученный экспериментально (2)

На возможность возникновения и характеристики защелкивания, помимо конструктивно-технологического исполнения отдельных паразитных структур, влияют топологическая, схемотехническая и функциональная организация, а также условия возбуждения СБИС в целом 3, 4. Это обуславливает сложный и неоднозначный характер проявления защелкивания и затрудняет обеспечение и достоверное определение стойкости СБИС к защелкиванию по результатам испытаний на моделирующих установках.

Наиболее актуальной задачей является создание интегральных структур устойчивых к эффекту защелкивания и автоматизированных систем анализа, проектирования и испытаний СБИС с учетом защелкивания 4,5. Это возможно на основе многоуровневого теоретико-экспериментального моделирования, включающего, с одной стороны, комплекс совместимых физических, электрических и функциональных моделей, а с другой – методики и средства имитационных (в частности, лазерных) испытаний, и определения параметров моделей.

Наиболее перспективным является схема выполненного в виде прибора с тремя карманами. Первый *p*-легированный карман образован в *n*-легированной подложке. Внутри второго *p*-легированного кармана отдельно от первого р-кармана образован *n*-карман. Первый и второй *p*-карманы соединены отрицательным полюсом источника питания и *n* -карман соединены с положительным полюсом источника питания. МОП полевые транзисторы соединяются с внешними цепями так, как обычные полевые транзисторы. Инвертор, состоящий из *n*- и *p*-канальных МОП полевых транзисторов, используется обычным способом. Исток n^+ соединен с первым *p*-карманом и отрицательным полюсом источника питания, p^+-исток соединен с *n*-карманом и положительным полюсом источника питания. Все *n*- и *p*-диффузии соединены соответственно с отрицательным и положительным полюсами источников питания. Выход инвертора, состоящий из n^+- и p^--стоков, соединенных совместно, изменяет свой электрический потенциал между отрицательным и положительным полюсами источника питания в зависимости от логического состояния входов соответствующих затворов.

КМОП-приборы с тремя карманами защищены от перехода в режим защелки. Это делает возможным получение защищенных от "защелки" КМОП-приборов без изготовления КНИ- или КНС-структур.

Литература

1. Мустафаев Г.А., Саркаров Т.Э., Мустафаев А.Г. Влияние излучений на МДП-структуры // Зарубежная электронная техника, № 4, 2001, - С. 81-102.
2. .Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Проектирование радиационно-стойких полупроводниковых приборов и интегральных микросхем // Учебное пособие, Нальчик: КБГУ, 2017, 94 с.

3. Мустафаев А.Г., Мустафаев А.Г. Проблемы масштабирования затворного диэлектрика для МОП- технологии // Нано и микросистемная техника, № 4, 2008, - С.17-22.
4. Мустафаев А.Г. Конструктивные и технологические способы улучшения параметров КНИ МОП-транзисторов // Нано и микросистемная техника, № 6, 2007, - С. 37- 42.
5. Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В. Трехмерные интегральные схемы // Учебное пособие, Нальчик: КБГУ, 2016, 89 с.

CMOS STRUCTURE WITH INVERTED POCKETS

Cherkesova N. V. Blieva A. Z.

Kabardino-Balkar state University, Nalchik

In the article, a study of the influence of the modes on parameters of the CMOS structures. It is shown that the reduction in the size of the elements of integrated circuits leads to the development of short-channel effects in MOSFETs and changes in characteristics, in particular, the resistance of the pocket, the shape of the transition, etc. All this entails a change in the critical values of the supply voltages at which a latch occurs. As a method of preventing latch is proposed to use CMOS structure with inverted pockets.

УДК 536.3 19-159

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕСТКОСТИ И ВЫСОТЫ ИГЛЫ ЗОНДОВ АСМ-МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСИЛОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Бельгушева Л.П., Макаева Л.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет

Предложен метод контроля жесткости и высоты зондов атомно-силового микроскопа по спектроскопическим измерениям электросилового взаимодействия зондов с поверхностью. Метод апробирован на результатах измерений электростатических сил на микроскопе Solver-Pro (NT-MDT).

В настоящее время АСМ является одним из важнейших методов исследования наноструктур. Данная работа является продолжением исследований поверхностных сил взаимодействия зонд-образец, полученных в контактном режиме АСМ [1, 2]. В этих работах была показана возможность эффективного контроля геометрических и механических характеристик зондов АСМ в измерениях контактных и электростатических сил. В частности, было установлено, что геометрические характеристики кремниевых кантилеверов (компания НТ-МДТ) могут быть измерены в сеансах электросиловой микроскопии. Основными измеряемыми параметрами являлись высота иглы, радиус закругления апекса зонда, угол раствора оконечности зонда. При известной жесткости кантилевера эти параметры определяются путем сравнения экспериментальных и теоретических кривых взаимодействия зонд - образец.

Целью настоящей работы является апробация нового метода контроля жесткости и высоты зонда (конус со сферическим окончанием на прямоугольной пластине) по результатам анализа бесконтактной части силовой кривой подвода, наиболее удаленной от точки контакта (рис. 1.). Для этого были использованы экспериментальные результаты [1,2], полученные методом контактной электросиловой спектроскопии на микроскопе Solver Pro КБГУ. Все измерения проводились в сухой атмосфере с влажностью около 20% и температурой 20-22ºС. Использовались кантилеверы типа CSG10/Pt с паспортными характеристиками $R = 35$ нм, $H = 10 \div 20$ мкм, $\theta \le 110$, $L = 250$ мкм, $k_c = 0{,}03 - 0{,}2$ Н/м. При измерениях жесткости k_c, проводившихся в [3], было получено значение $k_c = 0{,}25$ Н/м. Измерения проводились на очищенных спиртом пленках золота, напыленных на кремний с подачей напряжений 0, ±3, ±5, ±7 и ±10 В на зонд. Образцы заземлялись.

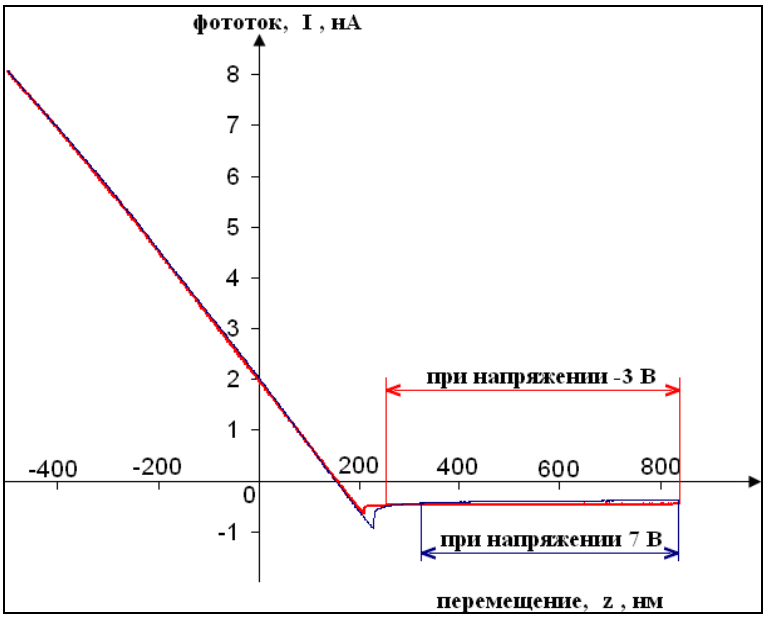


Рис. 1. Экспериментальные зависимости «фототок – перемещение» при напряжениях -3 В и 7 В между образцом и зондом

В эксперименте [2] кривые подвода – отвода регистрировались в четырехразличных кадрах поверхности с размером 5×5 мкм, по 36 точек спектроскопии на кадр. При этом в каждой точке $I(z)$ записывались в 1000 позиций сканера при прямом и обратном движении образца по отношению к кантилеверу. Шаг спектроскопии составлял 1.338 *нм*. В данной работе первичная обработка зависимостей $I(z)$ проводилась так же, как в [2], отдельно для каждого кадра и величины напряжения V. Для последующей обработки на кривых подвода в бесконтактной части выбиралось по 300 точек, начиная от точки максимального удаления зонда от образца.

Теоретической основой метода контроля характеристик зонда является представление балки кантилевера в виде плоского конденсатора, сила взаимодействия с которым равна

$$F = \frac{1}{2}\frac{\partial C}{\partial z}V^2 = -\frac{\varepsilon_0 S V^2}{2(H+z)^2}, \qquad (1)$$

где V – напряжение, подаваемое между зондом и образцом, H – высота иглы, $S = LW$ – площадь балки, z – расстояние апекса от образца. Приближение (1) оправдано на «хвосте» силовой кривой, когда вкладом взаимодействия конусообразной иглы можно пренебречь.

Поскольку $z << H$, то

$$F = -\frac{\varepsilon_0 S V^2}{2(H+z)^2} \approx -\frac{\varepsilon_0 S V^2}{2H^2}\left(1-\frac{2z}{H}\right) \qquad (2)$$

С учетом (2), для участка линейного возрастания на «хвосте» силы получим

$$\Delta F = \frac{\varepsilon_0 S V^2}{H^3}\Delta z \qquad (3)$$

При обработке экспериментальных зависимостей $I(z)$ получаем

$$\Delta I = \alpha V^2 \Delta z, \qquad (4)$$

где α – определяется из эксперимента.

Кроме того, для линейного участка контактной линии (линейно-возрастающая левая часть кривой на рис. 1) имеем

$$\Delta I / \Delta z = B \tag{5}$$

где α – определяется непосредственно из измерений.

Предполагая неизменной величину коэффициента калибровки B, из соотношений (3), (4), (5) и закона Гука $\Delta F = k_c \Delta z$ получим

$$\frac{S}{H^3} = \left(\frac{\alpha}{B}\right) \cdot \frac{k_c}{\varepsilon_0}. \tag{6}$$

Из результатов обработки результатов измерений получены следующие параметры

$$B = 0{,}0122 \frac{нА}{нм},\ \alpha = 0{,}96 \cdot 10^{-6} \frac{нА}{нм \cdot В^2} \text{ и } k_c = 0{,}25 \frac{н}{м}.$$

При типичных паспортных размерах зонда CSG10/Pt W=35 мкм, L=250 мкм, из (6) следует H=15,8 мкм, т.е. в пределах паспортных значений (10÷20 мкм).

Константа B, определялась средним значением по всей серии измерений и равна B=0,0122 нА/нм. Таким образом, результаты анализа свидетельствуют о хорошем согласии полученных оценок жесткости и высоты зонда с паспортными значениями и с калибровками работы [2].

Более детальный анализ влияния балки на общую электростатическую силу показывает, что, в соответствии с формулой (6), (первое слагаемое в правой части) значения силы взаимодействия на далеких расстояниях от поверхности должны быть несколько выше (прямо пропорционально V^2), чем это следует из измерений. Это может быть связано с тем, что постоянная часть силы $F(z)$ (в (6)) регистрируется микроскопом недостаточно надежно.

Литература

[1] Г.В.Дедков, А.А.Канаметов, Е.Г.Дедкова, ЖТФ, 79/12, С.79 (2009).

