

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО РОССИИ
КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
СОЮЗ КОММЕРЧЕСКИХ ОРГАНИЗАЦИЙ КБР

**МИКРО– И НАНОТЕХНОЛОГИИ
В ЭЛЕКТРОНИКЕ**

**Материалы III Международной
научно-технической конференции**

11–16 октября 2010

НАЛЬЧИК 2010

УДК 621: 531.91

ББК 31.21

М 33

Материалы III Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2010. – 306 с.

В сборнике публикуются материалы докладов, представленных на III Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». Конференция проходила в Эльбрусском учебно-научном комплексе Кабардино-Балкарского государственного университета с 11 по 16 октября 2010 г.

Материалы докладов воспроизведены с электронных макетов в авторской редакции.

ISBN 978-91832-001-9

Редакционная коллегия

Кармоков А.М. (ответственный редактор),
Молоканов О.А. (ответственный секретарь),
Тешев Р.Ш., д.т.н., профессор

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

Председатель программного комитета

Карамурзов Б.С. – д.т.н., проф., член-корр. РАО, ректор КБГУ, Нальчик

Сопредседатели программного комитета

Третьяков Ю.Д. – д.х.н., профессор, академик РАН, МГУ, Москва

Сафаралиев Г.К. – д.ф.-м.н., проф., член-корр. РАН, зам. председателя комитета Госдумы по образованию

Кулов С.К. – д.т.н., профессор., Генеральный директор ВТЦ «Баспик»

Члены программного комитета

Кармоков А.М. – д.ф.-м.н., проф., зав. каф. МКТЭ КБГУ, Нальчик (зам. пред.);

Молоканов О.А. – к.т.н., КБГУ, Нальчик (уч. секретарь); **Гуляев А.М.** – д.т.н.,

проф., МЭИ (ТУ), Москва; **Каргин Н.И.** – д.т.н., проф., МИФИ, Москва; **Коноп-**

лев Б.Г. – д.т.н., проф., декан ФЭТ ТТИ ЮФУ, Таганрог; **Лучинин В.В.** – д.т.н.,

проф., зав. каф. МЭ СПГЭУ (ЛЭТИ), директор Центра микротехнологии и диаг-

ностики, Санкт-Петербург; **Рембеза С.И.** – д.ф.-м.н., проф., ВГТУ, Воронеж;

Тешев Р.Ш. – д.т.н., проф., декан ФМКТ КБГУ, Нальчик; **Шебзухов А.А.** –

д.ф.-м.н., проф., проректор по УВР КБГУ, зав. каф. ФОМНЭ, Нальчик;

Dr. H.Orth – Gesellschaft für Schwerionenforschung mbh, Дармштадт, Германия;

Dr.Johann Marton – Stefan Meyer Institut, Вена, Австрия

УДК 621: 531.91

ББК 31.21

ISBN 978-91832-001-9

© Кабардино-Балкарский
государственный университет, 2010

Содержание

Структурные и фазовые превращения на поверхности и в объеме материалов электронной техники 9

Исследование селективности роста углеродных нанотрубок из газовой фазы в системе кремний – пленка алмазоподобного углерода.
Афанасьев А.В., Романов А.А., Трушлякова В.В. 9

Особенности транспорта и накопления атомов углерода в каталитических наноразмерных объектах с радиальной симметрией. *Ильичев Э.А., Козлитин И.А., Купченко Л.Л., Петрухин Г.Н., Полторацкий Э.А., Рычков Г.С.* 14

Infrared thermography of CO oxidation over Pd-support catalysts.
Digilov Rafael M. 19

Современные пирозлектрические электронно-оптические преобразователи. *Кармоков А.М., Карамурзов Б.С., Молоканов О.А., Кагазежесев А.У.* . 35

Оценки теплопроводности полимерных композиций поливинилхлорида (ПВХ) с бутадиен-акрилонитрильными эластомерами (СКН).
Гапова М.А., Зухова И.А., Созаев В.А., Тхакахов Р.Б. 40

Оптические свойства субмикронных пленок SnO_2 и TiO_2 , сформированных на кварцевой подложке. *Гонов С.Ж., Мискарова А.Г., Молоканов О.А.* 42

Размерный эффект температуры контактного плавления металлов, находящихся под давлением. *Гудиева О.В., Коротков П.К., Созаев В.А.* 45

Влияние фазового перехода кварцевой подложки на краевой угол смачивания свинцом. *Дышекова А.Х., Кармоков А.М., Молоканов О.А.* 47

Межфазное взаимодействие жидкого свинца с щелочно-галогенидными солями. *Дышекова А.Х., Молоканов О.А., Кармоков А.М.* 51

Оценка параметра межмолекулярного взаимодействия в системе $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$. *Евсеев В.А., Харламов Н.А., Кузнецов Г.Д., Билалов Б.А.* 54

О конвекции в малой капле дистиллированной воды, растекающейся по нагретой твердой поверхности боратно-бариевого стекла.
Канчуков В.З., Лесев В.Н., Пунис В.С. 57

Исследование оптических свойств тонких пленок карбида кремния, полученных методом вакуумной лазерной абляции. *Каргин Н.И., Гусев А.С., Рындя С.М., Бондаренко Е.А., Билалов Б.А.* 61

Работа выхода электрона тонких пленок сплавов щелочных металлов на границе с диэлектрическим покрытием. *Кашежесев А.З., Коротков П.К., Кумыков В.К., Манукянц А.Р., Сергеев И.Н., Созаев В.А.* . 63

Работа выхода электрона наночастиц алюминия на границе с диэлектрической средой. <i>Кашиежев А.З., Коротков П.К., Созаев В.А., Тхакахов Р.Б.</i>	66
Особенности диффузии фосфора в германии на границе наногетероструктуры InGaP/Ge. <i>Кобелева С.П., Юрчук С.Ю., Жалнин Б.В., Кузьмин Д.А., Щемеров И.В.</i>	69
Распределение релятивистских электронов по поперечным энергиям при плоскостном каналировании. <i>Кумахов А.М.</i>	74
Влияние режимов изотермического отжига на оптические свойства свинцовосиликатных стекол для электронной техники. <i>Мискарова А.Г., Молоканов О.А.</i>	78
Анализ структурных превращений и распределения по размерам ультрадисперсных частиц магнетита. <i>Неверов И.В., Шипко М.Н., Костишин В.Г., Морченко А.Т.</i>	83
О функции распределения электронов по энергии в твердом теле. <i>Осипов Ю.В.</i>	89
Инфракрасная спектроскопия SiC и InSb в области плазмон-фононных эффектов. <i>Панов М.Ф., Гольтеков А.В., Дорожкин С.И.</i>	92
К вопросу о пробое плавленнного кварца сфокусированными лазерными пучками. <i>Савинцев А.П., Гавашели Д.Ш., Гавашели Ю.О.</i>	97
Особенности анализа поверхности оксидных покрытий методом ЭОС. <i>Сергеев И.Н., Макаева Л.М.</i>	100
Роль сегрегации в формировании тонкопленочных функциональных слоев на базе системы Cu-Ge. <i>Сергеев И.Н., Махиев Д.И.</i>	105
Ионно-электронная эмиссия в процессе реактивного ионно-лучевого травления наноразмерных гетероструктур. <i>Сергиенко А.А., Курочка А.С., Кузнецов Г.Д., Тешев Р.Ш., Симакин С.Б., Харламов Н.А.</i> ..	110
Экспериментальное исследование области размазки перколяционного перехода. <i>Соцков В.А., Забавин А.Н.</i>	115
Зондовые исследования микроструктур на арсениде галлия. <i>Тимофеев Г.О., Селезнёв Б.И., Ионов А.С.</i>	118
Исследование морфологических особенностей наноструктурированных пленок на основе сплава $Ti_{1-x}V_x$. <i>Тимошенко С.П., Гаев Д.С., Бойко А.Н.</i>	122
Влияние морфологии кремниевой подложки на форму поверхности пленок TiN и TiC. <i>Хамдохов А.З., Хамдохов Э.З., Хамдохов З.М.</i>	126

Свойства межфазной границы оксидная бронза – электролит. <i>Хуболов Б.М.</i>	128
Физика тонкопленочных гетероструктур на основе широкозонных оксидных вольфрамowych бронз. <i>Хуболов Б.М.</i>	131
Опτικο-механические свойства галогенидов серебра. <i>Азизов И.К., Белимготов Б.А., Карданова З.И.</i>	144
Фазовые превращения в контакте однородных и разнородных металлов. <i>Ахкубеков А.А., Ачеева Э.А., Багов А.М.</i>	147
Технологии создания материалов и структур и их применение в электронике	153
Экспериментальное исследование диффузионных процессов меди и олова через защитное металлическое покрытие в полупроводниковые ветви термоэлектрических модулей. <i>Беляева А.О., Рябинин Д.Г., Аленков В.В., Евсеев В.А.</i>	153
Моделирование лазерного нагрева кристаллического диэлектрика. <i>Гавашели Д.Ш., Гавашели Ю.О., Савинцев А.П.</i>	157
Перспективные опалоподобные металлооксидные материалы для газовой сенсорики. <i>Бондаренко С.А., Бондаренко Е.А., Трахтенберг Л.И., Каргин Н.И., Гусев А.С., Михнев Л.В.</i>	160
Оптимизация наногетероструктурного каскадного фотоэлектрического преобразователя на основе InGaP/InGaAs/Ge для различных спектральных диапазонов. <i>Борщевский З.В., Диденко С.И., Жалнин Б.В., Аксенов А.И.</i>	164
Получение и исследование островковых пленок на основе антимонида галлия. <i>Гаев Д.С., Кушхов А.Р.</i>	169
Бессвинцовые микро и нанокomпозиционные припои на основе олова для пайки изделий электронной техники. <i>Елекоева К.М., Козырев Е.Н., Созаев В.А.</i>	173
Исследование распределения примеси по глубине в ионно-имплантированных слоях кремния методом рентгенофлуоресцентного анализа. <i>Калмыков Ш.А., Катханов Б.С.</i>	176
Синтез, исследование структуры и магнитных характеристик углеродных нанокристаллических материалов и металлополимерных нанокомполитов. <i>Кожитов Л.В., Козлов В.В., Костишин В.Г., Морченко А.Т., Муратов Д.Г., Нуриев А.В., Горский Е.К., Логунов С.А.</i> ..	180

Применение радиационно-термической обработки для оптимизации параметров силовых биполярных приборов. <i>Коновалов М.П., Диденко С.И.</i>	185
Оптимизация структуры мультикаскадного СЭ на основе InGaP/InGaAs/Ge космического применения. <i>Корольченко А.С., Мурашев В.Н., Леготин С.А., Жалнин Б.В., Светлов Р.Е., Лагов П.Б.</i>	191
Влияние ионизирующего излучения на устройства с биполярными транзисторами. <i>Кумахов А.А., Кумахов А.М., Мустафаев Г.А.</i>	196
Получение углеродных нанотрубок методом электрохимического восстановления диоксида углерода в ионных расплавах. <i>Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Леднев О.Б., Сонмез М.С.</i>	199
Расчет температурного поля в слое кремния после воздействия импульсного пучка ионов вольфрама. <i>Мустафаев Г.А., Панченко Д.В., Панченко В.А., Аишурбекова К.С., Уянаева М.М.</i>	202
Характеристики слоев кремния, обработанных импульсной ионной имплантацией. <i>Мустафаев Г.А., Панченко Д.В., Панченко В.А., Уянаева М.М.</i>	206
Обработка поверхности свинцово-силикатных стекол в плазме водорода. <i>Нагаплежеева Р.Р., Кармоков А.М., Молоканов О.А.</i>	211
Новые металлополимерные композитные материалы на основе полидифениламина и наночастиц меди: синтез и структура. <i>Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Козлов В.В., Бондаренко Г.Н.</i>	212
Зарядовые процессы в органических диэлектриках после снятия лазерного облучения. <i>Савинцев А.П.</i>	217
Исследование однородности пленки TiN, полученной вакуумно-дуговым методом. <i>Фролова В.А., Чернова С.С., Тешев Р.Ш., Хамдохов А.З., Хамдохов Э.З.</i>	221
Влияние технологических параметров напыления при конденсации тонких пленок оксидных вольфрамовых бронз на состав, структуру, морфологию. <i>Хуболов Б.М.</i>	223
Новый состав для демеркуризации (очистки от ртути) цветных металлов, применяемых в электронной промышленности, и способ его применения. <i>Шатиев С.Т., Успажиев Р.Т., Мокаева Н.И., Шатиев Т.С.</i>	226
О методике расчета физико-химических свойств стекол для приборов электронной техники. <i>Шомахов З.В., Дышекова М.Р., Кармоков Т.А., Шокаров Х.Б.</i>	232

Приборы и устройства микро- и нанoeлектроники. Микросистемная техника 235

Flexural vibration test of a cantilever beam with force sensor: Fast determination of Young's modulus. *Digilov Rafael M.* 235

Исследование радиационной чувствительности полевых транзисторов с барьером Шоттки. *Диденко С.И., Сиделев А.В., Коновалов М.П., Дорофеев А.А., Гладышева Н.Б.* 245

Влияние условий отжига изделий вакуумной электроники на характеристики газовыделения. *Кармоков А.М., Лосанов Х.Х., Молоканов Г.О., Молоканов О.А.* 248

Горизонтальные МОП-транзисторы с двойной диффузией. *Мустафаев Г.А., Уянаева М.М., Мустафаев А.Г., Мустафаев М.Г.* 251

Влияние заглубленной окисной изоляции на характеристики МОП-СБИС. *Мустафаев Г.А., Уянаева М.М., Мустафаев А.Г., Шокаров Х.Б.* 254

Кремниевый датчик температуры с многоячеечной структурой. *Леготин С.А., Мурашев В.Н., Корольченко А.С.* 256

Малошумящий усилитель с защитой входных каскадов на арсениде галлия. *Платонов С.В., Осипов А.М., Козловский Э.Ю., Селезнёв Б.И.* 260

Возможности применения лазерных и некогерентных источников излучения при изготовлении солнечных элементов, автоэмиссионных наноструктур и газочувствительных сенсоров. *Светличный А.М., Кушнир В.В., Волков Е.Ю., Линец Л.Г.* 266

Методы препарирования изделий микроэлектроники для топологического анализа. *Лучинин В.В., Усикова М.А., Гасников А.О.* 271

Моделирование параметров ультрафиолетовых светодиодов на основе твердых растворов $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$. *Харламов Н.А., Сушков В.П., Кузнецов Г.Д., Билалов Б.А.* 277

Параметры глубоких радиационных центров в детекторных структурах на основе GaAs. *Черных А.В., Черных С.В., Диденко С.И., Кольцов Г.И., Лагов П.Б., Роговский Е.С., Мусалитин А.М., Коновалов М.П.* 282

Спектральные характеристики *p-i-n*-детекторов ядерного излучения на основе GaAs. *Черных А.В., Черных С.В., Диденко С.И., Кольцов Г.И., Орлова М.Н., Богусhevская В.А.* 286

Выбор контакта шоттки к VPE-GaAs для создания поверхностно-барьерных детекторов ядерного излучения. *Черных А.В., Черных С.В., Диденко С.И., Кольцов Г.И., Сиделев А.В.* 291

Электропроводность и электромассоперенос свинцово-силикатного стекла, применяемого в электронно-оптических преобразователях. <i>Шомахов З.В., Кармоков А.М., Молоканов О.А., Нагоев Б.Н., Шухостанов А.К.</i>	296
Указатели	303
Авторский указатель	303
Указатель организаций	305
Указатель городов	305

СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ И В ОБЪЕМЕ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

УДК 54.057

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ КРЕМНИЙ – ПЛЕНКА АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА Афанасьев А.В., Романов А.А., Трушлякова В.В.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ», Санкт-Петербург

В настоящее время актуальным является вопрос селективного получения массива ориентированных углеродных нанотрубок (УНТ) по заданному топологическому закону. Наиболее широко распространенный способ получения нанотрубок (НТ) основан на использовании процесса разложения углеводородов в присутствии катализаторов (каталитическое разложение углеводородов). В качестве катализаторов используются частицы металлов Ni, Co, Cu и Fe размером несколько нанометров.

Для получения ориентированных массивов НТ используются два основных метода: «принудительная» ориентация уже выросших нанотрубок и, безусловно, рост ориентированных нанотрубок через использование процессов катализа.

Целью настоящей работы является определение особенностей селективного роста УНТ при наличии летучего катализатора. Простейшим случаем такого роста является «локальное» нанесение катализатора.

В качестве основного инструмента для анализа процессов роста нанотрубок использовался растровый электронный микроскоп Quanta Inspect, а в качестве дополнительного аппаратного средства применялся комплекс Helios NanoLab, позволяющий препарировать объекты наноразмерным пучком и реализовать режим наблюдения – растровая просвечивающая микроскопия (рис. 1).

Углеродные нанотрубки были получены в научно-образовательном центре «Нанотехнологии» СПбГЭТУ. Температурные условия синтеза варьировались от 350 до 800 °С. В качестве углеродсодержащего вещества применялся гексан, пиролиз происходил в атмосфере аргона. Использовались два варианта введения катализаторов: в газовую фазу и путем осаждения металлов, их оксидов и солей на поверхность подложки. Сводные результаты синтеза углеродных нанотрубок приведены в таблице.

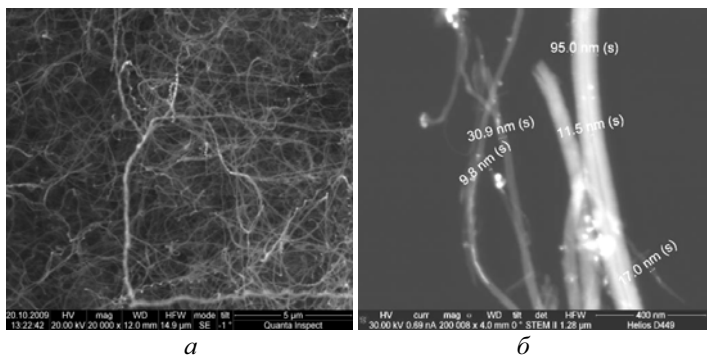
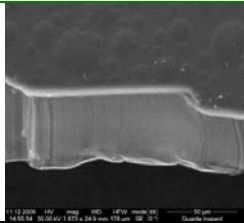
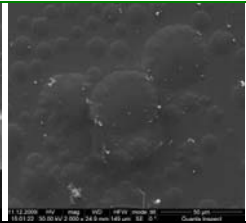


Рис. 1. Изображение массива углеродных нанотрубок, полученное с помощью: а) растрового электронного микроскопа; б) комплекса Helios NanoLab в просвечивающем режиме

Таблица. Сводная таблица результатов синтеза углеродных нанотрубок

Подложка с катализатором	Катализатор в газ. фазе	Результат	Изображения с электронного микроскопа	
Si подложка, покрытая $\text{Ni}(\text{OH})_2$	Отсутствует	Разупорядоченный массив УНТ большого диаметра и малой высоты (3–4 мкм)		
Si подложка, покрытая оксидом никеля	Отсутствует	Массив разупорядоченных УНТ		

Пласти- на Fe, на полови- ну пла- стины нанесен Al_2O_3	Фер- роцен	Плотный массив УНТ на «чистой» поверхно- сти пла- стины Fe		
Пласти- на Fe	Фер- роцен	Разроз- ненный массив УНТ в виде «ваты»		
Пласти- на Ni	Фер- роцен	Разори- ентиро- ванный массив УНТ большого диаметра		
Пласти- на Si	Фер- роцен	Плотный ориенти- рованный слой УНТ		
SiO_2	Фер- роцен	Плотный разориен- тирован- ный мас- сив УНТ		

Подложка Si, на часть подл. нанесена пленка алмазоподобного углерода	Ферроцен	Плотный ориентированный слой УНТ только на Si		
--	----------	---	---	--

Данная работа была ориентирована на определение условий, при которых селективный рост наблюдался бы при введении катализатора в газовую фазу. Избирательный рост нанотрубок наблюдался на кремниевой подложки с пленкой алмазоподобного углерода (АПУ), которая понижала каталитическую активность поверхности. Обращает на себя внимание тот факт, что кремниевая подложка давала строго ориентированный массив углеродных нанотрубок.

Нанесение пленки АПУ осуществлялось путем разложения ароматических углеводородов ионным пучком. Фактически пленка АПУ выполняла функцию маски, обеспечивая локализацию роста УНТ на кремниевой подложке. Рисунок 2 иллюстрирует полное отсутствие углеродных нанотрубок на поверхности пленки алмазоподобного углерода и наличие ориентированных слоев нанотрубок на боковом скеле кристалла кремния.

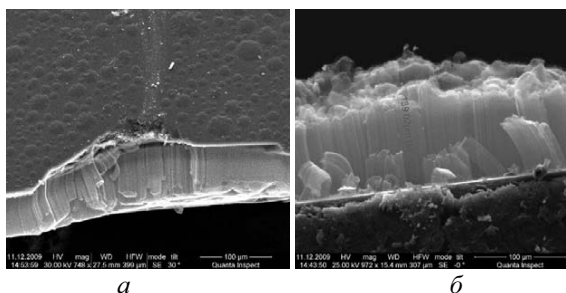


Рис. 2. Подложка кремния, покрытая пленкой алмазоподобного углерода: *а)* общий вид поверхности без углеродных нанотрубок; *б)* торец кремниевой подложки с упорядоченным массивом углеродных нанотрубок

При нарушении сплошности пленки алмазоподобного углерода на поверхности подложки отмечено образование УНТ на поверхности кремния в области между кремниевой подложкой и пленкой алмазоподобного углерода (рис. 3).

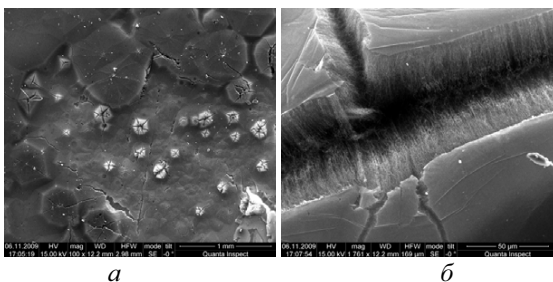


Рис. 3. Подложка кремния с нарушенной сплошностью пленки алмазоподобного углерода: *а*) зона нарушения сплошности; *б*) фрагмент зоны несплошности с углеродными нанотрубками на поверхности кремния

Таким образом, экспериментально установлено значительное различие каталитической активности подложек кремния и пленки алмазоподобного углерода, что позволит разрабатывать процессы топологически упорядоченного роста углеродных нанотрубок с возможностью достижения высокой селективности и пространственного разрешения.

Литература

1. Dane Tipton Christensen «Localized Synthesis, Assembly and Application of Carbon Nanotubes»/ A dissertation Doctor of Philosophy university of California at Berkeley, 2005, UMI Number: 3210541.
2. Christian Peter Deck «Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization, and Applications»/A dissertation Doctor of Philosophy, university of California, San Diego, 2009, UMI Number: 3350004.

ОСОБЕННОСТИ ТРАНСПОРТА И НАКОПЛЕНИЯ АТОМОВ
УГЛЕРОДА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ НАНОРАЗМЕРНЫХ
ОБЪЕКТАХ С РАДИАЛЬНОЙ СИММЕТРИЕЙ

Ильичев Э.А., Козлитин И.А., Купченко Л.Л.,
Петрухин Г.Н., Полторацкий Э.А., Рычков Г.С.

ФГУП «НИИ Физических проблем им. Ф.В. Лукина», Зеленоград

Существует ряд задач, решение которых не реализуется в рамках твердотельной электроники. К таковым относится получение мощных и компактных схем и устройств для СВЧ генераторов и усилителей мощности. Решение этой задачи требует реализации быстродействующих катодных узлов с плотностью тока $> 10 \text{ А/см}^2$ при выходной мощности в несколько киловатт. Появление технологий получения углеродных наноструктур на основе принципов самоорганизации вселило надежды на решение обозначенных проблем в силу уникальности характеристик УНС.

Однако, несмотря на громадные инвестиции в эту область, успехи приборных разработок в ней незначительны. Действительно, плотности токов автоэммиттеров для КСУ в режиме постоянного тока не превышают 1 А/см^2 , а ожидаемые применения в планарных ИС пока не реализованы. Анализ результатов исследований позволяет выявить одну из основных сдерживающих причин – значительную дисперсию в плоскости пластины пороговых и предельных характеристик автоэмиссии массивов УНТ, что связано с вариацией геометрических характеристик УНТ по пластине. Кроме того, процесс роста массивов УНТ является многостадийным, а метод роста PCCVD – многопараметрическим. Процесс охватывает такую последовательность процедур как формирование наноразмерных каталитических областей (нанореакторов роста УНС), частичную диссоциацию молекул углеводородных соединений в объеме камеры, полную диссоциацию молекул реагента вблизи наноразмерных областей, диффузию атомов углерода в наноразмерной области, их накопление до предельной концентрации, формирование квазиодномерного углеродного зародыша и, наконец, процесс роста УНС.

Таким образом, актуальным является выявление базовых параметров синтеза УНС и, в первую очередь, процессов формирования нанореакторов УНС, а также диффузии и накопления в них атомарного углерода.

Стадия формирования наноразмерной каталитической капли крайне важна, так как она определяет геометрические параметры УНС, их идентичность и степень кристаллического совершенства, но в настоящей работе мы не будем анализировать процесс образования наноразмерных капель и будем считать их свойства заданными, идентичными и однородными.

Объект исследований настоящей работы – процессы транспорта и накопления углерода в наноразмерной капле. Предлагается физико-математическая модель, в основе которой лежат физические представления о диффузии атомов углерода в полях градиентов концентраций и упругих напряжений, не требующие использования подгоночных параметров.

Исследование формы каталитических капель (рис. 1 и рис. 2) показало, что они обладают радиальной симметрией. Их аспектное отношение $\sim 0,3$. Последнее является результатом смачиваемости каплей поверхности подложки, что указывает на необходимость учета в процессе диффузии атомов углерода радиально симметричных упругих сил. Оказалось, что поверхность капли хорошо аппроксимируется функцией Гаусса

$$\xi(r) = \xi_0 \exp\left(-\frac{r^2}{2(R/3)^2}\right),$$

где $\xi(r)$ – высота точки поверхности капли над подложкой, r – расстояние от точки поверхности до оси симметрии капли, ξ_0 – высота каталитической частицы на оси симметрии, а R – эффективный радиус.

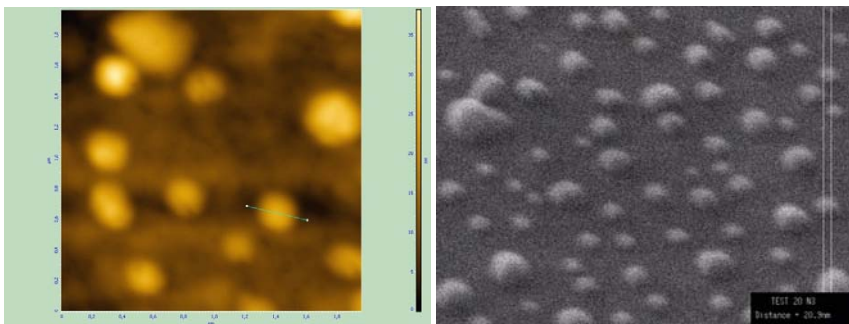


Рис. 1. АСМ и РЭМ изображения каталитических наноразмерных областей

Наличие упругих деформаций с радиальной симметрией приводит к движению атомов углерода в направлении от поверхности капли к периферии границы раздела капли с подложкой. При этом диффузионное перемещение атомов под действием упругих сил будет происходить с некоторой скоростью, пропорциональной градиенту упругого потенциала $\mathbf{v} = B \cdot \nabla W$, где W – упругий потенциал, D – коэффициент диффузии, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, $B = D/kT$ – подвижность атомов [1]. Постоянство скорости движения атомов углерода в поле упругих сил обусловлено периодической релаксацией по толще капли потенциала упругих сил (с учетом предела текучести никеля, она происходит на протяжении $\sim$ каждых пяти монослоев), что вызывает релаксацию (с тем

же периодом) изменений энергии активации процесса диффузии в направлении периферии границы раздела капля/подложка.

Из выше изложенного получаем уравнение, описывающее транспорт при условии постоянства D и v : $\mathbf{j} = -D \cdot \nabla N + \mathbf{v} \cdot N$. Используя уравнение непрерывности, получим следующее уравнение, описывающее диффузию атомов углерода в поле градиента концентраций и упругих напряжений:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \text{div}(D \nabla N) - \text{div}(\mathbf{v} N). \quad (1)$$

Граничные условия, на поверхности (ξ) капли и на пограничной с подложкой области ($z=0$) имеют следующий вид: $j|_{z=0} = 0$, $j|_{z=\xi} = \text{const}$.

Трехмерная задача (1) сводится к двумерной благодаря наличию радиальной симметрии. Для этого (1) записывается в цилиндрических координатах. При этом члены, связанные с дифференцированием по углу, пропадают.

Поскольку аналитическое решение (1) представляет большие трудности, то задача (1) решалась численно с помощью метода сеток [2]. Для этого на всей области решения вводилась равномерная сетка с шагом по пространству h и по времени τ . Затем дифференциальное уравнение (1) аппроксимировалась на этой сетке. Для этого частные производные по времени и пространству заменялись их разностными аналогами.

Для решения уравнения диффузии использовалась неявная разностная схема

$$\frac{\mathcal{E} - u}{\tau} = (\Lambda_r + \Lambda_z) \frac{u + \mathcal{E}}{2}, \quad (2)$$

где u и $\mathcal{E}$ – численные решения уравнения (1) на текущем и следующем временном слое, соответственно, а Λ_r и Λ_z – операторы пространственного дифференцирования по осям r и z цилиндрической системы координат. Они имеют следующий вид:

$$\Lambda_r = \frac{D}{r_{n,m} h} \left(r_{n,m+1/2} \frac{u_{n,m+1} - u_{n,m}}{h} - r_{n,m-1/2} \frac{u_{n,m} - u_{n,m-1}}{h} \right) + v_r \frac{r_{n,m+1} u_{n,m+1} - r_{n,m-1} u_{n,m-1}}{2 r_{n,m} h},$$

$$\Lambda_z = \frac{D}{h} \left(\frac{u_{n+1,m} - u_{n,m}}{h} - \frac{u_{n,m} - u_{n-1,m}}{h} \right) + v_z \frac{u_{n+1,m} - u_{n-1,m}}{2h}, \quad (3)$$

где v_z и v_r – компоненты скорости вдоль осей z и r . Схема устойчива при любых шагах τ и h и имеет порядок аппроксимации $O(\tau^2 + h^2)$. Аппроксимация граничных условий также была выполнена со вторым порядком. Заметим, что разностная схема (2), (3) лишь условно монотонна. Нарушение монотонности крайне нежелательно, так как приводит к нефизичным осцилляциям численного решения. Однако в наших расчетах сеточное число Пекле было невелико и проблем с монотонностью не возникало.

При выполнении численных расчетов по неявной схеме (2), (3) приходится при переходе на следующий временной слой решать систему ли-

нейных уравнений. В двумерном случае это сопряжено с большими временными затратами, поскольку матрица линейной системы хотя и сильно разрежена, но имеет специфическую структуру. Для решения этой проблемы проводилась факторизация. При этом схема (2) записывалась в следующем виде

$$\left(E - \frac{\tau}{2}\Lambda_r\right)\left(E - \frac{\tau}{2}\Lambda_z\right)\frac{\mathcal{E} - u}{\tau} = (\Lambda_r + \Lambda_z)u. \quad (4)$$

Выражение (4) совпадает с (2) с точностью до членов второго порядка. Поэтому схема (4) также имеет порядок аппроксимации $O(\tau^2 + h^2)$.

При расчете по схеме (4) при переходе на следующий временной слой необходимо дважды решить систему уравнений с трехдиагональной матрицей. Эта операция выполняется гораздо быстрее, чем решение системы уравнений с произвольной матрицей. Поэтому схема (4) экономичнее, чем (2).

Моделирование выполнялось с использованием пакета MatLab. В результате работы программы создавалась матрица приближенных значений искомого решения дифференциальных уравнений. Порядок аппроксимации полученного решения совпал с теоретической оценкой. Благодаря безусловной устойчивости фактаризованной схемы параметры моделирования можно менять в широком диапазоне. Это позволило произвести расчет за приемлемое время на достаточно подробной сетке.

Анализ процесса диффузии углерода в капле в диапазоне от 400 до 800 °C показал (рис. 2, а, б) доминирование в процессе транспорта углерода упругих сил при температурах выше 450 °C. При столь высоких температурах накопление предельной концентрации происходит на периферии капли, а при температурах ниже 450 °C накопление происходит на ее поверхности. На рисунке 2, а и б представлены крайние случаи.

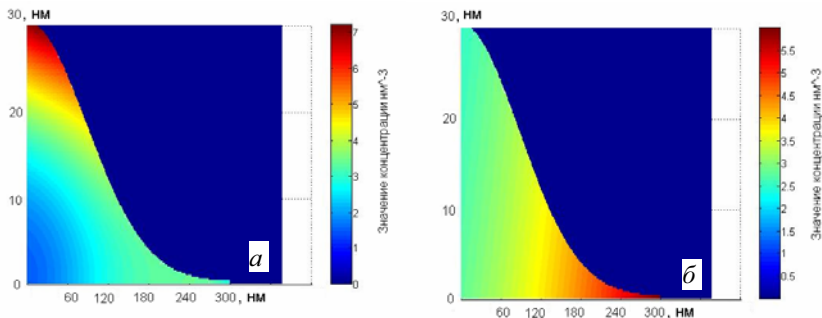


Рис. 2. Распределение концентрации углерода в капле при температуре 450 (а) и 500 °C (б)

Время накопления предельной концентрации по периферии капли будет являться функцией температуры и градиента упругих напряжений (т. е. определяется энергетикой смачиваемости поверхности, модулем Юнга материала и пределом текучести материала). Т. е. изучаемая функциональная зависимость определяется небольшим числом ясных физических параметров, выбор которых можно осуществить как с использованием справочных табличных данных, так и с использованием результатов измерений угла смачиваемости каталитическим материалом подложки. Таким образом, метод позволяет выбрать оптимальные технологические параметры без использования подгоночных коэффициентов.

Литература

1. П. Шьюмон Диффузия в твердых телах. М.: Металлургия, 1966.
2. Самарский А.А., Вабищевич П.И. Численные методы решения задач конвекции – диффузии. Изд. 3-е. М.: Едиториал УРСС, 2004. – 248 с.