[2] А.А. Канаметов, Электростатическое и ван-дер-ваальсово взаимодействие зондов атомно-силового микроскопа с поверхностями, дис. канд. физ.-мат. наук, Нальчик, 2010/

METHOD FOR DETERMINING THE STIFFNESSAND HEIGHT OF THE NEEDLE OF AFM PROBES BY ELECTRIC POWER SPECTROSCOPY

Bel’gusheva L.P. and Makaeva L.M.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

We propose a method for controlling the stiffness and height of the probes of an atomic-force microscope by spectroscopic measurements of the electric force interaction of the probes with the surface. The method has been tested on the results of measurements of electrostatic forces using a Solver-Pro microscope (NT-MDT).

УДК 621.317 19-177

МНОГОЧАСТОТНЫЙ КОМПАКТНЫЙ ИЗМЕРИТЕЛЬ БИОИМПЕДАНСА НА ОСНОВЕ ПРЕЦИЗИОННОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ ИМПЕДАНСА AD5933

Гуденко Ю.А.[1], Гутов А.З.[1], Курданов Х.А.[1],
Лосанов Х.Х.[1,2], Молоканов О.А.[1,2]

[1]Центр медико-экологических исследований ГНЦ РФ ИМБП РАН, Нальчик
[2]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

На базе прецизионной микросхемы AD5933 и мобильных технологий разработан многочастотный компактный измеритель биоимпеданса, позволяющий измерять компоненты комплексного сопротивления сегментов тела либо тела человека в целом и, по этим данным, вычислятьсостав тела человека.

Ключевые слова: *Bluetooth, аналого-цифровой преобразователь, биоимпеданс, биоимпедансный анализ, импеданс*

Биоимпедансометрия (BIA) или биоимпедансный анализ — метод диагностики состава тела человека посредством измерения импеданса – электрического сопротивления участков тела – в разных частях организма [1, 2]. Аппарат, предназначенный для проведения биоимпедансометрии, называется биоимпедансметр. Данный метод основан на измерении биоэлектрического сопротивления тканей организма («импеданс» — сопротивление, «биоимпеданс» — сопротивление биологических тканей) особым прибором — биоимпедансным анализатором. При этом проводится интегральная оценка состава тела с использованием трёхкомпонентной модели: анализ жировой массы, тощей (англ. lean body mass: внеклеточная масса (соединительная ткань, внеклеточная жидкость) и активная клеточная масса — клетки мышц и органов, нервные клетки) массы и общего содержания жидкости в организме. В частности, в динамике отслеживается содержание жировой ткани и активной клеточной массы, показатели интенсивности обмена веществ и соотношение внеклеточной и внутриклеточной жидкости. На основании полученных параметров делаются выводы о нормальной или нарушенной гидратации тканей, липидном и водно-солевом обмене. Таким образом, биоимпедансный анализатор позволяет оценить риск развития или наличия различных заболеваний, определить биологический возраст человека, выбрать оптимальный метод похудения и уровень физической нагрузки, и при этом проводить мониторинг результатов в течение всего периода работы по программе снижения веса и/или наращивания мышечной массы.

В настоящей работе приведена разработка компактного биоимпедансного измерителя на основе прецизионного преобразователя импеданса − микросхемы AD5933. Работа является логическим продолжением исследований и разработок [3−6].

AD5933 – это прецизионный преобразователь импеданса, который совмещает в себе интегрированные генератор частоты и 12-разрядный аналого-цифровой преобразователь (АЦП) с быстродействием 1 MSPS [7−9]. Генератор частоты позволяет возбуждать внешнюю цепь с комплексным импедансом сигналом известной частоты. Отклик от внешней цепи оцифровывается интегрированным АЦП и подвергается дискретному преобразованию Фурье (ДПФ) в интегрированном модуле цифровой обработки сигнала. Алгоритм ДПФ возвращает для каждой частоты выходного сигнала отсчеты вещественной (R) и мнимой (I) составляющей (рисунок 1).

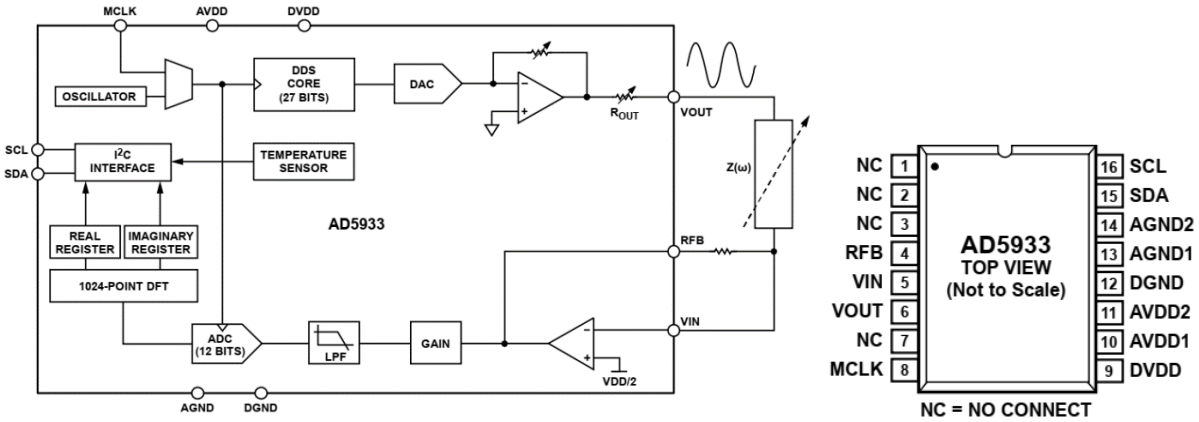


Рис 1. Функциональная блок-схема и цоколевка микросхемы AD5933

После проведения калибровки можно легко вычислить модуль и относительную фазу комплексного импеданса в каждой точке диапазона перестройки частоты. Вычисление осуществляется во внешнем устройстве на основании содержимого регистров вещественной и мнимой составляющей, которое можно прочитать через последовательный интерфейс I^2C.

Принципиальная схема модуля для биоимпедансных измерений изображена на рисунке 2.

Чтение данных модуля и отправка данных по Bluetooth осуществляется с помощью платы Arduino Pro Mini (версия с питанием от 3,3 В и частотой кварцевого генератора 8 МГц). Подключение измерительного модуля осуществляется соответственно контактам SCL и SDA шины I^2C.

Микросхема позволяет работать как от встроенного тактового генератора 16 МГц, так и от внешнего генератора, подключаемого к выводу MCLK. Переключение осуществляется с помощью бита D3 регистра управления (0 – встроенный генератор, 1 – внешний генератор). В данной работе использовался встроенный в микросхему генератор.

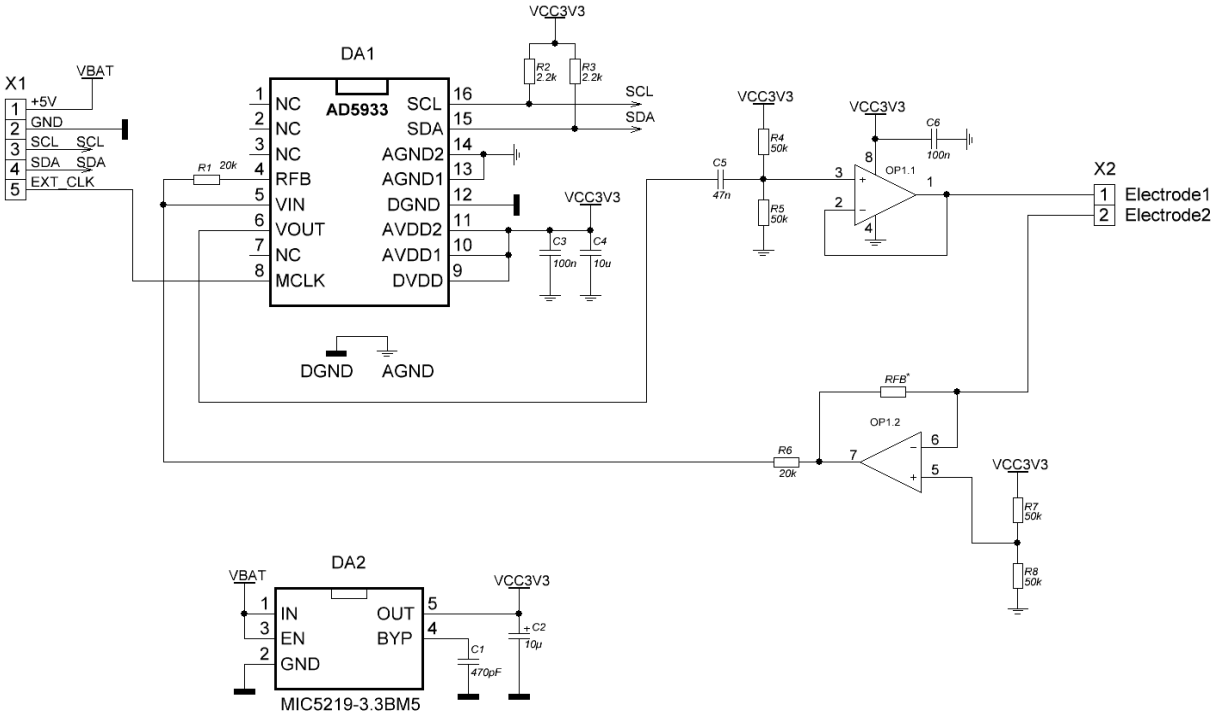


Рис. 2. Схема измерительного модуля

Код, который необходимо записать в регистры частоты и инкремента частоты вычисляется по формуле:

$$Frequencycode = \left(\frac{Frequency}{MCLK/4} \right) \times 2^{27},$$

где *Frequency* – частота, на которой производится измерение, а *MCLK* – тактовая частота микросхемы.

Максимальное количество приращений частоты, которое может использоваться микросхемой – 511.

Для повышения точности измерений разработчик микросхемы рекомендует производить калибровку с некоторой периодичностью для уменьшения влияния изменений параметров окружающей среды на результат измерения. Для этого необходимо подключить в качестве измеряемого образца резистор известного номинала, осуществить измерение и вычислить модуль импеданса. Для широкого спектра частот импеданс резистора численно равен номиналу резистора, поэтому, сопоставляя данные величины, можно вычислить корректирующий множитель *GF* (Gain Factor по терминологии производителя) [3]:

$$GF = \frac{1}{R_{\text{калибр}}} \times \frac{1}{\sqrt{\text{Re}^2 + \text{Im}^2}}$$

где $R_{\text{калибр}}$ – номинал калибровочного резистора, Ом; Re и Im – действительная и мнимая части, измеренные с помощью микросхемы.

Данные коэффициенты необходимо вычислить и сохранить для каждой частоты, на которой будет производиться измерение. Импеданс, с учетом данного коэффициента вычисляется по следующей формуле:

$$|Z| = \frac{1}{GF} \times \frac{1}{\sqrt{\mathrm{Re}^2 + \mathrm{Im}^2}}$$

Подобную операцию калибровки необходимо производить и для измеряемой фазы сигнала. Для каждой измеряемой частоты вычисляется фаза с учетом знаков реальной и мнимой части сигнала (таблица).

Таблица. Правила вычисления фазы

Real	Imaginary	Quadrant	Phase Angle
Positive	Positive	First	$\tan^{-1}(I/R) \times \frac{180°}{\pi}$
Negative	Positive	Second	$180° + \left(\tan^{-1}(I/R) \times \frac{180°}{\pi} \right)$
Negative	Negative	Third	$180° + \left(\tan^{-1}(I/R) \times \frac{180°}{\pi} \right)$
Positive	Negative	Fourth	$360° + \left(\tan^{-1}(I/R) \times \frac{180°}{\pi} \right)$

Полученные фазы также сохраняются в массив во время калибровки. Реальная фаза сигнала вычисляется по формуле:

$$\varphi = \varphi_{изм} - \varphi_{сист},$$

где $\varphi_{изм}$ – измеренное значение фазы, то есть, без поправки, а $\varphi_{сист}$ – фаза, измеренная в процессе калибровки.

Передача данных на ПК или смартфон осуществляется с помощью Bluetooth-модуля HC-06. Запуск процедуры измерения с необходимыми настройками частот осуществляется с помощью, команды, отправляемой с удаленного устройства. После этого по окончании каждого измерения устройство передает пакет данных на устройство. Если данное измерение является калибровкой, то нужные коэффициенты вычисляются и сохраняются в соответствующие массивы, а если это уже окончательное измерение, то вычисляются импеданс и фаза с учетом ранее записанных коэффициентов, затем выводятся полученные данные на экран.

Эргономичные измерительные электроды, − две трубки диаметром 20 и длиной по 120 мм, из нержавеющей стали составляют основу корпуса устройства. Внутри одной трубки размещается кассета электроники, а во

второй − литий полимерный аккумулятор типоразмера 18650. Электроды состыкованы через соединенную втулку. Соединительная втулка, торцовые заглушки и кассета для электроники выполнены из ABS-пластика по технологии 3D--принтинга. Bluetooth-модуль HC-06 размещен в кассете электроники так, что бы антенна находилась в радиопрозрачной части − в соединительной втулке. На одной торцовой заглушке расположен сенсорным выключатель на основе микросхемы TTP223, а на второй заглушке − стандартный порт микро-USB.

Внешний вид макета устройства в режиме измерения и окно тестовой программы для ОС Windows приведены на рисунках 3 и 4.



Рис. 3. Внешний вид устройства в режиме измерения

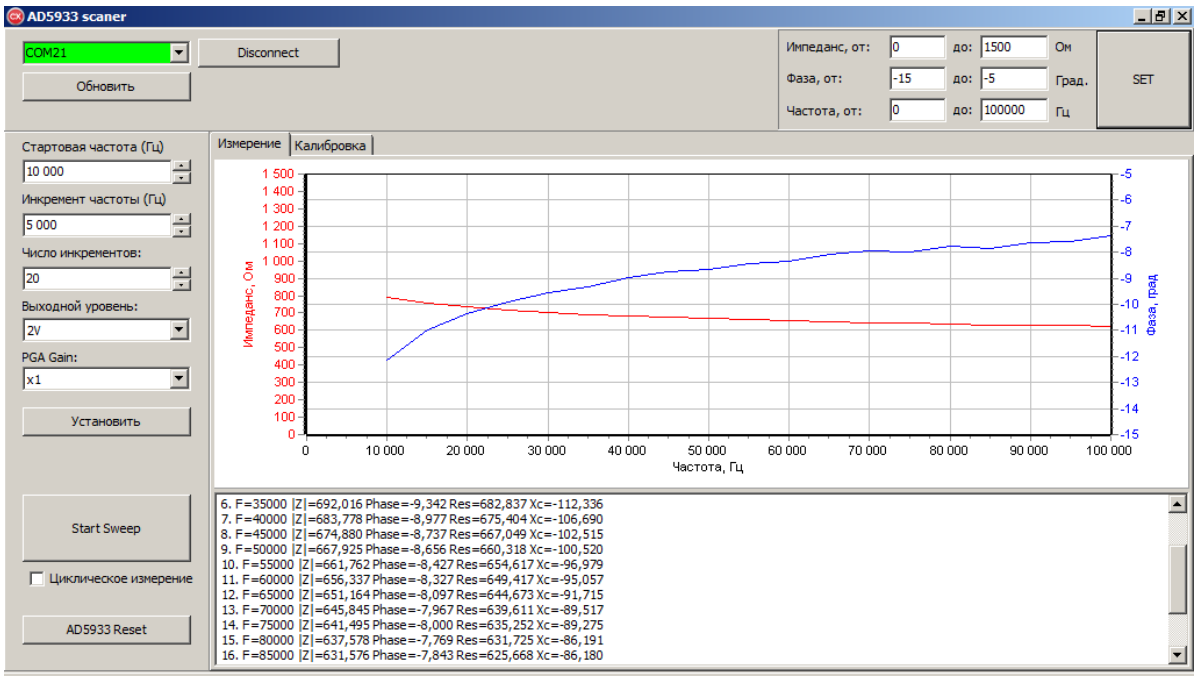


Рис. 4. Окно тестового программного обеспечения для ОС Windows

Литература

1. S. Grimnes, Ø. Martinsen. Bioimpedance and Bioelectricity Basics 3nd Edition. Oslo: Academic Press Inc. 2014. 584 p.
2. Николаев Д.В. Биоимпедансный анализ состава тела человека / Д.В. Николаев, А.В. Смирнов, И.Г. Бобринская, С.Г. Руднев. — М. : Наука, 2009. — 392 с. — ISBN 978-5-02-036696-1.
3. Гуденко Ю.А., Гутов А.З., Курданов Х.А., Лосанов Х.Х., Молоканов О.А.Устройство для мониторинга дыхания и физической активности человека на основе интегрального акселерометра / Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы X Международной научно-технической конференции — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2018. С. 433−436. ISBN 978-5-93-681-091-6. http://mnte.kbsu.ru/files/book2018.pdf.
4. Гуденко Ю.А., Гутов А.З., Курданов Х.А., Лосанов Х.Х., Молоканов О.А. Устройство мониторирования электрокардиограммы и параметров артериального давления на основе мобильных технологий / Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы X Международной научно-технической конференции — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2018. С. 437−440. ISBN 978-5-93-681-091-6. http://mnte.kbsu.ru/files/book2018.pdf.
5. Акользин Д.Н., Гуденко Ю.А., Курданов Х.А., Молоканов Г.О., Молоканов О.А. Система мониторирования ЭКГ. Разработка Android-приложения и сопряжение с датчиком / Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VII Международной научно-технической конференции — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2015. С. 381−385. ISBN 978-5-93680-871-5. http://mnte.kbsu.ru/files/book2015.pdf.
6. Устройство регистрации ЭКГ по Bluetooth-каналу. Гуденко Ю.А., Гутов А.З., Курданов Х.А., Молоканов О.А. / Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VI Международной научно-технической конференции — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2014.С. 503−504. ISBN 978-5-93680-789-3. http://mnte.kbsu.ru/files/book2014.pdf.
7. AD5933: 1 MSPS, 12-Bit Impedance Converter, Network Analyzer Data Sheet (Rev. F).
   https://www.analog.com/media/en/technical-documentation/data-sheets/AD5933.pdf.
8. UG-364: Evaluating the AD5933 1 MSPS, 12-Bit Impedance Converter Network Analyzer.
   https://www.analog.com/media/ru/technical-documentation/user-guides/UG-364.pdf.
9. Н.А. Базаев, А.В. Пржиялговская, П.А. Руденко, Особенности использования микросхемы AD5933 в качестве измерителя импеданса при проектировании малогабаритных систем. Известия вузов. Электроника. Т. 21. № 3, 2016. С. 279−285.
   https://elibrary.ru/download/elibrary_26131352_48557565.pdf

MULTI-FREQUENCY COMPACT BIOIMPEDANCE MEASURING BASED ON PRECISION IMPEDANCE CONVERTER AD5933

Gudenko Yu.A.[1], Gutov A.Z.[1], Kurdanov Kh.A.[1],
Losanov Kh.Kh.[1,2], Molokanov O.A.[1,2]

[1]CMER SSC RF IMBP RAS, Nalchik
[2]Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

Based on the AD5933 precision microcircuit, a multi-volume miniature bioimpedance meter has been developed by measuring the resistance of body parts in different parts of the body. This device was tested on people of different age and weight categories.

Keywords: *impedance, bioimpedance meter, active cell mass, extracellular and cellular fluids, bioimpedance analyzer, 3D printing, ABS plastic*

УДК 621.382 19-179

КОМПЬЮТЕРНАЯ ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ СНЯТИЯ ВОЛЬТАМПЕРНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ ЭЛЕКТРОННЫХ СХЕМ

Калмыков Ш.А., Каров Б.Г., Лосанов Х.Х.

Кабардино–Балкарский государственный университет, Нальчик

Разработана и создана измерительная система для снятия вольтамперных характеристик элементов электронных схем на базе аналого-цифрового преобразователя ZET-210 и персонального компьютера. Проведенная апробация показала возможность снятия вольтамперных характеристик со средней погрешностью, не превышающей 1 %.

Ключевые слова: *персональный компьютер, компьютерное измерение, вольтамперная характеристика, аналого-цифровой преобразователь, аппроксимация, программное обеспечение, ZETLab, диоды, виртуальные приборы, экспонента, анализ*

Введение

Базовыми компонентами современной электроники являются полупроводниковые приборы и создаваемые на их основе полупроводниковые интегральные микросхемы. С повышением сложности технологии их производства возрастают требования к техническим характеристикам и функциональным возможностям электроизмерительных приборов, предназначенных для исследования полупроводниковых структур. Это, прежде всего, связано с необходимостью измерения параметров полупроводниковых приборов и элементов сформированных интегральных микросхем для оперативного контроля качества технологических процессов, и быстрого реагирования для приведения технологического маршрута изготовления микросхем в соответствие с нормативной. Для этих целей при создании современных полупроводниковых приборов и интегральных микросхем используются анализаторы параметров полупроводниковых структур. Они позволяют выполнять автоматизированные измерения вольтамперных характеристик (ВАХ), набирать статистические данные, обрабатывать их по различным встроенным алгоритмам и на их основе осуществлять идентификацию параметров «Spice-моделей» по конструктивно-технологическим и электрофизическим характеристикам [1].

ВАХ полупроводниковых приборов и материалов снимают также для научных целей. Снятие вольтамперной характеристики имеет решающее значение для анализа свойств электронных приборов и материалов. Из ВАХ можно найти статические и динамические параметры дискретных полупроводниковых приборов и элементов интегральных микросхем.

В последнее время большое внимание уделяется вопросам получения наносруктурированных покрытий для целей микро- и наноэлектроники, медицины и т.д. Из анализа ВАХ возможна косвенная оценка степени наноструктурированности сверхтонких пленок металлов на Si-подложке [2].

Для исследования солнечных элементов наиболее важным с практической точки зрения является измерение вольтамперной характеристики, т.к. на её основе может быть определена эффективность преобразования энергии солнечным элементом, степень влияния паразитных сопротивлений и т.д. [3].

ВАХ также позволяет установить параметры, определяющие основные свойства материалов.

Важное значение имеет также внедрение новых информационных технологий в учебный процесс для подготовки квалифицированных исследователей и инженеров в области естественных наук. Для этого на физическом практикуме целесообразно использовать современное оборудование, сопрягаемое с ЭВМ.