INFRARED THERMOGRAPHY OF CO
OXIDATION OVER Pd-SUPPORT CATALYSTS

Digilov Rafael M.

Department of Education in Technology & Science,
Technion – Israel Institute of Technology, Haifa, Israel**Abstract**

The effects of catalyst support and catalyst preparation on the spatiotemporal chemical patterns of catalyzed CO oxidation on Pd disc-shaped supported catalysts have been investigated by IR thermography. Sustained patterns on Pd/glass-fiber cloth exhibit a hot spot that expands and contracts continuously (a breathing pattern), in a temporal pattern that matched the oscillations in exit CO₂ concentration. The oscillations were of the complex relaxation type, with fast (1-min) oscillations superimposed on the active phase of the long (10-60min.) cycle. A simple slow periodic behavior was observed on a Pd/sintered-glass catalyst and on a Pd/mesh catalyst. The thermal conductivity and heat capacity of these three supports differ by almost two orders of magnitudes, accounting for the observed change in patterns. A mathematical model, that was developed elsewhere, is employed to corroborate these effects.

Keywords: CO oxidation; Glass fiber support; IR thermography; Spatiotemporal patterns

1. Introduction

While catalytic oscillations are thought to be induced by purely kinetic effects, as they appear in apparently isothermal systems, the catalyst properties like heat capacity and heat transfer coefficient affect the domain where oscillations emerge and their shape. This applies to high-pressure oxidation reactions since true isothermal conditions cannot be maintained. Similarly, the catalyst heat conductivity should affect the emerging patterns in a distributed system. In a recent publication we presented IR thermography studies of oscillatory behavior during catalytic oxidation of CO over Pd supported on a glass-fiber catalytic cloth (GFC), in a continuous reactor with feed flowing perpendicular to and through the disc-shaped catalyst. Typical thermograms of sustained patterns exhibited a hot spot that expands and contracts continuously (a breathing pattern), in a temporal pattern that matched the oscillations in exit CO₂ concentration. The oscillations were of the complex relaxation type, with fast (1-min) oscillations superimposed on the active phase of the long (10-60min.) cycle. Our motivation in choosing the glass-fiber cloth catalyst, to study spatiotemporal pat-

terns, was its simple geometry and its low thermal capacity and low thermal conductivity. The novelty of these experimental results lied in the well defined pattern and in the short period of the fast oscillations associated with it. These results differ from most other observation of catalytic patterns that were conducted with catalyst supported on a disc or a cylinder.

To find the source of this difference between our observations and other reports of Pd-catalyzed CO oxidation we compare below the patterns observed with cloth catalysts to those observed on a porous sintered glass catalyst and inquire whether the differences can be accounted to different thermal properties of the support. Specifically, the heat conductivity and heat capacity of the disk are proportional to the planar density (g/m^2) of the support: while the density of the cloth is 200–600 g/m^2 , that of the sintered glass is almost two order of magnitude larger. We also study a mesh catalyst with an intermediate planar density. While the two Pd/glass catalysts are chemically similar, we cannot assure that they have the same Pd dispersion and activity. To that end we also study the effect of Pd loading and preparation mode of the catalyst. A model based on a published kinetic (isothermal) oscillator for this reaction, coupled with a solid-phase enthalpy and gas-phase mass balances, predicts these main features of the pattern.

Multiple steady states and periodic or aperiodic behavior are quite common to catalytic and electrochemical reactions, as was demonstrated in numerous studies of these reactions [1–4]. While the interaction of diffusion and a nonlinear reaction is known to induce a plethora of spatiotemporal patterns, the observations of well-defined patterns in heterogeneous reactors are still rare, and their identification in many cases is ambiguous due to experimental difficulties and nonuniformity of the system properties. Catalytic and electrochemical reactors admit several unique features: (a) The interaction of the fluid phase, through which the reactants are supplied by convection, and the reactive solid phase may produce patterns due to self-imposed gradients in the fluid-phase. Patterns due to global (or non-local) interaction have been the subject of intensive research [5–6]. (b) Nonuniformity of properties, like catalyst loading and transport coefficients, are common to catalytic systems and may induce patterns [7–9]. (c) Boundary conditions that apply to many heterogeneous reactors are different than the no-flux or fixed steady-state conditions commonly employed in studies of reaction-diffusion patterns. Previous studies of spatiotemporal patterns were reviewed by Sheintuch and Schvartsman [10], Nekhamkina *et al.* [11] and Digilov *et al.* [12]. Patterns observed with catalytic wires or ribbons were well defined: Most patterns observed on two-dimensional catalytic systems did not conform to any known motion of reaction-diffusion systems. Most investigators attribute the ambiguity to nonuniformity of surface properties. Several studies demonstrated the existence of one or more pacing centers that determine the motion of the whole surface. In several cases aperiodic solutions were shown to be associated with two or more such pacing centers.

2. Experimental

2.1. Design of the reactor

Experimental set-up and the operation procedure are similar to those described elsewhere [12, 13]. We give only a brief description of the experimental system and repeat the most pertinent details. The disc-shaped catalyst of 38 mm diameter was Pd supported on a commercial glass support (either a cloth, GFC, mesh, GFM, or sintered glass, SG). The catalyst was mounted in a specially designed cylindrical aluminum flow reactor of 42-mm inner-diameter and 70 mm depth with wall thickness of 5 mm (Fig. 1). The catalysts were fixed between the inlet and outlet ports and parallel to an infrared-transparent sapphire window by 38-mm aluminum rings. The reactor was housed in a thermally insulated electrical oven with a controlled (within ± 0.5 °C) temperature by a PID controller (TFC-400). To exclude artifacts from IR images due to the reflection of thermal energy from the reactor walls, a disc-shaped fiberglass cloth mounted behind the catalyst and parallel to it shielded the catalyst. The top flange of the reactor was equipped with an IR-transparent sapphire window (ISP Corporation) of 38 mm in diameter and 2 mm thickness that provided viewing the temperature field over the catalyst surface during reaction from the direction opposite the feed-port. The distance between the catalyst and the window was about 14 mm.



Fig. 1. Continuous flow aluminum reactor

2.2. Operation procedure

The reactor operated at atmospheric pressure. The flow rates of CO, oxygen and nitrogen were controlled by mass flow meters (Brooks), which were previously calibrated with a bubble flow meter. The exit CO₂ concentration was measured by a CO₂-analyzer (Emproco Ltd, with accuracy ± 0.01 % and response time of 1.0 s). The data of CO₂ concentration were collected by datalogin and displayed graphically on PC.

2.3. Catalyst preparation and characterization

Three types of the catalyst support materials have been employed in this study (Table 1).

Table 1. List of supports used for the catalyst preparation

Support and composition (SiO ₂ ; Al ₂ O ₃ ; CaO)	Area/weight [cm ² /g]	Thick [mm]	Density [g/cm ³]	BET area before/after acid etching [m ² /g]
Mesh, GFM (55; 15; 19 %)	18	0.7	0.79	0.22/145
Cloth, GFC (63; 15; 17 %)	50	0.15	1.33	0.59/1.17
Sintered, SG	1.6	4.5	1.37	0.05

1. Commercial aluminoborosilicate Glass Fiber Cloth (GFC) of thickness 0.15 mm and planar density ~ 200 g/m², (product of Steclovolokno, Belarus, Polotsk).
2. Commercial aluminoborosilicate Glass Fiber Mesh (GFM) of thickness 0.7 mm and planar density ~ 600 g/m² (SSF-4, product of Steclovolokno, Belarus, Polotsk).
3. Commercial porous (25–37 %) Sintered Glass (SG) disc of 40 mm diameter and 4.5–5.6 mm thickness (product Duran Virdrio Jena).

Catalyst preparation. The commercial materials were thoroughly rinsed with 5 % HCl and water in order to remove salts and glass dust and baked in air at 300 °C (overnight). The three types of aluminoborosilicate materials were pre-treated with 5 % HCl for 72 h in order to create porosity and surface roughness and for enlargement of the surface area to be different from glass disk. After rinsing in deionized water the mesh and fabrics were dried overnight at 300 °C. Solutions for Pd(II) on supports were prepared with PdCl₂ dissolved in 37 % HCl (1 g in 2 ml) or in 25 % NH₄OH (1 g in 50 ml) and diluted (dihydrogen tetrachloropalladate (II), H₂PdCl₄ or Pd(NH₃)₄(OH)₂) with water. GFC was immersed in these solutions (~ 20 g in 200 ml) overnight. SGD surfaces were

placed in calculated volumes of the H_2PdCl_4 solutions, which were completely adsorbed (the wetness impregnation method) by the supports. The impregnated supports were then dried at room temperature overnight and calcined in air at 300 °C for 3 h. The Pd(II)/supports were reduced with hydrogen to metallic Pd for 1 h at 200 °C.

Analysis. The palladium contents in the prepared catalysts and solutions were analyzed by ICP-ES (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry, Perkin-Elmer Optima 3000 DV). The surface morphology of all prepared catalysts was investigated by SEM/EDS, using a JEOL 5400 microscope with X-ray detector for peak identification and quantitative analysis for SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO contents (Noran Instrument Co.). By this means we determined the sizes of the Pd particles and the glass granules of the SG, as well as the diameters of the fibrils. The Pd particles size was determined (for 0.2 % Pd/SG) by an Atomic Force Microscope (AFM). The specific surface area of the supports and Pd catalysts were measured by BET, using N_2 adsorption-desorption at 77 K with Flowsorb 2300 II (Micromeritics). The palladium metal surface area and dispersion of Pd were determined by carbon monoxide adsorption using a Micromeritics ASAP 2010 apparatus (static volumetric technique). The BJH adsorption cumulative pore volume and “Horvath-Kawazoe” median pore diameters were also determined by a Micromeritics ASAP 2010 apparatus (static volumetric technique). Before the determinations all samples were degassed for 2–4 h at 473 K under 5 μm Hg vacuum.

2.4. IR imaging technique

A THERMACAM PM350 infrared camera with a 256×256 platinum sili-
cide detector array was used for thermal imaging of the catalyst surface. The camera was operated in the short-wave range of 3–5 μm , which made it suitable for applications of up to 450 °C. IR radiometer provided quantitative measurements of the thermal profile in the line mode, the average temperature in the area mode and the temperature of a given point in the point mode. The mean temperature of the catalyst in the ignited and extinguished parts can be defined with an accuracy $\pm 2\%$ at ~ 250 °C when the emissivity of the catalyst surface was defined or calculated. The mean emissivity of Pd/GFC and Pd/SG catalysts at 200 °C were determined, by adjusting the radiometer reading to the temperature measured by thermocouple in the absence of the reaction, to be 0.7 and 0.8, respectively, with weak temperature dependence. IR images were recorded in real time by a videocassette recorder (‘Umatic’ SONY VO-5800PS) at 25 frames per second and single frames were transferred to a digital format and stored on a PC hard disk for qualitative and quantitative analysis.

3. Results and discussion

3.1. Short Results

There exists a long literature on pattern formation and we will denote here three motions that are possible on a uniform disk and that will assist us in understanding the results:

(i) A breathing motion, as described in the Introduction, in which a front separates the hot center from the cooler boundaries, and the front position oscillates; this will characterize the motion on Pd/GFC and Pd/GFM.

(ii) An in-phase oscillatory motion, where the whole catalyst oscillates in phase and the temperature cross-section is somewhat parabolic; this will characterize the motion on Pd/SG.

(iii) Rotating spirals, and other complex motions, may emerge also but will require special initial conditions. In a nonuniform system, as in most catalysts, the motion may appear more complex and the identification may be ambiguous. As opposed to patterns on GFC, which exhibited a complex breathing motion, patterns on sintered glass support were typically characterized by in-phase, slow (1 hr), usually periodic and simple oscillations. Fig. 2a depicts 5 IR snapshots observed with 0.4% Pd/SG catalyst along a periodic cycle, of 15 min. in period (2b), at oven temperature of 213 °C. The patterns exhibit a hot disk with cooler boundaries; the corresponding temperature cross-sections along a certain diameter (2c) exhibit small and moderate spatial variation but the temperature varies with time. Note that the first snapshot corresponds to the lower conversion peak (about 60 %) while the last one corresponds to almost complete conversion. Yet, they appear quite similar but the average catalyst temperature varied. The catalyst was not completely extinguished at any time of the cycle. By changing the oven (reactor) temperature we were able to map the oscillatory domain (Fig. 3b). For the conditions specified the system oscillates for oven temperatures between 150 and 250 °C. It should be noted that the largest temperature difference between the catalyst and the reactor ΔT increases with reactor temperature up to 210 °C where it starts to decline. The conversion amplitude (or amplitude of effluent CO₂, see Fig. 3a) varied in a similar way. Patterns on the GFC, on the other hand, exhibited a breathing motion (Fig. 4a) with a relatively sharp front and complex conversion oscillations (4b, c) showing slow relaxation oscillations superimposed with fast oscillations. Fig. 4a presents a sequence of snapshots observed along one fast (2 min) oscillation. The hot do-

main(s) expand and contract continuously, in tandem with the fast oscillations. After several fast oscillations at 203 °C (Fig. 4b), the system undergoes complete extinction before igniting and resuming the fast oscillations. The period of the slow oscillations is similar to that on the SGD catalyst. The effect of reactor temperature is presented elsewhere [13], showing that ΔT is almost independent of it. Here, we show the conversion temporal patterns at three temperatures (Fig. 4b–d). It should be noted that the catalyst activity in Fig. 4a is not uniform; this is especially evident from the last snapshot. This is more pronounced at a higher oven temperature, where for part of the cycle we find two hot patches in an otherwise extinguished support. At 213 °C (Fig. 4d) the conversion oscillations are aperiodic and fast; the slow-oscillations disappear, probably, due to the interaction of the two patches, which were out of phase. While we have not obtained spiral patterns some rotation was evident on GFC under certain conditions like the motion presented in Fig. 5a: Here, ignition occurred on the left edge of the disk and the front propagates and conquers the center and then the whole disk, before another front is initiated (between 2.3 and 3.4 min) and an extinction front conquers the surface. The associated conversion oscillations are simple, periodic and fast (period is about 3 min, Fig. 5b). A somewhat more complex pattern is presented in Fig. 4(c, d), which is associated with complex multipeak oscillations. To explain the difference between the motions in Fig. 5 and previous motions recall that with the SG catalyst, temperature gradients across the disk were small and the disk has not been totally extinct during the cycle, while in the breathing motion on the GFC the disk ignites at a certain inner spot and this spot is kept ignited throughout the active phase of the cycle. In both motions the hottest point remains the same throughout the cycle. In the motions presented in Fig. 5 we cannot find a point that seem to be the most active. The behavior on the GFM, which is of higher planar density than the GFC but also of lower weaving density (evident in the Fig. 6), exhibit a breathing motion: Typical thermograms for one semi-cycle of the catalytic activity of the 0.4 wt % Pd/GFM catalyst are shown (Fig. 6); the associated conversion exhibits pulses of the same amplitude but the period varies from one cycle to another. A cross-section along a certain diameter exhibits relatively steep fronts that bind the hot zone.

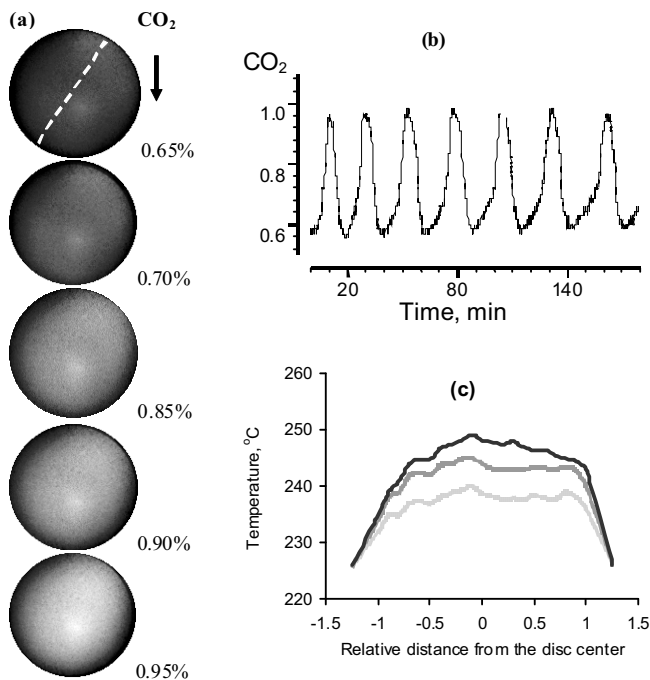


Fig. 2. Spatiotemporal patterns during CO oxidation over 0.4 % Pd/SG catalyst observed with 1.0 % CO in feed at reactor temperature 226 $^{\circ}\text{C}$ and with 1 l/min of feed flow rate: (a) IR thermograms show a sequence of snapshots over 14 min cycle for corresponding CO_2 concentration. (b) The periodic CO_2 effluent concentrations. (c) Temperature distribution in the indicated cross section. Low curve: at 0.65 % CO_2 ; middle curve: at 0.85 % CO_2 ; and top curve: at 0.95 % CO_2

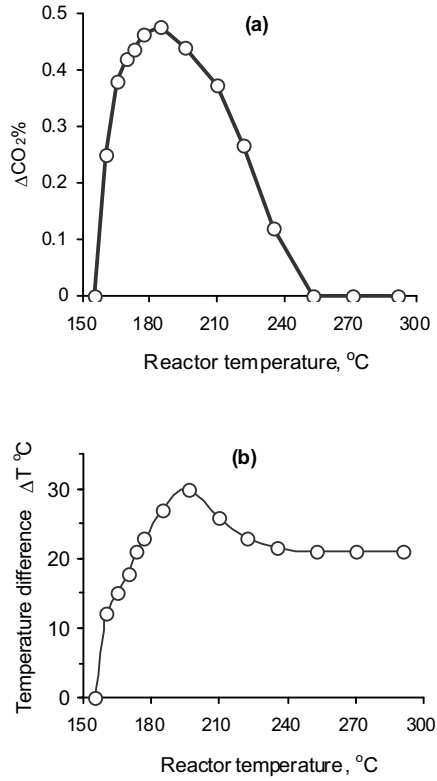


Fig. 3. Bifurcation diagram versus the reactor temperature showing the region of oscillations, the effluent CO_2 amplitude (a), and the temperature difference between the hottest spot and the reactor (b) (conditions as in Fig. 2)

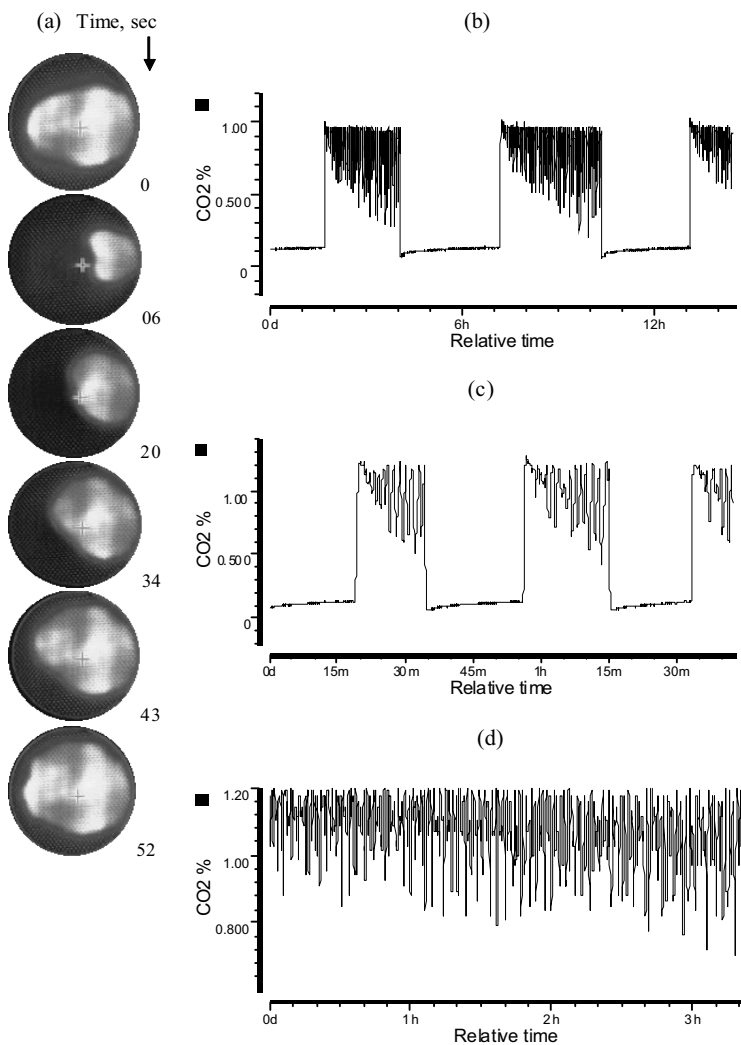


Fig. 4. Breathing patterns with complex temporal patterns observed with a 0.6 % Pd/GFC cloth catalyst at 203 °C (b); at 206 °C (c); at 213 °C (d). Also is shown a sequence of IR-thermograms over one fast breathing cycle (a). Conditions: Feed flow rate of 1 l/min, 1.0 % CO in feed

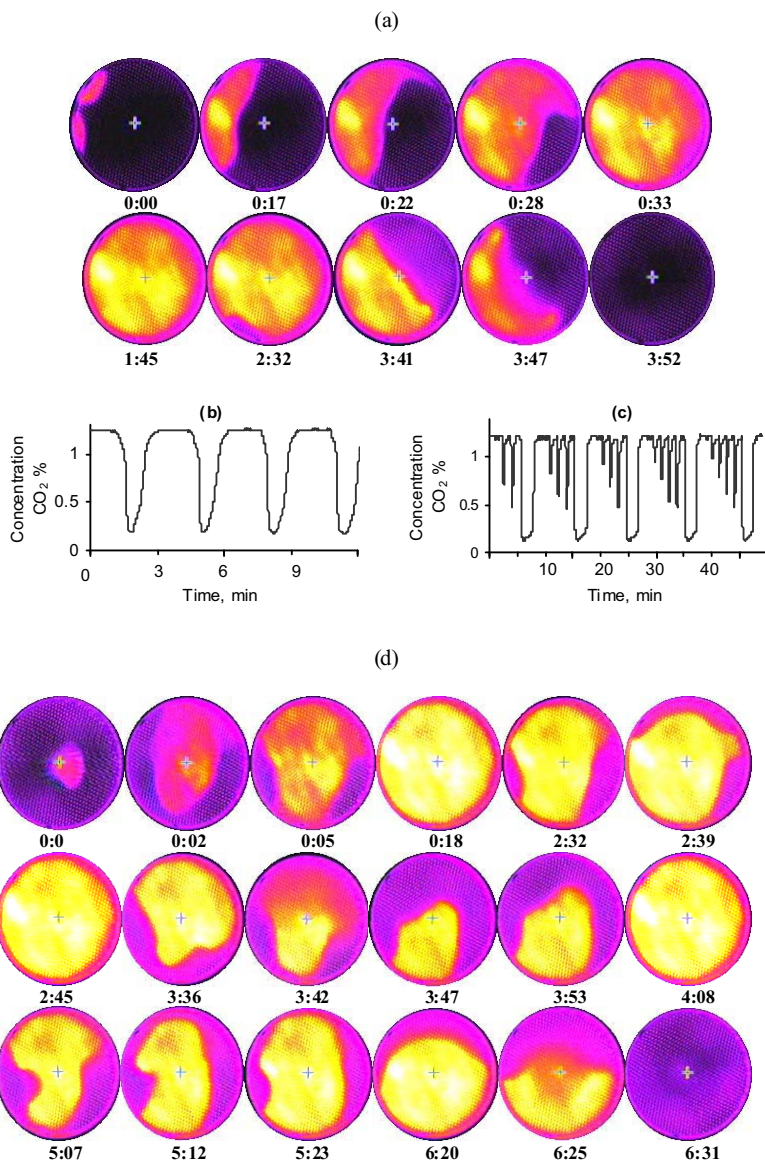


Fig. 5. Two sequences of snapshots (a, d) and the corresponding effluent CO_2 profiles (b, c) observed with a 0.4 % Pd/GFC cloth catalyst. Conditions: Feed flow rate of 2 l/min, 1.5 % CO in feed, reactor temperature 230 (a, b) or 221 °C (c, d)

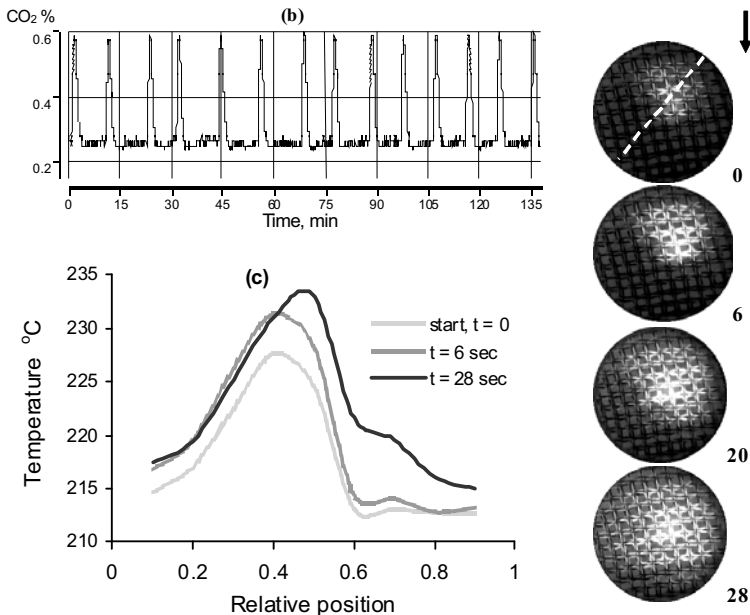


Fig. 6. Spatiotemporal patterns during CO oxidation over 0.2 % Pd/GFM catalyst observed with 1.0 % CO in feed at reactor temperature 207 °C and with 1 l/min of feed flow rate: (a) IR-thermograms showing a sequence of snapshots over 28 sec. (b) The periodic CO₂ effluent concentrations. (c) Temperature distribution in the indicated cross section

3.2. Analysis

The experimental results demonstrated a significant difference between patterns on Pd/GFC and on Pd/SG and we argued that this results from different thermal conductivity and heat capacity values. In turn, these parameters vary with the material density and for thin catalysts these parameters will vary with the planar density (g/cm²) of the catalyst. The planar density of GFC is two orders of magnitude smaller than that of a 4-mm SG. Now, we want to support the qualitative arguments presented above by simulating these effects in a mathematical model that was derived elsewhere. We briefly describe, therefore, the model features and equations before presenting the simulations. In a previous study [11] we constructed a model that predicts the main features observed with GFC support: A breathing pattern which usually implies the existence of a stationary unstable front solution, temporal conversion patterns which are of the relaxation-oscillations type superimposed with fast small-amplitude oscillations.

Such multipeak oscillations (also termed mixed-mode) indicate the existence of three time scales: the turnover frequency is less than 1s in order magnitude, the relaxation oscillations period range from 10 to 60 min., while the fast superimposed oscillations have a period of about 1 min. Another feature of the observed oscillations is the nonuniformity of the pattern, probably due to nonuniformity of catalytic activity and of catalyst loading. We employ the mathematical model, recently studied by Nekhamkina *et al.* [11], which incorporates a published oscillatory kinetics model (STM model [12] that was modified later by Slinko *et al.* [14]) and is coupled there with an enthalpy and gas-phase balances. The surface kinetic model is described by

$$\frac{dx}{dt} = k_1 P_{CO} (1 - x - y) - k_1 x - k_3 xy - [k_5 xz] , \quad (1a)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2 P_{O_2} e^{-\alpha z} (1 - x - y)^2 - k_3 xy - [k_4 y(1 - z)] , \quad (1b)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_4 y(1 - z) - k_5 xz , \quad (1c)$$

where x and y are the concentration of adsorbed carbon monoxide and adsorbed oxygen respectively; z is the concentration of oxygen in a subsurface layer. The kinetic parameters (pre-exponential constants and activation energies) are those suggested by Slinko *et al.* [14]. The mathematical model incorporates a fast activator (x or y) and a slow inhibitor. Such an activator-inhibitor system with localized inhibitor will typically yield homogeneous steady and oscillatory states in systems with uniform properties, and will not account for a stationary or oscillating front. Rotating patterns may emerge with special asymmetric initial conditions [15]. The heat and mass balances assume that the catalyst is thin, but its temperature (as well as x , y and z) is spatially distributed. The heat balance accounts for accumulation $\rho_s C_{ps}$ is the heat capacity), conduction (λ_s is the conductivity), reaction and heat transfer, assuming the fluid temperature T_g is fixed, while the gas-phase balance is described as a mixed reactor and accounts for flow (at a rate q measured at T_{ref} , $\tau_R = V/q$ is the residence time) and reaction averaged over the catalyst, of surface area S . These balances are of the form

$$\tau_T \frac{\partial T}{\partial t} - L_T^2 \nabla^2 T = (T_g - T) + B \Delta T_m R_{CO}, T(R) = T_g \quad (2)$$

$$\tau_T = \frac{\rho_s C_{ps}}{h}; L_T^2 = \frac{\lambda_s}{h}; \Delta T_m = \frac{(-\Delta H) q P_{CO}^0}{h S T_{ref}}; B = \frac{b S T_{ref}}{q P_{CO}^0} ,$$

$$\tau_R \frac{\partial P_{CO}}{\partial t} = (P_{CO}^0 - P_{CO}) - B P_{CO}^0 \langle R'_{CO} \rangle . \quad (3)$$

T and P_{CO} are the solid temperature (K) and reactant concentration (Pa), respectively. The heat generation term should account for the three processes (oxygen and CO adsorption and surface reaction) and their corresponding enthalpy, but since they are equal for most of the cycle we choose $R_{\text{CO}}=k_3xy$ with the corresponding overall enthalpy as $-\Delta H$. The distributed-model should be subject to boundary conditions of fixed temperature (Dirichlet) or mixed conditions at its perimeter. The transport parameters of the GFC system were estimated based on a planar density of $200 \text{ g/m}^2 = 0.02 \text{ g/cm}^2$ leading to a heat capacity of $0.005 \text{ cal cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$, and a solid thermal conductivity of $2.4 \times 10^{-2} \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$. For cloth thickness of 0.02 cm the characteristic front width is $L_T^2 = \lambda_s d / h \approx 0.018 \text{ cm}^2$ or $L_T \approx 0.14 \text{ cm}$, and the dimensionless system size is about 15. The corresponding thermal time scale is $\tau_T = 0.03 \text{ min} \sim 2 \text{ s}$. Instead of determining the concentration of catalytic sites (b , Eq. 2), we estimated the rate factor BP_{CO}^0 , and the temperature rise ΔT_m from experimental results. Stationary patterns may emerge due to the interaction through the fluid phase (global coupling), but we showed that for the negative-order kinetics that characterizes CO oxidation global-coupling tend to preserve the symmetry. Nekhamkina *et al.* [11] showed that imposing fixed-temperature boundary conditions, forcing the disk edge to be at the reactor temperature, or mixed conditions with a high heat-transfer coefficient at the edge will cause this boundary to repel the front and will lead to breathing symmetric patterns. This model can predict the temporally-complex spatially-breathing patterns that were observed on GFC. Numerical simulations of the lumped and distributed systems [11] map the domains of the simple- and complex-oscillations and characterize their transition. While the figure qualitatively predicts the features observed, for a reasonable range of operating conditions, it predicts fast oscillations, with a period of 20s as compared with 1000s or so experimentally. Before we amend this feature, let us study the effect of thermal properties. Note that by varying the planar density of the support we vary three parameters linearly: The heat conductivity λ_s , the heat capacity and the rate factor B , if we assume the same Pd loading (wt. %) in all samples. The latter assumption is questionable, since Pd dispersion is high on the GFC and small on the SG (Table 2). The center temperature exhibits much lower temperature amplitude. Increasing the planar density further resulted in even smaller amplitudes and eventually the oscillations disappear. All simulations exhibited axisymmetric patterns. Several attempts to obtain spiral patterns or asymmetric patterns even at lower thermal conductivity and using appropriate initial conditions, failed; this probably results from the imposed boundary conditions and the relatively small size of the system.

Table 2. Characteristics of Pd supported catalysts

Support (% Pd)	Condition of catalysts	S_{BET}^a [m ² /g catalyst]	Pd size ^b [nm]	Pd dispersion [%]
SG (0.2)	Fresh	0.11	41	2.21
SG (0.4)	Fresh	0.18	204	0.44
SG (0.4)	After reaction CO+O ₂	0.06	126	0.71
SG (0.4)	Repeat reduction by H ₂		191	0.47
GFC (0.49)	Fresh	3.58	33	2.75
GFC (0.49)	After reaction CO+O ₂	3.13	50	1.79
GFC (0.19)	Fresh	3.37	21	4.36
GFM (0.2)	Fresh	72.3	3	25.72
GFC (0.65)	After reaction CO+O ₂	3.15		

^a S_{BET} is BET surface area.

^bPd size- average particle size calculated assuming semi-spherical particles, $d=89.8$ nm/(Pd dispersion).

5. Conclusions

The effects of catalyst support and catalyst preparation on the spatiotemporal chemical patterns of catalyzed CO oxidation on Pd, supported on GFC, SG or GFM, have been investigated by IR thermography. The thermal conductivity and heat capacity of these supports differ by almost two orders of magnitudes, accounting for the observed change in patterns. Sustained patterns on Pd/GFC exhibit a breathing pattern, in a temporal pattern that matched the oscillations in exit CO₂ concentration. The oscillations were of the complex relaxation type, with fast (1-min) oscillations superimposed on the active phase of the long (10–60 min.) cycle. A simple slow periodic behavior was observed on a Pd/sintered-glass catalyst and on a Pd/GFM catalyst. A mathematical model, that was developed elsewhere, is employed to corroborate these effects. Careful analysis of Pd dispersion on these three supports shows that Pd crystallites on GFC are much smaller than those on SG.

This work explains the differences between our observations with Pd/GFC and previous results with SG or even alumina supports. It also explains why high-pressure catalytic patterns are not as rich as those observed in other chemical systems. The mathematical model allows testing certain untested conditions like a support with very low thermal conductivity, as was demonstrated here.

References

1. Annamalai, J., Ballandis, C., Somani, M., Liauw, S. A., & Luss, D. (1997). Effects of reactant composition and nonuniformities on temperature fronts. *J. Chem. Phys.*, 107, 1896–1903.