Компьютерные измерения отличаются от традиционных тем, что персональный компьютер (ПК) служит элементом измерительной цепи на всех этапах сбора, обработки, отображения и сохранения измеренной информации. Преимущества компьютерных измерений заключаются в многофункциональности и минимально необходимом количестве приборов. С помощью преобразователей аналоговых и цифровых сигналов осуществляется сбор данных с исследуемого объекта и ввод-вывод данных в ПК. ПК с помощью измерительного программного обеспечения (ПО) осуществляет обработку и отображение измерительной информации. Таким образом, использование компьютерных технологий измерения в физическом практикуме существенно сокращает требуемый объем оборудования, расширяет измерительные и исследовательские возможности практикума, повышает его производительность. Компьютерные измерения и моделирование позволяет практически освоить современные теоретические и экспериментальные методы исследования полупроводниковых приборов и интегральных схем.

В настоящее время разработан целый ряд устройств для исследования свойств полупроводниковых структур, в том числе и структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) [1,2]. Некоторые из них не позволяют автоматизировать процесс измерения, что приводит к большим временным затратам и трудоемкости. Другие, которые позволяют это сделать, отличаются крайне высокой стоимостью и значительной сложностью, что исключает их использование отечественными разработчиками [4].

Например, стоимость установок для измерения параметров полупроводниковых приборов типа ИППП-1 [5], сопрягаемых с компьютером, составляет около 600 - 700 тыс. руб., а зарубежные - в 3-4 раза дороже [6].

В качестве многофункциональной платы сбора данных в компьютерной системе, работающей по интернет-технологии, применен модуль типа NI PCI-6221M [7], стоимость которого превышает $1000, а в корпусе – $1500 [8].

Современные успехи в развитии микроэлектроники позволяют создавать измерительные автоматизированные комплексы с достаточно широкими возможностями для экспрессной аттестации элементов по их ВАХ при сохранении низкой стоимости комплекса.

Наиболее доступными в связи с относительной дешевизной средствами для создания автоматизированных систем измерения, оперативной обработки результатов измерений и их наглядной интерпретации являются виртуальные приборы (ВП). Одним из основных разработчиков по созданию виртуальных измерительных приборов и систем является программный пакет LabVIEW фирмы National Instruments, используемый в системах сбора и обработки данных, а также для управления техническими объектами и технологическими процессами [9].

На российском рынке представлен ряд фирм (ZetLab, L-Card) мало уступающих National Instruments по техническим возможностям в создании средств автоматизации измерений электрических величин [10, 11].

В работе [12] описывается измерительная система на базе модуля ZET-210 и программного обеспечения ZETLab для измерения параметров пассивных элементов электрической цепи, а в [13] - измерительная система, созданная одним из авторов данной статьи для компьютерного измерения критической температуры сверхпроводников.

Экспериментальные результаты

В данной работе приводится описание разработанной и созданной нами автоматизированной установки для компьютерного измерения параметров полупроводниковых приборов и элементов интегральных микросхем на базе модуля АЦП/ЦАП ZET-210 и программного обеспечения ZETLab 2012 г. выпуска. Наиболее важным с практической точки зрения является исследование вольтамперной характеристики полупроводниковых приборов и элементов интегральных микросхем.

На рис. 1 представлена принципиальная схема измерительной системы для снятия ВАХ элементов электрических схем [15].

В данном модуле отсутствует управляемый источник напряжения. В связи с этим смещение в цепь, состоящую из последовательно соединённого объекта исследования Rx и эталонного резистора Rн, подается от непрерывно регулируемого низкоомного источника напряжения постоянного тока типа Statron 3221.

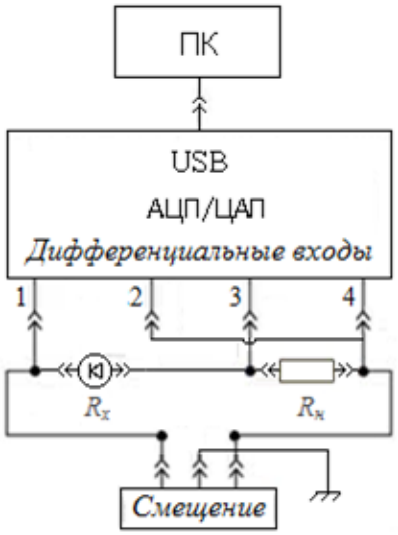


Рис.1

Эталонный резистор Rн служит одновременно датчиком тока (токоизмерителем) и токоограничителем. Выходы стабилизатора Statron 3221 снабжены 10-оборотными винтовыми резисторами, что обеспечивает плавную регулировку выходного напряжения и тока. Вращение ручки регулятора осуществляется микродвигателем постоянного тока. Скорость изменения напряжения смещения на объекте исследования достигается изменением напряжения питания микродвигателя. Следует отметить, что в связи с низким входным сопротивлением модуля ZET-210 (2 кОм), непосредственное измерение падения напряжения на диоде ведет к искажению ВАХ. Поэтому измеряется ЭДС источника, равная суммарному падению напряжения ($U_п$) на $R_х$+$R_н$ и падения напряжения ($U_н$) на низкоомном токоизмерительном сопротивлении $R_н$ = 10 Ом, которые подаются на дифференциальные входы 1-2 и 3-4 модуля ZET-210 соответственно. После запуска программы ZETLab и источника смещения АЦП переводит аналоговые сигналы с $R_х$+$R_н$ и $R_н$ в цифровые и передает по USB-кабелю на ПК. ПК, находящийся в режиме двухкоординатного самописца, автоматически чертит зависимость падения напряжения на нагрузке $U_н$ от суммы падений напряжения на объекте исследования и на нагрузке ($U_п$=$U_х$+$U_н$). Одновременно он создает файл (таблицу зависимости $U_н$=F($U_п$)) численных значений измеряемых величин.

ВАХ диодов измерялся также в ручном режиме. При этом падения напряжений измерялись непосредственно на диоде и токоизмерительном сопротивлении поочередно мультиметром MY-68, входное сопротивление которого составляет более 100 МОм для диапазона напряжения, в котором проводились измерения ВАХ.

В дальнейшем обработку результатов измерений проводили в пакете программ Origin.

В таблице результатов падение напряжения $U_н$ на нагрузке $R_н$ по закону Ома переводили в ток I, а падение напряжения на диоде $U_х$ находили как $U_п$-$U_н$ и строили график ВАХ, т.е. зависимости I($U_х$) исследуемого объекта.

На рис. 2 представлены ВАХ диода Д226Б, полученные в ручном (а) и автоматическом (б) режимах.

Анализ полученных результатов в этих режимах приводят к одним и тем же выводам.

ВАХ, полученные в ручном и автоматическом режимах, дают одинаковое значение порогового напряжения, равное ~0,6 В и совпадающее со значением, характерным для Д226Б и измеряемым мультиметром MY-68.

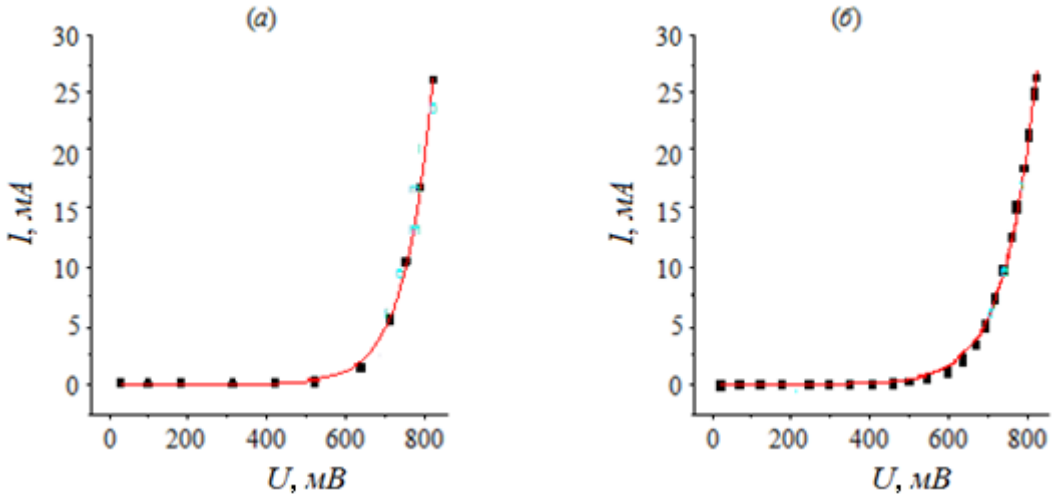


Рис. 2. ВАХ диода Д226Б, полученные в ручном (*а*) и автоматическом (*б*) режимах: ■ - экспериментальные точки: сплошные линии - линии аппроксимации

ВАХ, измеренные в обоих режимах, аппроксимируются экспоненциальными функциями вида y = a·exp(b·x). В таблице представлены параметры этой экспоненты.

Таблица. Параметры аппроксимации
результатов измерений ВАХ диода Д226Б

В ручном режиме		В автоматическом режиме	
a	2,75121E-4 ± 6,06484E-5	a	3,84392E-4 ± 4,71645E-5
b	0,01394 ± 2,73851E-4	b	0,01446 ± 1,67643E-4
Adj. R-Square	0,99908	Adj. R-Square	0,99863

Как видно из таблицы, степень корреляции экспериментальной ВАХ с указанной экспонентой составляет более 99,8% в заданных на графиках диапазонах тока и напряжения. ВАХ диода Д226Б, измеренные до своих предельных значений тока и напряжения, т. е. до 300 мА и 1000 мВ соответственно, аппроксимируется экспонентой несколько хуже, но не меньше 99%. Это, очевидно, вызвано исчезновением *p-n*-перехода при достижении прямым напряжением порогового значения и неизбежным нагревом кристалла диода, ощутимым при значительных прямых токах.

Исследования диода Шоттки типа 1N5818 дали такие же результаты.

На рис. 3 представлены ВАХ стабилитрона Д814А и туннельного диода 3И101И, полученные в автоматическом режиме.

Параметры этих приборов легко и с высокой точностью можно определить из их характеристик курсором в процессе измерения или из графиков, построенных в среде Origin.

Так из характеристики стабилитрона Д814А следует, что напряжение пробоя равно 7,525 В, что совпадает с паспортным значением.

Из ВАХ туннельного диода 3И101И следует такие значения основных параметров:

-пиковый ток – прямой максимальный ток на ВАХ $I_{max} = 4, 750$ *мА*;

-ток впадины – прямой ток в точке минимума ВАХ $I_{min} = 0,404$ *мА*;

-напряжение пика – прямое напряжение, соответствующее пиковому току $U_п = 54,036$ *мВ*;

-напряжение впадины – прямое напряжение, соответствующее току впадины $U_{вп} = 528,044$ *мВ*;

-напряжение раствора – напряжение на второй восходящей ветви ВАХ при токе, равном пиковому $U_{рр} = 916,895$ *мВ*;

-напряжение скачка – напряжение переключения $\Delta U = U_{рр} - U_п = 388,851$ *мВ*.

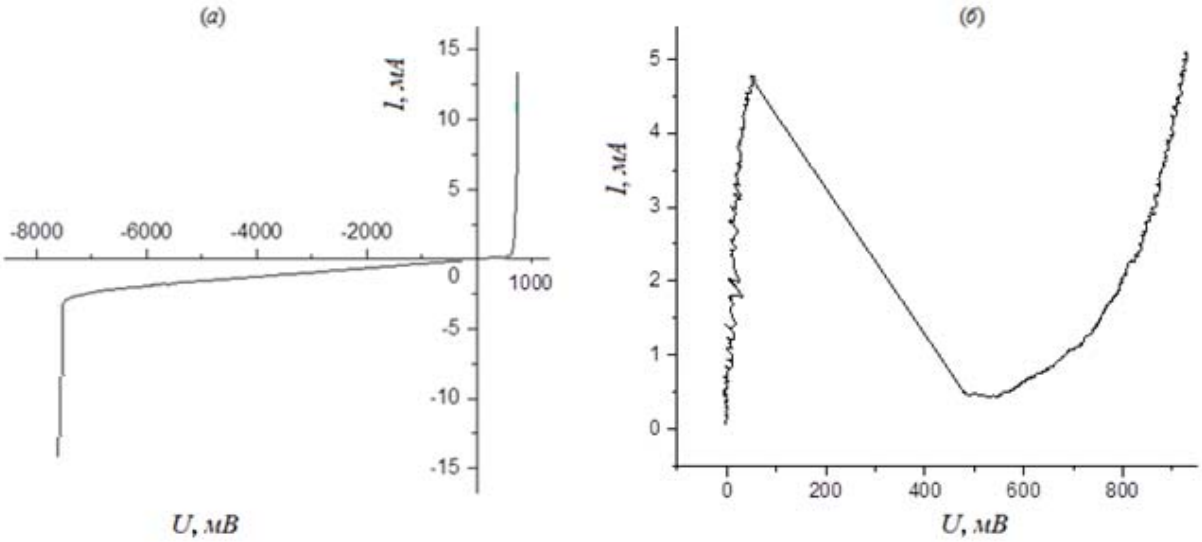


Рис. 3. ВАХ стабилитрона Д814А (*а*) и туннельного диода 3И101И (*б*), полученные в автоматическом режиме

В заключении отметим, что описанная здесь компьютерная система в сопряжении с прецизионным позиционером (зондовой установкой) типа ЭМ-6040 [14] позволит также проводить измерения для аналитического и межоперационного контроля микро- и наносистем на пластине перед монтажом их в корпус.

Система может быть также применена в учебном процессе для проведения практикума по электронике.

Заключение

Создана компьютерная система на базе модуля ZET-210 и ПК для автоматического измерения взаимосвязанных электрических величин.

Испытание установки на диодах показало, что она позволяет измерять ВАХ диодов с высокой точностью и может быть применена для ис-

следования полупроводниковых структур и в учебном процессе для проведения практикума по электронике.

Система в сопряжении с прецизионным позиционером позволит также проводить измерения для аналитического и межоперационного контроля микро- и наносистем на пластине перед монтажом их в корпус.

Литература

1. Абрамов И.И., Дворников О.В. Тенденции и проблемы проектирования прецизионных аналоговых интерфейсов // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 10. С. 23-29.
2. Томилин С.В., Яновский А.С., Томилина О.А., Микаелян Г.Р. Исследование вольтамперных характеристик наноструктурированных пленок Pd на Si-подложке после вакуумного отжига // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47, вып. 6. С. 250-263.
3. Ляпунов Д.В. Наногетероструктуры кремния с квантовыми точками германия // Научное сообщество студентов XXI столетия. Естественные науки: сб. ст. №1. С. 151-158.
4. Давыдов В.Н., Троян П.Е., Зайцев Н.Г., Беляев С.В. Автоматизированный комплекс для исследования полупроводниковых структур // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. №8. С. 42-53.
5. Лисенков Б.Н. Измеритель параметров полупроводниковых приборов ИППП-1. Минск: ОАО «МНИПИ», 2006. 113 с.
6. https://www.priborelektro.ru/product/price/izmeriteli-parametrov-poluprovodnikovykh-priborov-tranzistorov-22/1108.html.
7. Глинченко А.С., Егоров Н.М., Комаров В.А., Сарафанов А.В. Исследование параметров и характеристик полупроводниковых приборов с применением интернет-технологий. М.: ДМК Пресс, 2008. 352 с.
8. http://www.ni.com/ru-ru/support/model.pci-6221.html.
9. Тревис Дж. LabVIEW для всех. М.: ДМКПресс; ПриборКомплект, 2005. 544 с.
10. Электронное оборудование для промышленной автоматизации L-CARD (http://www.lcard.ru).
11. Измерительные средства ZETLAB (http://www.zetlab.ru).
12. Костин И.В., Нилова Л.И., Шевченко С.С. Физический практикум на базе модуля ЦАП-АЦП ZET 210 // Естественные и математические науки в современном мире. Новосибирск: СибАК. 2013. № 12. С. 83-87.
13. Калмыков Ш.А. Компьютерное измерение критической температуры сверхпроводников // Изв. КБНЦ РАН. 2015. Т. 1. №6. С. 16-23.
14. Дворников О., Лисенков Б., Шульгевич Ю., Толкун А. Новые возможности анализа вольтамперных характеристик полупроводниковых приборов // Компоненты и технологии. 2007. №9. С. 211-214.

15. Калмыков Ш.А., Каров Б.Г., Лосанов Х.Х. Компьютерное измерение вольтамперной характеристики элементов электронных схем // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2018. Т. 8. № 2. С. 40-44.

COMPUTER MEASUREMENT SYSTEM CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTICS OF ELECTRICAL CIRCUIT ELEMENTS

Kalmykov Sh.A., Karov B.G., Losanov Kh.Kh.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

A measuring system has been developed and created for removing volt-voltage characteristics of electronic circuit elements based on the analog-digital converter ZET-210 and a personal computer. The performed approbation showed the possibility of removing the volt-ampere characteristics with an average error not exceeding 1%.

Keywords: *personal computer, computer measurement, volt-ampere characteristic, analog-digital converter, approximation, software, ZETLab, diode, virtual devices, exponent, analysis*

УДК 538.9 19-182

СИЛА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВА ПРИТЯЖЕНИЯ ЗОНДА АСМ К ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ, ПОКРЫТОЙ ДИЭЛЕКТРИКОМ

Канаметов А.А., Мамиков С.Н., Хамурзов А.М., Лосанов Х.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В аддитивном приближении получено выражение для силы ван-дер-ваальсова притяжения зонда атомно-силового микроскопа к гладкой плоской поверхности, покрытой диэлектриком. По результатам расчета можно сделать вывод о том, что наличие диэлектрических пленок в значительной степени влияет на величину силы взаимодействия между зондом и образцом.

Ключевые слова: *сила ван-дер-ваальсова притяжения, нанозонд, диэлектрическая поверхность, тонкие пленки*

Введение

В атомно-силовой микроскопии (АСМ) и спектроскопии при взаимодействии электрически нейтральных зонда и образца, силы, возникающие между ними, имеют флуктуационно-электромагнитное происхождение и называются силами Ван-дер-Ваальса. Существующие аналитические выражения для расчета сил ван-дер-ваальсова притяжения (ВДВП) между нейтральными телами не учитывают реальной геометрии взаимодействующих тел и реальных условий, в которых они находятся. В этой связи, представляется актуальным провести расчет сил ВДВП между нейтральными зондом и образцом, покрытым диэлектрической пленкой.

Теоретические модели

Одним из наиболее распространенных подходов при вычислении силы взаимодействия между нейтральными зондом и образцом является метод аддитивного суммирования парного потенциала взаимодействия двух нейтральных частиц (1) по объемам взаимодействующих тел с последующим дифференцированием по расстоянию z между ними.

$$U_{vdW}(R) = -\frac{C_6}{R^6}, \qquad (1)$$

где R – расстояние между атомами, C_6 - константа силового взаимодействия. Наиболее простой моделью, полученной в аддитивном приближении и применяемой для расчета сил Ван-дер-Ваальса между зондом и образцом, является сфера в контакте с плоской поверхностью, которой соответствует сила притяжения вида [1]:

$$F_{vdW} = -\frac{AR}{6z^2}, \tag{2}$$

где $A = \pi^2 C_6 n_1 n_2$ - константа Гамакера. Однако, в ряде случаев, учет реальной геометрии зонда строго необходим. По данным электронной микроскопии для серийных зондов АСМ наиболее приемлемой с точки зрения реалистичности геометрии является модель в форме конуса со сферическим окончанием (КС), которая представлена на рисунке 1.

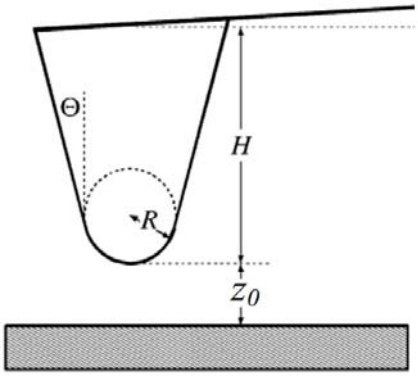


Рис. 1. Схематическое изображение зонда в модели конуса со сферическим окончанием. Ось *H* - высота зонда, *R* - радиус закругления сферической оконечности зонда, Θ - угол полураствора конической части зонда, z_0 - расстояние от апекса зонда до поверхности образца

Авторы [2−4] приводят различные выражения для модели КС в контакте с чистой поверхностью образца. В работе [2] выражение для силы взаимодействия зонда и образца имеет вид:

$$F_{vdW} = -\frac{A}{6}\left[\frac{R}{z^2} + \frac{tg^2\theta}{z + R\left(1-\sin\theta\right)} - \frac{R\left(1-\sin\theta\right)}{z\left(z + R\left(1-\sin\theta\right)\right)}\right]. \tag{3}$$

Основываясь на результатах, полученных в работе [5] проведем расчет сил ВДВП для реальных условий проведения измерений (на воздухе) в конфигурации зонда в форме КС с плоской проводящей поверхностью, покрытой тонкой диэлектрической пленкой толщиной 1 нм.

В качестве исходного используем выражение для взаимодействия малой сферической частицы радиусом *R* с плоской проводящей поверхностью толстой пластины, покрытой диэлектриком [6]:

$$F = -\frac{3\hbar}{4\pi z^4}\int_0^\infty d\omega\alpha\left(i\omega\right)D\left(\omega,k\right), \tag{4}$$

$$D\left(\omega,k\right) = \frac{\Delta_1\left(\omega\right) - \Delta_2\left(\omega\right)e^{-2kd}}{1 - \Delta_1\left(\omega\right)\Delta_2\left(\omega\right)e^{-2kd}}, \tag{5}$$

где $\alpha(i\omega) = R^3\left[(\varepsilon_1(i\omega) - 1)/(\varepsilon_1(i\omega) + 2)\right]$ - поляризуемость частицы, $\Delta_1 = (\varepsilon_1 - 1)/(\varepsilon_1 + 1)$, $\Delta_2 = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)/(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$ и $\varepsilon_{1,2} = \varepsilon_{1,2}(\omega)$, - диэлектрические функции материалов зонда и образца.

Формула (4) справедлива при условии $R/z << 1$, где z - расстояние центра частицы от поверхности и предполагает наличие воздушного зазора между частицей и плоскостью.