2. Liao, M. A., Ning, J., & Luss, D. (1996). Pattern formation on a nonuniformly active ring. *J. Chem. Phys.*, 104, 5657–5662.
3. Middy, U., Sheintuch, M., Graham, M. D., & Luss, D. (1993). Patterns of temperature pulses on electrically heated catalytic ribbons. *Physica D*, 63, 393–409.
4. Sales, B. C., Turner, J. E., & Maple, M. B. (1982). Oscillatory oxidation of CO over Pt, Pd and Ir catalysts: Theory. *Surf. Sci.*, 114, 381.
5. Schuth, F., Henry, B.E., & Schmidt, L.D. (1993). *Adv. Cat.* 39, 51.
6. Sheintuch, M. (1989). Spatio-temporal structures of controlled catalytic wires. *Chem. Eng. Sci.*, 44, 1081–1089.
7. Sheintuch, M. (1996). Spatiotemporal Catalytic Patterns Due to Local Non-uniformities. *J. Phys. Chem.* 100, 15137–15144.
8. Sheintuch, M. & Nekhamkina, O. (1997). Reaction-diffusion patterns on a disk or a square in a model with long-range interaction. *J. Chem. Phys.* 107, 8165–8174.
9. Sheintuch, M., & Schmitz, R. A. (1977). *Catal. Rev. Sci. & Eng.* 15, 107.
10. Sheintuch, M., & Shvartsman, S. (1996). *AIChE Journal*, 42 1041.
11. Nekhamkina, O., Digilov, R. M., & Sheintuch, M. (2003). Modeling of temporally complex breathing patterns during Pd-catalyzed CO oxidation. *J. Chem. Phys.* 119, 2322–2332.
12. Digilov, R. M., Nekhamkina, O., and Sheintuch, M. (2004). Thermal Imaging of Complex Breathing Patterns During CO oxidation on a Pd/Glass Cloth: Experiment and Simulations. *AIChE Journal* 50, 163–172.
13. Digilov, R. M., Nekhamkina, O., and Sheintuch, M. (2006). Catalytic spatio-temporal thermal patterns during CO oxidation on cylindrical surfaces: Experiments and simulations. *J. Chem. Phys.*, 124, 034709.
14. Slinko, M. M., & Jaeger, N. J. (1994). Oscillatory Heterogeneous Catalytic Systems. *Stud. Surf. Sci. and Catal.* 86, Elsevier, Amsterdam.
15. Yuranov, I., Kiwi-Minsker, L., Slinko, M., Kurkina, E., Tolstunova, E. D., & Renken, A. (2000). Oscillatory behavior during CO oxidation over Pd supported on glass fibers: experimental study and mathematical modeling. *Chem. Eng. Sci.* 55, 2827–2833.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Развитие техники и технологии в области микро- и нанотехнологии требует создания новых и совершенствование существующих технологий производства электронных приборов.

В последние годы пирозлектрические кристаллы находят широкое применение, и созданы много разновидностей детекторов и генераторов с использованием их функциональных свойств. Например, построены и широко эксплуатируются миниатюрные генераторы рентгеновских и гамма излучений, детекторы рентгеновских, гамма и фотоэлектронных излучений, построены спектрометры различных диапазонов длин волн [1, 2], а также сенсоры различных назначений [3]. Разрабатываются и применяют различные типы тепловых детекторов и микроболометров для регистрации тепловых излучений. Одним из перспективных направлений, широко развивающимся в настоящее время, является создание электронно-оптических преобразователей, регистрирующих излучение в инфракрасной области. Использование функциональных свойств пирозлектрических кристаллов лежит в основе всех видов пирозлектрических электронно-оптических преобразователей.

В работах [4, 5] предложен оригинальный пирозлектрический электронно-оптический преобразователь регистрирующий инфракрасное излучение в диапазоне длин волн 8–14 мкм. Авторы провели сравнительный анализ существующих ИК-систем на микроболометрах и пирозлектрических матрицах и сделали выводом том, что устройства на пирозлектрических матрицах превосходят микроболометры по своим характеристикам. Это связывают с тем, что: 1) в пирозлектрических приемниках отсутствует составляющая шума, которая присуща микроболометрам, так как к пирозлектрическим кристаллам не прикладываются электрические напряжения; 2) в пирозлектрических кристаллах постоянная времени чувствительных элементов имеет большее значение; 3) сигнал пирозлектрических приемников имеет дифференциальный характер, поэтому нет необходимости достижения однородности чувствительности отдельных элементов; 4) пирозлектрические приемники не чувствительны к фоновому излучению; 5) кристаллы сохраняют пирозлектрические свойства при воздействии электромагнитных и радиационных воздействий; 6) пироприемники перспективны для создания нового поколения интегральных сенсоров с перестраиваемой чувствительностью.

В микроболометрах в качестве чувствительного элемента используют материалы с большим тепловым коэффициентом сопротивления, такие как аморфный кремний (*a*-Si) и различные модификации оксидов ванадия (VO_x). В пироэлектрических приемниках используют пироэлектрические кристаллы с большими пироэлектрическими коэффициентами, такие как ниобат бария-стронция, триглицинсульфат (ТГС), ниобат и танталат лития и свинца и др. Пироэлектрический эффект проявляется также в поляризованной, т. е. подвергнутой действию постоянного электрического поля, сегнетокерамике, а также у некоторых полимеров, например, у поляризованных поливинилиденфторида и поливинилиденхлорида.

На наш взгляд, перспективным является создание пироэлектрических электронно-оптических преобразователей на пироэлектрических матрице, предложенной в НИИ «Платан» [4, 5], с последующим совершенствованием конструкции и технологии предложенной авторами. Однако, в этом варианте авторы использовали полимерный пироэлектрик. Из работ [6, 7] следует, что электрическая поляризация полимерных пироэлектриков гораздо ниже, чем у керамических кристаллов.

Одним из важных моментов технологии является создание пироэлектрической матрицы нужных размеров из пироэлектриков с большим пироэлектрическим коэффициентом $\gamma = \Delta P / \Delta T$. Для этого необходимо получение пироэлектрических пленок на нейтральной или монокристаллической подложке и получение фотолитографией или другими способами ячеек нужных размеров. Теоретический предел пороговой чувствительности ИК-приемного устройства определяется соотношением полученным в [8].

В настоящее время известен ряд работ, посвященные получению и исследованию свойств пироэлектрических пленок [8–16, 17–25]. Для получение массивных монокристаллических пироэлектриков существуют более или менее отработанные технологии выращивания. Более сложной задачей является получение тонких пленок контролируемой толщины с неизменным стехиометрическим составом и чистотой.

Благодаря своим высоким пьезоэлектрическим и механическим свойствам, в том числе и высокой добротности, ниобат лития и титанат свинца являются наиболее перспективными материалами для изготовления преобразователей различного назначения. Тонкие (толщиной около одного микрометра) пленки ниобата лития, получают катодным распылением в вакууме, которые представляют собой ориентированные поликристаллические текстуры, которые могут быть использованы в качестве приемников инфракрасного излучения.

В работе [15] изучены фазовые превращения, происходящие в тонкопленочных структурах Pb/Ti/Si и Ti/Pb/Si при послойном магнетронном распылении свинца и титана на подложку монокристаллического кремния и последующем отжиге в атмосфере кислорода. Авторы установили, что диэлектрические свойства пленки зависят от последовательности напы-

ления металлических слоев и получены пленки толщиной 3 мкм с сегнетоэлектрическими свойствами в результате двухступенчатого отжига при $T_1=473$ К и $T_2=973$ К в течение 10 мин. При этих параметрах получаемая пленка имеет значение спонтанной поляризации $P_s=16,8$ мкСм/см².

Аналогичные исследования проводились и в [16]. Тонкие пленки $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ формировались послойным магнетронным распылением металлов с последующим окислением в среде кислорода. В результате получили пленки с типичными для сегнетоэлектриков свойствами и с фазовым переходом при температуре 663 К.

Конструкции и технологии прибора ночного видения на пироэлектриках

Представляются два основных варианта размещения пироэлектрической мишени относительно микроканальной пластины.

По первому варианту пироэлектрическая мишень располагается непосредственно на входном торце стеклянной или кремниевой микроканальной пластины, имея тепловой и электрический контакт с ней.

По второму варианту пироэлектрический кристалл и МКП размещаются друг относительно друга без теплового и электрического контакта. При таком размещении пирокристалл помещается на диэлектрической подложке.

В зависимости от выбранного материала пироэлектрика могут использоваться разные технологии. Жидкофазная эпитаксия может использоваться, например, для нанесения триглицинсульфата или полимерных пленок. Для ниобата лития используется технология магнетронное напыление, а для титаната свинца – послойное термическое напыление титана и свинца с последующим отжигом в кислороде. Пирокристалл можно, также, монтировать методами пайки на подложку (например, пайка низкотемпературными припоями шлифованного кристалла на МКП, при формировании топологии ТГС, ниобата лития, титаната свинца и др. пирокристаллов можно использовать стандартную фотолитографию и подобрать технологию избирательного травления.

Литература

1. Miniature X-Ray Generator with Pyroelectric Crystal. URL: <http://www.amptek.com/coolx.html>
2. XR-100CR Additional Performance Spectra and Detector Properties. URL: <http://www.amptek.com/xrspectr.html>
3. Pyroelectric infrared sensor & sensor module. Catalog № S21E-2. Murata manufacturing Co., Ltd. URL: <http://www.symmetron.ru/suppliers/murata/sensors/s21e2.pdf>

4. Муртазин А., Олихов И., Соколов Д. Пирозлектрический электронно-оптический преобразователь. // Электроника. Наука. Технология. Бизнес. 2006, № 1. С. 26–30.
5. Гончаренко Б.Г., Брюхневич Г.И., Олихов И.М. Пирозлектрический электронно-оптический преобразователь (варианты). Патент РФ № 2160479, приор. 23.06.1998.
6. Материалы для акустоэлектронных устройств. Уч. Пособ. ГУАП СПб., 2005. 50 с.
7. Лайнс М., Глас А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. (пер. с англ. Леманова В.В. и Смоленский Г.А.) Мир, М. 1981. 736 с.
8. Kummer S. The eye of the law. SPIEs OE Magazine, Octebr, 2003, P. 22–25.
9. Дорожкин Л.М., Лазарев В.В., Плешков Г.М. и др. Тонкопленочные пирозлектрические приемники на основе органических соединений для измерения импульсного лазерного излучения. // Квантовая электроника. 1983. 10, № 6. С. 1107–1113.
10. Сергеева О. Н. Пирозлектрические свойства тонких пленок цирконата-титаната свинца, сформированных на подложках из ситалла, кремния и стали: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Тверь, 2006 138 с. РГБ ОД, 61:07-1/319.
11. Хомченко А.В., Глазунов Е.В. // ЖТФ, 2001, т. 71, в. 9. С. 66–72.
12. Мангалов М.М., Палчаев Д.К., Мурлиев Ж.Х., Эмиров Б.С., Гамзатов А.Г., Алиев А.М. / Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. 2008. С. 1–3.
13. Богомолов А.А., Солнышкин А.В., Киселев Д.А., Раевский И.П., Проценко Н.П., Санджиев Д.Н. Температурная зависимость нестационарного фототока короткого замыкания и пирозлектрического отклика пленок сегнетоэлектрика-полупроводника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.
14. Ховив А.М., Яценко О.Б., Логачева В.А., Якимова Ю.Ю., Долгополова Э.А. Особенности формирования тонких пленок титаната свинца на монокристаллическом кремнии и структуре SiO_2/Si . // Вестник ВГУ, 2001, № 2. С. 68–70.
15. Сидоркин А.С., Сигов А.С., Ховив А.М., Яценко О.Б., Логачев В.А. Сегнетоэлектрические свойства титаната свинца на монокристаллическом кремнии. // ФТТ, 2002, т. 44, в. 4. С. 745–749.
16. Солодуха А.М., Шрамченко И.Е., Ховив А.М., Логачев В.А. Диэлектрические свойства пленок цирконата-титаната свинца, синтезированных окислением металлических слоев. // ФТТ, 2007, т. 49, в. 4. С. 719–722.
17. Zajosz H.J. Pyroelectric response to step radiation signals in thin ferroelectric films on a substrate. // Thin Solid Films. 1979. V. 62. N 2. P. 229–236.

18. Bogomolov A.A., Malyshkina O.V., Solnyshkin A.V. Pyroresponse of Sn₂P₂S₆ Films on Aluminum Substrate. // Journal of Korean Phys.Soc. 1998. V. 32. P. S251– S252.
19. И.П. Пронин, Е.А. Тараканов, Е.Ю. Каптелов, Т.А. Шаплыгина, В.П. Афанасьев, А.В. Панкрашкин. Самополяризация и миграционная поляризация в тонких пленках цирконата-титаната свинца. // ФТТ. 2002. Т. 44. № 4. С. 739–744.
20. Chynoweth A.G. Surface Space-Charge Layers in Barium Titanate. // Phys. Rev. 1956. V. 102, N. 3. P. 705–714.
21. В.К. Ярмаркин, Б.М. Гольцман, М.М. Казанин, В.В. Леманов. Барьерные фотовольтаические эффекты в сегнетоэлектрических тонких пленках PZT. // ФТТ. 2000. Т. 42. № 3. С. 511–516.
22. Thornton J.A., Hoffman D.W. Stress-related effects in thin films. // Thin Solid Films. 1989. V. 171. P. 5–31.
23. Franke K., Huelz H., Weihnacht M. Stress-induced depolarization in PZT thin films, measured by means of electric force microscopy. // Surface Science. 1998. V. 416. P. 59–67.
24. C. Harnagea, A. Pignolet, M. Alexe, D. Hesse, U. Gosele. Quantitative ferroelectric characterization of single submicron grains in Bi-layered perovskite thin films. // Appl. Phys. 2000. V. A70. P. 261–267.
25. Ван-Дер Зил А. Шумы при измерениях. М.: Мир. 1979. 292 с.

ОЦЕНКИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА (ПВХ) С БУТАДИЕН-АКРИЛОНИТРИЛЬНЫМИ ЭЛАСТОМЕРАМИ (СКН)

Гапова М.А., Зухова И.А., Созаев В.А., Тхакахов Р.Б.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В работе впервые в рамках теории обобщенной среды оценивается теплопроводность полимерной композиции ПВХ+СКН-26. Показано, что с увеличением доли ПВХ теплопроводность композиции понижается.

Благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств полимерных композиций ПВХ+СКН находят широкое применение на практике, также эти композиции представляют интерес как модельные полимерные материалы, на которых проверяется справедливость тех или иных приближений при теоретическом моделировании [1].

В настоящей работе в рамках теории обобщенной среды оценивается коэффициент эффективной теплопроводности полимерной композиции ПВХ+СКН-26, которая рассматривается как структура с взаимопроницающими компонентами. Для подобных структур Г.Н. Дульневым и Ю.П. Заричняком [2] получена формула для оценки коэффициента эффективной теплопроводности

$$\lambda = \lambda_1 \left[c^2 + y(1-c)^2 + 2yc(1-c)(yc + 1 - c)^{-1} \right],$$

где $y = \lambda_2 / \lambda_1$, λ_1 , λ_2 – коэффициенты теплопроводности СКН-26 и ПВХ, соответственно. Для СКН-26 коэффициент теплопроводности $\lambda_1 = 0,43$ Вт/(м·град.), а для ПВХ $\lambda_2 = 0,14$ Вт/(м·град.) [3]. $c = 0,5 + A \cos(\varphi/3)$, $270^\circ \leq \varphi \leq 360$.

При $0 \leq m_2 \leq 0,5$, $A = -1$, $\varphi = \arccos(1 - 2m_2)$. При $0,5 < m_2 \leq 1$, $A = 1$, $\varphi = \arccos(2m_2 - 1)$, где m_2 – объемная доля ПВХ в СКН.

Результаты вычислений показаны на рис. 1 (нижняя кривая), из которого видно, что значение коэффициента эффективной теплопроводности композиции ПВХ+СКН плавно уменьшается с увеличением объемной доли ПВХ, т. к. теплопроводность ПВХ меньше, чем у СКН-26. Интересно отметить, что плотность композиции ПВХ+СКН, наоборот, понижается с увеличением доли СКН [4]. Аналогичная зависимость для эффективного коэффициента теплопроводности наблюдается и в работе [5], где методом молекулярной динамики оценивался коэффициент теплопроводности наножидкостей (двухфазные системы, состоящие из несущей жидкой среды и наночастиц размером от 1 до 100 нм). На рис. приведены также значения эффективной теплопроводности при изменении λ_2 от 0.14 до 0.3 Вт/(м·град), т. е. если вместо ПВХ в СКН-26 будут вводиться другие полимеры.

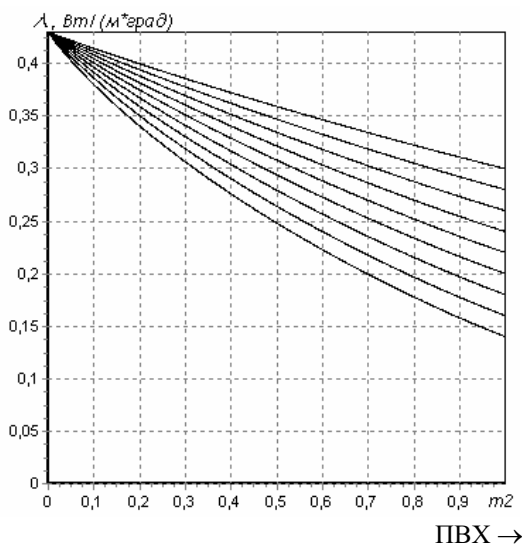


Рис. Зависимость коэффициента эффективной теплопроводности композиции ПВХ+СКН от объемной доли ПВХ

Таким образом, показано, что теория обобщенной среды позволяет оценивать эффективную теплопроводность полимерной нанокомпозиции ПВХ+СКН-26.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (код проекта РНП 2.1.2.25).

Литература

1. Бартенев Г.М., Микитаев А.К., Тхакахов Р.Б. Взаимосвязь процессов разрушения и релаксации в смесях пластмасс с эластомерами. // Докл. АН СССР, 1985, т. 282, № 6, с. 1406–1410.
2. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность композиционных материалов. Справ. книга. Л.: Энергия, 1974, 170 с.
3. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977, т. 1, 3.
4. Тхакахов Р.Б., Тамбиев Б.С., Озов Х.Х. О плотности и переходном слое в композициях на основе поливинилхлорида (ПВХ) с бутадиен-акрилонитрильными эластомерами (СКН). / Физикохимия перспективных материалов. Сб. научных тр. 1998, Нальчик: КБГУ, с. 63–67.
5. Рудяк В.Я., Белкин А.А., Томилина Е.А. О коэффициенте теплопроводности наножидкостей. // Письма в ЖТФ, 2010, т. 36, вып. 14, с. 49–54.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУБМИКРОННЫХ ПЛЕНОК SnO_2 И TiO_2 , СФОРМИРОВАННЫХ НА КВАРЦЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

Гонов С.Ж., Мискарова А.Г., Молоканов О.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Прозрачные электропроводящие оксиды металлов, такие как SnO_2 , TiO_2 и другие широко используются для создания высокостабильных резисторов, сенсорных переключателей, электрооптических устройств, фотоэлектрических преобразователей, селективных зеркал, газовых сенсоров, а также детекторов излучения в оптическом диапазоне. Пленки SnO_2 находят применение в качестве защитных и контактных покрытий солнечных фотоэлементов. Перспективным представляется, также, использования полупроводниковых свойств пленок SnO_2 и TiO_2 .

В настоящей работе изучены характеристики светопропускания электропроводящих прозрачных пленок SnO_2 и TiO_2 в области длин волн от 185 до 1200 нм.

Пленки SnO_2 и TiO_2 толщиной 0,3 мкм формировались на кварцевых подложках путем окисления предварительно нанесенных подложку олова и титана соответственно. В качестве подложек использованы полированные диски из плавленого кварца диаметром 25 мм и толщиной 2 мм.

Пленки олова осаждались методом магнетронного распыления, а титана – вакуумно-термическим напылением. В обоих случаях осаждение проводилось на подложки, подогретые до $\sim 200^\circ\text{C}$. Время осаждения пленок составляло 2–4 минуты. Полученные пленки окислялись при температуре 200–800 $^\circ\text{C}$ парокислородной смесью, получаемой барбатированием кипящей деаэрированной воды кислородом. Качество и толщина полученных оксидных пленок контролировались методами эллипсометрии и АСМ.

Коэффициенты пропускания и поглощения изучались с помощью спектрофотометра СФ-26 в диапазоне длин волн от 185 до 1200 нм, то есть в ближней УФ-, видимой и ближней ИК-областях спектра при нормальном падении светового пучка на образец.

Коэффициенты пропускания полученных пленок представлены на рисунке 1, а соответствующие им коэффициенты поглощения представлены в координатах Тауца на рисунке 2.

Известно, что для ширины запрещенной зоны имеет место размерный эффект. Однако, в работе [1] экспериментально показано, что для пленки толщиной 0,3 мкм при длинах волн не превосходящих 1200 нм размерным эффектом следует пренебречь. По результатам, приведенным на рис. 2, получены значения ширины запрещенной зоны, которые приведены в таблице в сравнении с литературными данными.

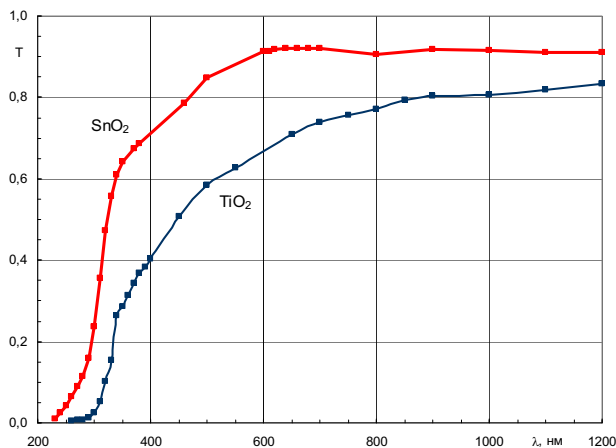


Рис. 1. Спектральные коэффициенты пропускания пленок SnO_2 и TiO_2 толщиной 0,3 мкм

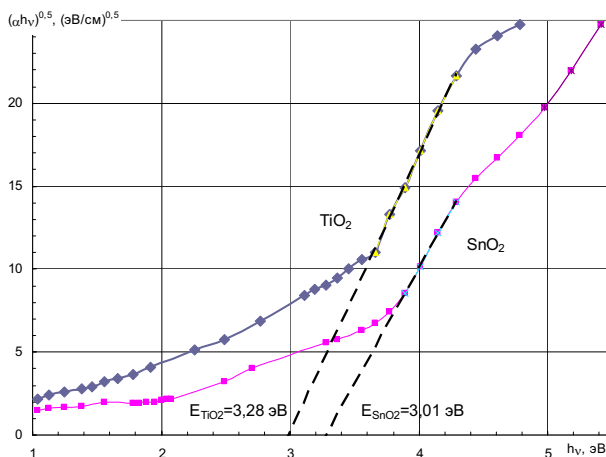


Рис. 2. Коэффициенты поглощения SnO_2 и TiO_2 толщиной 0,3 мкм в координатах Тауца

Как видно из таблицы, полученные нами значения согласуются с литературными данными в части их минимальных значений. В связи с этим можно отметить, что многие параметры оксидных пленок (ширина запрещенной зоны, пропускание, показатель преломления, пробивное напряжение, адгезия др.) определяются не только технологией формирования этих слоев, но и чистотой исходных материалов. В частности, малое значение ширины запрещенной зоны в нашем случае может быть обусловлено примесями, внесенными использованным кислородом.

Таблица. Значение ширины запрещенной зоны

Образец	Ширина запрещенной зоны, эВ	
	собственные данные	литературные данные
SnO ₂	3,28	2,8–3,3 [2] 3,54 [2]
TiO ₂	3,01	3, 0 (монокристалл) [3] 3,05 [4, 5] 3.25 [6] 3,2–3,8 [7, 8] 3,6 (монокристалл) [9, 10]

Хотя технология формирования диоксида TiO₂ достигла определенных успехов, в будущем можно ожидать дальнейшего развития этой технологии при создании каскадных солнечных элементов с повышенным КПД. Здесь перспективен метод окисления титана фотонным или лазерным импульсным отжигом.

Литература

1. А.А. Гончаров, А.Н. Евсюков, Е.Г. Костин, Б.В. Стеценко, Е.К. Фролова, А.И. Щуренко. Синтез нанокристаллических пленок диоксида титана в цилиндрическом газовом разряде магнетронного типа и их оптическая характеристика. // Журнал технической физики, 2010, том 80, вып. 8. С. 127–135.
2. С. И. Рембеза, Т.В. Свистова, Е.С. Рембеза, О.И. Борсяков. Микро-структура и физические свойства тонких пленок SnO₂. // Физика и техника полупроводников, 2001, том 35, вып. 7. С. 796–800.
3. Fitrgibbons E., Sladek K., Haifwig.W. J. Electrochem. Soc., 1972, v. 119, N 6. P. 735.
4. О.П. Михеева, А. И. Сидоров. Оптическая нелинейность наночастиц широкозонных полупроводников и изоляторов в видимой и ближней ИК области спектра. // Журнал технической физики, 2004, том 74, вып 6. С. 77–82.
5. W. Goepel, G. Rocker. // Phys. Rev. B. 28, 3427 (1983).
6. V.E. Henrich, R.L. Kurtz. // Phys. Rev. B. 23, 6280 (1981).
7. V. Mikhelaishvili, G. Eisenstein. // J. Appl. Phys. 89, 3256 (2001).
8. S.A. Campbell, D.C. Kirn. // IBM J. Research Deelopnrent 43, 383 (1999).
9. Prederikze H. J. Fppl. Phys. 1961, v. 32, 10. P. 2211.
10. Cronemeyer D. Phys. Rev.,1959, v. 113. P. 1222.

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ТЕМПЕРАТУРЫ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ, НАХОДЯЩИХСЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Гудиева О.В.¹, Коротков П.К.², Созаев В.А.^{1,2}

¹Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

²Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Изучению процессов контактного плавления (КП) металлических систем в условиях высоких всесторонних давлений посвящены работы [1–4]. Экспериментально показано, что в системах Bi-Pb и In-Cd температура КП повышается с ростом P в интервале от 0 до 15 кбар. В системе Bi-Sn $T_{\text{КП}}$ сначала уменьшается с ростом P до 7 кбар от 139 до 129 °С, а затем монотонно повышается в исследованном интервале давлений. В системе Bi-Cd, наоборот, $T_{\text{КП}}$ вначале растет от 144 до 155 °С с ростом давления до 5 кбар, а затем уменьшается. Особенности на зависимости $T_{\text{КП}}$ от P в системах Bi-Sn и Bi-Cd, видимо, связаны с появлением новых промежуточных фаз при давлениях порядка 7 и 5 кбар, соответственно [4].

Теоретические оценки влияния давления на $T_{\text{КП}}$, насколько нам известно, в литературе отсутствуют. Следует отметить также, что эксперименты [1–4] проводились на макроскопических образцах.

Влияние давления на $T_{\text{КП}}$ микро- и наноразмерных образцов не изучено.

Вместе с тем, подобные данные необходимы для оптимизации технологии контактно-реактивной пайки под давлением [5].

В настоящей работе, в рамках термодинамики поверхностных явлений, рассматривается влияние давления на температуру КП микро- и наноструктур металлических систем. Используя известную размерную зависимость поверхностного натяжения по Р. Толмену и исходя из условия равновесия между кристаллической крупинкой радиуса r , представляющей твердый раствор А и В, и их расплавом с учетом поверхностного давления, а также внешнего всестороннего давления можно получить зависимость $T_{\text{КП}}$ от давления P :

$$T_{\text{КП}}^P(r) = T_{\text{КП}}(r) \exp \left\{ \frac{\Omega P}{\lambda} \right\}, \quad (1)$$

где

$$T_{\text{КП}}(r) = T_{\text{КП}}(\infty) \exp \left[-\frac{2\sigma(\infty)}{\lambda} \frac{\Omega}{(r+2\delta)} \left(1 + \frac{\delta}{r+2\delta} \right) \right]. \quad (2)$$

В формулах (1) и (2) δ – постоянная Толмена, r – радиус частицы, $\sigma(\infty)$ – поверхностная энергия для массивного материала, λ – теплота плавления твердого раствора A_xB_{1-x} , Ω – объем, приходящийся на атом в твердой фазе, $T_{\text{КП}}(\infty)$ – температура КП массивных образцов в отсутствие давления.

В формуле (1) также можно использовать уточненную размерную зависимость плавления малоразмерных металлических частиц, полученную в [6]:

$$T(r) = T(\infty) \exp \left\{ -\frac{2a\sigma_{12}}{\rho_1 \lambda_{21} r} \left[1 - \frac{r}{(r + b\delta)} \frac{\sigma_{23}}{a\sigma_{12}} \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} - \cos \theta \right) \right] \right\}, \quad (3)$$

где a и b – некоторые параметры равные 1, 3 и 2 соответственно, θ – угол смачивания ($0 < \theta < 10$ – 20 град.), λ_{21} – теплота плавления твердого тела, приходящаяся на одну частицу, δ – толщина жидкого слоя, ρ_1 и ρ_2 – плотности твердой частицы и ее расплава.

Из формулы (1) видно, что характер размерных зависимостей $T_{\text{КП}}(r)$ подобен тем, что получены в отсутствие внешних воздействий, но при повышении давления эти зависимости смещаются вверх по $T_{\text{КП}}$. В этом отношении закономерность подобна той, что получена при влиянии электромагнитного поля на $T_{\text{КП}}$ [7].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №09-02-96501-а/Ю.

Литература

1. Савинцев П.А., Малкандуев И.К., Рогов В.И., Темукуев И.М. Влияние высокого всестороннего давления на кинетику контактного плавления в системе висмут-олово. // ФММ, 1974, Т. 37, В. 2, С. 438–440.
2. Малкандуев И.К., Савинцев С.П. О влиянии высокого давления на диффузию в расплаве Bi-Sn. // Изв. АН СССР. Металлы. 1975, №4, С. 72–75.
3. Малкандуев И.К., Савинцев П.А. О состоянии границ кристалл-жидкость при контактном плавлении и влияние малых примесей и всестороннего сжатия на эти границы. // Физика и химия обработки материалов. 1978, № 4, С. 146–148.
4. Малкандуев И.К. О влиянии высоких давлений на контактное плавление металлов. Автореф. к.ф.-м.н., Ростов-на-Дону, РГУ, 1979, 17 с.
5. Малкандуев И.К., Гаврилов Н.И., Рогов В.И., Савинцев П.А. Контакт-но-реактивная пайка под давлением. / Материалы I-й Республиканской научно-технической конференции «Теплопроводность и диффузия в технологических процессах». Рига, редакц. отдел МИПКСМХ Латвийской ССР, 1977, С. 156–157.
6. Канчукоев В.З., Коротков П.К., Орквасов Т.А., Созаев В.А. Влияние электромагнитного поля на температуру контактного плавления микро- и наноструктур. // Вестник КБГУ. Сер. Физические науки. Нальчик: КБГУ, 2005, С. 18–19.

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КВАРЦЕВОЙ
ПОДЛОЖКИ НА КРАЕВОЙ УГОЛ СМАЧИВАНИЯ СВИНЦОМ

Дышекова А.Х., Кармоков А.М., Молоканов О.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В течение последних десятилетий широкое применение в различных областях науки и техники приобрели природные и искусственные кристаллы в качестве активных элементов различных устройств радио-, акусто- и оптоэлектроники. Связано это с тем что, кристаллы обладают многочисленными практически значимыми физическими свойствами и способны менять свои свойства и характеристики под влиянием различных внешних воздействий и факторов, таких, как электрические и магнитные поля, температура, оптическое излучение и т. п. Кристаллы, испытывающие фазовый переход претерпевают изменения тепловых, механических, электрических и других свойств. В связи с тем, что во многих кристаллах реализуются структурные фазовые переходы, весьма важным для целей практического применения является изучение особенностей поведения структуры и физических свойств кристаллов вблизи точек фазовых переходов. Понимание физико-химических процессов, протекающих на границе раздела фаз, во многих случаях определяет развитие новых технологий и материалов, разработку новых методов исследования вещества. Этим определяется необходимость развития общих представлений об особенностях структуры и физических свойств твердых кристаллов при различных температурах, особенно вблизи точек структурных фазовых переходов и необходимость изучения термического поведения структуры и физических свойств кристаллов.

В данной работе приводятся результаты исследования влияния фазового перехода кварцевой подложки на краевой угол смачивания θ свинцом. Изучена температурная зависимость краевого угла смачивания, позволяющая определить энергетическое состояние молекул на границе раздела двух фаз и адгезионные свойства поверхности на основании данных о значениях краевого угла смачивания. В качестве экспериментального образца использовалась подложка кристаллического кварца, который, как известно, имеет две кристаллографические модификации: гексагональную (или α -кварц) и тригональную (β -кварц).

Нагрев кристалла кварца приводит к фазовому переходу $\alpha \rightarrow \beta$ при 846 К. В результате внутренней структурной перестройки атомы Si занимают новые положения в плоскостях, перпендикулярных к плоскости рисунка 1. При этом α -фаза, относящаяся к тригональной кристаллической системе с симметрией D_3 , переходит в β -SiO₂ гексагональной кристаллической структуры с более высокой симметрией D_6 .

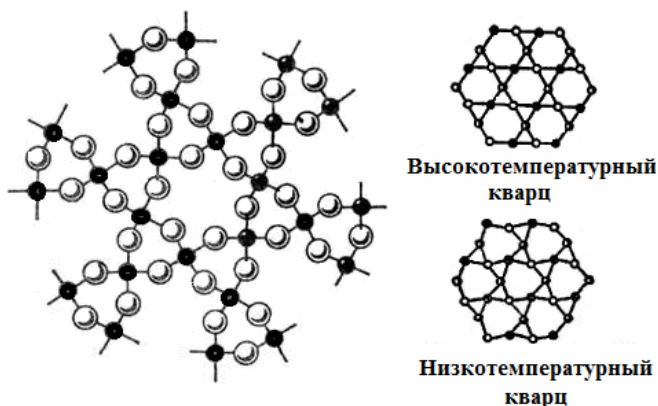


Рис. 1. Структура низкотемпературной (α -фаза) и высокотемпературной (β -фаза) модификации кварца

Установка для измерения краевого угла смачивания по методу большой капли состоит из следующих элементов: вакуумного поста с рабочей камерой; высокотемпературной измерительной ячейки с нагревателем; фотографической системы; блока питания и регулятора температуры. В верхней части вакуумной камеры диаметрально вварены два фланца для окон, через которые производится освещение и фотографирование образца. Окна выполнены из плоского оптического кварца. Вакуумная камера оснащена водяной охлаждающей рубашкой. Защищенная алундовой трубкой хромель-алюмелевая термопара имеет тепловой контакт с подложкой. Конструкция ячейки позволяет производить юстировку подложки. Профиль капли фотографируется цифровой фотокамерой «Canon A480» через специальную оптическую трубу.