Функция (5) учитывает наличие адсорбированной пленки на образце с толщиной d [6]. Представим (5) в виде ряда с целью упрощения расчетов:

$$D(\omega,k) = (\Delta_1(\omega) - \Delta_2(\omega)exp(-2kd))\sum_{n=0}^{\infty}(-\Delta_1(\omega)\Delta_2(\omega))^n exp(-2kdn).$$

Далее рассматривая выражение (4) как силу взаимодействия малого объема вещества зонда dV с образцом проводим интегрирование по объему зонда (в аддитивном приближении) и находим суммарную силу ВДВП. В результате получим:

$$F_{vdWs}(z,d) = -\frac{9\hbar}{16\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\left(A_{1n}f_{1s}(z,d) - A_{2n}f_{2s}(z,d)\right), \quad (6)$$

$$f_{1s}(z,d) = \frac{R^3(1-\sin\theta)^3}{3(z+dn)^3(z+dn+R(1-\sin\theta))^2}\left[\frac{(z+dn)(2+\sin\theta)+R(1-\sin\theta)}{(1-\sin\theta)(z+dn+R(1-\sin\theta))}\right], \quad (7)$$

$$f_{1s}(z,d) = \frac{R^3(1-\sin\theta)^3\left[\frac{(z+d(n+1))(2+\sin\theta)+R(1-\sin\theta)}{(1-\sin\theta)(z+d(n+1)+R(1-\sin\theta))}\right]}{3(z+d(n+1))^3(z+d(n+1)+R(1-\sin\theta))^2}, \quad (8)$$

где A_{1n} и A_{2n} взяты из [5], а (7) и (8) зависят от геометрии сферической части зонда. Принимая далее $\theta = -\pi/2$, $d = 0$ и рассматривая (6), (7), (8) в пределе $R >> z$, получим соотношение полностью совпадающее с (2).

Следуя такому же алгоритму интегрирования, находим в аддитивном приближении аналогичные выражения для конической части зонда:

$$F_{vdWc}(z,d) = -\frac{9\hbar}{16\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\left(A_{1n}f_{1c}(z,d) - A_{2n}f_{2c}(z,d)\right), \quad (9)$$

$$f_{1c}(z,d) = \frac{\left((z+dn)\sin\theta + R\sin\theta(1-\sin\theta)\right)^3 - R^3\left(1-\sin^2\theta\right)^3}{3\cos^2\theta\left((z+dn)\sin\theta - R(1-\sin\theta)\right)(z+dn+R(1-\sin\theta))^3}, \quad (10)$$

$$f_{1c}(z,d) = \frac{\left((z+d(n+1))\sin\theta + R\sin\theta(1-\sin\theta)\right)^3 - R^3\left(1-\sin^2\theta\right)^3}{3\cos^2\theta\left((z+d(n+1))\sin\theta - R(1-\sin\theta)\right)(z+d(n+1)+R(1-\sin\theta))^3}, \quad (11)$$

где (10) и (11) зависят от геометрии конической части зонда. Результирующая сила взаимодействия есть сумма (6) и (9):

$$F_{vdW}\left(z,d\right)=F_{vdWs}\left(z,d\right)+F_{vdWc}\left(z,d\right). \qquad (12)$$

Если в (12) положить $d=0$, то легко убедиться после преобразований, что мы получаем выражение полностью совпадающее с (3).

Результаты расчета

Выясним, каково влияние тонких пленок на силу ВДВП зонда и образца, используя выражения (3) и (12). Расчеты проведем для материалов, имеющих важное практическое применение в микро- и наноэлектронике. Для диэлектрической функции металла воспользуемся приближением Друде $\varepsilon(i\omega)=1+\left(\omega_p^2\right)/\left(\omega^2+\omega/\tau\right)$, где $\omega_p=1{,}37\cdot10^{16}$ рад/с и τ=1,88·10^{-14} с - плазменная частота и время релаксации электронов.

Следуя [7] примем для диоксида кремния $\varepsilon(i\omega)=1+\varepsilon_a(i\omega)+\varepsilon_b(i\omega)$, где $\omega_1=8{,}5\cdot10^{13}$ рад/с, $\varepsilon_a(i\omega)=2{,}513/\left(0{,}775+\left(\omega/\omega_1\right)^2+0{,}522\left(\omega/\omega_1\right)\right)$ и $\varepsilon_b(i\omega)=3{,}727/\left(5{,}845+\left(\omega/\omega_1\right)^2+0{,}751\left(\omega/\omega_1\right)\right)$.

На рисунке 2 показаны результаты расчета отношения сил ВДВП, вычисленных по формулам (12) и (3) для пленки диоксида кремния на золоте в зависимости от величины отношения z/d, при параметрах зонда R=15 нм, θ=15° и $H\to\infty$.

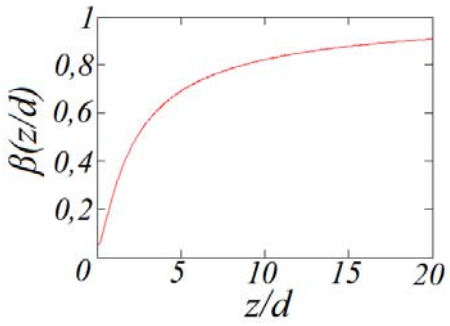


Рис. 2. Относительная величина силы ВДВП между зондом АСМ в модели КС и пластиной золота, покрытой пленкой диоксида кремния. При отсутствии пленки $\beta\left(z/d\right)=1$

Как видно из рисунка 2, наличие диэлектрической пленки существенно уменьшает силу взаимодействия зонда с образцом. Влияние пленки воды приводит к уменьшению силы ВДВП более, чем на 90 % вблизи точки соприкосновения зонда и образца.

Заключение

Найденные выражения для силы ВДВП зонда АСМ в форме конуса со сферическим окончанием и плоской поверхностью, покрытой пленкой диэлектрика, позволяют в частных случаях получить все выражения известные в литературе для данной геометрии зонда и образца. Установлено, что влияние диэлектрической пленки для выбранных сочетаний материалов сводится к уменьшению силы ВДВП между зондом и образцом, при-

чем в большей степени это влияние сказывается на составляющей силы, соответствующей сферической части.

Литература

1. Израелашвили Д. Н. Межмолекулярные и поверхностные силы. М.: Научный мир, 2011. 431 с.
2. Guggisberg M., Bammerlin M., Loppacher Ch., et. al. Separation of interactions by noncontact force microscopy // Phys. Rev. -2000. -V. B61. -№ 16. -P. 11151.
3. Saint Jean M., Hudlet S., Guthmann C., Berger J. Van der Waals and capacitive forces in atomic force microscopy // J. Appl. Phys. -1999. -V. 86. -№ 9. -P. 5245.
4. Argento C. and French R.H. Parametric tip model and force-distance relation for Hamaker constant determination from atomic force microscopy // Appl. Phys. -Dec. 1996. –V. 80 -P. 6081.5
5. Дедкова Е.Г. Контактная атомно-силовая спектроскопия металлических пленок и диэлектрических материалов: дисс. канд. физ. мат. наук. Нальчик, 2008. 166 с.
6. Дедков Г.В., Кясов А.А. Флуктуационно–электромагнитное взаимодействие движущихся тел // Наноструктуры. Математическая физика и моделирование. -2009. -Т. 1. -№ 2. -С. 5-58
7. Дедков Г.В., Кясов А.А. Радиационный теплообмен сферической частицы с пластиной // Письма в ЖТФ. -2010. -Т.36, №18. -С.32-39.

TTRACTIONAL VAN DER WAALS FORCE ON A NEUTRAL AFM PROBE NEAR A FLAT SURFACE WITH DIELECTRIC FILM

Kanametov A.A., Mamikov S.N., Khamurzov A.M., Losanov Kh.Kh.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

An expression for the Van der Waals force, obtained within an additivity approximation, on a neutral nanoprobe near a flat surface with dielectric thin film is present. After analyzing numerical calculation data, we can conclude that the dielectric film appreciably changes attractional forces on nanoprobe.

Keywords: *attractional Van der Waals force, nanoprobe, dielectric surface, thin films*

УДК 53.096 19-184

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ ВАРИКАП НА БАРЬЕРЕ МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИК С РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ПЕРЕХОДА

Гаев Д.С.[1], Бойко А.Н.[2], Кушхов М.Х.[1],
Гаева З.С.[3], Ибрагим А.С.[1], Блиева О.З.[1]

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
[2]Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва
[3]Высокогорный геофизический институт, Нальчик

Получены экспериментальные структуры варикапов на основе барьера Шоттки с высокой площадью гетероперехода. Для увеличения площади гетероперехода использовали технологии модификации поверхности кремния методом анодного травления и лазерной абляции. Приводятся характеристики управления варикапов. Выявлен ступенчатый характер характеристик управления варикапа на переходе медь – макропористый кремний.

В работах была показана возможность создания интегрального варикапа с высоким коэффициентом перекрытия по емкости на гетероструктуре медь - пористый кремний[1, 2]. Эффект высокого значения перекрытия по емкости достигался за счет использования в качестве полупроводникового электрода варикапа макропористого кремния, получаемого методом анодного травления. В известной степени, данная технология, относительно плохо интегрируется с кремниевыми технологиями изготовления ИМС. В этой связи, интересным представляется применение других более технологичных методов модификации поверхности кремниевого электрода для получения эффекта увеличения коэффициента перекрытия по емкости за счет площади перехода.

Целью настоящей работы является исследование вольтфарадных характеристик варикапов, в которых роль полупроводникового электрода играет кремний с модифицированной поверхностью методами анодного травления и лазерной абляции.

Для получения структур полупроводниковых варикапов использовались кремниевые эпитаксиальные структур p/p+ на подложке КДБ10(111). Исходные кремниевые структуры разрезались методом лазерного скрайбирования на прямоугольные заготовки размером 2х2см. Топологическая площадь модифицируемой поверхности 0,5х0,5 $см^2$.Были изготовлены две партии экспериментальных варикапных структур. В первой партии образцов модификацию поверхности кремния проводили методом электрохимического травления в водно-спиртовых растворах плавиковой кислоты с последующим формированием металлического электрода путем электрохимического осаждения меди из водно-спиртовых растворов медного купороса в интервале концентраций 0,1−4 % ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)[1]. Режимы и ус-

ловия анодирования отвечали технологии получения макропористого кремния [1]. Во второй партии модификацию поверхности образцов проводили методом лазерной абляции кремния на установке Speedy 500. Длина волны лазерного излучения 10,6 мкм. Режимы лазерной обработки приведены ниже:

Мощность, Вт	Скорость сканирования, м/с	Частота, Гц	Разрешение, dpi	Диаметр пучка, мкм
9,5	0,0254	100	600	не более 10

Формирование металлического электрода на структурах модифицированных методом лазерной абляции проводилось аналогично образцам первой партии.

Морфология образцов исследовалась методами световой, атомно-силовой и электронной микроскопии. При исследованиях использовали световой микроскоп марки Latimet-20, атомно-силовой микроскоп Solver Pro ECи электронно-ионный микроскоп Helios NanoLab 650.

На рисунке 1 представлены изображения поверхности скола экспериментальных структур. Следует отметить, что микроструктура зон воздействия лазера вблизи кратера характеризуется образованием периодических структур с шагом порядка 1-2 мкм, что также сказывается на увеличении удельной поверхности электрода (рисунок 2).

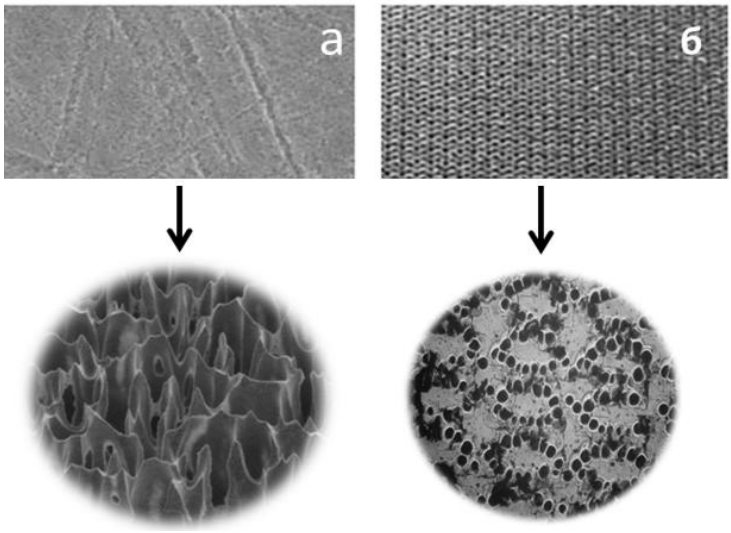


Рисунок 1 – Вид модифицированной поверхности кремниевого электрода: а - анодное травление (РЭМ, 4000х); б - лазерная абляция(микроскоп, 1000х)

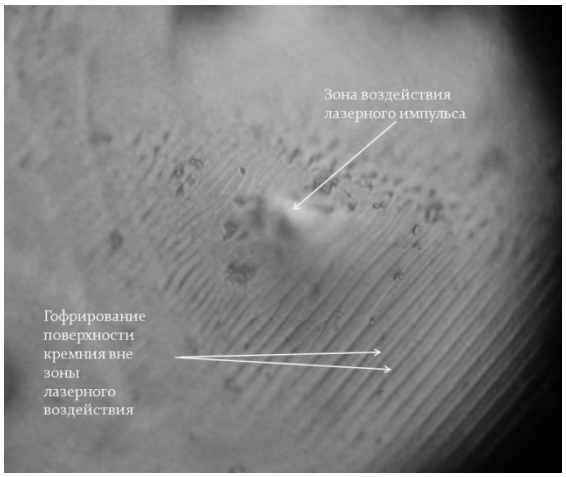


Рисунок 2 - Периодические структуры в зонах локального воздействия

Измерения удельной поверхности модифицированных образцов дало следующие результаты: анодирование - 36± 0,5 м^2/см^3; лазерная обработка - 4,7± 0,5 м^2/см^3. Развитость поверхности оценивалась по методике работы [3]. Модифицирование анодированием дает увеличение по эффективной площади примерно в 10 раз в сравнении с лазерной технологией.

На рисунке 3 приведены вольтфарадные характеристики управления экспериментальных структур варикапа.

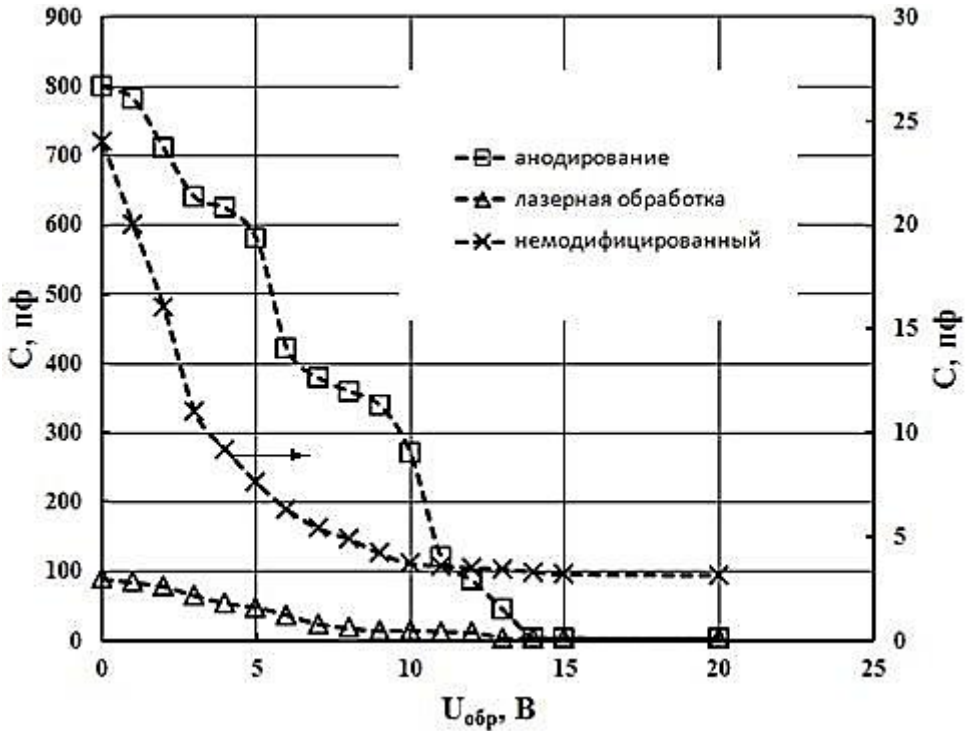


Рисунок 3 – характеристики управления варикапа:

Варикап изготовленный на не модифицированной поверхности кремния является типичным для структур с резким переходом. Коэффициент перекрытия по емкости составляет величину порядка ~7 пф. Аналогичный параметр для образцов с применением технологии анодирования и ла-

зерной абляции соответственно лежат на уровне ~260 и ~30, что коррелирует с данными по удельной поверхности перехода. Характеристика управления варикапа полученного модифицированием поверхности электрода методом анодного травления носит выраженный ступенчатый характер. Авторы работы связывают это с особенностями со смыкания области пространственного заряда на стенках пор.

В целом, по результатам исследования вольтфарадных характеристик указывают на то, что применение технологии развитого перехода в производстве полупроводниковых варикапов даст возможность получать структуры с заданными характеристиками управления.

Литература

1. Тимошенков 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.
2. Гаев Д.С., Тимошенков С.П., Бойко А.Н., и др. Исследование особенностей изготовления полупроводниковых варикапов на переходе металл – пористый кремний. В сборнике: Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы X Международной научно-технической конференции. 2018. С. 312-314.
3. Boyko A.N., Pyatilova O.V., Timoshenkov S.P., Gavrilov S.A., Kalmykov R.M., Gaev D.S. STUDY OF MORPHOLOGICAL CHARACTERISTIC OF POR -SI FORMED USING METAL-ASSISTED CHEMICAL ETCHING BY BET-METHOD AND FRACTAL GEOMETRY // В сборнике: Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering Сер. "International Conference on Micro- and Nano-Electronics 2016" 2016. С. 102240H.

SEMICONDUCTOR VARIKAP ON A BARRIER OF A METAL-SEMICONDUCTOR WITH A DEVELOPED TRANSIT SURFACE

Gaev D.S.[1], Boyko A.N.[2], Kushov M.H.,
Gaeva Z.S.[3], Ibragim A.S.[1], Blieva O.Z.[1]

[1]Kabardino-Balkarian State University, Nalchik
[2]National Research University of Electronic Technology, Moscow, Zelenograd
[3]High Mountain Geophysical Institute

Experimental structures of varicaps based on the Schottky barrier with a high transition area are obtained. To increase the contact area, technologies of silicon surface modification using anodic etching and laser ablation were used. The characteristics of the varicap control are given. The stepped character of the characteristics of the varicap control at the transition of copper to macroporous silicon is revealed.

УКАЗАТЕЛИ

Авторский указатель

К

Kumar 231

А

Абакарова Н.С. 15
Абаньшин Н.П. 407
Абдулвагидов Ш.Б. 15
Абдуллаев М.Н. 275
Абдуллаев Н.А. 31, 98, 226, 265
Абдуллаев Н.М. 221, 226
Абдуллаева Л.К. 41
Абдурахманова В.А. 94
Аброков И.И. 343
Аветисов И.Х. 297
Аветисов Р.И. 297
Агаев Т.Н. 294, 427
Агаева Г.И. 79
Агамалиева Л.Ф. 41
Аждаров Г.Х. 31
Азимова С.Р. 226
Акимова Ю.Н. 284
Аккузина А.А. 297
Алибеков А.Г. 15
Алигулиева Х.В. 31
Алиев О.А. 226
Алиева Н.А. 221
Ализаде Э.Г. 31
Алиханов Н.М-Р. 142, 319
Аллаяров А.У. 145
Андрущенко А.О. 559
Анфимов И.М. 260
Аскеров Р.О. 456, 507, 554
Аскеров Ш.Г. 41
Асланов М.А. 456, 460
Атлуханова Л.Б. 20
Ахкубеков А.А. 366, 371
Ахкубекова С.Н. 366, 371
Ахматов З.А. 154, 331
Ахмедов А.С. 305
Ахмедов Э.Н. 159, 361

Б

Багиров С.Б. 379
Багов А.М. 198, 366
Бадалова З.И. 98
Баззал Ходор. 398
Баранова К.А. 383
Баринов А.Д. 131
Беглецова Н.Н. 393
Белов В.С. 49
Белых М.А. 415
Бельгушева Л.П. 590
Березов А.В. 464
Бжихатлов К.Ч. 204
Блиева О.З. 585, 613
Бобылев А.Н. 149
Богданов С.С. 280
Бойко А.Н. 613
Булойчик Ж.И. 251, 255
Бунаков В.В. 24, 383
Бурханов Г.С. 322
Бусыгин А.Н. 149, 575

В

Ваганова И.В. 49
Валиева Д.Т. 464
Варзарев Ю.Н. 531
Вахрушев С.Б. 108, 231
Велиев Э.Р. 294
Вениг С.Б. 393
Ветров А.А. 534
Винокуров А.А. 419
Волхонский В.В. 580
Воронин В.И. 103
Воронцов В.А. 44
Воропаев С.А. 24, 181
Воропай Е.С. 398

Г

Гавриков М.В. 116, 121, 171
Гаджиалиев М.М. 15
Гаджиев М.Х. 448

Гаджимагомедов С.Х. 319, 445, 448
Гаев Д.С. 613
Гаева З.С. 613
Галачиева С.В. 554
Галушка В.В. 326, 402, 570
Гамзаева А.Ю. 31
Ганин М.А. 322
Гасанов М.Г. 41
Гасанов Н.З. 191
Гашымова Н.Н. 72
Гитикчиев М.А. 305
Глуховской Е.Г. 85, 393
Гогия А.Р. 466
Годжаев Э.М. 246
Гончаров И.Н. 507, 554
Гордеев Г.О. 554
Городков С.Ю. 570
Гугиев Э.Г. 542
Гуденко Ю.А. 593
Гудиева О.В. 371
Гуринович Т.Д. 131
Гусейнов А.Г. 75
Гутов А.З. 593
Гущин О.П. 388, 484, 489

Д

Давыденкова Е.М. 284
Дакиева И.И. 191
Датиев К.М. 550
Дедегкаева Л.М. 145, 545
Декажев М.М. 194
Денисова О.В. 412
Джафарли К.М. 226
Душенко Н.В. 24, 181
Дышекова А.Х. 343

Е

Екимова И.А. 136, 435
Ершов П.М. 284

Ж

Желаннов А.В. 523, 527
Жуков Н.Д. 55, 67, 171, 176, 512

З

Зажогин А.П. 251, 255, 398
Замятин Н.В. 503
Захвалинский В.С. 15
Здравомыслова Л.Х. 60, 63
Зенова Е. В. 44
Зенова Е.В. 493