Экспериментальный образец кварцевой подложки был изъят из кварцевого резонатора РК 170 с частотой 6000 кГц. Подложка подвергался травлению в смеси азотной и соляной кислот, в соотношении 1:3, в течение 2÷3 мин. после чего несколько раз промывалась в деионизованной воде и высушивалась. Свинец, используемый для эксперимента, относился к классу чистых материалов (99,99 %).

После откачки вакуумной камеры до давления $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па, в камеру напускался аргон марки ХЧ. Подложка хлорида натрия нагревалась до температуры плавления свинца (327 °C), после чего вся система выдерживалась до термодинамического равновесия при данной температуре (~ 10 минут).

Профиль капли на подложке фотографировали по мере ступенчатого повышения температуры с предварительной выдержкой на каждой температурной полке. Полученные фотографии обмерялись на ПК с помощью программы Corel Draw. Результаты измерений представлены на рисунке 2.

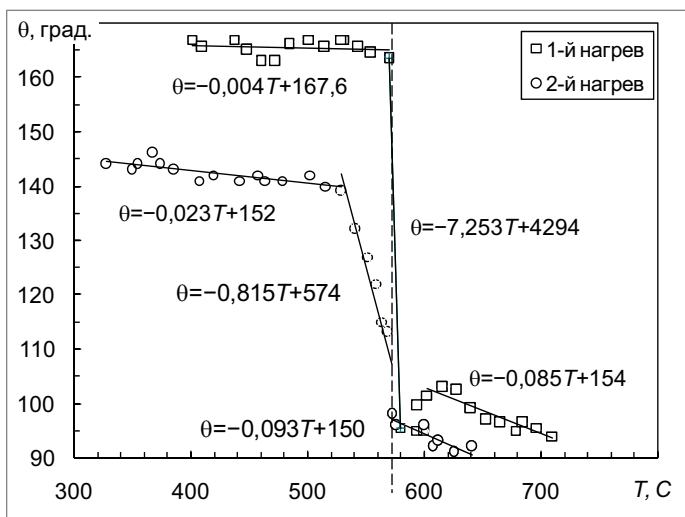


Рис. 2. Температурная зависимость краевого угла смачивания свинцом кварцевой подложки

Значения краевого угла смачивания, полученные при первом нагреве испытывают скачкообразное снижение при температуре 570–580 $^{\circ}\text{C}$, что соответствует температуре фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ кварца равной, 573 $^{\circ}\text{C}$ [1] (пунктирная линия на рис. 2). От температуры плавления свинца до скачка θ аппроксимируется линейной зависимостью от температуры. Аналогично этому изменяется θ в области температур, выше скачка. Повторное измерение краевого угла смачивания на той же подложке, отшлифованной отполированной заново (повторный нагрев) показывает снижение первоначального значения краевого угла смачивания на $\sim 20\text{--}25^{\circ}$. Кроме этого, при повторном нагреве скачок оказывается размазанным и происходит в области 530–575 $^{\circ}\text{C}$. Очевидно, это связано с частичным замораживанием высокотемпературной β -фазы в при охлаждении после первого нагрева, что приводит к двухфазному состоянию: β -фаза в α -матрице. Последнее обстоятельство должно приводить к снижению поверхностного натяжения кварца, что и проявляется при повторном нагреве подложки.

Используя полученные значения краевого угла смачивания известные значения поверхностного натяжения σ кварца [2] и свинца [3] по уравнению Юнга было рассчитано межфазное поверхностное натяжение исследованной системы. Температурная зависимость межфазного поверхностного натяжения системы кварц – свинец показана на рис. 3.

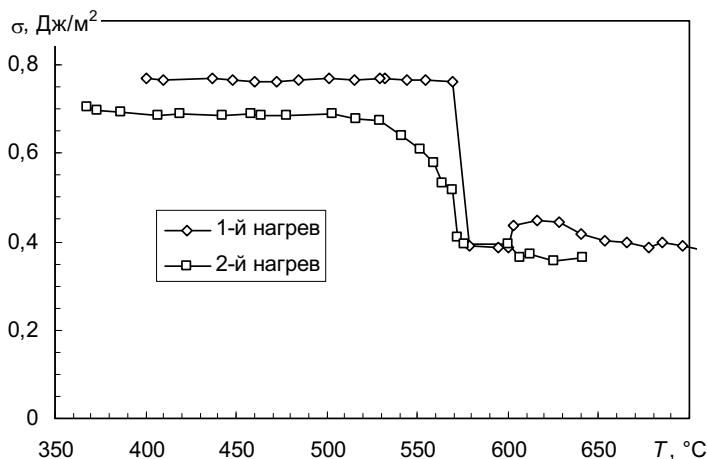


Рис. 3. Температурная зависимость межфазного поверхностного натяжения системы $\text{SiO}_2\text{--Pb}$

Ввиду отсутствия достоверных литературных данных по поверхностному натяжению монокристаллического кварца при расчетах использовали значение $\sigma=0,35 \text{ Дж/м}^2$ [2]. Оценка межфазного поверхностного натяжения при таких допущениях показывает, что вблизи фазового перехода кварца межфазное натяжение на границе кварц – свинец уменьшается почти в 2 раза. Используя эти результаты можно оценить изменение поверхностного натяжения кварца при фазовом переходе.

Поскольку при температурах, близких к области скачка краевого угла смачивания, поверхностное натяжение свинца изменяется линейно, то можно предположить, что резкое изменение межфазного натяжения происходит из-за скачка значения поверхностного натяжения кварца при фазовом переходе подложки. Исходя из этого можно оценить значение поверхностного натяжения β -фазы кварца σ^β с учетом формулы Юнга. Оценка дает значение $0,17 \text{ Дж/м}^2$.

Литература

1. Плонский А.Ф. Кварцевые резонаторы. М. Госэнергоиздат, 1954. 98 с.
2. W. Stumm. Chemistry of the Solid-Water Interface. NY: John Wiley & Sons, Inc., 1992.
3. Landolt-Bornstein. Physikalisch-Chemische Tabellen, Bd 1. Berlin, 1923, S. 198.

МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖИДКОГО
СВИНЦА С ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫМИ СОЛЯМИ

Дышекова А.Х., Молоканов О.А., Кармоков А.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В современных энергетических ядерных установках с тяжелыми теплоносителями используется жидкий свинец и его сплавы. В процессе теплообмена важное значение имеет чистота используемого расплава. Это связано с тем, что примеси, содержащиеся в расплаве, кроме эффектов накопления радиоактивности могут взаимодействовать с конструкционными материалами циркуляционного контура реактора.

В связи с этим в настоящее время ведется интенсивный поиск новых конструкционных материалов, которые могут быть использованы в реакторах, а также методов очистки тяжелых жидкометаллических теплоносителей. При использовании жидкого металла (свинца) как теплоносителя в ядерных энергетических установках в случае плохого смачивания стенок теплообменника может возникнуть пленочный режим кипения, что резко снижает теплопередачу. Измерение краевого угла смачивания жидкими металлами поверхности твердых тел способствует правильному определению поверхностного натяжения, которое является одной из важнейших характеристик системы, так как отражает энергетический параметр взаимодействия между данной парой веществ – работу адгезии и, следовательно, физико-химические свойства вещества.

Среди существующих методов очистки свинца, в настоящее время наиболее распространенными являются электролитическое рафинирование [1]; дробная кристаллизация; пирометаллургическое рафинирование [2]; зонная перекристаллизация [2, 3], а также щелочное рафинирование [1, 3]. Последний метод заключается в том, что через слой расплавленных солей и щелочей пропускают жидкий свинец. О механизме взаимодействия примесей свинца с компонентами солевого расплава нет единой точки зрения. В рамках данной работы произведена попытка исследования физико-химических процессов, протекающих на границе жидкого свинца с твердыми хлоридами натрия и калия, а также бромидом калия.

Экспериментальная установка и методика измерения подробно описаны в [4]. В качестве подложек использовались монокристаллы хлоридов калия и натрия, а также бромида калия, полученные методом Чохральского. Используемые материалы относятся к классу особо чистых веществ и соответствуют требованиям ТУ 2621-006-26083472-2006, «ОСЧ(М)23-3».

Подложки получали методом скола исходных кристаллов до размеров $25 \times 15 \times 15$ мм и подвергали полировке в деионизованной воде в течение

ние 3–5 мин. Морфологию поверхности подложек контролировали с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver Pro.

Параметры шероховатости поверхности монокристаллов до и после полировки, вычисленные по данным АСМ, представлены в таблице.

Таблица. Параметры шероховатости грани (100) NaCl до и после полировки

Параметры шероховатости	До полировки	После полировки
перепад высот, нм	452,5	176,5
по 5 макс. и 5 мин., нм	225,9	210,5
ср. арифм. R_a , нм	49,9	15,2
ср. геометр. R_q , нм	63,3	18,3

Температурные зависимости краевого угла смачивания свинцом монокристаллов хлоридов натрия и калия, а также бромид калия ориентации (100) представлены на рис. 2.

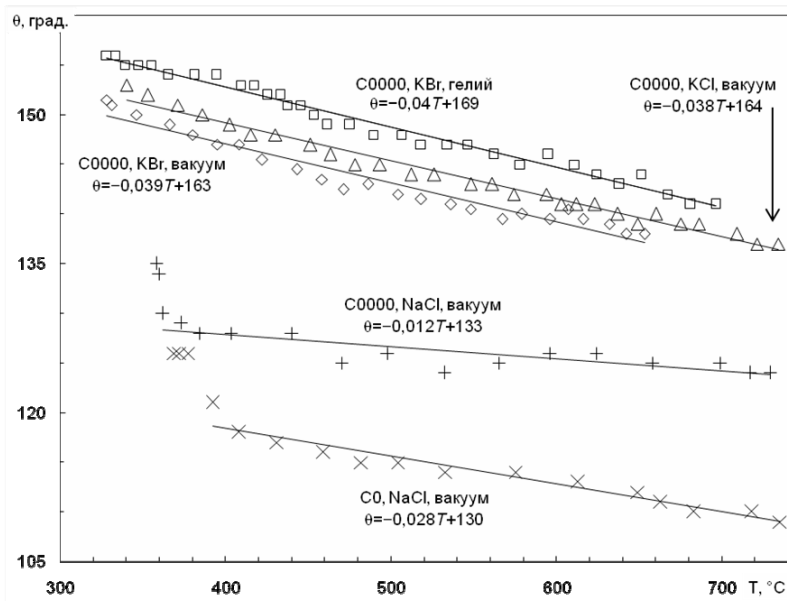


Рис. 2. Температурные зависимости краевого угла смачивания свинцом марок C0000 и C0 монокристаллов MeHal (Me – Na, K; Hal – Cl, Br) ориентации (100) в гелии и в вакууме

Из рисунка видно, что измеренные краевые углы смачивания θ для KBr в различных условиях имеют близкие значения и почти не различаются по температурной зависимости θ . При этом в среде гелия θ выше, чем в вакууме. При прочих равных условиях краевой угол смачивания твердых галогенидов щелочных металлов уменьшается в ряду KCl, KBr, NaCl. Кроме этого, для подложки NaCl с увеличением концентрации примеси в свинце (переход от C0000 к C0) краевой угол смачивания уменьшается, а температурная зависимость этого угла становится круче. Эти факты позволяют предположить, что отмеченные уменьшения краевого угла происходят за счет взаимодействия примесей в свинце с солевой подложкой, а взаимодействие примесей в свинце с рассмотренными солями более вероятно для случая NaCl.

Литература

1. Козин Л.Ф., Морачевский А.Г. Физико-химия и металлургия высоко-чистого свинца. М.: Металлургия, 1991. 224 с.
2. Морачевский А.Г., Вайсгант З.И., Демидов А.И. Электрохимия свинца в ионных расплавах. СПб: Химия, 1994. 152 с.
3. Беляев А.И. Физико-химические основы очистки металлов и полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1973.
4. Понежев М.Х., Созаев В.А., Созаева А.Б. Влияние малых добавок щелочных металлов на поверхностные свойства легкоплавких материалов. / Труды II Международного семинара «Теплофизические свойства веществ», Нальчик, 2006. С. 98–100.

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ Евсеев В.А.¹, Харламов Н.А.¹, Кузнецов Г.Д.¹, Билалов Б.А.²¹Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», Москва²Дагестанский государственный университет, Махачкала

Необходимость оценки параметров межмолекулярного взаимодействия связана с возможностью прогнозирования состава твердых растворов на основе AlN-SiC при создании гетероструктур устройств электронной техники, работающих в экстремальных условиях.

Расчет проведен в приближении линейной зависимости параметра взаимодействия α от состава x в соответствии с принятой моделью субрегулярного раствора [1] для твердых фаз, образующихся в области распада системы:

$$\alpha = a + b \cdot x. \quad (1)$$

В уравнении (1) коэффициент a имеет смысл параметра взаимодействия между SiC и AlN в бесконечно разбавленном твердом растворе на основе SiC, а сумма $a+b$ – в бесконечно разбавленном твердом растворе на основе AlN. Уравнение молярной избыточной свободной энергии Гиббса $G^{\text{изб}}$ приобретает следующий вид:

$$G^{\text{изб}} = (a + b \cdot x) \cdot x \cdot (1 - x). \quad (2)$$

Откуда можно определить концентрационные зависимости коэффициентов распределения компонентов системы:

$$R \cdot T \cdot \ln \gamma_{\text{SiC}}^s = (a - b + 2b \cdot x) \cdot x^2; \quad (3)$$

$$R \cdot T \cdot \ln \gamma_{\text{AlN}}^s = (a + 2b \cdot x) \cdot (1 - x)^2. \quad (4)$$

Из условия равенства химических потенциалов компонентов в двух равновесных твердых фазах с использованием уравнений (3) и (4) может быть получена система уравнений, описывающую купол распада:

$$(a - b + 2b \cdot x^{\text{I}}) \cdot (x^{\text{I}})^2 - (a - b + 2b \cdot x^{\text{II}}) \cdot (x^{\text{II}})^2 = R \cdot T \cdot \ln(1 - x^{\text{II}})/(1 - x^{\text{I}}), \quad (5)$$

$$(a + 2b \cdot x^{\text{I}}) \cdot (1 - x^{\text{I}})^2 - (a + 2b \cdot x^{\text{II}}) \cdot (1 - x^{\text{II}})^2 = R \cdot T \cdot \ln(x^{\text{II}}/x^{\text{I}}), \quad (6)$$

где индекс I относится к твердому раствору на основе карбида кремния, а индекс II – к твердому раствору на основе нитрида алюминия.

Система уравнений (5) и (6) линейная относительно коэффициентов a и b , позволяет определить их значения по известным из диаграммы состояния составам равновесных фаз при заданных температурах. Полученные значения коэффициентов a и b подставлялись в уравнение (1), что позволило определить зависимость параметра взаимодействия от состава раствора. Результаты расчета приведены в таблице.

Таблица. Зависимость параметра смещения от концентрации равновесных фаз и температуры распада

$T, ^\circ\text{C}$	x'	x''	$\alpha', \text{Дж/моль}$	$\alpha'', \text{Дж/моль}$	$x'_{\text{расч}}$	$x''_{\text{расч}}$
1500	0,09	0,94	35026	38962	0,094	0,928
1600	0,11	0,91	35522	37528	0,104	0,909
1700	0,12	0,87	37160	36621	0,110	0,890
1800	0,16	0,85	36500	37026	0,142	0,868
1900	0,22	0,8	35617	36534	0,211	0,826

Обоснование выбора методики и проверка результатов были проведены подстановкой полученных значений параметра межмолекулярного взаимодействия компонентов в известное уравнение для оценки предела растворимости примеси в твердом кристалле при заданной температуре, представив его в виде:

$$x = \exp(-\alpha/RT). \quad (7)$$

Результаты подстановки в сравнении с исходными данными даны в вышеприведенной таблице, как $x'_{\text{расч}}$ и $x''_{\text{расч}}$. Очевидна достаточно близкая сходимость расчетных и экспериментальных результатов.

Эти данные подтверждают так же построенные по этим расчетам ветви кривых распада системы (рисунок 1 и рисунок 2).

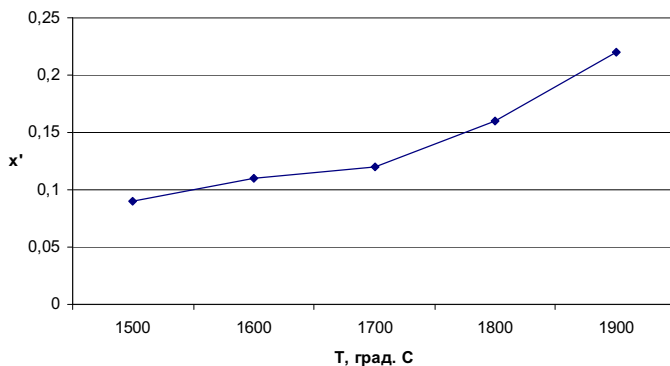


Рис. 1. Зависимость расчетной концентрации твердого раствора на основе карбида кремния от температуры

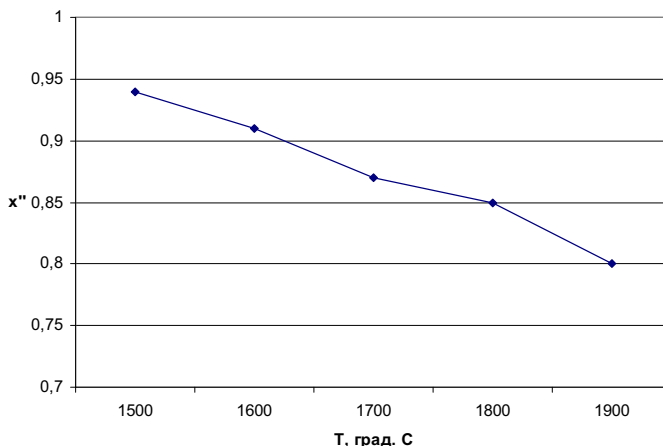


Рис. 2. Зависимость расчетной концентрации твердого раствора на основе нитрида алюминия от температуры

Литература

1. Zangvil A., Ruh R. Phase relationships in the silicon carbide-aluminum nitride system. // J. Amer. Ceram. Soc., 1988, V. 71, N 10, P. 884–890.
2. Талакин К.Н., Цвейбак И.Я., Соколов И.А., Левченко С.М., Кириченко О.В. // Журнал неорганической химии. 1989, т. 34, в. 12.
3. Добрынин А.В. Термодинамическая устойчивость растворов на основе нитридов элементов A^{III}. // Известия ВУЗов, сер. МЭТ, 2000, № 3. С. 48–53.
4. Евсеев В.А., Кузнецов Г.Д., Демченкова Д.Н. Определение параметров смешения компонентов в системе SiC-AlN с учетом распределения по подрешеткам растворителя. / Труды I международной Казахстанско-Российско-Японской научной конференции и VI Российско-Японского семинара «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». МИСиС – interactive Corp. – ВКГТУ. М. 2008. Издательство МГИУ. С. 598–601.

О КОНВЕКЦИИ В МАЛОЙ КАПЛЕ ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЫ, РАСТЕКАЮЩЕЙСЯ ПО НАГРЕТОЙ ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ БОРАТНО-БАРИУМНОГО СТЕКЛА

Канчукоев В.З., Лесев В.Н., Пунис В.С.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
Нальчик

Исследования смачиваемости в системе твердое тело – жидкость проводились во многих работах [1–9]. Но, несмотря на исключительную их важность, процессы, протекающие в подобных системах, до сих пор недостаточно хорошо изучены, а некоторые фундаментальные проблемы капиллярности начинают решаться лишь теперь. Даже для систем, в которых жидкость не взаимодействует химически с твердым телом, пока отсутствуют приближенные решения, которые бы удовлетворительно описывали все стадии процесса растекания жидкости по поверхности твердого тела. В то же время, подобные процессы являются неотъемлемыми стадиями во многих современных технологиях, связанных с пайкой и пропиткой.

Будем исследовать процесс естественной конвекции в жидкой капле при квазиодномерном ее растекании со свободной поверхностью по горизонтальной твердой подложке с температурой T_s . При неполном смачивании жидкостью ограниченного объема V поверхности твердого тела и симметрии профиля капли относительно плоскости $x = 0$, в приближении теории смазки и Буссинеска [10] исследуемый процесс допускает моделирование упрощенной системой уравнений

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} + \nu \frac{\partial^2 \vartheta_x}{\partial z^2} = 0, \quad \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} + g \left[1 + \beta (T_s - T) \right] = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \vartheta_x}{\partial x} + \frac{\partial \vartheta_z}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = 0, \quad (2)$$

с дополнительными условиями:

$$\frac{\partial T}{\partial z} + \alpha T = 0, \quad \frac{\partial \vartheta_x}{\partial z} = 0, \quad \vartheta_z(x, z) = \vartheta_x(x, z) \frac{dh}{dx}, \quad P - P_0 = -\sigma_{23} \frac{d^2 h}{dx^2} \quad \text{при } z = h(x), \quad (3)$$

$$T(x, z) = T_s, \quad \vartheta_x(x, z) = 0, \quad \vartheta_z(x, z) = 0 \quad \text{при } z = 0, \quad (4)$$

$$h(x) = h_0, \quad \frac{dh}{dx} = 0 \quad \text{при } x = 0, \quad (5)$$

$$\frac{dh}{dx} = -\operatorname{tg} \theta(T), \quad h(x) = 0 \quad \text{при } x = x_0, \quad (6)$$

где $T(x, z)$, $\vec{P}(x, z)$, $\vec{\vartheta}(x, z)$ – температура, давление и скорость, соответственно, $z = h(x)$ – уравнение профиля свободной поверхности, x_0 – неизвестная абсцисса точки трехфазного контакта, θ – краевой угол смачива-

ния, σ_{23} – межфазное поверхностное натяжение на границе жидкость – окружающая среда, g – ускорение силы тяжести, α и β – коэффициенты теплоотдачи и теплового расширения, ν и ρ – кинематическая вязкость и плотность жидкой капли.

В рамках приведенной модели получим закон распределения температуры в сечении капли

$$T(x, z) = T_s \left(1 - \frac{\alpha z}{1 + \alpha h} \right) \quad (7)$$

при известном уравнении свободной поверхности $z = h(x)$.

Используя далее уравнения (1), с учетом (7), граничных условий (3) и (4), получим неизвестное уравнение свободной поверхности

$$a^2 \frac{d^3 h}{dx^3} + \left[1 + \alpha \beta T_s h \frac{1 + 0,725 \alpha h}{(1 + \alpha h)^2} \right] \frac{dh}{dx} = 0, \quad (8)$$

где $a^2 = \sigma_{23} / \rho g$.

Интегрируя (8), с учетом симметрии профиля капиллярной поверхности относительно сечения $x = 0$ и граничных условий (5), (6), получаем

$$a \frac{dh}{dx} = -\sqrt{c(h - h_0) + F(h)}, \quad (9)$$

где

$$c = -\frac{1}{h_0} \left\{ a^2 \operatorname{tg} \theta + h_0^2 + \frac{\beta T_s}{\alpha} \left[0,725 \alpha^2 h_0^2 + 0,9 \alpha h_0 - (0,35 + 0,9 \alpha h_0) \ln |1 + \alpha h_0| \right] \right\},$$

$$F(h) = (1 + 0,725 \beta T_s) (h^2 - h_0^2) -$$

$$-\frac{\beta T_s}{\alpha} \left[\frac{0,35}{\alpha} \ln \left| \frac{1 + \alpha h}{1 + \alpha h_0} \right| + 0,9 (h \ln |1 + \alpha h| - h_0 \ln |1 + \alpha h_0| + h_0 - h) \right].$$

С учетом граничных условий (5) и (6), из уравнения (9) выразим неизвестную абсциссу точки трехфазного контакта

$$x_0 = \int_0^{h_0} \frac{a dh}{\sqrt{c(h - h_0) + F(h)}}. \quad (10)$$

С другой стороны, с учетом (10), из (9) окончательно получим уравнение свободной поверхности

$$x = x_0 - \int_0^h \frac{a dh}{\sqrt{c(h - h_0) + F(h)}}. \quad (11)$$

Объем жидкости, соответствующий термодинамическому параметру θ и геометрическим параметрам капли x_0 и h_0 , определяется уравнением связи

$$V = \int_0^{h_0} \frac{2aLh dh}{\sqrt{c(h - h_0) + F(h)}}, \quad (12)$$

где L – характерная длина “плоской” капли.

В общем случае вычисление определенных интегралов (10)–(12) связано с большими трудностями и при проведении вычислительного эксперимента на основе данной модели использовались квадратурные формулы Симпсона высокого порядка точности.

В рамках исследуемой модели функция тока $\Psi(x, z)$, которая позволяет найти с учетом (3) компоненты скорости $\vartheta_x = -\partial\Psi/\partial z$, $\vartheta_z = -\partial\Psi/\partial x$, определяется выражением

$$\Psi(x, z) = \frac{g\beta T_s \alpha^2}{240a} \sqrt{c(h-h_0) + F(h)} \frac{z^2 (7h^3 + 2z^3 - 9zh^2)}{(1 + \alpha h)^2}.$$

Для различных значений температуры поверхности боратно-бариевого стекла марки Х230, которое является конструкционным материалом для микроканальных пластин, были рассчитаны профили свободной капиллярной поверхности и графики функции тока при конвективном движении капель дистиллированной воды. Некоторые результаты проведенного вычислительного эксперимента представлены на рисунках 1 и 2.

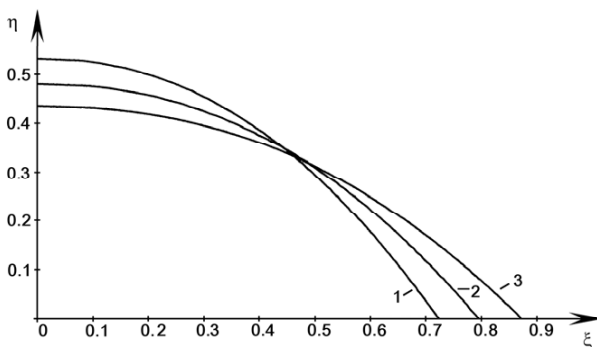


Рис. 1. Деформация профиля свободной поверхности капли с изменением температуры подложки ($\eta = h/a$, $\xi = x/a$): 1 – 293 К; 2 – 298 К; 3 – 303 К

Расчеты показывают, что с увеличением температуры твердой поверхности краевой угол смачивания уменьшается вместе с высотой капли в апексе, абсцисса точки трехфазного контакта увеличивается, а функция тока пропорциональна dh/dx , т. е. интенсивность движения жидкости в капле при прочих равных условиях определяется углом смачивания θ . Эти результаты проведенного вычислительного эксперимента находятся в согласии с хорошо известными экспериментальными наблюдениями.

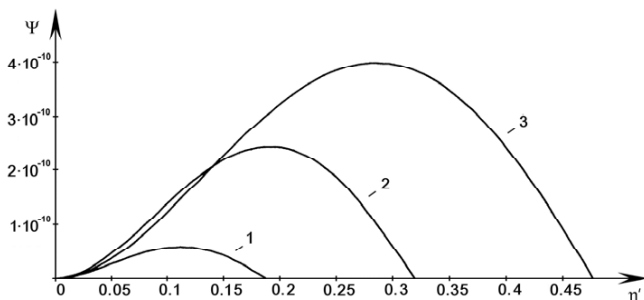


Рис. 2. Изменение функции тока с высотой капли ($\eta = z/a$, $T = 293 \text{ K}$): 1 – $\eta = 0,186$; 2 – $\eta = 0,319$; 3 – $\eta = 0,479$

В заключении отметим, что полученные результаты могут быть использованы при решении задач обратных исследований, т. е. задач связанных с расчетом температурной зависимости физико-химических параметров ($\alpha, \sigma_{ij}, \theta$) трехфазной системы по деформации профиля свободной поверхности капли [11].

Авторы выражают благодарность профессору В.А. Созаеву за ценные замечания и поддержку в работе.

Литература

1. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. – М.: Химия, 1976. – 231 с.
2. Быховский А.И. Растекание. – Киев: Наукова Думка, 1983. – 191 с.
3. Де Жен П.Ж. // УФН, 1987, Т. 151, №4, с. 619–681.
4. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. – Киев: Наукова Думка, 1972. – 162 с.
5. Зимон А.Д. Адгезия и смачивание. – М.: Химия, 1976. – 413 с.
6. Гиббс Дж.В. Термодинамика и статистическая механика. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
7. Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б. Физика межфазных явлений. Ч. 1. – Нальчик: КБГУ, 1978. – 84 с.
8. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия, 1967. 388 с.
9. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. – М.: Металлургия, 1994. – 440 с.
10. Павлов К.Б., Романов А.С., Шахорин А.П. // Численные методы механики сплошной среды. 1986. Т. 17. № 3. – С. 132.
11. Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. // Коллоидный журнал. 2001. Т. 63. № 2. – С. 178.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ
ПЛЕНОК КАРБИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ
МЕТОДОМ ВАКУУМНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

Каргин Н.И.¹, Гусев А.С.¹, Рындя С.М.², Бондаренко Е.А.², Билалов Б.А.³

¹Национальный исследовательский ядерный университет
«МИФИ», Москва

²ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва

³Дагестанский государственный университет, Махачкала

Карбид кремния, благодаря ряду уникальных свойств: большой ширине запрещенной зоны, высокому критическому полю лавинного пробоя, химической и радиационной стойкости – находит применение в различных областях современной электроники. Тонкопленочные структуры на его основе обладают преимуществами с точки зрения таких параметров как: критическая напряженность электрического поля и теплопроводность.

Одним из наиболее перспективных методов получения тонких пленок широкозонных материалов является метод вакуумного лазерного испарения. Нанесение тонких пленок осуществлялось при помощи экспериментального технологического комплекса импульсного лазерного испарения, созданного на базе АYG:Nd³⁺ лазера типа LS-2138 и вакуумной камеры установки «Varicoat-430». Вакуумная система установки, оснащенная турбомолекулярным насосом, позволяет проводить процесс нанесения при остаточном давлении $10^{-4} \div 10^{-5}$ Па. Для лазерной абляции применялись мишени, полученные методом прессования мелкодисперсного порошка 6H-SiC с последующим отжигом при температуре 1000 °С в течение 1 часа. Распыление материала мишени осуществлялось сфокусированным излучением АYG:Nd-лазера ($\lambda = 532$ нм), работающего в режиме модуляции добротности. Энергия накачки $18 \div 20$ Дж, длительность лазерного импульса 15 нс, частота повторения 50 Гц.

В качестве материала подложки использовались пластины монокристаллического сапфира ориентации (0001). Синтез тонких пленок SiC был проведен при температурах подложки: 300, 500, 700 и 800 °С.

На рис. *а* представлены спектры оптического пропускания экспериментальных образцов. Отсутствие в спектрах пропускания резкого края собственного поглощения говорит об аморфной структуре полученных пленок и наличии множества дефектов. Перестройка спектров оптического пропускания в координатах Тауца (рис. *б*) для непрямозонных полупроводников (зависимость $[a\hbar\nu]^{1/2}$ от энергии фотонов $\hbar\nu$) позволяет определить ширину запрещенной зоны E_g (оптическую щель). Значения ширины запрещенной зоны и толщин осажденных пленок карбида кремния приведены в таблице.

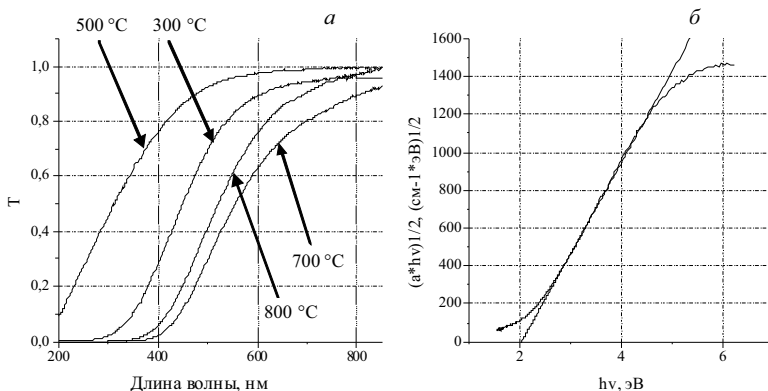


Рис. *а* – спектры пропускания тонких пленок SiC полученных при различных температурах роста, *б* – спектр края поглощения пленки SiC (температура роста 300 °C), построенный в координатах Тауца

Таблица. Параметры пленок SiC

№ образца	T , °C	Толщина d , нм	$\text{ШЗЗ } E_g$, эВ
1	300	150	2,02
2	500	35	2,05
3	700	540	1,96
4	800	300	1,92

Как видно из таблицы все образцы имеют практически одинаковую ширину запрещенной зоны, причем полученные значения меньше ширины запрещенной зоны любого из политипов карбида кремния (2,3 эВ – 3C-SiC, 3,0 эВ – 6H-SiC). Меньшее значение ширины запрещенной зоны можно объяснить аморфностью структуры и наличием локализованных состояний в запрещенной зоне связанных с дефектами. Полученные результаты согласуются с данными приводимыми в литературе [1].

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по теме «Создание композиционных керамических мишеней на основе карбида кремния и родственных ему материалов для осуществления процесса вакуумной лазерной абляции» (шифр заявки НК-619П/33).

Литература

1. H. Muto, T. Kusumori, T. Nakamura et al. New PLAD apparatus and fabrication of epitaxial films and junctions of functional materials: SiC, GaN, ZnO, diamond and GMR layers. // Applied Surface Science. – 2006. – V. 252. – P. 4886–4896.

РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА ТОНКИХ ПЛЕНОК СПЛАВОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ГРАНИЦЕ С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ

Кащежев А.З.¹, Коротков П.К.¹, Кумыков В.К.¹,
Манукянц А.Р.², Сергеев И.Н.¹, Созаев В.А.^{1,2}

¹Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

²Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

e-mail: sozaevv@kbsu.ru

Тонкие пленки с участием щелочных металлов перспективны при разработке фотокатодов и вторичных эмиттеров [1].

Щелочные металлы и сплавы на их основе являются химически активными, что осложняет экспериментальные исследования поверхностных свойств и приводит к разногласиям экспериментальных данных по поверхностной энергии (ПЭ) и работе выхода электрона (РВЭ). Например, в работе [2] на изотерме РВЭ жидкого сплава натрия-цезий обнаружен минимум. Однако по измерениям концентрационной зависимости РВЭ системы натрия-цезий в работе [3] минимумов обнаружено не было. Необходимо отметить, что данные в [2, 3] получены на макроскопических образцах. В то же время экспериментальные исследования РВЭ тонких пленок сплавов щелочных металлов, граничащих с диэлектрическим покрытием, в литературе практически отсутствуют.

В настоящей работе в приближении однородного фона оценивается влияние диэлектрической среды на концентрационные зависимости РВЭ нанопленок с участием щелочных металлов.

Модель пленки сплава замещения A_xB_{1-x} рассмотрена в работах [4, 5].

Вследствие поверхностной сегрегации в пленке толщиной L формируется поверхностный слой толщиной D , в котором плотность положительного заряда n_s отличается от таковой в центре пленки n_0 . Пленка приведена в контакт с диэлектрическим покрытием толщиной H и пронизуемостью ε .

Работа выхода электрона с поверхности пленки в диэлектрик вычисляется по формуле, полученной с учетом правила сумм:

$$\Phi_j = \varphi\left(\frac{L}{2} - D\right) - \frac{n_s}{n_0} \left[\varphi\left(\frac{L}{2}\right) - \varphi\left(\frac{L}{2} - D\right) \right] + \frac{(\varepsilon - 1)(4\pi q_s)^2}{8\pi \varepsilon n_0} - E(n_0),$$

где q_s – плотность электрического заряда на межфазной границе; $E(n_0)$ – плотность кинетической, обменной и корреляционной энергий; $\varphi(L/2)$ и $\varphi(L/2 - D)$ – значения электростатического потенциала $\varphi(z)$ на плоскостях $z = L/2$ и $z = L/2 - D$, соответственно, которые находятся из уравнения Пу-

ассона с учетом граничных условий и условий непрерывности потенциала и его производной на межфазной границе.

Оценки РВЭ проведены для ряда нанопленок с участием щелочных металлов, в том числе и для пленок систем Pb-ЩМ и Al-ЩМ (где ЩМ – Li, Na, K, Rb, Cs). В качестве примера на рисунке 1 приведена концентрационная зависимость РВЭ на границе пленка сплава системы Na-Cs (толщиной $L = 10 a_0$, где a_0 – боровский радиус) – диэлектрическое покрытие (толщиной $H = 10 a_0$), а на рисунке 2 показана рассчитанная в рамках метода функционала электронной плотности (МФЭП) зависимость РВЭ тонких пленок сплавов свинца со щелочными металлами (10 ат. % Me: Li, Na, K, Rb, Cs) от радиуса сферы Вигнера–Зейтца во внешнем электрическом поле.

Из рисунка 1 видно, что с увеличением диэлектрической проницаемости ϵ РВЭ уменьшается во всей концентрационной области, и что минимумы на изотерме РВЭ отсутствуют. Показано, что поверхностная концентрация компонента с более низкими ПЭ и РВЭ увеличивается с увеличением ϵ , что и приводит к уменьшению РВЭ пленки сплава под действием диэлектрического покрытия. С уменьшением толщины пленки Φ_j увеличивается. Установлено, что зависимости $\ln \sigma_j$ (где σ_j – межфазная энергия) и $\ln \Phi_j$ от обратного значения толщины ($1/L$) линейны.

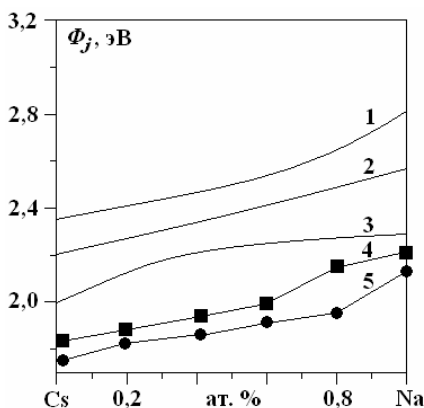


Рис. 1. Концентрационная зависимость работы выхода электрона на границе пленка – диэлектрическое покрытие: 1 – $\epsilon = 1$; 2 – $\epsilon = 1,9$; 3 – $\epsilon = 81$; 4 и 5 – экспериментальные данные по РВЭ твердых ($T = 153$ K) и жидких ($T = 373$ K [3]) сплавов Na-Cs, соответственно

Из рисунка 2 видно, что как в отсутствии, так и при наличии внешнего поля РВЭ пленок уменьшается при переходе добавки от Li→Na→K→Rb→Cs, т.е. при увеличении радиуса сферы Вигнера–Зейтца

r_s атома добавки. Внешние поля изменяют РВЭ в зависимости от направления поля, что ранее также было показано для тонких пленок сплавов щелочных металлов [6]. Как видно из рисунка 2, внешние поля с напряженностью $E = \pm 2,6 \times 10^7$ В/см изменяют РВЭ на 3–4 %.

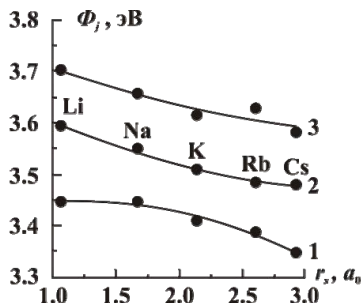


Рис. 2. РВЭ тонких пленок сплавов свинца со щелочными металлами (10 ат. % Me: Li, Na, K, Rb, Cs) во внешнем электрическом поле с напряженностью: 1 – $E = -2,6 \times 10^7$ В/см; 2 – $E = 0$; 3 – $E = 2,6 \times 10^7$ В/см

Литература

1. М. Е. Дриц, Л.Л. Зусман. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов. Справочное издание. М.: Металлургия. – 1986. – 248 с.
2. I. N. Malov, M. D. Shebzukhov, V. B. Lazarev. Work function of binary alloys in systems with different kinds of phase diagrams // *Surf. Sci.*, 44 (1), 21–28 (1974).
3. Б. Б. Алчагиров, Р. Х. Архестов. Работа выхода электрона бинарной системы натрия – цезий // *Расплавы*, 3, 22–27 (1993).
4. В.А. Созаев, Р. А. Чернышова. Межфазная энергия и работа выхода на границе раздела тонкие пленки сплавов щелочных металлов – диэлектрик. // *Письма в ЖТФ*, 29 (2), 62–69 (2003).
5. С. Л. Граневский, Н. В. Далакова, А.З. Кашежев, В.К. Кумыков, В.А. Созаев. Поверхностная энергия и работа выхода электрона наноструктур металлических сплавов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия вакуум, чистые материалы, сверхпроводники* (18), 6, 149–153, (2009).
6. В.З. Канчуков, А.З. Кашежев, А.Х. Мамбетов, В.А. Созаев. Влияние электрического поля на поверхностную энергию и работу выхода электрона тонких пленок сплавов щелочных металлов // *Письма в ЖТФ*, 28 (12), 57–61, (2001).

РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА НАНОЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ НА ГРАНИЦЕ С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СРЕДОЙ

Кашежев А.З., Коротков П.К., Созаев В.А., Тхакахов Р.Б.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В последнее время стали разрабатываться полимерные материалы, армированные наночастицами металлов [1]. Подобные наноматериалы обладают высокой способностью поглощать электромагнитные волны. Полимеры используются в качестве пассивирующих покрытий наночастиц металлов высокой реакционной способности. В ряде работ показано, что диэлектрические алмазоподобные, полимерные, оксидные пленочные покрытия, нанесенные на металлы, могут снижать работу выхода электрона (РВЭ) из металла. Так, в работе [2] экспериментально показано, что РВЭ вольфрамового катода, покрытого пленкой полидифениленфталида (ПДФ) на порядок ниже РВЭ вольфрама без покрытия. В работе [3] в рамках метода функционала электронной плотности (МФЭП) показано, что диэлектрическое покрытие снижает РВЭ нанонитей алюминия.

В настоящей работе предпринимается попытка оценить влияние диэлектрической среды на РВЭ наночастиц алюминия.

Пусть металлическая наночастица радиусом R и плотностью положительного заряда n_0 граничит с диэлектрическим покрытием толщиной H и диэлектрической проницаемостью ε . На границах наночастица – покрытие и наночастица – вакуум существует межфазный заряд плотностью q_{s1} и q_{s2} , соответственно.

Распределение плотности положительного $n_+(r)$ и отрицательного $n_-(r)$ зарядов в наночастице задается так же, как и в [3]. Радиус разделяющей поверхности Гиббса R_G находится из условия сохранения заряда наночастицы:

$$4\pi q_{s1}R^2 - 4\pi q_{s2}(R+H)^2 + \frac{4}{3}\pi n_0R^3 = \frac{4}{3}\pi n_0R_G^3 + \frac{8}{3}\pi n_0 \frac{R_G}{\beta^2}. \quad (1)$$

Распределение электростатического потенциала в наночастице находится из уравнения Пуассона, записанного в сферических координатах:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) = -4\pi \frac{n_-(r) - n_+(r)}{\varepsilon(\eta)(r-R)\theta(R+H-r) + \theta(R-r) + \theta(r-R-H)}, \quad (2)$$

где $\varepsilon(\eta)$ – диэлектрическая проницаемость среды, зависящая от степени покрытия η .

Из уравнения (2) с учетом граничных условий и условий непрерывности $\phi(r)$ и $\phi'(r)$ получим выражения для распределения электростатического потенциала на межфазной границе наночастица – диэлектрическое покрытие.

При $R_G < R_0$:

$$\varphi(r) = \begin{cases} F_1(\beta, r) + C_1, & 0 < r < R_G, \\ F_2(\beta, r) + \frac{4}{3}\pi n_0 \frac{r^2}{2} + \frac{A_1}{r} + C_2, & R_G < r < R, \\ F_2(\beta, r) - \frac{4\pi q_{s2}(R+H)^2}{\varepsilon r} + C_3, & R < r < R+H, \\ F_2(\beta, r), & r > R+H \end{cases}, \quad (3)$$

где

$$F_1(\beta, r) = \frac{4\pi n_0}{\beta^2} \exp[-\beta R_G] \left\{ \operatorname{ch}(\beta r) - 2 \frac{\operatorname{sh}(\beta r)}{\beta r} \right\}, \quad (4)$$

$$F_2(\beta, r) = -\frac{4\pi n_0}{\beta^2} \operatorname{sh}(\beta R_G) \left\{ \exp[-\beta r] - 2 \frac{\exp[-\beta r]}{\beta r} \right\}, \quad (5)$$

$$C_1 = 2\pi n_0 R_G^2 + \frac{4\pi n_0}{\beta^2} + C_2, \quad (6)$$

$$C_2 = -F_2(\beta, r) \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) - 2\pi n_0 R^2 - 4\pi q_{s1} R + \frac{4\pi q_{s2}(R+H)(\varepsilon-1)}{\varepsilon R} + C_3, \quad (7)$$

$$C_3 = \frac{4\pi q_{s2}(R+H)}{\varepsilon} + F_2(\beta, R+H) \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right), \quad (8)$$

$$A_1 = \frac{4}{3}\pi n_0 R^3 + 4\pi q_{s1} R^2 - 4\pi q_{s2}(R+H)^2. \quad (9)$$

При $R_G > R_0$:

$$\varphi(r) = \begin{cases} F_1(\beta, r) + C_1, & 0 < r < R_0, \\ \frac{F_2(\beta, r)}{\varepsilon} - \frac{4}{3\varepsilon}\pi n_0 \frac{r^2}{2} - \frac{A_1}{\varepsilon r} + C_2, & R < r < R_G, \\ \frac{F_2(\beta, r)}{\varepsilon} - \frac{4\pi q_{s2}(R+H)^2}{\varepsilon r} + C_3, & R_G < r < R+H, \\ F_2(\beta, r), & r > R+H, \end{cases}, \quad (10)$$

где

$$C_1 = -F_2(\beta, r) \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) - 2\pi n_0 R^2 - 4\pi q_{s1} R + \frac{4\pi q_{s1} R}{\varepsilon} + C_2, \quad (11)$$

$$C_2 = \frac{2\pi n_0 R_G^2}{\varepsilon} + \frac{4\pi n_0}{\varepsilon \beta^2} + C_3, \quad (12)$$

$$C_3 = \frac{4\pi q_{s2} R}{\varepsilon} + F_2(\beta, R+H) \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right), \quad (13)$$

$$A_2 = \frac{4}{3} \pi n_0 R_G^3 + \frac{8 \pi n_0 R_G}{\beta^2} + 4 \pi q_{s2} (R + H)^2. \quad (14)$$

С учетом распределения $\varphi(r)$ найдем межфазную энергию в приближении однородного фона (желе-приближение) по формуле:

$$\sigma_j(\beta, \varepsilon) = \frac{1}{2R^2} \int_0^\infty \varphi(r) [n_-(r) - n_+(r)] r^2 dr + \frac{1}{R^2} \int_0^\infty \{ \psi[n_-(r), \varepsilon] - \psi[n_+(r), \varepsilon] [n_+, \varepsilon] [n_+(r), \varepsilon] \} r^2 dr. \quad (15)$$

Минимизируя $\sigma_j(\beta, \varepsilon)$ по вариационному параметру β , находим значение β для оценки РВЭ по выражению [3]:

$$\Phi_j = -\varphi(R) + \frac{D^2(R) \Delta r}{4 \pi n_0 R} \left(1 + \frac{1}{\varepsilon} \right) + \frac{D^2(R)}{8 \pi n_0 R} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) - E(n_0), \quad (16)$$

где $\Delta r \sim 1$ нм, $D(R) = -4 \pi q_{s1}$, $E(n_0)$ – плотность кинетической, обменной и корреляционной энергий, $\varphi(R)$ – значение электростатического потенциала $\varphi(r)$ на межфазной границе $r = R$.

При вычислениях диэлектрическая проницаемость среды ε менялась от 1 до 6. Степень покрытия полагалась $\eta = 1$. В работе изучались наночастицы алюминия радиусом R от 12 до 16 нм. Полученные результаты по РВЭ можно представить в виде:

$$\Phi_j(\varepsilon) = A + B\varepsilon + C\varepsilon^2. \quad (17)$$

Такая зависимость согласуется с полученной нами в [3] для нанонити алюминия, а так же с данными работы [4].

Литература

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000, 672 с.
2. Юмагузин Ю.М., Корнилов В.М., Лачинов А.Н. Энергетические распределения электронов в системе металл-полимер-вакуум. // ЖЭТФ, 2006, Т. 130, В. 2 (8). С. 303–308.
3. Коротков П.К., Созаев В.А., Тхакахов Р.Б., Уянаева З.А. Работа выхода электрона нанонити алюминия на границе с диэлектрической средой. // Известия РАН, Сер. физическая, 2009, Т. 73, № 7. С 1038–1040.
4. Бабич А.В., Погосов В.В. Работа выхода электронов и поверхностное натяжение металлической поверхности с диэлектрическим покрытием. // ФММ, 2008, Т. 106, № 4, С. 346–354.

ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИИ ФОСФОРА В ГЕРМАНИИ
НА ГРАНИЦЕ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРЫ InGaP/GeКобелева С.П., Юрчук С.Ю., Жалнин Б.В., Кузьмин Д.А., Щемеров И.В.Федеральное государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС», Москва

Многокаскадные солнечные элементы позволяют максимально эффективно преобразовать солнечную энергию в электрическую за счет увеличения доли поглощенной энергии. В гетероструктурных многокаскадных фотоэлементах на основе соединений A^3B^5 достигнута эффективность более 30 % в условиях концентрированных солнечных потоков. Для трехкаскадных солнечных элементов ширина запрещенной зоны для максимального заполнения солнечного спектра должна составлять последовательно 2,0/1,4/0,7 эВ. Это обстоятельство наряду с большим значением подвижности носителей заряда определило возможность использования в качестве элемента первого каскада германия. В работе многокаскадные солнечные элементы InGaAs/InGaP/Ge получали методом осаждения их паровой фазы в реакторе VEECO. Для создания p - n -перехода на подложке Ge(p) с $N_A = 1,5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ проводили диффузию фосфора в токе фосфина при температуре 630–640 °C в течении 4 мин. Глубину p - n -перехода и концентрацию электрически активной примеси определяли методом электрохимического профилирования.

Для эффективного управления глубиной залегания p - n -перехода необходим расчет диффузионного профиля легирования фосфора в германии. Целью данной работы является разработка компьютерной программы расчета диффузионного профиля легирования и теоретическая оценка на ее основе возможности вариации его параметров, что сокращает затраты на проведение соответствующих технологических экспериментов.

Многочисленные исследования процессов диффузии легирующих примесей в германии и кремнии показывают существенную зависимость коэффициента диффузии от концентрации примеси, особенно в тех областях профиля распределения примеси, в которых концентрация примеси превышает собственную концентрацию подвижных носителей заряда при температуре проведения диффузионного процесса. В случае концентрационной зависимости коэффициента диффузии уравнение диффузии в одномерном случае приобретает вид

$$\frac{\partial C(x)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(C(x)) \frac{\partial C(x)}{\partial x} \right), \quad (1)$$

где $C(x)$ – концентрация легирующей примеси; $D(C(x))$ – коэффициент диффузии, зависящий от концентрации. В таком виде уравнение диффу-

зии, как правило, не имеет аналитического решения, и требуются численные методы.

Решение уравнения диффузии проводили в разностной форме. При решении линейных алгебраических систем, матрицы которых являются слабо заполненными, т. е. содержащими немного ненулевых элементов и имеют трехдиагональную структуру, наиболее приемлемым является метод прогонки [1].

Программа расчета позволяет проводить сравнение результатов моделирования загонки фосфора в германий в широком интервале температур и концентраций для модели постоянного коэффициента диффузии при данной температуре [3] $D=2,5 \times \exp(-2,48/kb/T)$ см²/с (модель а) и модели кубического коэффициента диффузии [5] (модель б):

$$D^{eff} = D^2 - \left(\frac{n}{n_i} \right)^2 + D^3 - \left(\frac{n}{n_i} \right)^3. \quad (2)$$

Для модели б1 уравнение диффузии представляется в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= - \frac{\partial J}{\partial x}, \\ J &= -D^{eff} \frac{\partial C}{\partial x} - D^{eff} \frac{C}{n} \frac{\partial n}{\partial x}, \end{aligned} \quad (3)$$

где J – суммарный поток примеси, включающий диффузионную составляющую $-D^{eff} \frac{\partial C}{\partial x}$ и дрейфовую $-D^{eff} \frac{C}{n} \frac{\partial n}{\partial x}$. Значение $\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x}$ во втором слагаемом выражения (3) по сути является величиной, определяющей значение напряженности электрического поля, обусловленного градиентом концентрации подвижных носителей заряда ($E = \frac{k_b T}{qn} \frac{\partial n}{\partial x}$ [2]). Вопросы влия-

ния заряженных вакансий на диффузию легирующих примесей достаточно подробно рассмотрены для кремния [4]. В тоже время предлагается следующий способ учета электрического поля, образуемого подвижными носителями заряда. Вводится дополнительный множитель к коэффициенту диффузии (модели а2 и б2 для постоянного и зависящего от концентрации электронов коэффициента диффузии):

$$f_e = 1 + \frac{C/2n_i}{\sqrt{(C/2n_i)^2 + 1}}. \quad (4)$$

При проведении расчетов предполагалось, что весь фосфор находится в электрически активной форме.

На рис. 1 и 2 представлены расчеты, иллюстрирующие различия профилей легирования при различных моделях диффузионного процесса при концентрации фосфора 10²² см⁻³. Профили распределения при кубической зависимости коэффициента диффузии от концентрации имеют вид

ступеньки с достаточно плоским видом при больших концентрациях с последующим резким спадом вблизи края, что связано с более высоким коэффициентом диффузии при высоких концентрациях. В тоже время более высокий градиент концентрации примеси вблизи края должен приводить к значительно большей глубине образовавшихся слоев, чем при постоянном коэффициенте диффузии и, как следствие, большей глубине залегания *p-n*-перехода.

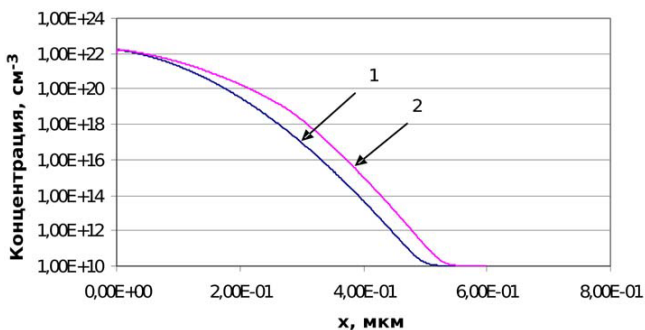


Рис. 1 Расчетные профили распределения фосфора в германии после загонки при температуре 640 °С для модели постоянного коэффициента диффузии без дополнительного множителя к коэффициенту диффузии (a1) и с дополнительным множителем (a2)

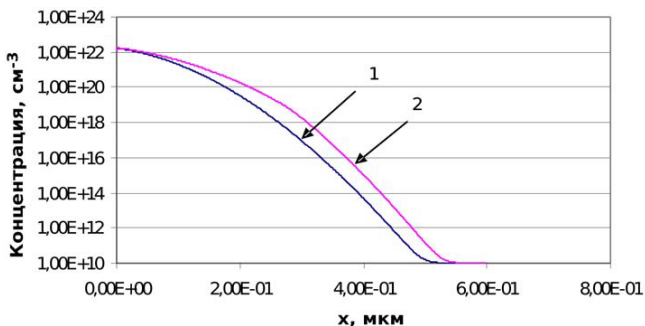


Рис. 2. Результаты моделирования профилей распределения фосфора в германии после загонки при 600 °С для кубической зависимости коэффициента диффузии от концентрации электронов: 1 – без ускоряющего воздействия(б1); 2 – добавления множителя к коэффициенту диффузии (б2); 3 – добавление поля, образованного подвижными носителями заряда, в уравнение диффузии

Дополнительный множитель приводит к незначительному увеличению легированной области, вид профиля распределения при этом меняется незначительно, в то время как полевой эффект может вызвать заметное увеличение глубины p - n -перехода.

На рис. 3 и 4 представлены результаты расчетов диффузионных профилей для двух значений поверхностной концентрации, полученной при различных скоростях потока фосфина. Пересечение с линией концентрации дырок в p -базе позволяет оценить глубину залегания p - n перехода и сравнить ее с экспериментальными значениями (табл.).

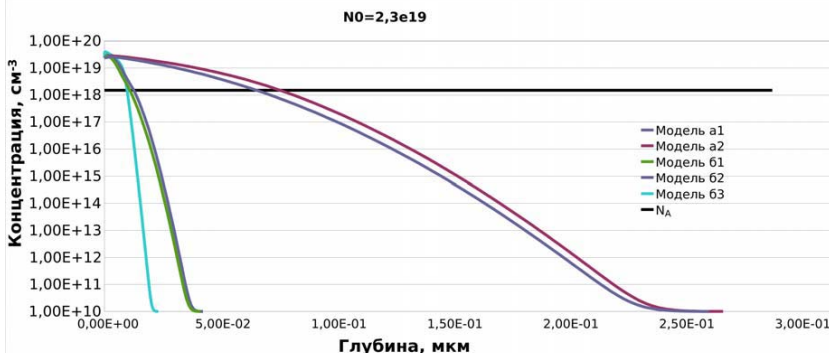


Рис. 3. Диффузионные профили при температуре 630 °C, концентрация фосфора на поверхности $2,3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$

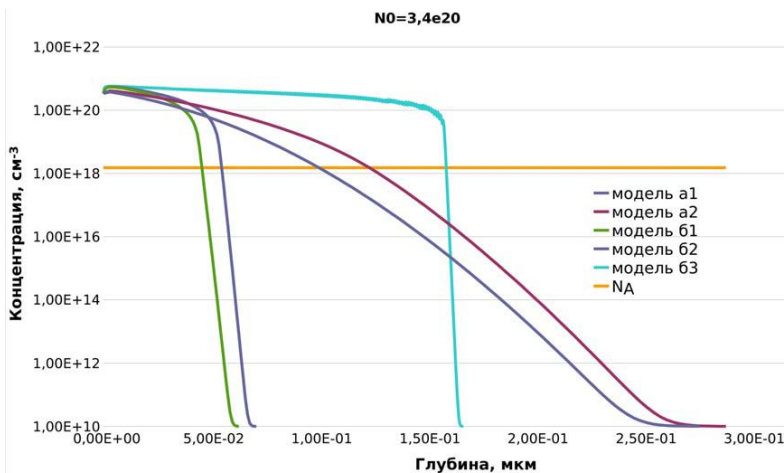


Рис. 4. Диффузионные профили при температуре 630 °C, концентрация фосфора на поверхности $3,4 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$

Таблица. Экспериментальные и расчетные данные глубины залегания *p-n*-перехода

Поток, см ³ /мин	600	1200
Эксперимент		
Глубина, мкм	0,020+/-0,006	0,078+/-0,024
N_0 , см ⁻³	2,3E+19	3,4E+20
Расчетная глубина <i>p-n</i> -перехода, мкм		
Модель а1	0,065	0,100
Модель а2	0,076	0,123
Модель б1	0,011	0,045
Модель б2	0,012	0,055
Модель б3	0,010	0,158

При концентрациях фосфора, соответствующих пределу растворимости, наличие резкого спада в диффузионном профиле по модели б1 и б2 приводит к тому, что расчетные значения глубины перехода при постоянном коэффициенте диффузии оказываются выше, чем с учетом зависимости его от концентрации электронов по [5], что может свидетельствовать о необходимости уточнения числовых параметров модели. С другой стороны, введение полевой зависимости в расчеты приводит к существенно лучшему согласию экспериментальных и расчетных данных, что позволяет сделать вывод, что модель б3 может использоваться для расчетов диффузионных профилей легирования фосфора в германии.

Работа проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

Литература

1. Самарский А.А. Введение в численные методы. СПб.: Лань, 2005.
2. МаллерР., Кейминс Т. Элементы интегральных схем.–М.: Мир, 1989. – 630 с.
3. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. – Л.: Наука, 1972. – 384 с.
4. МОП-СБИС: Моделирование элементов и технологических процессов / Под. Ред. П. Антонетти, Д. Антониадиса, Р. Даттона, У. Оулдхема.– М.: Радио и связь, 1988. – 496 с.
5. Thomas Canneaux, Daniel Mathiot, Jean-Pierre Ponpon, Yann Leroy. Modeling of phosphorus diffusion in Ge accounting for a cubic dependence of the diffusivity with the electron concentration. // Thin Solid Films 518 (2010) 2394–2397.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ ПО ПОПЕРЕЧНЫМ ЭНЕРГИЯМ ПРИ ПЛОСКОСТНОМ КАНАЛИРОВАНИИ

Кумахов А.М.

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова, Нальчик

Существует целый ряд методов численного исследования прохождения легких релятивистских частиц и быстрых ионов через ориентированные монокристаллы, таких как метод кинетических уравнений [1], бинарных и укрупненных столкновений [2–4], а также метод уравнений Ланжевена [5]. Перечисленные методы требуют либо больших затрат машинного времени, либо связаны с серьезными трудностями математического характера. Численное моделирование процесса прохождения частиц через кристалл методами типа Монте-Карло несмотря на относительную математическую простоту неэффективно в случае толстых кристаллов. Это связано с необходимостью прослеживания траекторий большого числа частиц при малом временном шаге процессов.

Для случая плоскостного каналирования легких релятивистских частиц в толстых монокристаллах нами предложен более простой и экономичный метод моделирования функции распределения частиц по поперечной энергии. В данном случае прослеживаются не траектории отдельных частиц, а эволюция с глубиной “заселенностей уровней” поперечной энергии. В течение времени Δt (шаг по времени) частицы совершают невозмущенное движение по траекториям с заданными поперечными энергиями $E_{\perp}$. В момент времени $t_i = t_{i-1} + \Delta t$ происходит перераспределение частиц по поперечным энергиям из-за рассеяния на ядрах и электронах среды. Вероятность рассеяния определяется среднеквадратичным углом рассеяния, вычисленным для заданной траектории и при фиксированном Δt . Рассмотрим эволюцию функции распределения частиц по поперечной энергии. Изменение поперечной энергии при однократном рассеянии частицы на угол $\Delta\theta$ равно:

$$\Delta E_{\perp} = E \left(\theta \Delta\theta + \frac{(\Delta\theta)^2}{2} \right), \quad (1)$$

где θ – угол между вектором скорости и осью Z , E – энергия частицы (здесь и далее используем атомную систему единиц: $(\hbar = e = m = 1)$). Плотность вероятности рассеяния задается гауссовским распределением:

$$P(\Delta\theta) = \frac{1}{\sqrt{\pi\Delta\theta^2}} \exp \left(-\frac{(\Delta\theta)^2}{\Delta\theta^2} \right), \quad (2)$$

где $\overline{\Delta\theta^2}$ – среднеквадратичный угол рассеяния. Так как $\Delta\theta$ и $\Delta E_\perp$ – случайные величины, связанные функциональным соотношением (1), то плотность вероятности для $\Delta E_\perp$ равна:

$$\varphi(\Delta E_\perp) = \begin{cases} \left(P\left(\theta + \sqrt{\theta^2 + 2\Delta E_\perp/E}\right) + P\left(\theta - \sqrt{\theta^2 + 2\Delta E_\perp/E}\right) \right) \left| \frac{d\Delta\theta}{d\Delta E_\perp} \right|, & \Delta E_\perp \geq -\frac{E\theta^2}{2} \\ 0, & \Delta E_\perp < -\frac{E\theta^2}{2} \end{cases} \quad (3)$$

Тогда для частицы с начальной поперечной энергией $E_\perp$ вероятность рассеяния в интервал энергий $[-U_0, E'_\perp]$ равна:

$$P(E'_\perp) = \int_{-U_0}^{E'_\perp} \varphi(\varepsilon - E_\perp) d\varepsilon, \quad (4)$$

где $U_0 = |U(0)|$, $U_0 = U(d_p/2) = 0$, d_p – межплоскостное расстояние.

С учетом (2) и (3) соотношение (4) интегрируется подстановкой $Z = \theta \pm (\theta^2 + 2(\varepsilon - E_\perp)/E)^{1/2}$. Полученное выражение усредняется затем по углу θ или, что то же самое, по поперечной координате x , считая распределение частиц по траектории равномерным. При этом θ выражается через x из соотношения

$$E_\perp = \frac{E\theta^2}{2} + U(x).$$

В результате получим:

$$\begin{aligned} \overline{P(E'_\perp)} &= \frac{1}{2} \int_0^{x_0} [\operatorname{erf}(a + a') - \operatorname{erf}(a - a')] n(x) dx, \\ a &= \sqrt{\frac{E_\perp - U(x)}{\Delta E_\perp}}, \quad a' = \sqrt{\frac{E'_\perp - U(x)}{\Delta E_\perp}}, \quad \overline{\Delta E_\perp} = \frac{E\overline{\Delta\theta^2}}{2}, \end{aligned} \quad (5)$$

а x_0 определяется из условия $\min(E_\perp - V(x)E'_\perp - U(x)) = 0$.

В (5) $n(x)$ – распределение частиц по x :

$$n(x) = \frac{c\sqrt{\gamma}12}{D} \frac{1}{\sqrt{E_\perp - U(x)}}, \quad D = \begin{cases} cT/4, & E_\perp < 0 \\ cT/2, & E_\perp > 0 \end{cases}$$

T – период колебания частицы, c – скорость света, γ – фактор Лоренца.

Зададим сетку значений поперечной энергии – “уровней” частицы. В наших расчетах использовалась сетка из 200 “уровней”, охватывающая интервал энергий от $-U_0$ до $\sim 40U_0$. Для отрицательных значений поперечной энергии использовалась равномерная сетка (100 значений), для положи-

тельных – логарифмическая, поскольку при $E_{\perp} > 0$ зависимость средне-квадратичного угла многократного рассеяния от $E_{\perp}$ почти постоянная.

Вероятность перехода с i -го “уровня” на j -й определяется с помощью соотношения (5). Тогда число частиц с данным значением поперечной энергии на n -м шаге расчета составляет:

$$N_j^{(n)} = \sum_{i=1} N_i^{(n-1)} W_{ij}.$$

Функция распределения по поперечной энергии определяется, конечно – разностной производной от “заселенностей уровней”.

Для вычисления среднеквадратичного угла многократного рассеяния использовалось соотношение:

$$\frac{\overline{\Delta\theta^2}}{\Delta Z} = \left(\frac{\overline{\Delta\theta^2}}{\Delta Z} \right)_e + \left(\frac{\overline{\Delta\theta^2}}{\Delta Z} \right)_T, \quad (6)$$

где $\left(\overline{\Delta\theta^2} / \Delta Z \right)_e = (4\pi L_e / E^2) n(x)$ – вклад рассеяния на электронах, L_e – кулоновский логарифм, $n(x)$ – профиль электронной плотности в канале, $\left(\overline{\Delta\theta^2} / \Delta Z \right)_T = \left(\overline{\Delta\theta^2} / \Delta Z \right)_a P(x)$ – вклад рассеяния на тепловых колебаниях ядер в приближении Оцуки [6], $P(x) = \left(d_p / (U_1 \sqrt{2\pi}) \right) \exp(-x^2 / (2U_1^2))$, U_1 – среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний), $\left(\overline{\Delta\theta} / \Delta Z \right)_a = E_s^2 / (E^2 R)$ – среднеквадратичный угол многократного рассеяния в амфорной среде $E_s = 21$ МэВ, R – радиационная длина.

Усреднение (6) по периоду колебания производим по формуле:

$$\overline{\Delta\theta^2} = \sqrt{\frac{\gamma}{2}} \int_0^{x_0} \overline{\Delta\theta^2}(x) \frac{dx}{\sqrt{E_1 - U(x)}},$$

где $x_0 = x_{max}$ для каналированных частиц и $x_0 = d_p/2$ для надбарьерных.

Функция распределения частиц по поперечным энергиям с глубиной для канала С (110) рассчитывалась с использованием потенциала Мольер. Энергия электронов 900 МэВ.