И

Ибрагим А.С. 613
Ибрагим А.Х. 149
Ибрагимов И.Н. 275
Иманова Г.Т. 427
Исмаилов Ш.С. 94

К

Кабанов В.Ф. 85, 116, 121
Кабулова Т.Р. 460
Калажоков З.Х. 466, 471
Калажоков Х.Х. 466, 471
Калёнов В.Е. 534
Калмыков Р.М. 354
Калмыков Ш.А. 211, 600
Каменцев А.С. 441, 531
Канаметов А.А. 608
Карамурзов Б.С. 466
Кардашова Г.Д. 301, 305, 430
Кармоков А.М. 336, 343, 348, 354
Кармокова Р.Ю. 348
Каров Б.Г. 600
Касумов Ю.Н. 371
Кахраманов К.Ш. 31, 98, 226, 246, 265
Кахраманов С.Ш. 98, 246, 265, 379
Керимова Г.Г. 275
Керимова Э.М. 191
Клековкин А.В. 537
Кобелева С.П. 260
Коваль Н.Н. 435
Ковальский А.В. 435
Кодзасов В.А. 145, 460
Кодзасова Т.Л. 145, 460, 542
Кожевников И.О. 326, 402
Козлов Г.В. 20
Козлова Н.Н. 297
Козырев Е.Н. 456, 507, 554
Колосов А.Ю. 289

Корляков А.В. 534
Коршунова Г.А. 570
Кочиев С.М. 507
Кравчук М.С. 566
Крамынин С.П. 361
Крыльский Д.В. 116, 176
Кумзеров Ю.А. 231
Кумукова Т.Ж. 366
Кумукова Ф.И. 154
Кумыков Т.С. 165
Курданов Х.А. 593
Кутявина А.Д. 103
Кучиев Т.Е. 554
Кушхов М.Х. 613

Л

Лазарев С.А. 407
Леонтьева О.Ю. 145
Литаврин М.В. 388, 484, 489
Лосанов Х.Х. 593, 600, 608
Лысенко И.Е. 518
Лычковский В.В. 398
Люев В.К. 204

М

Магомедов М.Н. 89
Майтама М.В. 537
Макаева Л.М. 590
Маковкин В.И. 503
Малышкин С.Л. 580
Мамедов Н.Т. 31
Мамедов Р.М. 75
Мамедова С.И. 246
Мамиков С.Н. 608
Маремкулов З.А. 348
Маренкин С.Ф. 15
Марков В.Ф. 103, 270, 383
Мартынов Л.Ю. 24, 181
Масаев М.Б. 154
Маскаева Л.Н. 49, 103, 270
Матиев А.Х. 186, 191
Матюшкин И.В. 388, 484, 489
Меликова С.З. 294
Мельникова Н.В. 15
Мерзлов В.С. 456
Минакова Т.С. 136
Мир Д.И. 559
Миронюк В.Н. 85
Мирошников Б.Н. 49, 493
Мирошникова И.Н. 493
Михайлов А.И. 121
Михайлов А.И. 116
Михайлова А.Б. 322
Михайлова О.Н. 534
Молоканов О.А. 336, 343, 354, 593
Молоканова О.О. 336
Мосияш Д.С. 512
Мурлиева Ж.Х. 448
Мусаев А.А. 126
Мусаев М.А. 72
Мусаева Ш.З. 427
Мустафаев Г.А. 309, 313, 317
Мустафаев М.Г. 309, 313, 317
Мустафаева Д.Г. 309, 313, 317
Мустафаева С.Н. 194
Мясниченко В.С. 280, 284, 289

Н

Нагаплежева Р.Р. 343
Наурузов А.А. 186
Непша Н.И. 289

О

Оруджев Ф.Ф. 445

П

Павлов А.М. 402, 570
Павлов А.Ю. 537
Павлов В.Ю. 537
Палчаев Д.К. 319, 445, 448
Патапович М.П. 251, 255
Перепечина Т.А. 82
Пермяков Д.С. 423
Петров В.В. 441, 531
Петров М.Н. 523
Петров П.В. 407
Писарев А.Д. 575
Политова Г.А. 322
Полковников В.Е. 419
Попов А.И. 44, 131
Попов И.А. 44

Р
Рабаданова А.Э. 319, 445
Рагимов С.С. 72, 75, 79
Рагимханов Г.Б. 448
Рамазанов Ш.М. 445
Растворова И.И. 412
Рембеза Е.С. 82
Рембеза С.И. 82, 415, 419, 423
Ризаханова С.У. 301
Риль А.И. 15
Родионов Ю.А. 559, 566
Рожко А.А. 441
Роках А.Г. 55
Рустамбек У. 136
Рябухо П.В. 402
С
Сабанов В.Х. 554
Сабзалиев С.А. 427
Садыгова А.А. 94
Садыков С.А. 142
Сайпулаева Л.А. 15
Салказанов А.Т. 550
Салманов В.М. 75
Сардарлы Р.М. 186
Сафаралиев Г.К. 430
Свистова Т.В. 82
Сдобняков Н.Ю. 280, 284, 289
Селезнев Б.И. 523, 527
Селим-заде Р.И. 94
Селифонова Е.И. 393
Сергеев И.Н. 154, 331
Сергушичев А.Н. 534
Сердобинцев А.А. 326, 402
Слаповский Д.Н. 537
Смирнов Г.В. 435, 503
Собанов В.Х. 460
Созаев В.А. 371
Соколов Д.Н. 280
Соцков В.А. 60, 63
Стародубов А.В. 326, 402
Старцев Ю.К. 36, 236, 241
Т
Табухов А.М. 466
Тагиев В.С. 275
Танрывердиев В.А. 275
Тваури И.В. 451
Терин Д.В. 67
Тешев Р.Ш. 471
Тихонова Л.В. 36
Ткаченко А.В. 518
Ткаченко К.С. 479
Туленин С.С. 383
Туриев А.М. 451, 464
Турутин А.В. 260
У
Удовиченко С.Ю. 149, 575
Уразова К.К. 270
Урумов В.В. 507
Ф
Федоров Д.Г. 523, 527
Филимонов А.В. 231
Фирсанова Т.В. 36
Фомин В.М. 260
Х
Хазанов А.А. 176, 407
Халилова К.Г. 221
Хамдохов ЗМ. 471
Хамурзов А.М. 608
Хасцаев Б.Д. 545
Хатукаев Х.М. 348
Хоконов А.Х. 154, 331
Ц
Цветкова О.Ю. 407
Ч
Черкесова Н.В. 585
Чернова Р.К. 393
Чинь Н.Х. 251, 255
Чуфарова Н.А. 270
Ш
Шабанов Ш.Ш. 301
Шальнева Д.М. 131
Шанаева А.Т. 451
Ширяев А.В. 145, 456, 542
Шишкин М.И. 55
Шомахов З.В. 336

Щ
Щербатых К.Р. 289
Э
Эмиров Р.М. 319
Ю
Юзбашов Э.Р. 126
Юрчук С.Ю. 260
Я
Ягудин И.Т. 67, 171

Указатель организаций

IIT Madras 231
АГУНП 72
АзТУ 246
БГУ 41, 75, 251, 255, 398
БГУИР 559, 566
БелГУ 15
ВГИ 613
ВГТУ 82, 415, 419, 423
ВГУ 82
ГЕОХИ 24, 181
Гянджинский госуниверситет 31
ДГМУ 20
ДГТУ 301, 305
ДГУ 142, 301, 305, 319, 430, 445, 448
ИМЕТ 322
ИнГУ 186, 191, 194
ИНМЭ 44, 49, 131, 493
ИНЭП ЮФУ 531
ИОНХ РАН 15
ИПГ ДНЦ РАН 89, 159
ИПМА КБНЦ РАН 165
ИПРУ КБНЦ РАН 471
ИРП НАНА 94, 186, 191, 221, 294, 427
ИСВЧЭ 537
ИСЭ СО РАН 435
ИТМО 580
ИФ ДНЦ РАН 15, 142, 361
ИФ НАНА 31, 72, 75, 79, 94, 98, 126, 194, 221, 226, 246, 265, 275, 379
ИФ СГУ 393
ИФМ УрО РАН 103
КБГАУ 366, 371
КБГУ 20, 60, 63, 154, 198, 204, 211, 331, 336, 343, 348, 354, 366, 371, 466, 471, 585, 590, 593, 600, 608, 613
КБНЦ РАН 154, 331
ЛЭТИ 534
МИСиС 260
МИЭТ 49, 613
МПГУ 131
МФТИ 388, 484, 489
МЭИ 44, 49, 131, 479, 493
НАА 126
НИИ ПА 176
НИИМЭ 388, 484, 489
НовГУ 523, 527
НОЦ МТММС ЮФУ 441
НПП Волга 67, 116, 171, 176, 407, 512
ОИВТ 448
ОКБ-Планета 523, 527
РХТУ 297
СГУ 55, 67, 85, 121, 326, 402, 570
СевГУ 479
Севкаврентген 466
СКГМИ 145, 309, 313, 317, 371, 456, 460, 507, 542, 545, 550, 554
СОГУ 451, 464
СПбГТИ 36, 236, 241
СПбГУ 412
СПбГУГА 36, 236, 241
СПбПУ 108, 231
ТвГУ 280, 284, 289
ТГУ 136, 575
ТУСУР 136, 435, 503
ТюмГУ 149
УИ ГПС МЧС 49, 103

УрФУ 15, 49, 103, 270, 383
ФТИ им. Иоффе 36, 108, 231
ЦМЭИ ИМБП РАН 593
ЮФУ 518

Указатель городов

Chennai 231
Баку 31, 41, 72, 75, 79, 94, 98, 126, 186, 191, 194, 221, 226, 246, 265, 275, 294, 379, 427
Белгород 15
Великий Новгород 523, 527
Владикавказ 145, 309, 313, 317, 371, 451, 456, 460, 464, 507, 542, 545, 550, 554
Воронеж 82, 415, 419, 423
Гянджа 31
Долгопрудный 388, 484, 489
Дубна 176
Екатеринбург 15, 49, 103, 270, 383
Магас 186, 191, 194
Майский 466
Махачкала 15, 20, 89, 142, 159, 301, 305, 319, 361, 430, 445, 448
Минск 251, 255, 398, 559, 566
Москва 15, 24, 44, 49, 131, 181, 260, 297, 322, 388, 448, 484, 489, 493, 537, 613
Нальчик 20, 60, 63, 154, 165, 198, 204, 211, 331, 336, 343, 348, 354, 366, 371, 466, 471, 585, 590, 593, 600, 608, 613
Санкт-Петербург 36, 108, 231, 236, 241, 412, 534, 580
Саратов 55, 67, 85, 116, 121, 171, 176, 326, 393, 402, 407, 512, 570
Севастополь 479
Таганрог 441, 518, 531
Тверь 280, 284, 289
Томск 136, 435, 503
Тюмень 149, 575

Уважаемые коллеги!

В декабре 2019 года кафедра общей физики Тверского государственного университета планирует юбилейный - 11 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 2019 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 **5 декабря 2019 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.

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 XI Международной научно-технической конференции

Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2019. − 624 с.



ISBN 978-5-93681-164-7

Подписано к печати 28.05.2019. Тираж 100 экз.

Отпечатано: ООО «ТехАвтоматСервис»
КБР, г. Нальчик, ул. Кабардинская, 162
При участии ООО «Полиграфсервис и Т»