Расчет показал, что, начиная с глубин ~ 50 мкм устанавливается распределение электронов по поперечным энергиям, характеризующееся максимумом при $E_{\perp} = 0$ и длинным почти плоским диффузионным “хвостом” в области с $E_{\perp} > 0$. С увеличением толщины кристалла форма распределения сохраняется.

Увеличение начального угла падения частиц на кристалл до значений $(2-3)\Psi_{kp}$ не вызывает существенных изменений в форме $f(E_{\perp})$ при $l > 100$ мкм, поскольку на малых глубинах происходит “затягивание” частиц

пучка в канал, после чего эволюция распределения происходит так же, как при $\Psi_{in} = 0$.

Значения $f(E_{\perp})$ на «плоском» участке при $E_{\perp} > 0$ на толщинах ~ 500 мкм определяется диффузией частиц по поперечной энергии, скорость которой не зависит от $E_{\perp}$, поэтому величина $f(E_{\perp})$ убывает с глубиной приблизительно как $1/l$. Показано, что даже при толщине кристаллов ~ 2 мм около 1 % частиц остается в канале, что связано с объемным захватом частиц пучка в канал.

Литература

1. Beloshitsky V. V. and Kumakhov M. A. Multiply scattering of electrons at axial channeling. // Rad. Effects. – 1981. – Vol. 56. – P. 19–24.
2. Yamamura Y., Ohtsuki Y. H. Computer studies on radiation of axially –channeled electrons. // Rad. Effects. – 1981. – Vol. 56. – P. 1–8.
3. Белошицкий В. В., Ведель Р., Кумахов А. М. Расчет пространственного распределения потока заряженных частиц в кристаллах. / Материалы Всесоюзного совещания по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. – М. Изд-во МГУ. – 1976. – С. 23–28.
4. Dedkov G.V., Kumakhov A.M., Sokhov M.Z. The study of the flux- peaking effect of the planar channeling of protons in silicon by computer simulation // Rad. Eff. 1983. vol. 71. P. 261–269.
5. Авакян Р. О., Авакян Э. О., Авитисян А. Э. и др. Излучение электронов с энергией 4,5 ГэВ в толстом монокристалле алмаза. // Препринт ЕрФИ. 1984. 704. С. 19–84.
6. Kitagawa M., Ohtsuki Y. H. Modified dechanneling theory and diffusion coefficients. // Phys. Rev. – 1973. – Vol. B8. – P. 3117–3125.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦОВОСИЛИКАТНЫХ
СТЕКОЛ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Мискарова А.Г., Молоканов О.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Свинцовосиликатные стекла (ССС) находят широкое применение в электронной технике. В зависимости от условий обработки ССС проявляют диэлектрические, либо резистивные (проводящие) свойства, а в некоторых случаях и полупроводниковые. Путем специальной обработки на поверхность ССС может работать как высокоэффективный вторично-электронный эмиттер. Между тем электронные свойства этих стекол до сих пор остаются недостаточно изученными. Оптические свойства хорошо коррелируют и обусловлены электронными свойствами вещества. В данной статье изучено влияние режимов изотермического отжига в различных термодинамических условиях на оптические свойства ССС, используемых в электронной технике.

Исследовались свинцовосиликатные стекла марок С87-2 и С74-4. Образцы представляли собой полированные диски диаметром 24,8 мм и толщиной 0,4 мм. Измерение коэффициентов пропускания проводились на исходных, то есть неотожженных образцах, на образцах, прошедших изотермический отжиг в вакууме, в воздушной атмосфере при температурах 400 и 500 °С, а также в водороде (термоводородное восстановление, ТВВ) при температуре 450 °С. Время отжига в вакууме и в воздухе во всех случаях составляло 5 часов, а время ТВВ — 1 и 2 часа.

Изучение коэффициентов пропускания и поглощения проводилось с помощью спектрофотометра СФ-26 в диапазоне длин волн от 185 до 1200 нм, то есть в ближней УФ-, видимой и ближней ИК-области спектра, при нормальном падении светового пучка на образец.

На рис. 1 представлены дисперсионные зависимости коэффициента пропускания стекла С87-2 с различной термодинамической предысторией.

Как видно из рисунка, интенсивность прошедшего через образец света начинает заметно повышаться при длинах волн больших 300 нм. Дисперсионная зависимость коэффициента пропускания стекла С87-2 для исходного образца и отожженного в вакууме при температуре 500 °С практически совпадают. Также совпадают и коэффициенты пропускания образцов отожженных на атмосфере при температурах 400 и 500 °С. Однако, отожженные на атмосфере образцы имеют меньшие коэффициенты пропускания, чем исходные и отожженные в вакууме. Очевидно, отжиг на атмосфере вносит изменения в приповерхностной области стекла, что сказывается на ходе дисперсионной зависимости коэффициента пропускания.

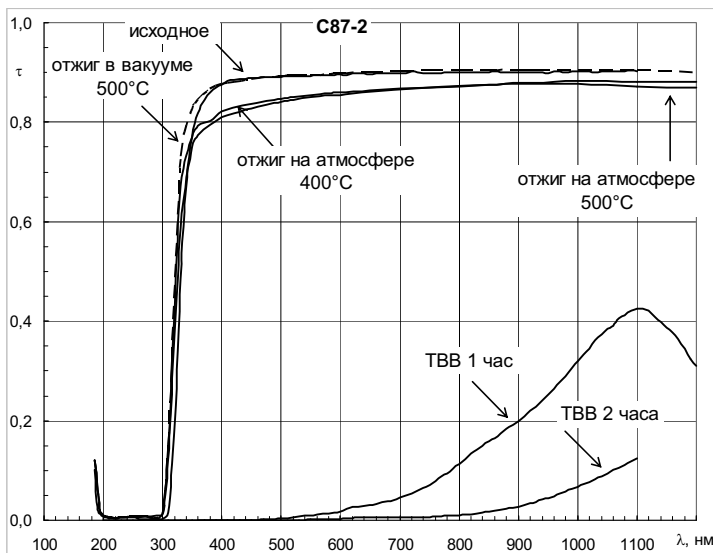


Рис. 1. Дисперсионная зависимость коэффициента пропускания ССС С87-2 с различной термодинамической предысторией

Термоводородное восстановление этого стекла оказывает существенное влияние на ход кривой пропускания. У восстановленных стекол значения коэффициента пропускания значительно ниже, чем у отожженных в условиях вакуума и на воздухе. Как видно из рисунка область длин волн, при которых начинается пропускание света смещается в сторону больших λ . Заметное пропускание образцами, восстановленными при 450°C , наблюдается только при $\lambda > 500$ нм для времени восстановления 1 час и $\lambda > 600$ нм для времени восстановления 2 часа. При этом увеличение времени восстановления в два раза снижает пропускание света приблизительно в три раза.

На рис. 2 представлены результаты аналогичных исследований стекла С74-4. В этом случае отмечается хорошее совпадение дисперсионных зависимостей для всех невосстановленных образцов этого стекла. Заметное повышение коэффициента пропускания наблюдается при длинах волн больших 340 нм.

Термоводородное восстановление этого стекла снижает коэффициент пропускания значительно сильнее, чем это было в случае стекла С87-2. Незначительное пропускание начинается при $\lambda \approx 1000$ нм, и коэффициент пропускания, в этом случае, на 5 порядков ниже, чем у восстановленного стекла С87-2.

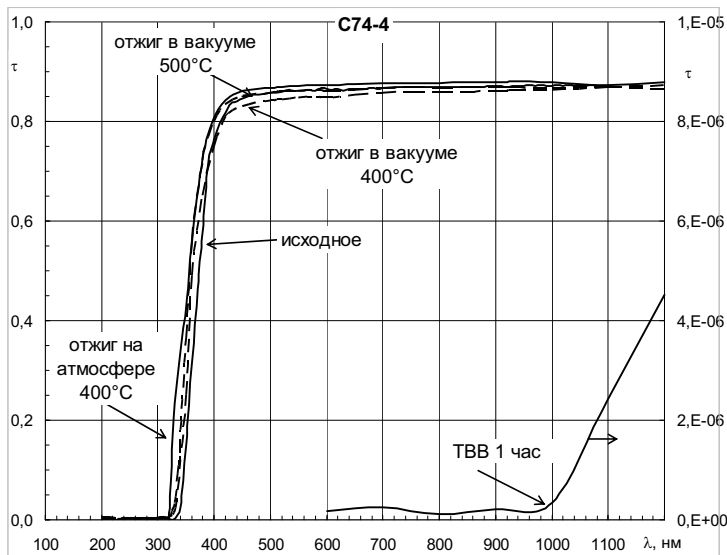


Рис. 2. Дисперсионная зависимость коэффициента пропускания CCC C74-4 с различной предисторией

На рис. 3 и 4 представлены зависимости поглощения от энергии кванта электромагнитного излучения в координатах Тауца $\sqrt{ah\nu} = \sqrt{ah\nu} (h\nu)$, где α — показатель поглощения, h — постоянная Планка, ν — частота.

Исследованные стекла являются многокомпонентными и в результате отжига в различных средах в объеме и на поверхности могут образоваться различные кристаллические фазы. Каждая из этих фаз может характеризоваться фундаментальным (собственным) поглощением. Пересечение продолжения прямых участков на диаграммах Тауца $\sqrt{ah\nu} = \sqrt{ah\nu} (h\nu)$ (длинноволновый край собственного поглощения) дает значение ширины запрещенной зоны рассматриваемого компонента.

Из рис. 3 видно, что линии экстраполяции прямых участков образцов, прошедших термоводородное восстановление, пересекаются с осью абсцисс в одной точке. Последнее свидетельствует о том, что это линии одного и того же компонента, содержащегося в данном стекле. Причем, с повышением времени термоводородного восстановления содержание данного компонента возрастает. На это указывает повышение угла наклона линии, соответствующей ТВВ в течение 2 часов, по сравнению с исходным стеклом и восстановленным в течение одного часа.

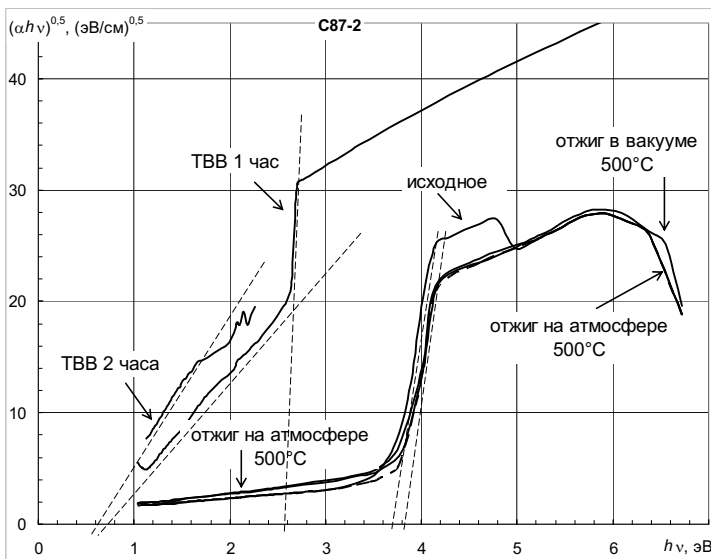


Рис. 3. Спектры поглощения CCC C87-2 с различной термодинамической предысторией

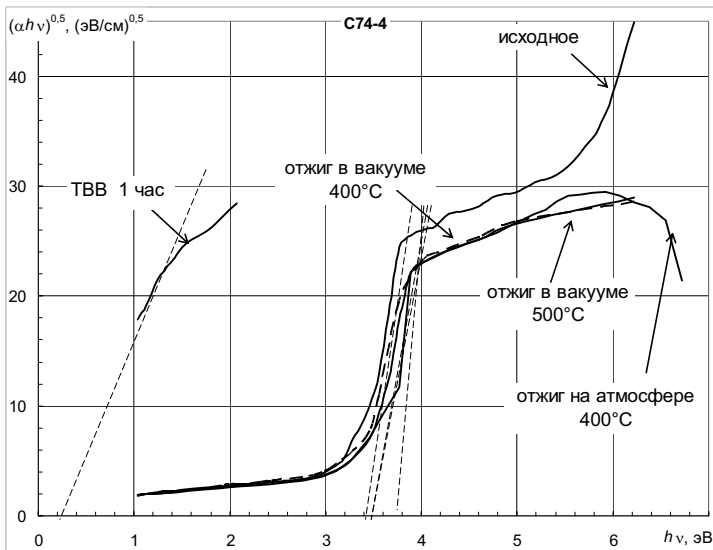


Рис. 4. Спектры собственного поглощения CCC C74-4 с различной предысторией

Из экспериментальных результатов получена ширина запрещенной зоны для этой компоненты стекла и составляет $\sim 0,6$ эВ. Второй прямой участок на графике соответствует $\sim 2,6$ эВ. В образцах, отожженных в вакууме и на атмосфере, отсутствует этот компонент, который проявляется только после термоводородного восстановления. Для этих образцов линии экстраполяции прямых участков пересекаются с осью абсцисс при энергиях $\sim 3,67$, $3,75$ и $3,8$ эВ для исходного образца, отожженного в вакууме при 500°C и отожженного на атмосфере при 400°C в течение 5 часов, соответственно.

Для стекла С74-4 (см. рис. 4) после ТВВ первая характерная энергия меньше, чем в случае стекла С87-2, и составляет $\sim 0,2$ эВ. Для остальных образцов стекла С74-4 линии экстраполяции прямых участков пересекаются с осью абсцисс при энергиях от $\sim 3,32$ до $\sim 3,65$ эВ.

Полученные данные позволяют по меньшей мере одно значение характерной энергии, а именно, значение $\sim 2,6$ эВ в случае восстановленного стекла С87-2 интерпретировать как ширину запрещенной зоны кристаллического компонента PbO [2].

Литература

1. Афанасьев В. А. Оптические измерения. М.: ВШ, 1981. 229 с.
2. Извозчиков В.А., Тимофеев О.А. Фотопроводящие окислы свинца в электронике. Л.: Энергия, 1979. 144 с.

Национальный исследовательский технологический университет МИСиС,
Москва

Высокодисперсные системы, как правило, обладают необычными свойствами, которые не удается получить в образцах, содержащих частицы макро- и макромасштабного диапазона. Интерес к изучению вещества в наноразмерном состоянии продиктован как перспективами практического применения подобных материалов, так и тем, что они представляют собой весьма удобную физическую модельную среду при исследовании широкого круга явлений, для которых определяющую роль играет поверхность. Поскольку такие объекты обладают высокой реакционной способностью, для их изучения и применения необходимо найти средства для исключения или хотя бы снижения степени межчастичного взаимодействия [1]. В качестве способов изоляции частиц применяется их стабилизация с помощью инертной среды – в диспергирующей жидкости или распределения в твердотельной матрице (например, поверхностно-активном веществе (ПАВ), полимере или углероде и т. п.).

Как известно, свойства наночастиц любых веществ существенно зависят от их размера. Так, частицы сильномагнитных материалов при его снижении размера последовательно проходят через стадии многодоменности, однодоменности, суперпарамагнетизма. Дальнейшее уменьшение объема частицы (количества вещества) приводит к потере коллективного характера связей между атомами или ионами магнитоактивных элементов, и обменные взаимодействия уже могут обеспечивать появления магнитоупорядоченных состояний в материале [2]. Поэтому основные характеристики сред, содержащих частицы магнитного вещества, во многом определяются размерами последних. Этим, в частности, продиктован интерес к магнитным жидкостям [3] и интенсивно изучаемым в настоящее время различным типам магнитных нанокомпозитов, например, [1, 4], а также происходящим в них процессам. Размер частиц оказывает значительное влияние и на диэлектрические свойства металлополимерных композитов [5].

Характер поведения ансамбля наночастиц в реальных системах, содержащих в качестве фазы неорганического наполнителя объекты нанометрового масштаба, сильно связан с разбросом последних по составу, размерам и форме, и это является одним из факторов, затрудняющих практическое использование наноматериалов. В свою очередь структура и свойства ультрадисперсных сред (полимерных нанокомпозитов и магнитных жидкостей) зависят от механизма образования нанофазы и конкрет-

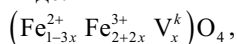
ными условиями процесса ее формирования [6]. Таким образом, в нанотехнологиях весьма важным является умение получать среды, содержащие наноразмерные частицы с требуемой дисперсностью и диагностировать их. Следовательно, успешное и воспроизводимое «конструирование» материалов, содержащих нанообъекты и обладающих заданными свойствами, возможно только после тщательного изучения их структуры и характеристик, в том числе, полученных с помощью модельных представлений. Разработка эффективных методов модифицирования магнитных наноматериалов также требует выявления механизмов влияния различных физических и физико-химических воздействий на кристаллическую структуру и магнитные свойства ультрадисперсных магнитных частиц.

Данная работа посвящена исследованию изменения структуры и распределения по размерам малых частиц Fe_3O_4 при взаимодействии с ПАВ, облучении и нагревании. При этом наибольший интерес представляет исследование особенностей структурного состояния приповерхностного слоя наночастиц с размером $R < 10$ нм.

Объектами исследования служили ансамбли ультрадисперсных частиц Fe_3O_4 размером 6–10 нм, полученных методом соосаждения солей двух- и трехвалентного железа в водно-органической среде. Стабилизацию частиц осуществляли олеиновой кислотой.

Согласно данным рентгенофазового анализа все частицы, синтезированные из различных сред (вода, ацетон, уксусная кислота, диоксан), имели однотипные рентгенограммы, характерные для магнетитовой фазы с кубической гранецентрированной решеткой, параметр которой не всегда совпадал с периодом решетки массивного образца стехиометрического магнетита Fe_3O_4 (0,8397 нм). Наибольшее значение параметра решетки получено для частиц, приготовленных дроблением монокристалла Fe_3O_4 и имеющих средний размер частиц 20 нм. С уменьшением размера кристаллитов наблюдается тенденция к уменьшению параметра решетки. Наименьший параметр решетки был обнаружен для частиц, полученных в среде ацетона. Уширение рефлексов указывает, что наблюдаемые изменения параметра решетки можно связать с различным уровнем нестехиометрии магнетита и неодинаковым влиянием приповерхностного слоя частиц на их объемную часть.

Действительно, процесс образования структуры сопровождается изменением соотношения Fe:O в кристаллите. С ростом кристаллитов соотношение Fe:O смещается в сторону избытка железа. Преобладающим типом дефектов являются катионные и анионные вакансии. В частности, при отклонениях в сторону избытка кислорода, образцы имеют высокую концентрацию катионных вакансий. Структурная формула такого магнетита может быть представлена в виде:



где V^k – катионные вакансии. Для магнетита, полученного в диоксановой среде, наблюдается незначительный разброс значений периода решетки, вычисленных из положений различных рефлексов. Характерным являются и низкие значения ширины рефлексов. Все это свидетельствует о высокой однородности структуры магнетита и малых микроискажениях в кристаллической решетке.

К числу физических методов исследований, на основе которых можно получить сведения о распределении числа $G(R)$ и объема $G_v(R)$ частиц ультрадисперсного порошка (УДП) по размерам, относятся электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ. Трудоемкость указанных методов и неоднозначность данных по распределению частиц при их сопоставлении обуславливают актуальность разработки новых методик анализа УДП. Используемая в работе методика основана на предположении о сферической форме частиц и слабом влиянии микроискажений на уширение рентгеновских дифракционных линий УДП.

Анализ результатов рентгеновских исследований и данных электронной микроскопии свидетельствует о широком разбросе частиц по размерам, а также об их удовлетворительном согласии обеих методик. Последнее в свою очередь говорит об адекватности рассмотренной модели сферических частиц.

Магнитные свойства образцов стабилизированных магнетитов, полученных из различных водно-органических сред, приведены в таблице.

Таблица

Водно-органическая среда	Восприимчивость χ_0 (1000 Гц)	Намагниченность насыщения* μ_s , кА/м	Остаточная намагниченность μ_r , А/м	Коэрцитивная сила H_c , А/м
Fe ₃ O ₄ /ацетон	5,3±0,03	300±20	600±50	800±50
Fe ₃ O ₄ /диоксан	7,0	400±20	1000±50	2300±50
Fe ₃ O ₄ /уксусн. к-та	3,2	300±20	6000±100	12500±100
Fe ₃ O ₄ /вода	303	220±20	650±20	1400±50

* намагниченность насыщения измерена на вибрационном магнитометре во внешнем поле 3500 Э

Видно что, намагниченность насыщения синтезированных магнетитов составляет 200–400 кА/м, что существенно меньше, чем для массивного магнетита. Наиболее высокие значения M_s наблюдаются для магнетитов, синтезированных из диоксановой среды. Отношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения для большинства магнетитов не превышает 0,005, что свидетельствует об антиферромагнитной упаковке частиц.

Важная информация о локальных напряжениях решетки и анизотропии формы частиц может быть получена из анализа коэрцитивной силы магнетитов. Из таблицы видно, что значения H_c для частиц изменяются в широких пределах от 0,8 до 12,5 кА/м. Величина H_c является структурно-чувствительным макроскопическим параметром, на который оказывают влияние упругие деформации кристаллической решетки, зародыши второй фазы, форма частиц, а также участки решетки со значительными отклонениями симметрии от кубической. Такие участки могут быть не обнаружены рентгеновским методом ввиду малой их протяженности (например, поверхностный слой частиц), однако их можно зарегистрировать методом мёсбауэровской спектроскопии (ЯГР).

Для большинства стабилизированных частиц ЯГР-спектры представляют сложную суперпозицию секстетов или дублетов от ионов железа, отличающихся средним значением магнитного момента, степенью окисления. Эти различия связаны прежде всего с неодинаковым размером частиц. Наряду с линиями от ионов железа, расположенных в объемной части кристаллитов, присутствуют компоненты от ионов железа приповерхностного слоя. По интенсивности этих компонент можно судить об относительной доле ионов железа, расположенных в разупорядоченном приповерхностном слое частиц. Для магнетитов, спектры которых позволяли однозначно выделить такие компоненты, доля поверхностных ионов составляла от 10 до 15 % от их общего содержания.

Для магнетитов, полученных из водно-уксусной среды, наблюдался сложный магниторелаксационный спектр с уширенными линиями и повышенной амплитудой его центральной части. Такие спектры наблюдаются для магнитных частиц с размером менее 10 нм. В этом случае, тепловые флуктуации меняют направление магнитного момента частиц и приводят к усреднению значения магнитного поля на ядре до нуля, что сопровождается исчезновением сверхтонкой структуры спектра. При этом кристаллит, как известно, не теряет магнитного момента. Большая часть кристаллитов, полученных из водно-уксусной среды, представляет собой конгломераты частиц. Их приповерхностный слой содержит большое количество дефектов. Влияние приповерхностного слоя на структурное состояние объемной части кристаллитов заметно выше, чем для магнетитов из водной среды, и сопровождается значительным уширением рентгеновских рефлексов (440).

При синтезе магнетита из водной среды формируются относительно крупные частицы (10–20 нм), на поверхности которых по данным ЯГР присутствуют зародыши фаз типа ферригидрита или гидроксида железа. Однако поверхностный слой этих частиц выражен слабо на фоне их объемной части. Эти наночастицы имеют наибольшие значения эффективных полей $H_{эфф}^{57}$ на ядрах Fe^{57} и изомерного сдвига δ . Степень окисления ионов железа в матрице магнетита соответствует Fe^{3+} . В приповерхностном слое частиц, по-видимому, присутствуют сторонние фазы, содержащие ионы

Fe^{2+} . Относительно слабое влияние приповерхностного слоя на структуру объемной части частиц коррелирует с низким значением квадрупольного расщепления и слабым уширением рентгеновского рефлекса (440).

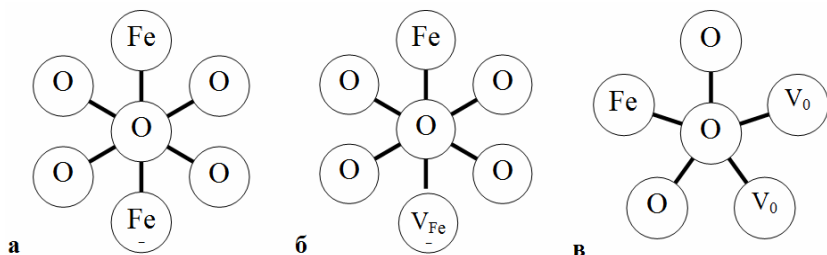
Наибольший научный и практический интерес представляют магнетиты, синтезированные из диоксановой среды. Особенностью их кристаллической структуры являются низкая концентрация катионных вакансий и сдвиг стехиометрии состава в сторону Fe_2O_3 .

При воздействии ПАВ существенно изменяются параметры решеток частиц (наиболее заметно у полученных в ацетоновой среде ($\Delta a = 0,004$ нм), и в наименьшей степени – в водной ($\Delta a = 0,001$ нм)), что свидетельствует о сильном влиянии ПАВ на поверхностные слои и как следствие – на структуру объемной части кристаллитов. В результате свойства зависят не только от собственно размеров частиц, но и от вида их распределения по размерам. При стабилизации частиц у всех синтезированных магнетитов также наблюдается уменьшение значений $H_{\text{эфф}}$. Это может быть связано с изменением интенсивности косвенного обменного взаимодействия на границе раздела твердая фаза – ПАВ. Для всех частиц, кроме синтезированных в уксусной среде, при этом изменяется изомерный сдвиг ЯГР-спектров от ионов железа, расположенных в поверхностном слое. Этот факт связан с тем, что в процессе стабилизации происходит перенос электронной плотности от ионов железа на молекулы ПАВ или наоборот.

Оценка толщины поверхностного слоя, взаимодействующего с молекулами ПАВ, а также характера изменения электронной плотности на ядрах Fe^{57} , локализованных в этом слое, при стабилизации частиц, показала возможность их классификации по кристаллохимическому состоянию. Для частиц со слабо развитым поверхностным слоем (относительная глубина $h/R < 0,1$) электронная плотность в атомном объеме ионов железа, расположенных в приповерхностном слое ниже, чем в сердцевине частицы. При их стабилизации электронная плотность молекул ПАВ переносится на поверхностные ионы железа. Это возможно когда поверхность частиц является акцептором, т. е. содержит в избытке ионы Fe^{3+} , или кислородные вакансии. В частицах с относительной толщиной приповерхностного слоя $0,1 < h/R < 0,2$ электронная плотность атомных объемов ионов железа одинакова как вблизи поверхности, так и в объеме частицы. При стабилизации таких частиц не происходит изменения характера химической связи ионов железа поверхностного слоя с ионами кислорода. Частицы с развитым поверхностным слоем ($h/R > 0,2$) отличаются от других тем, что в процессе стабилизации ионы железа переносят электронную плотность на молекулы ПАВ. Поэтому в этих слоях содержится избыточная концентрация ионов Fe^{2+} , т. е. происходит нарушение стехиометрии в сторону избытка кислорода.

Таким образом, при одной и той же технологии, в зависимости от скорости соосаждения и среды синтеза на поверхности частиц формируется слой, имеющий разную толщину и кристаллохимическое строение. В

результате, в поверхностном слое ультрадисперсных частиц могут встречаться комплексы трех типов, существенно отличающиеся по балансу перекрытия электронных оболочек атомов и катионов:



Для уравнивания сил притяжения между анионами и катионами в случае *б*) и *в*) потребуется смещение ионов кислорода О, из идеальных положений равновесия, что вызывает дополнительные искажения октаэдров. Аналогичные процессы происходят в поверхностном слое тонких кристаллических пленок. На структурное состояние частиц можно влиять электрическими и магнитными полями, в том числе и благодаря активным центрам, существующим на их поверхности (например, гидроксидам $\text{Fe}(\text{OH})_2$). Таким образом, изменение свойств ферритов, содержащих двух- и трехвалентные катионы, при различных воздействиях (адсорбции молекул ПАВ, газов в коронном разряде) можно объяснить влиянием инжектированных кислородных ионов на состояние поверхности частиц магнитных оксидов за счет уменьшения количества разновалентных ионов (аннигиляции дефектов) и изменения частоты электронных переходов вследствие изменения энергии активации.

Литература

1. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539–574.
2. Суздалев И.П., Суздалев П.И. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 3. С. 203–240; 2009. Т. 75. № 8. С. 715–752.
3. Байбуртский Ф.С. Магнитные жидкости: Способы получения и области применения. <http://magnetic liquid.narod.ru/Autority/008.htm>
4. Kozhitov L.V., Kozlov V.V., Kostishyn V.G., Morchenko A.T., Muratov D.G. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2009. V. 5. 012021 (9 pp.).
5. Ульзутуев А.Н., Ушаков Н.М., Кособудский И.Д. / В сб. «Химия твердого тела: IX Междунар. научная конференция». – Кисловодск: Сев-КавГТУ, 2009. – С. 324–325.
6. Волков А.В., Москвина М.А., Спиридонов Ф.М. и др. // Высокомолекулярные соединения. 2008. Т. 50. № 9. С. 1656–1664.

О ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПО ЭНЕРГИИ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Осипов Ю.В.

Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», Москва

Обычно для расчета параметров электронного газа в твердом теле при абсолютном нуле используют следующий алгоритм.

Следуя теории металлов Зоммерфельда [1], определив плотность состояний в фазовом пространстве (ФП) при абсолютном нуле как

$$\frac{V}{8 \cdot \pi^3}, \quad (1)$$

(V – объем твердого тела) рассчитывают полное число состояний в объеме ФП Ω , умножая Ω на плотность состояний (1)

$$\frac{\Omega \cdot V}{8 \cdot \pi^3}. \quad (2)$$

Затем начинают заполнять эти состояния электронами, имея в виду, что в одной точке ФП могут находиться два электрона с противоположно направленными спинами, что в полной мере отвечает принципу Паули в случае, когда спин-спиновое расщепление отсутствует. Заполнив полностью объем ФП Ω свободными N электронами, которые содержатся в твердом теле, записывают равенство

$$2 \cdot \frac{\Omega \cdot V}{8 \cdot \pi^3} = N. \quad (3)$$

В (3) первая цифра в левой части равенства обусловлена именно тем, что в одном состоянии могут находиться два электрона с противоположно направленными спинами, и не может вызывать каких-либо возражений.

Сомнения в необходимости умножения на два появляются при температурах, отличных от абсолютного нуля:

1. С ростом температуры число состояний в ФП увеличивается (в том числе занятых одним электроном и не занятых электронами вообще), а мы продолжаем умножать на два.

2. Функция распределения Ферми-Дирака определяет вероятность нахождения *одной* частицы в *одном* состоянии, а ведь, как следует из написанного выше до слова «сомнения», большинство состояний при температурах, далеких от температуры Ферми, при этом занято двумя электронами.

Именно поэтому и предлагается другая функция распределения, свободная от указанных противоречий, которая описывает систему при температурах отличных от нуля Кельвина, где предусмотрено наличие состояний с двумя частицами, одной частицей и свободных состояний.

Пусть μ – химический потенциал электронов такой системы, ε – энергия одного электрона, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. В этом случае фактор Гиббса для состояний, занятых двумя электронами с одинаковой энергией можно представить следующим образом:

$$\exp\left(\frac{2 \cdot \varepsilon - 2 \cdot \mu}{k_B \cdot T}\right), \quad (4)$$

фактор Гиббса для состояний, занятых одним электроном [2], –

$$\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B \cdot T}\right) \quad (5)$$

и соответственно, статистическая сумма будет равна

$$\exp\left(\frac{2 \cdot \varepsilon - 2 \cdot \mu}{k_B \cdot T}\right) + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B \cdot T}\right) + 1. \quad (6)$$

Тогда вероятность того, что состояние занято двумя электронами с одинаковой энергией, равна

$$\Phi_2 = \frac{\exp\left(\frac{2 \cdot \varepsilon - 2 \cdot \mu}{k_B \cdot T}\right)}{\exp\left(\frac{2 \cdot \varepsilon - 2 \cdot \mu}{k_B \cdot T}\right) + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B \cdot T}\right) + 1}, \quad (7)$$

одним электроном –

$$\Phi_1 = \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B \cdot T}\right)}{\exp\left(\frac{2 \cdot \varepsilon - 2 \cdot \mu}{k_B \cdot T}\right) + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B \cdot T}\right) + 1}. \quad (8)$$

Имея ввиду, что события Φ_1 и Φ_2 взаимоисключающие, то искомая функция распределения примет вид

$$\Phi = \frac{\exp\left(\frac{2 \cdot \varepsilon - 2 \cdot \mu}{k_B \cdot T}\right) + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B \cdot T}\right)}{\exp\left(\frac{2 \cdot \varepsilon - 2 \cdot \mu}{k_B \cdot T}\right) + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B \cdot T}\right) + 1}. \quad (9)$$

Разделив числитель и знаменатель выражения (9) на $\exp(2(\varepsilon - \mu)/(k_B T))$, окончательно получим

$$\Phi = \frac{1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu}{k_B \cdot T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu}{k_B \cdot T}\right) + \exp\left(-\frac{2 \cdot \varepsilon - 2 \cdot \mu}{k_B \cdot T}\right)}. \quad (10)$$

Зависимости функций $\Phi 1$, $\Phi 2$, Φ и функции Ферми – Дирака – F и их производных по $x = (\varepsilon - \mu)/(k_B \cdot T)$ показаны на рисунках 1 и 2, соответственно.

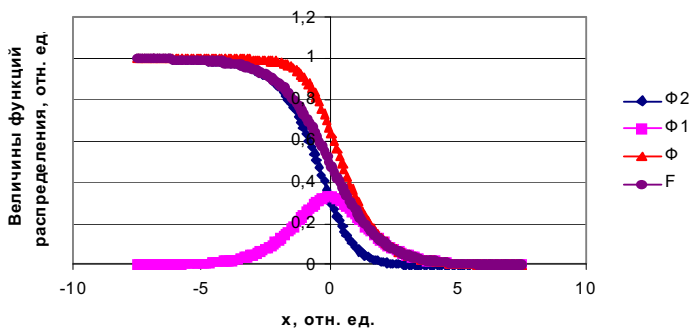


Рис. 1. Зависимость функций распределения от x

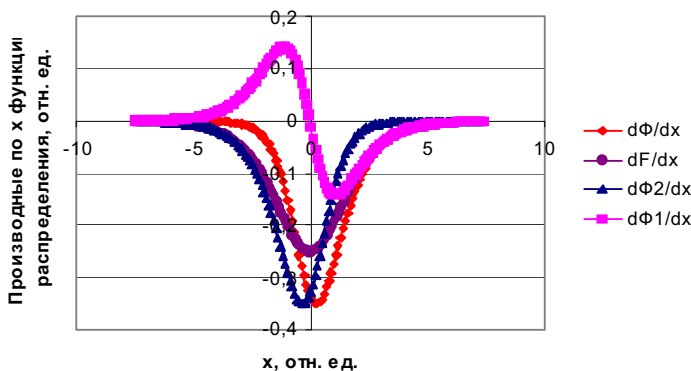


Рис. 2. Зависимость производных функций распределения по x от x

Представляется, что в каких-либо комментариях или выводах нет необходимости, но автор с удовольствием получил бы критические замечания и советы по адресу: osipov@mis.ru.

Литература

1. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Т. 1. М.: Мир, 1979. 399 с.
2. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. М.: Наука, 1977. 336 с.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ», Санкт-Петербург

Возможности, предоставляемые ИК-спектроскопией отражения для анализа характеристик полупроводниковых материалов, известны по многочисленным публикациям. Большинство из них посвящены исследованиям параметров зонной структуры, определению концентрации и кинетических параметров носителей заряда. Реже предметом исследования становился такой специальный вопрос, как характеристика анизотропии материала или пленки по ИК-спектрам. В частности, известны ИК-спектроскопические исследования, посвященные исследованию двулучепреломления в слоях пористого кремния [1], политипизма в SiC [2]. Еще одно потенциально интересное применение, которое предлагает ИК-спектроскопия отражения, – это исследование параметров материалов и полупроводниково-диэлектрических микро- и наноконструкций на различных стадиях технологического процесса, а также уже готовых изделий.

В настоящей работе с применением инфракрасного Фурье-спектрометра Nicolet-6700 с микроскопом Continuum (производство концерна Thermo) исследованы два вида объектов. Первый – монокристаллический SiC, полученный по методу ЛЭТИ [3]. Второй – матричное фотоприемное устройство на основе антимонида индия (HG 2066), изготовленное по технологии, аналогичной [4, 5].

1. Кристаллы SiC различной кристаллографической ориентации

Инфракрасные спектры отражения карбида кремния определены для кристаллов с различной степенью легирования (рис. 1). Форма полученных спектров согласуется с формой кривых, полученных в работе [6]. Аппроксимация спектров теоретической зависимостью [6], учитывающей плазмон-фононные эффекты, позволяет определить концентрацию носителей заряда и их подвижность. Концентрацию можно определить более простым способом – по положению минимума отражения, соответствующего частоте плазмонного резонанса [6]. На рис. 2 приведены типичные спектры отражения для SiC с различной концентрацией носителей, указаны частоты плазмонного резонанса.

В области остаточных лучей (рис. 2) наблюдается интенсивное поглощение и резкий максимум коэффициента отражения. В области максимума отражения форма кривых неодинакова для кристаллов различного структурного совершенства, а также различных кристаллографических ориентаций отражающей плоскости.

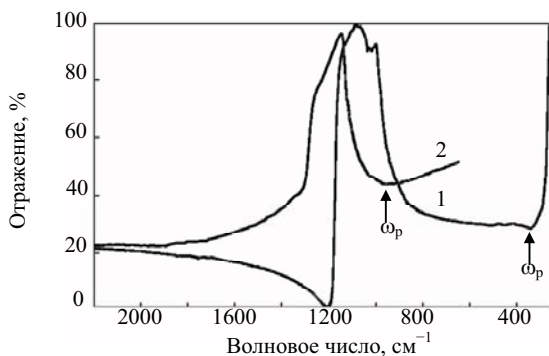


Рис. 1. Спектры отражения монокристаллического SiC с различной концентрацией носителей заряда: 1 – $\sim 10^{17}$; 2 – $\sim 10^{18}$ см $^{-3}$

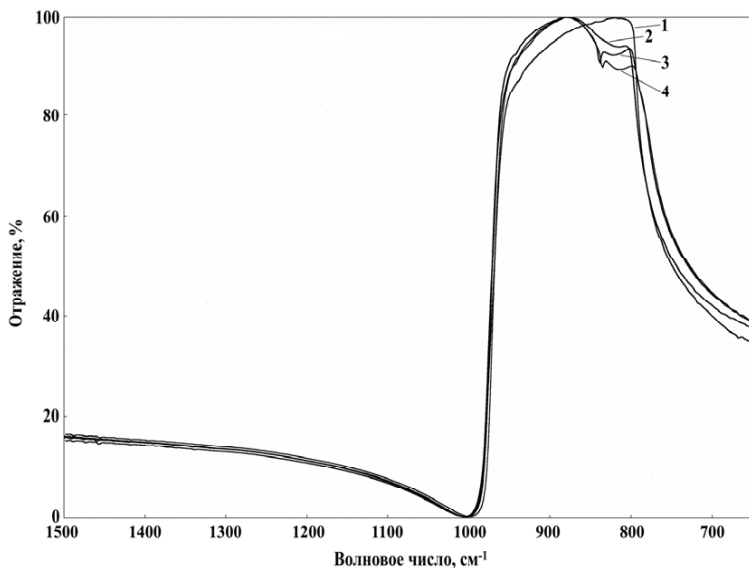


Рис. 2. Спектры монокристаллов SiC: 1 – политип 15R-6H; политип 4H различной кристаллографической ориентации: 2 – (0001), 3 – $(11\bar{1}0)$, 4 – $(11\bar{2}0)$

При структурном совершенстве, допускающем неопределенность политипа, а также довольно высокую плотность дислокаций и наличие пор, форма максимума повторяет классическую форму теоретической за-

висимости, полученную без учета фактора анизотропии (кривая 1). При этом форма максимума практически не зависит даже от политипа. В отсутствие существенной концентрации указанных дефектов структуры форма максимума отражения зависит от ориентации плоскости отражения.

В случае политипа 4Н (поры отсутствуют) наблюдается небольшое раздвоение максимума. Форма образующейся “седловины” различна для представленных ориентаций (кривые 2–4), причем глубина ее тем больше, чем в менее симметричном направлении вырезана пластина (кривая 4). Действительно, в направлениях в кристалле, отличных от направления оптической оси, для взаимно ортогональных поляризаций света существуют два различных показателя преломления.

Известно, что выращивание эпитаксиальных слоев на SiC должно производиться на подложках, разориентированных на $6-8^\circ$ по отношению к высокосимметричному направлению в кристалле (0001) для наследования политипной структуры. Поэтому принципиальной является возможность оценки ориентации подложки неразрушающим методом. Полученные результаты показали, что форма спектра инфракрасного отражения в области максимума отражения является характеристикой ориентации кристалла карбида кремния.

2. Фотоприемная матричная структура на основе InSb–SiO₂

Фотоприемные матрицы на основе антимонида индия в основе своей представляют фоточувствительный слой InSb (каждый элемент которого имеет контакт с соответствующим n^+ - p -переходом) с нанесенным на него просветляющим покрытием из SiO₂. Определенный вне зоны контактов (падение света – со стороны SiO₂) спектр отражения структуры позволяет проконтролировать одновременно параметры слоев InSb и SiO₂ готового изделия (рис. 3).

Толщины слоев InSb и SiO₂ были определены из известного [8] выражения $nd = \lambda_1 \lambda_2 / |\lambda_1 - \lambda_2|$, где λ_1 и λ_2 – спектральные положения соседних минимума и максимума интерференции. Для показателей преломления использовались справочные значения $n_{\text{SiO}_2} = 1,46$ и $n_{\text{InSb}} = 4,29$. Получено, что толщина слоя InSb – 6,1 мкм, а SiO₂ – 0,8 мкм.

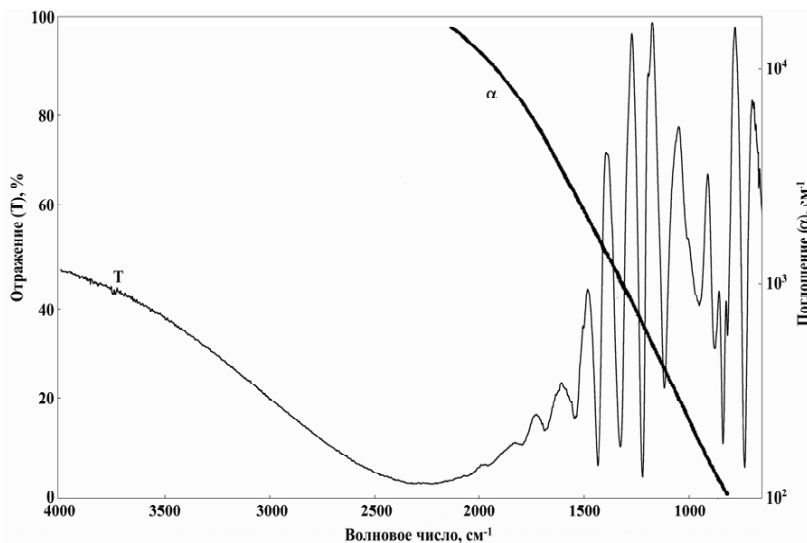


Рис. 3. Спектры отражения структуры InSb-SiO₂ (T) и коэффициента отражения антимонида индия (α)

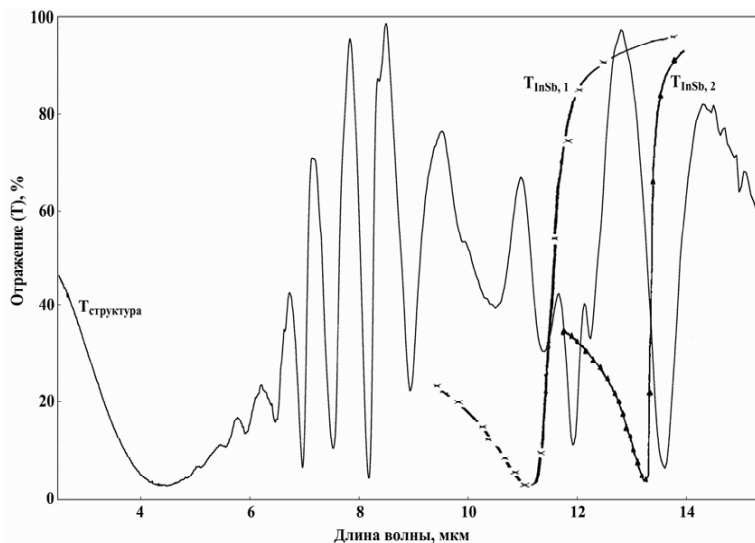


Рис. 4. Спектры коэффициентов отражения структуры InSb-SiO₂ и антимонида индия с различными концентрациями носителей заряда: 1 – $4,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 2 – $2,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$

Следует обратить также внимание. Что в области спектра, соответствующей примерно 1000 см^{-1} , амплитуда интерференционной картины имеет выраженный минимум, что связывается с минимумом отражения от InSb. Действительно, как следует из спектра отражения InSb [9], в этой области имеет место минимум отражения, связанный с плазмонным резонансом. Сопоставление спектра отражения исследуемой структуры и спектров отражения InSb для разных концентраций свободных носителей заряда (рис. 4) позволило бесконтактным способом с помощью ИК Фурье-спектроскопии произвести оценку также и концентрации носителей в фоточувствительном слое InSb. Как следует из рис. 4 (кривая $T_{\text{InSb}, 1}$), она близка к значению $4 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$. Погрешность такой оценки весьма невелика. Это следует из того, что спектральное положение кривой отражения $T_{\text{InSb}, 2}$ для концентрации носителей, отличающейся на $0,12\text{ см}^{-3}$, находится явно вне области минимума амплитуды интерференции.

Литература

1. Кузнецова Л.П. Исследование двулучепреломления в слоях пористого кремния методом инфракрасной Фурье-спектроскопии. / Кузнецова Л.П., А.И. Ефимова, Л.А.Осминкина, Л.А.Головань, В.Ю.Тимошенко, П.К.Кашкаров. // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44. – № 5. – С. 780–784.
2. Pitman K.M. Optical properties of silicon carbide for astrophysical applications. / Pitman K.M., Hofmeister A.M., Corman A.B., Speck A.K. // *Astronomy & Astrophysics*. – 2008. – V. 483. – № 2. – P. 661–672.
3. Лучинин В.В. Отечественный полупроводниковый карбид кремния: шаг к паритету. / Лучинин В.В., Таиров Ю.М. // Современная электроника. – 2009. – № 7. – С. 12–15.
4. Rogalski L. Optical detectors for focal plane arrays. // *Opto-Electronics Review*. – 2004. – V. 12. – P. 221–245.
5. Васильев Ю.Б. Высокочувствительный субмиллиметровый фотоприемник на основе InSb. / Васильев Ю.Б., Усикова А.А., Ильинская Н.Д., Петров П.В., Иванов Ю.Л. // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42. – № 10. – С. 1253–1255.
6. Narita K. Characterization of Carrier Concentration and Mobility in *n*-type SiC wafers Using Infrared Reflectance Spectroscopy. / Narita K., Hijkata Y., Yaguchi H., Yoshida S., Nakashima S. // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2004. – V. 43. – № 8A. – P. 5151–5156.
7. Johnson E.J. Semiconductors and Semimetals. / R. K. Willardson and A. C. Beer, eds. // Academic Press. – N.Y. – 1967. – V. 3. – P. 153–258.
8. Глудкин О.П. Устройства и методы фотометрического контроля в технологии производства ИС. / Глудкин О.П., Густов А.Е. М.: Радио и связь, 1981.
9. Несмелова И.М. Оптические свойства узкощелевых полупроводников. / Несмелова И.М. – Новосибирск: Наука, 1992.

К ВОПРОСУ О ПРОБОЕ ПЛАВЛЕННОГО КВАРЦА
СФОКУСИРОВАННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ПУЧКАМИ

Савинцев А.П., Гавашели Д.Ш.*, Гавашели Ю.О.

Кабардино-Балкарский госуниверситет, Нальчик

*НИИ ПМА КБНЦ РАН, Нальчик

Лазерное излучение высокой интенсивности может приводить к лучевому пробое прозрачных твердых тел. Разрушения, возникающие в подобных средах под действием наносекундных лазерных импульсов, наиболее целесообразно разделить на разрушения, возникающие в идеально чистых средах, и разрушения, обусловленные примесями [1]. Согласно этому подходу, различают порог несобственного лазерного пробоя, обусловленный разрушением на дефектах, примесях, включениях [2] и порог собственного пробоя, определяемый лучевой стойкостью предельно чистого вещества [3].

Самофокусировка лазерного излучения высокой интенсивности приводит к неконтролируемому повышению плотности мощности в облучаемом объеме, что может давать неточные данные по порогам пробоя, поскольку начало разрушения будет определяться порогом самофокусировки лазерного пучка [4].

Для лучевого пробоя прозрачных твердых тел короткими лазерными импульсами имеет место определенная зависимость порога лучевого разрушения от длительности импульса. Исследование характера подобной зависимости, помогает понять механизмы и закономерности лазерного пробоя.

На основе экспериментальных данных, приведенных в [5], с использованием компьютерной программы математического моделирования Matlab 7 изучена зависимость порога лазерного пробоя I плавленого кварца сфокусированным лазерным излучением от длительности импульса τ в наносекундном диапазоне, и проведено приближение рассмотренных данных стандартными параметрическими и непараметрическими моделями (рис. 1). Программа Matlab 7 позволяет за короткое время «проиграть» с помощью изменения параметров различные конструктивные модели и избежать принципиальных ошибок.

Нами было установлено, что приближение данных наиболее адекватно проводится с использованием параметрической степенной модели $f(x) = ax^b$.

Для данных, аппроксимируемых кривой 1, имеем коэффициенты: $a = 1,09$ и $b = -0,56$; для данных, аппроксимируемых кривой 2, получили $a = 2,75$ и $b = -0,56$ [6].

Были проведены оценки пригодности приближения. Одним из критериев является сумма квадратов ошибок SSE (Sum of squares due to error), она должна быть не слишком большой. Для кривой 1 имеем $SSE = 35,54$, а для кривой 2 – $SSE = 37,02$.

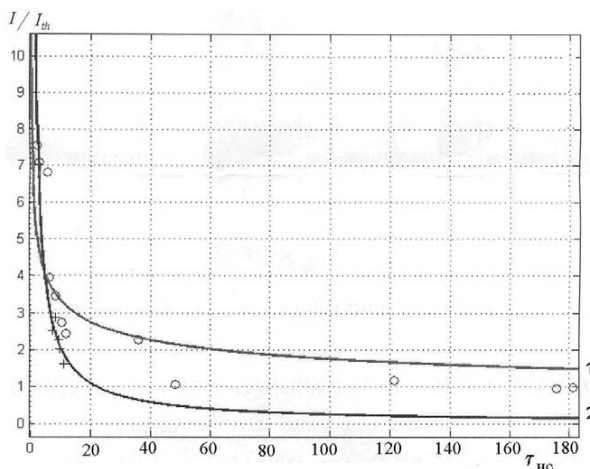


Рис. 1. Зависимость порога лучевого разрушения от длительности лазерного импульса прямоугольной (1) и гауссовой (2) временной формы. 1 – $\lambda = 1,05$ мкм, $D_n = 7,2$ мкм, $I_{th} = 8 \cdot 10^{11}$ Вт/см² ($\tau < 40$ нс); $\lambda = 0,53$ мкм, $D_n = 5,0$ мкм, $I_{th} = 7,5 \cdot 10^{11}$ Вт/см² ($\tau > 40$ нс); 2 – $\lambda = 1,05$ мкм, $D_n = 5,0$ мкм, $I_{th} = 1,5 \cdot 10^{12}$ Вт/см² (λ – длина волны лазерного излучения, D_n – диаметр фокального пятна сфокусированного излучения на уровне e^{-1} от максимальной интенсивности в центре пучка, I_{th} – пороговая интенсивность разрушения для длинного импульса – непрерывного излучения)

Итак, согласно нашим расчетам в изучаемом диапазоне τ (наносекундные импульсы) порог лазерного разрушения в плавленом кварце обратно пропорционален $\sqrt{\tau}$.

Как видно из рис. 1, при фокусировке излучения в пятно 5–7,2 мкм пороги лучевого пробоя плавленого кварца при $\tau > 40$ нс довольно стабильны (на уровне $7,5 \cdot 10^{11}$ Вт/см²), а для $\tau < 40$ нс растут, достигая величины $6 \cdot 10^{12}$ Вт/см² (при $\tau = 2$ нс).

Поскольку в [7] указан порог лучевого пробоя плавленого кварца импульсом рубинового лазера длительностью 30 нс на уровне $1,45 \cdot 10^{10}$ Вт/см², то данные, приведенные на рис. 1, описывают, скорее всего, размерную зависимость порога собственного пробоя оптически прозрачного материала. В таком случае механизм теплового взрыва включений [5] не вполне подходит для рассмотренных значений порога лучевого пробоя.

Для сравнения можно указать, что порог собственного пробоя силикатного стекла К8 (на длине волны $\lambda = 1,05$ мкм) согласно [3] составляет $8,8 \cdot 10^{12}$ Вт/см² (при $\tau = 1,5$ нс).

Таким образом порог собственного пробоя плавленого кварца сфокусированными лазерными пучками наносекундной длительности обратно пропорционален корню квадратному из значения длительности лазерного импульса.

Литература

1. Делоне Н.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. М. Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989. 280 с.
2. Глебов Л.Б., Ефимов О.М., Никоноров Н.В. и др. Оптический пробой поверхности стекла К8, модифицированной низкотемпературным ионным обменом. // Квантовая электроника. 1985. Т. 12. № 10. С. 2144–2147.
3. Глебов Л.Б., Ефимов О.М., Либенсон М.Н. и др. Новые представления о собственном оптическом пробое прозрачных диэлектриков. // Доклады АН СССР. 1986. Т. 287. № 5. С. 1114–1118.
4. Бородин В.Г., Глебов Л.Б., Ефимов О.М. и др. Влияние фокусировки излучения и качества обработки поверхностей оптической системы на измерение порогов оптического пробоя. // Квантовая электроника. 1987. Т. 14. № 1. С. 106–112.
5. Маненков А.А. Проблемы физики взаимодействия мощного лазерного излучения с прозрачными твердыми телами в области сверхкоротких импульсов. // Квантовая электроника. 2003. Т. 33. № 7. С. 639–644.
6. Савинцев А.П., Гавашели Д.Ш., Гавашели Ю.О. Изучение механизмов пробоя прозрачных твердых тел наносекундными лазерными импульсами. / Тез. докл. 8 Всерос. симпозиума «Проблемы физики ультракоротких процессов в неравновесных средах». М.: ОИВТ РАН. 2010. С. 19.
7. Рэди Дж. Действие мощного лазерного излучения. / Под ред. С.И. Анисимова. М.: Мир, 1974. 468 с.

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ
ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ЭОССергеев И.Н., Макаева Л.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Оксидные пленки на основе системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ широко применяются в качестве функциональных покрытий в микро- и нанoeлектронике, в автомобильной и электротехнической промышленности [1–10]. Основными параметрами защитного покрытия, определяющими его физико-химическую стойкость, являются структура и состав поверхности [4, 5, 8]. Выяснение механизмов деградации оксидной поверхности под влиянием внешних факторов, а также разработка методов ее целенаправленного модифицирования являются актуальной задачей.

Полупроводящая глазурь представляет собой стекловидное покрытие с электронным характером электропроводности, состоящее из 20...40 масс. % электропроводящих кристаллических компонентов и 60...80 масс. % стеклообразующих оксидов. В качестве электропроводящих компонентов используют окислы титана, железа, хрома, олова, сурьмы и другие оксиды, а в качестве стеклообразующих применяют оксиды SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , BaO и др. [2]. Нанесение полупроводящих глазури является одним из наиболее эффективных методов борьбы с электрическим разрядом на поверхности изолятора, работающего в условиях загрязнения и увлажнения. Однако полупроводящие глазури, как и стекла, подвержены коррозии и электромиграции подвижных ионов, а при низкой термоустойчивости дополнительно и тепловому удару. В случае, когда глазурь работает в условиях вакуума и бомбардируется заряженными частицами, проявляются радиационно-стимулированные эффекты [4, 5].

Для целенаправленного изменения свойств оксидных пленок обычно применяют термообработку в вакууме или контролируемой среде, а также различные способы электронно-лучевого или ионного воздействия. Кроме того, резкого повышения радиационной стойкости можно добиться подбором состава стекла. Так, в работе [11] была обнаружена необычно полная регенерация обширного дефекта, вызванного электронным облучением в тонкой пленке стекла $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Измерения с помощью электронного темнопольного детектора и электронного спектрометра, который позволял изучать химический состав стекла непосредственно в зоне облучения, показали, что ионы Ca^+ мигрируют из зоны воздействия луча приблизительно на расстояние в 10 нм (во время облучения) и возвращаются на место во время регенерации. Кислородные атомы захватываются в ловушки в молекулярном состоянии (O_2) и не мигрируют. По данным СХПЭЭ стекло полностью возвращается к первоначальному композиционному и струк-

турному состоянию, указывая на то, что термодинамически система находится в глубоком энергетическом минимуме. По данным [11] к самовосстановлению способно не любое стекло, а известково-силикатное стекло состава $(\text{CaO-Al}_2\text{O}_3)_{0,9}(\text{2SiO}_2)_{0,1}$. При существенных отклонениях от этих пропорций регенерация радиационных дефектов не наблюдается.

Состав приповерхностных слоев, формирующихся на стекле или глазури при термо- и электронно-стимулированной сегрегации, контролируется, как правило, методами, имеющими высокую поверхностную чувствительность - оже-электронной (ОЭС) и фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС). В связи с тем, что фотоны по сравнению с электронами в меньшей степени разрушают исследуемую поверхность, предпочтение отдается РФЭС. Другая важная проблема при исследовании диэлектриков методом ОЭС связана с электростатической зарядкой поверхности. Накопление зарядов на поверхности диэлектриков при воздействии на них электронного зонда создает в тонком приповерхностном слое сильное электрическое поле, вызывающее электромиграцию подвижных ионов (Na, K, Cl и т. п.) и изменяющее состав поверхности. С другой стороны по данным [6] при соблюдении некоторых условий (низкие плотность тока и энергия первичного пучка, малое время воздействия и т. д.) применение ОЭС вполне оправдано. Кроме того, современные оже-спектрометры, по сравнению с РФЭС, имеют гораздо более высокое пространственное разрешение.

Перечисленные процессы хорошо изучены в щелочно-силикатных и свинцово-силикатных стеклах [7], в то время как для полупроводящих покрытий данных значительно меньше. Анализ зарубежных работ по обсуждаемой проблеме, выполненных в последние годы, показывает, что при изучении таких сложных композиционных материалов, как полупроводящие глазури, наиболее перспективно сочетание поверхностно-чувствительных методов анализа (РФЭС, ОЭС, сканирующей зондовой микроскопии), глубинных профилей концентрации (ВИМС) и рентгенофазового анализа кристаллических электропроводящих компонентов. Так, в работе [8] с применением перечисленных методов показано, что коррозионная стойкость и долговечность полупроводящей глазури определяется не только структурой, элементным и фазовым составом ее поверхностного слоя, но и топографией (макро- и нанощероховатостью) поверхности, а также фазовым составом объема. Кроме того, вследствие диффузионных процессов, сопровождающих высокотемпературный обжиг изоляторов с сырой глазурью, на электрофизические свойства покрытия влияют параметры обжига, а также структура и состав керамической подложки [9]. Несмотря на актуальность указанной темы подобные исследования полупроводящих покрытий, разработанных в России, крайне малочисленны [3, 10].

В данной работе приводятся некоторые результаты изучения методом ОЭС термо- и электронно-стимулированных изменений состава поверхности полупроводящей глазури, нанесенной на корундовую керамику ВК 94-1.

Образцы для исследований представляли собой пластины из корундовой керамики ВК 94-1 размерами $10 \times 10 \times 2$ мм с готовым полупроводящим глазурованным покрытием толщиной $\sim 0,2$ мм. В состав подложки (ВК 94-1) входят Al_2O_3 (95,14 масс. %), SiO_2 (2,5 %), а также окислы марганца (1,96 %) и хрома (0,48 %). Исследование влияния нагрева и электронного облучения на состав поверхности глазури проводили методом ОЭС. Образцы перед измерениями обезжировали и промывали, а финишную очистку их поверхности проводили в камере электронного спектрометра циклами, включающими ионно-аргонное распыление и отжиг образцов ($T \sim 650$ К). Электронно-стимулированные эффекты изучали с помощью электронной пушки спектрометра при $T \sim 300$ К, варьируя энергию первичного пучка E_p в интервале $1 \dots 2,2$ кэВ, а плотность тока на образец j_p от 1 до 2 мА/см^2 . Влияние отжига определяли при ступенчатом нагреве образцов в интервале $T = 500 \dots 975$ К и вакууме $p \leq 5 \times 10^{-7}$ Па. В этом случае снижали энергию и плотность тока первичных электронов до $\sim 1,8$ кэВ и $\sim 0,25$ мА/см^2 , а также сокращали время записи спектров путем использования энергетических окон, что позволило свести к минимуму эффекты зарядки и электронно-стимулированной десорбции.

Расчет поверхностной концентрации проводили с использованием факторов элементной чувствительности [12] и низкоэнергетических оже-переходов, так как они обеспечивают максимальную поверхностную чувствительность. Кроме того, в области низких энергий вторичных электронов выбранный тип энергоанализатора имеет наилучшее энергетическое разрешение. Для устранения фона истинно-вторичных электронов применяли методику аппаратурной компенсации, описанную в [13].

По данным оже-анализа нагрев до 775 К практически не изменяет состав поверхности глазури (рис. 1). Начиная с $T = 875$ К отмечается снижение амплитуды пика углерода (272 эВ), появляются признаки серы (156 эВ) и калия (252 эВ). Уменьшение углеродного покрытия сопровождается ростом пика при энергии 76...78 эВ, соответствующего SiO_2 . При $T > 875$ К начинают заметно увеличиваться пики кислорода (507 эВ) и CaO (290 эВ). Отметим, что в процессе отжига электронно-стимулированные эффекты практически не проявляются, что возможно объясняется возросшей диффузией кислорода.

В соответствии с литературными данными неупорядоченные структуры по сравнению с кристаллическими сильнее подвержены электронно-стимулированным эффектам [6]. Результаты изучения ЭСД на поверхности глазури согласуются с этими выводами. При выдержке под пучком оже-пики SiO_2 , Al_2O_3 и CaO изменяются, причем SiO_2 быстрее других. На рис. 2 в качестве примера приведены зависимости амплитуды оже-пигов кремния (91 эВ) и Ca (290 эВ) от времени электронного облучения, полученные при комнатной температуре.

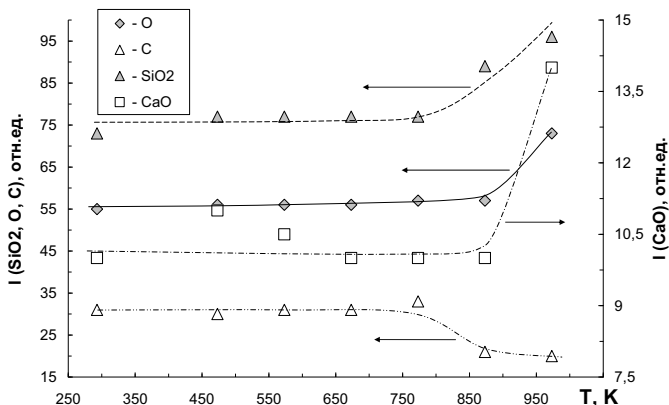


Рис. 1. Изменение амплитуды оже-пиков SiO_2 , CaO , O и C , соответствующих поверхности глазури, при нагреве до 975 К

Как видно из графиков, скорость разрушения SiO_2 в составе стеклофазы значительно превышает скорость ЭСД этого же оксида в составе алюмооксидной керамики [14]. Однако, необходимо отметить, что если электронно-стимулированная деградация SiO_2 на поверхности силикатных стекол хорошо известна [6], то относительно CaO данные противоречивы. В частности, при электронном облучении монокристалла CaO ЭДС не наблюдалась даже при больших дозах [15], в то время как облучение стекла с примесью CaO приводило к росту оже-пика Ca [6]. По-видимому, рост поверхностной концентрации Ca связан не с деградацией его оксида, а электронно-стимулированной сегрегацией ионов Ca^{+} .

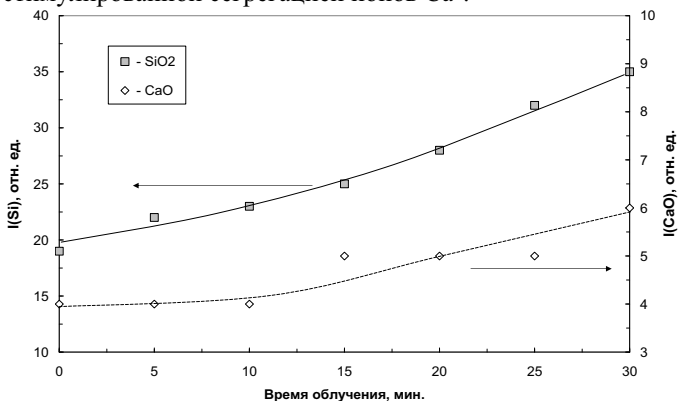


Рис. 2. Зависимость амплитуды оже-пиков Si (91 эВ) и Ca (290 эВ) от времени электронного облучения поверхности глазури, $T=300$ К

Полученные результаты показывают, что даже при относительно высоких температурах, соответствующих, например, вакуумной пайке металлокерамических узлов, состав поверхности глазури неконтролируемо изменяется. Кроме того, радиационная стойкость глазурированной поверхности значительно ниже, чем чистой корундовой керамики. Учет этих изменений позволит повысить надежность глазурированных керамических изоляторов.

Литература

1. В. Б. Березин, Н. С. Прохоров, Г. А. Рыков, А. М. Хайкин. Электротехнические материалы: Справочник. - М.: Энергоатомиздат, 1993.
2. Ушаков В. Я. Изоляция установок высокого напряжения. - М.: Энергоатомиздат, 1994.
3. К. В. Лебедь / XIII Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». / Сборник трудов в 3-х томах. Т. 1. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета. С. 60 (2007).
4. V. Cannillo, L. Esposito, E. Rambaldi, A. Sola and A. Tucci. // J. European Ceramic Society, v. 29, № 9. P. 1561 (2009).
5. J. Määttä, M. Piispanen, H.-R. Kymäläinen, A. Uusi-Rauva et al. // European Ceramic Society, v. 27, № 16. P. 4569 (2007).
6. A. W. Czanderna, T. E. Madey and C. E. Powell (Editors). Beam Effects, Surface Topography and Depth Profiling in Surface Analysis. - NY.: Plenum Press, 1998.
7. M. Krohn, J. R. Hellmann, B. Mahieu and C. G. Pantano. // J. Non-Cryst. Solids, v. 351. P. 455 (2005).
8. H. Ullrich, S.M. Gubanski. // Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on, v. 10, № 3. P. 375 (2003).
9. L. Fröberg, L. Hupa and M. Hupa. // J. European Ceramic Society, v. 29, № 1. P. 7, (2009).
10. А. В. Кабышев, Ф. В. Конусов. // ЖТФ, т. 77, вып. 6. С. 57 (2007)
11. K. A. Mkhoyan, J. Silcox, A. Ellison, D. Ast, and R. Dieckmann. // Phys. Rev. Lett. 96, 205506 (2006).
12. L. E. Davis, N. C. McDonald, P. W. Palmberg et al. / Handbook of Auger Electron Spectroscopy. - Minnesota: Phys. Electron. Industries Inc., 2nd ed., 1976.
13. З. М. Журтов, А. А. Афицинский / А.с. 1445390 СССР: МКИЗ G 01 № 23/227. Спектрометр оже-электронов: / (СССР) Б.И. - № 44 (1988).
14. И. Н. Сергеев, В. К. Кумыков, В. А. Созаев. // Известия РАН. Серия физическая, т. 72, № 8. С. 1186 (2008).
15. M. Prutton, J. A. Ramsey, J. A. Walker and M. R. Welton-Cook // J. Phys. C: Solid State Phys., v. 12, № 23. P. 5271 (1979).

РОЛЬ СЕГРЕГАЦИИ В ФОРМИРОВАНИИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ НА БАЗЕ СИСТЕМЫ Cu-GeСергеев И.Н., Махиев Д.И.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Сплавы на основе системы Cu-Ge, в особенности интерметаллид Cu_3Ge , имеют значительный потенциал для применения в микро- и наноэлектронике из-за их привлекательных электрических и барьерных свойств [1, 2]. В зарубежной литературе изучению электрофизических и химических свойств тонких пленок Cu_3Ge посвящены десятки статей, омические и барьерные контакты, пассивирующие и адгезионно-активные слои на основе сплавов Cu-Ge, а также методы их получения защищены многочисленными патентами. Эти исследования показали, что омические и барьерные контакты с использованием интерметаллида Cu_3Ge отличаются низким значением приведенного контактного сопротивления [3, 4], высокой термостабильностью основных параметров [4, 5], хорошей адгезией к подложке и стойкостью к окислению [6], а также гладкой морфологией поверхности и ровными краями контакта [7]. В России подобные работы крайне малочисленны. Так, перспективность сплава Cu_3Ge для мощных транзисторов отмечается в [4], однако в обширном обзоре, опубликованном недавно в солидном отечественном журнале и посвященном современным омическим контактам [8], сплав Cu_3Ge только упоминается. Функциональные слои на базе системы Cu-Ge получают, как правило, путем напыления и термообработки в инертной среде многослойных композиций из меди и германия, когда химический состав свободной и межфазных границ пленок задается термостимулированной сегрегацией. Несмотря на то, что влияние процесса сегрегации на свойства функциональных слоев отмечено некоторыми авторами [6], экспериментально и теоретически этот вопрос проработан недостаточно. С другой стороны, изучение поверхностной сегрегации и связанных с ней процессов на объемных сплавах Cu-Ge различного состава, в том числе Cu_3Ge , поможет прояснить механизмы формирования полезных свойств пленочных контактов [9]. Целью настоящей работы является изучение методами низкоэнергетической электронной спектроскопии и дифракции медленных электронов роли сегрегации в формировании функциональных слоев на поверхности объемных сплавов Cu-Ge.

Анализ литературы показывает, что в медно-германиевых пленочных композициях фазообразование не всегда согласуется с диаграммой состояния объемных фаз системы Cu-Ge [10], в частности, германид меди Cu_3Ge образуется в более широком концентрационном и температурном интервале. Так, в работе [11] обнаружено, что фаза Cu_3Ge может синтезироваться уже при комнатной температуре в результате перемешивания ионным пуч-

ком, при этом удельное сопротивление «перемешанного» образца было почти такое же, как и у термически приготовленных пленок.

Кинетика формирования фазы Cu_3Ge и ее термическая стабильность изучались *in situ* методами резерфордовского обратного рассеяния (ROR), ПЭМ и четырехзондовым методом [5]. Использовались двойные слои 240 нм Cu / 130 нм Ge на окисленной поверхности (001)Si, а также слой 215 нм Cu на грани (111)Ge. Пленки высаживались при комнатной температуре и нагревались до 775 К в атмосфере азота. Данные ROR и результаты измерения удельного сопротивления ρ показали, что Cu реагирует с Ge в температурном интервале 395...475 К, причем кинетика взаимодействия зависит от вида подложки. В системе 240 нм Cu / 130 нм Ge / SiO_2 реакция начинается при $T=395$ К и заканчивается при $T=450$ К, в системе 215 нм Cu / (111)Ge начало взаимодействия соответствует 405 К, а конец – 475 К. Спектры ROR, полученные при 525, 575 и 775 К практически идентичны, что указывает на завершение реакции при 525 К. Данные ПЭМ и микродифракции на отожженных пленках показали, что во всех сплавах доминирует фаза Cu_3Ge с параметрами элементарной ячейки $a=0,2631$ нм, $b=0,4200$ нм, $c=0,4568$ нм и $\gamma=89^\circ 41'$. Часть неидентифицированных колец на дифракционных картинах, возможно, соответствует ξ -фазе, содержание которой незначительно.

В работе [12] исследованы электрические и структурные свойства тонких пленок Cu-Ge в интервале температур 100...500 К с содержанием Ge от 0 до 80 ат. %. Пленки готовились путем напыления сплава на стеклянные подложки при $T=300$ К. Концентрационная зависимость удельного сопротивления, а также данные просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции указывают на три структурные области. До 5 ат. % Ge в меди пленки состоят из единственной фазы подобной α -структуре чистой меди, в интервале концентраций 5...80 ат. % Ge в меди пленки состоят из смеси Cu_3Ge -фазы, меди и германия, выше 80 ат. % пленки Cu-Ge аморфны.

Твердофазное взаимодействие между медью и германием изучалось также в диффузионных парах в диапазоне 675...850 К [13]. Основной продукт реакций – крупные зерна Cu_3Ge , однако в тонких слоях обнаружены также фаза Cu_5Ge и твердые растворы Cu-Ge. Скорость реакции определяется объемной диффузией меди через слой германида с энергией активации ~ 104 кДж/моль. Выше 845 К взаимодействие резко ускоряется. При 775 К коэффициент взаимодиффузии в твердом растворе составляет 6×10^{-12} $\text{см}^2/\text{с}$, в Cu_5Ge $D=4 \times 10^{-11}$ $\text{см}^2/\text{с}$, а в Cu_3Ge коэффициент диффузии возрастает от 1×10^{-10} $\text{см}^2/\text{с}$ при 22 ат. % Ge до 1×10^{-8} $\text{см}^2/\text{с}$ при 25 ат. % Ge.

Аналогичные результаты получены и в других работах. Как видно из литературных данных, структурные и электрические свойства пленок зависят от толщины слоев, вида подложки и других экспериментальных параметров. Однако, несмотря на различия в деталях, большинство исследовате-

лей сходятся в том, что основной фазой термообработанных пленок Cu-Ge является упорядоченный интерметаллид Cu_3Ge . Он формируется в многослойных композициях в результате взаимодиффузии и реакции компонентов при температурах выше 395 К и концентрации Ge более 5 ат. %.

Важную роль в формировании свойств тонких пленок может играть сегрегация, вызванная термическим или иным воздействием. Она приводит к изменению состава свободной и межфазной границ и, в определенных условиях, способствует образованию двумерных фаз, отсутствующих в объеме. Этот эффект характерен для твердых растворов и сплавов, компоненты которых имеют различающиеся химическую активность, энергии связи, атомные радиусы и другие параметры. В системе Cu-Ge следует ожидать сегрегации Ge, т. к. он характеризуется существенно меньшей по сравнению с Cu свободной поверхностной энергией.

По литературным данным в тонкопленочных композициях Cu-Ge на кремниевых подложках или на арсениде галлия сегрегация германия выражена слабо [6, 14]. В первую очередь это может быть вызвано диффузией из подложки в пленку атомов кремния или галлия, более поверхностно-активных, чем Ge. Кроме того, снижать уровень сегрегации Ge могут и другие технологические примеси. В известных нам работах сегрегация в пленках Cu-Ge рассматривается как нежелательный процесс и, по-возможности, подавляется. В частности, сегрегация Ge приводит к росту удельного сопротивления и снижению защитной функции пленок Cu_3Ge [6]. Изменение технологии путем замены слоя Ge на слой состава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (где $x=0,5$) позволяет полностью исключить сегрегацию компонентов [14].

В настоящей работе изучалась взаимосвязь сегрегации и фазообразования на поверхности твердых растворов Cu-2 ат. % Ge и Cu-6 ат. % Ge. Исследования проводили в сверхвысоком вакууме на электронном спектрометре с четырехсеточным энергоанализатором тормозящего типа методами электронной оже-спектроскопии (ЭОС), спектроскопии характеристических потерь энергии электронов в режиме «на отражение» (СХПЭЭ) и дифракции медленных электронов (ДМЭ) [15].

Состав поверхности определяли методом ЭОС в режиме dN/dE по низкоэнергетическим переходам, т. к. они характеризуют наиболее тонкий поверхностный слой (0,4...0,5 нм). Энергия падающих электронов составляла $E_p=1,8$ кэВ, а ток на образец $I_p=10$ мкА. Спектры ХПЭ записывали после дифференцирования полезного сигнала в виде dN/dE и $-d^2N/dE^2$, варьируя энергию первичного пучка в диапазоне 50...200 эВ. В области указанных энергий относительное энергетическое разрешение спектрометра составляло ~0,5 %. Спектры оже-электронов и характеристических потерь энергии регистрировали в двух режимах – как функцию температуры отжига при ступенчатом нагреве ($T=300\ldots975$ К) в условиях близких к равновесию, а также в зависимости от времени в процессе изотермической выдержки при заданных значениях температуры. Дифракционные картины

изучали после отжига и охлаждения образца. Плазмонные потери энергии от подложек и нарождающихся поверхностных фаз, «химические сдвиги» и изменения в структуре оже-линий компонентов, а также степень упорядоченности поверхностных атомов в совокупности дают необходимую информацию о формировании поверхностных соединений.

Исследования показали, что Ge сегрегирует на поверхность всех исследованных сплавов при нагреве выше 400 К. Интенсивность сегрегации $X_{Ge}^{(\sigma)}$ зависит от температуры, объемного состава, кристаллографической ориентации и фазово-структурных характеристик поверхностного слоя. При этом сегрегация сопровождается появлением ряда суперструктур, специфических для каждой грани. С увеличением температуры и поверхностной концентрации германия появляются и растут плазмонные пики, соответствующие поверхностным германидам меди.

На грани (111)Cu-2 ат. % Ge формирование неупорядоченной фазы, соответствующей составу Cu_5Ge , начинается при $T > 475$ К и $X_{Ge}^{(\sigma)} > 10$ ат. %. В интервале температур 475...530 К поверхностный слой состоит из смеси твердого раствора на основе меди и Cu_5Ge , причем с температурой доля фазы Cu_5Ge увеличивается, а выше 530 К неупорядоченная фаза покрывает почти всю поверхность сплава. Упорядоченная фаза со стехиометрией Cu_3Ge в незначительных количествах образуется при $T > 575$ К.

На гранях (110) и (111) сплава Cu-6 ат. % Ge сразу после ионно-аргонного распыления обнаружена фаза Cu_5Ge . Формирование фазы Cu_3Ge на грани (111) начинается при $T > 475$ К и заканчивается в интервале 550...575 К. Выше 575 К поверхность покрыта смесью Cu_3Ge и чистого германия. Для грани (110) при $T = 875$ К электронная концентрация составляет 2,5 эл./ат. и соответствует фазе CuGe.

По данным ЭОС и СХПЭЭ в начальный период изотермического отжига (период I) германий накапливается на поверхности, образуя подобие твердого раствора. Продолжительность I периода уменьшается с ростом температуры отжига, а скорость нарастания поверхностной концентрации германия увеличивается в ряду (100), (111), (110). Изменение наклона кривых $X_{Ge}^{(\sigma)}(t)$ (окончание I периода) соответствует началу химического взаимодействия атомов меди и германия (период II). Последующая стабилизация состава указывает на завершение химических превращений, а дальнейший рост $X_{Ge}^{(\sigma)}$ соответствует слабой сегрегации Ge на поверхность интерметаллида.

Приведенные результаты показывают, что под действием термостимулированной сегрегации в диапазоне температур 475...875 К на поверхности медно-германиевых твердых растворов формируются двумерные германиды меди различного состава и структуры. Поверхностное фазообразование представляет собой двухстадийный процесс – накопление сегре-

ганта в атомарно-подобном состоянии до некоторой критической концентрации, зависящей от температуры и кристаллографической ориентации, и сравнительно быстрое формирование 2D-фазы в результате химического взаимодействия и упорядочения поверхностных атомов. Изменяя температуру, время отжига и структуру подложки можно в определенных пределах управлять свойствами формирующейся 2D-фазы и создавать функциональные слои с заданными технологическими характеристиками.

Литература

1. Burchhart T., Lugstein A., Hyun Y. J., Hochleitner G. and Bertagnolli E. // Nano Lett., 2009, V. 9, № 11. P. 3739–3742.
2. Schuette M. L., Lu W. // J. Electronic Mater., 2007, V. 36, № 4. P. 420–425.
3. Aboelfotoh M.O. et al. // J. Appl. Phys. 1994, V. 75, № 5. P. 2441–2446.
4. Ерофеев Е. В., Ишуткин С. В., Кагадей В. А. / Научная сессия ТУСУР – 2009: Материалы докладов Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. 12–15 мая 2009 г.: Ч. 2. – Томск: В-Спектр, 2008. С. 14–16.
5. Huang J. S., Huang S. S., Tu K. N., Deng F., Lau S. S., Cheng S. L., Chen L. J. // J. Appl. Phys., 1997, V. 82, № 2. P. 644–649.
6. Hsuan-Han Liang, Jian-Shing Luo and Wen-Tai Lin. // Materials Science in Semiconductor Processing, 2001, V. 4, № 1–3. P. 233–235.
7. Schuette M. L., Lu W. // J. Vac. Sci. Technol. B, 2005, V. 23, № 6, P. 3143.
8. Бланк Т. В., Гольдберг Ю. А. // ФТП, 2007, том 41, № 11, С. 1281–1308.
9. Samson Y., Rousset J. L., Bergeret G., Tardy B., Bertolini J. G., Laroze G. // Appl. Surf. Sci., 1993, V. 72, № 4. P. 373–379.
10. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. / М. Е. Дриц, Н. Р. Бочвар, Л. С. Гучей и др. – М.: Наука, 1979.
11. Dhar S., Som T., Mohapatra Y. N., Kulkarni V. N. // Appl. Phys. Lett., 1995, V. 67, № 12. P. 1700–1702.
12. Nath P., Chopra K. // Thin Solid Films, 1979, V. 58, № 2. P. 339–343.
13. Becht J. G. M., van Loo F. J. J., Metselaar R. // Reactivity of Solids, 1988, V. 6, № 1. P. 61–73.
14. Aboelfotoh, M. O.; Borek, M. A.; Narayan, J. // J. Appl. Phys., 2000, V. 87, № 1. P. 365–368.
15. Сергеев И. Н., Шебзухов А. А. // Известия РАН. Сер. физическая, 2009, Т. 73. С. 1632–1635.

ИОННО-ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ В ПРОЦЕССЕ
РЕАКТИВНОГО ИОННО-ЛУЧЕВОГО ТРАВЛЕНИЯ
НАНОРАЗМЕРНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР

Сергиенко А.А.¹, Курочка А.С.¹, Кузнецов Г.Д.¹,
Тешев Р.Ш.², Симакин С.Б.³, Харламов Н.А.¹

¹Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», Москва

²Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

³ФГУП «НИИВТ им. Векшинского», Москва

Ионно-электронная эмиссия применяется в процессе ионной бомбардировки различных материалов и многослойных структур для контроля стадий травления: очистки поверхности, момента окончания травления при переходе травления от одного слоя к другому (подложке) [1].

Этот метод, основанный на регистрации тока вторичных электронов, позволяет не только управлять параметрами процесса травления определенного материала, но и контролировать переходные стадии травления непосредственно в технологическом процессе ионной обработки.

Эффективность данного метода контроля показана в работе [2]. Существует модель выхода вторичных электронов при бомбардировке ионами инертных газов, которая представлена в работе [3].

Однако, возможность использования сигнала ионно-электронной эмиссии при реактивном ионно-лучевом травлении до настоящего времени не была описана. Поэтому, целью данной работы являлось оценка возможности использования данного метода контроля при реактивном ионно-лучевом травлении (РИЛТ).

Применение РИЛТ в ряде случаев ограничено тем, что при плазмо-химическом или ионно-химическом травлении возможно образование нелетучих соединений обрабатываемых материалов. В условиях ионно-лучевого травления нелетучие соединения на обрабатываемой поверхности могут удаляться при бомбардировке ионами, обладающими достаточной кинетической энергией.

Экспериментальные результаты были получены на установке вакуумного напыления УВН 71П-3 с ионным источником, обеспечивающим формирование моноэнергетического пучка с энергией ионов до 4 кэВ и плотностью тока до 2 мА/см² при диаметре пучка 100 мм. Использовались монокристаллические подложки кремния диаметром до 100 мм. Рабочее давление в вакуумной камере 10⁻² Па поддерживалось системой автоматического напуска газа СНА-2. В качестве реактивного газа применялся хладон-14 CF₄. Регистрация тока вторичных электронов проводилась с применением системы цифровой обработки и записи сигнала PC Scope.

Теоретические основы по КИЭЭ базируются на классических представлениях о межатомном взаимодействии при бомбардировке ионами поверхности материала подложки, основанных на использовании модифицированного потенциала Фирсова как проверенной и признанной характеристики передачи энергии от налетающего иона электронам атома [4].

Известно, что ионно-электронная эмиссия носит статистический характер, поскольку одновременно происходит взаимодействие множества атомных частиц друг с другом [4]. Для учета статистического характера явления использована основная величина – коэффициент кинетической ионно-электронной эмиссии γ .

Принимается, что распределение электронов по энергии в разрешенной зоне твердого тела соответствует представлениям Ферми-Дирака для коллектива электронов, находящихся в состоянии термодинамического равновесия.

Изменение термодинамического состояния твердого тела при ионной обработке влечет изменение равновесной концентрации носителей заряда. Учитывая функцию заселенности энергетических уровней, а также распределение электронов по энергии, с учетом переданной ионами энергии атомам поверхности, можно записать обобщенную функцию плотности электронов в поверхностном слое при облучении ионами материала мишени следующим образом:

$$n(E_{\text{ион}}, T) = \int_E^{\infty} G(E_{\text{ион}}, T) \left\{ \exp \left[\frac{E_{\text{ион}} - F(T) - Q(E_{\text{ион}})}{kT} \right] + 1 \right\}^{-1} dE_{\text{ион}},$$

где $E_{\text{ион}}$ – энергия ионов (эВ); T – температура мишени (К); $G(E_{\text{ион}}, T)$ – функция плотности заселенности энергетических уровней (см^{-3}); $F(T)$ – уровень Ферми (эВ); $Q(E_{\text{ион}})$ – энергия, переданная электронам ионом при столкновении с атомом мишени (эВ); k – постоянная Больцмана.

Формула для вычисления средней энергии электронов, переданной им ионом, с учетом электронного строения атомов, предложенная Титцем, имеет вид:

$$Q(E_{\text{ион}}) = \frac{0,3 \times 10^{-7} \alpha Z_1 (\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2}) (Z_1^{1/6} + Z_2^{1/6})}{\left[1 + 0,67 \sqrt{Z_1} \frac{R_0(E_{\text{ион}}) (Z_1^{1/6} + Z_2^{1/6})^{-1}}{\alpha_0} \right]^2} \times v(E_{\text{ион}}) \left\{ 1 - 0,68 \frac{V[R_0(E_{\text{ион}})]}{(E_{\text{ион}})} \right\},$$

где $v(E_{\text{ион}})$ – скорость иона как функция его энергии (см/с); Z_1, Z_2 – атомные номера иона и атома, соответственно; α – коэффициент определяющий количество электронов, участвующих во взаимодействии сталкивающихся частиц; R_0 – расстояние наибольшего сближения ускоренного иона и атома мишени (см); $V(R_0(E_{\text{ион}}))$ – потенциал взаимодействия сталкивающихся частиц при максимальном сближении R_0 как функция энергии ионов; α_0 – борковский радиус (см).

Многоатомные ионы при взаимодействии с материалом в процессе его бомбардировки фрагментируются на атомы. Происходят столкновения каждой из атомных частиц, составляющих многоатомный ион, с атомами материала. В результате атомные частицы иона тормозятся в материале, теряя свою кинетическую энергию, при столкновении с атомами мишени. При одинаковой исходной кинетической энергии образующихся при фрагментации иона параметры их взаимодействия, в частности пробег в материале, обратное рассеяние, способность распылять материал, определяются только индивидуальными характеристиками отдельных атомных частиц, составляющих ион. В связи с этим, при расчете средней энергии, переданной электронам, следует учитывать все атомные частицы молекулярного иона.

Известно, что не все электроны, получившие дополнительную энергию, выйдут в вакуум. Следует полагать, что эти электроны распределены в обрабатываемом материале изотропно, энергетический барьер на поверхности твердого тела плоский, а те электроны, которые двигаются от поверхности, не смогут изменить направление движения и выйти в вакуум. В вакуум смогут выйти лишь те электроны, которые, двигаясь к поверхности, направляются на нее под углом, меньшим угла полного внутреннего отражения. Это предположение приводит к следующей формуле вероятности выхода электрона в зависимости от энергии ионов:

$$P(E_{\text{ион}}) = 0,5 \left\{ 1 - \left[\frac{\Phi + F(T)}{\Phi + F(T) + Q(E_{\text{ион}})} \right]^{0,5} \right\},$$

где Φ – работа выхода электрона (эВ).

С учетом особенностей геометрии приемника электронов и площади обрабатываемой подложки полный выход вторичных электронов можно представить в виде:

$$I_{\text{вэ}} = e \mu \zeta S P(E_{\text{ион}}) n(E_{\text{ион}}, T)^{2/3},$$

где e – заряд электрона; μ – характеризует параметры приемника электронов; ζ – коэффициент соответствия, равный отношению плотности потока ионов к плотности атомов мишени на поверхности; S – площадь мишени.

Результаты расчетов тока вторичных электронов $I_{\text{вэ}}$ при кинетической ионно-электронной эмиссии (ИЭЭ) хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными при ионно-лучевом травлении ионами инертных газов. Однако, при травлении ионами реактивных газов и в смеси реактивных и инертных газов наблюдаются рассогласование расчетных и экспериментальных данных, а именно сигнал ИЭЭ в процессе РИЛТ меньше, чем при ионно-лучевом травлении (ИЛТ) (рис. 1, табл. 1).

Все эксперименты проводились в непрерывном режиме с изменением состава плазмообразующее среды.

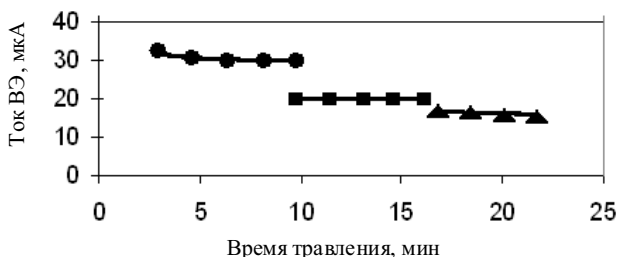


Рис. 1. Зависимость тока ВЭ от времени травления пластины Si; ● – в Ar, ■ – в смеси газов Ar и CF₄, ▲ – в CF₄

Таблица 1. Значения тока ВЭ (мкА) для различных материалов при травлении в аргоне, фреоне, смеси газов аргон и фреон

	Nb	Ti	V	Cu	Mo	Ta	W	Al	Si	Zr
Ar	48	62	55	35	45	36	37	70	30	13
Ar и CF ₄	16	19	18	15	24	14	19	40	20	13
CF ₄	11	13	13	15	16	11	12	29	16	13

Во всех экспериментах ускоряющее ионы напряжение и плотность ионного тока были одинаковыми и составляли ~1400 В и ~2 мА/см², соответственно, содержание аргона в смеси составляло 50 %, погрешность измерения $I_{ВЭ}$ не превышала 7 %.

В таблице 2 представлены экспериментальные результаты значений тока вторичных электронов для различных материалов поликристаллических мишеней и монокристаллического карбида кремния.

Таблица 2. Значения скорости травления (нм/мин) для различных материалов при травлении в аргоне, фреоне, смеси газов аргон и фреон

	Nb	Ti	V	Cu	Mo	Ta	W	Al	Si	Zr
Ar	30	20	20	110	30	30	20	50	60	20
Ar и CF ₄	50	40	14	95	55	50	40	42	100	14
CF ₄	40	30	9	80	42	40	30	16	90	10

Во время РИЛТ между химически активным газам и поверхностью материала формируется соединение которое частично покрывает поверхность исследуемого образца. Схема представлена на рисунке 2. Обозначим эту долю Θ_i от полной поверхности мишени.

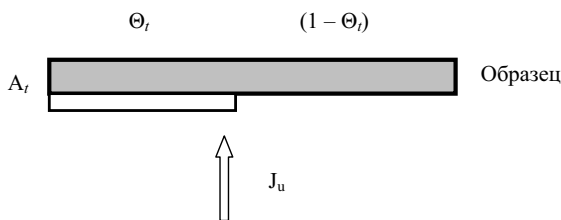


Рис. 2. Схема расчета тока вторичных электронов при РИЛТ

Необходимо учитывать как скорость распыления материала, так и скорость формирования соединения, вызванного взаимодействиями между химически активным газом и атомами поверхности. Это условие определяет уравнение баланса:

$$(J_u/q) \gamma_c \Theta_t A_t = \Gamma_r \alpha_t (1 - \Theta_t) A_t b,$$

где Γ_r – поток молекул реактивного газа ко всем поверхностям в камере из-за парциального давления этого газа, α_t коэффициент прилипания химически активных молекул газа, b фактор, который определяют число молекул соединения, сформированных одной активной молекулой газа, J_u плотность ионного тока, q заряд электрона, и γ_c коэффициент распыления соединения.

Соотношение между Γ_r и парциальным давлением реактивного газа P_r , может быть записано как:

$$\Gamma_r = P_r (2\pi m k T)^{-1/2},$$

где m – масса молекулы реактивного газа, k – постоянная Больцмана и T – абсолютная температура.

Тогда с учетом степени покрытия формула для расчета тока ВЭ будет иметь следующий вид:

$$I_{ВЭ} = e \mu \zeta S (1 - \Theta_t) P(E_{ион}) n(E_{ион}, T)^{2/3}.$$

Проведенные расчеты удовлетворительно коррелируют с представленными экспериментальными результатами.

Литература

1. Сергиенко А.А., Симакин С.Б., Кузнецов Г.Д. и др. / Материалы IV российско-японского семинара «Перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и нанoeлектроники». Москва, 2006.
2. Курочка А.С., Сергиенко А.А., Кузнецов Г.Д. и др. / Труды VII Международной российско-казахстанско-японской научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». Москва, 2009.
3. Кислов Н.М., Кузнецов Г.Д., Сергиенко А.А. и др. // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2004. № 4.
4. Брусиловский Б.А. Кинетическая ионно-электронная эмиссия. – М.: Энергоиздат, 1990.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В современной теории протекания достаточно подробно рассмотрены вопросы проводимости в системах проводник – диэлектрик при различных соотношениях между удельными проводимостями компонентов. Однако в реальных системах, наиболее часто встречающихся на практике, имеются существенные отклонения от теоретических положений. К числу таких вопросов относится существование области размазки в перколяционном переходе. Под областью размазки Δ понимают величину «размытия» перехода от одного критического поведения к другому. Однако, весьма интересным, как для практических целей применения, так и для теории перколяционных переходов является вопрос взаимного соответствия теоретических представлений и экспериментальных данных.

В экспериментальных данных были отобраны те композиты в которых достаточно явно присутствовало два критических состояния, что продиктовано требованиями настоящей работы. Под величиной x_{max} подразумевается концентрация проводящей фазы в композите, когда объемное удельное сопротивление композита близко к величине объемного удельного сопротивления наполнителя (проводящей фазы), т. е. перколяционный переход заканчивается. Под величиной x_{min} подразумевается концентрация проводящей фазы в композите, когда объемное удельное сопротивление композита уже начинает уменьшаться от величины характерной для матрицы (парафина), т. е. перколяционный переход только начинается. Относительно большие величины x_{max} , x_{min} , x_c для композита парафин – алюминий обусловлены контактными явлениями и сопротивлением оксида алюминия. Здесь x_c – концентрация наполнителя в точке перколяционного перехода (порог протекания). Конечно, при размытом перколяционном переходе большой интерес представляет определение самой величины порога протекания. Для избежания неопределенности в определении величин x_{min} и x_{max} они определялись как точки пересечения прямых, которые соответствовали аппроксимирующей переходной прямой из одного критического состояния в другое и прямой одного из критических состояний (рис. 1). Если воспользоваться правилом равных площадей Максвелла, то критическая точка – точка перколяционного перехода находится в серединной части области размазки.

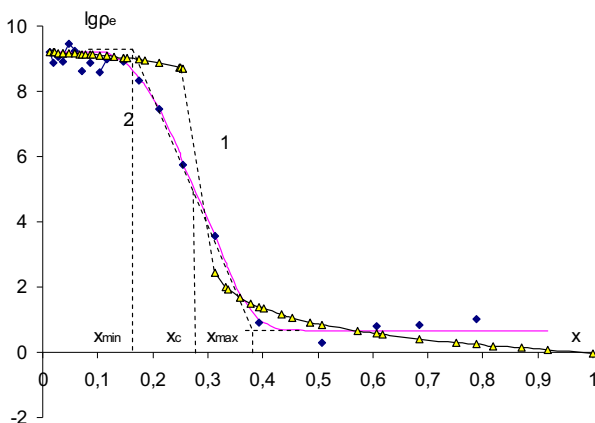


Рис. 1. Зависимость объемного удельного сопротивления от объемной концентрации проводящей фазы $\lg \rho = f(x)$ для макросистемы парафин – железо: 1 – теоретическая кривая, 2 – экспериментальная

Для проверки соответствия модели экспериментальным данным были построены теоретические зависимости:

$$\rho_e = \rho_1 \tau^{-t}, \tau > 0 \text{ и } \rho_e = \rho_2 \tau^q, \tau > 0, \quad (1)$$

где $\tau = (x - x_c)/x_c$; ρ_e – удельное объемное сопротивление композита в зависимости от концентрации наполнителя; ρ_1 – удельное объемное сопротивление наполнителя матрицы; ρ_2 – удельное объемное сопротивление матрицы.

Как видно из рис. 1 сходство теоретической кривой 1 и экспериментальной 2 довольно относительное и приводится в настоящей работе лишь для подтверждения достоверности выбора величин t и q , которые используются далее. Возможно, что при разложении выражений в ряд и выборе соответствующих коэффициентов разложения для различных участков совпадение будет оптимальным. Для теоретического расчета области размазки использовалось соотношение:

$$\Delta = h^{1/(t+q)}, \quad (2)$$

где $h = \sigma_2/\sigma_1 = \rho_1/\rho_2$ [1, 4], σ_1 – проводимость матрицы, σ_2 – проводимость наполнителя, t и q – критические индексы проводимости, зависящие от мерности задачи, величины которых для размерности пространства $d=3$ принимались $t=1,7$; $q=0,54$. Т. е:

$$\Delta = (\rho_1/\rho_2)^{1/(t+q)} \approx (\rho_1/\rho_2)^{0,446}. \quad (3)$$

Для обработки экспериментальных результатов использовалось соотношение:

$$\Delta = (x_{max} - x_c)/x_c. \quad (4)$$

Величины удельного объемного сопротивления наполнителя и матрицы брались либо табличными, либо определялись экспериментально. Для увеличения достоверности полученных результатов были использованы данные других авторов. К сожалению, число полных данных, пригодных для численного анализа, невелико. Результаты представлены на рис. 2.

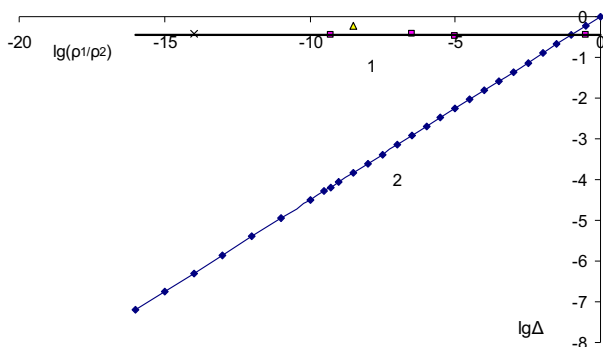


Рис. 2. Зависимость размытости перколяционного перехода Δ от соотношения удельных объемных сопротивлений наполнителя и матрицы h в двойных логарифмических координатах: 1 – экспериментальная кривая; точка $\times$ – для композита никель – полиэтилен; точка Δ – для композита железо – полиамидная пленка; 2 – теоретическая кривая по формуле (3)

Кривая 1 рис. 2 может быть аппроксимирована зависимостью $\lg \Delta = -0,0006 \lg (\rho_1/\rho_2) - 0,4507$. Как видно из рис. 2 получены довольно неожиданные результаты. Величина размазки перколяционного перехода слабо зависит от h , т. е. от соотношения проводимостей (сопротивлений) матрицы и наполнителя в довольно широком диапазоне, что не совпадает с существующими теоретическими представлениями. Различие столь велико, что исключает возможность экспериментальной ошибки. Величина области размазки приблизительно одинакова $\Delta \approx 0,355$ для весьма разнородных композитов, которые, безусловно, имеют разные усадочные усилия и контактные сопротивления. Возможно, что в области размазки с ростом концентрации наполнителя пропорционально изменяются величины x_{max} , x_{min} в зависимости от величины x_c , в результате чего величина Δ остается постоянной.

ЗОНДОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
МИКРОСТРУКТУР НА АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ
Тимофеев Г.О., Селезнёв Б.И., Ионов А.С.

ОАО «ОКБ-Планета», Великий Новгород
Новгородский государственный университет
имени Ярослава Мудрого, Великий Новгород

В технологическом процессе изготовления СВЧ микроэлектронных приборов на арсениде галлия осуществляются измерения статических и сверхвысокочастотных параметров готовых кристаллов на пластине: для отбраковки приборов по электрическим параметрам на заданной рабочей частоте, для корректировки технологического процесса, для получения информации, используемой при моделировании приборов.

Работа по освоению и внедрению в технологический процесс производства новых измерительных средств, позволяющих контролировать параметры микроэлектронных приборов на постоянном токе и в СВЧ диапазоне, является актуальной. Измерения параметров СВЧ микроэлектронных приборов на различных этапах технологического процесса производства позволяют сократить себестоимость изделий, ускорить процесс проектирования приборов.

Статические параметры кристаллов в настоящее время успешно измеряются, однако является проблемой измерение СВЧ параметров микроструктур приборов на пластине.

Работа посвящена зондовым исследованиям в технологическом процессе изготовления СВЧ микроэлектронных приборов на GaAs. Исследования проводились при помощи комплекса современного оборудования, включающего зондовую станцию Cascade Microtech Summit 12000, измеритель параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500, анализатор цепей Agilent N5230.

Для проведения зондовых исследований статических параметров в ходе технологического процесса изготовления ИМС на пластине была разработана тестовая ячейка, представленная на рисунке 1. В состав тестовой ячейки входят структуры для контроля:

- сопротивления изоляции;
- слоевого сопротивления;
- удельного контактного сопротивления сплава;
- параметров полевого транзистора с барьером Шоттки.

Кристалл тестовой ячейки формируется на пластине одновременно с кристаллами ИМС.

Зондовые исследования проводились на следующих этапах технологического процесса изготовления микроструктур приборов:

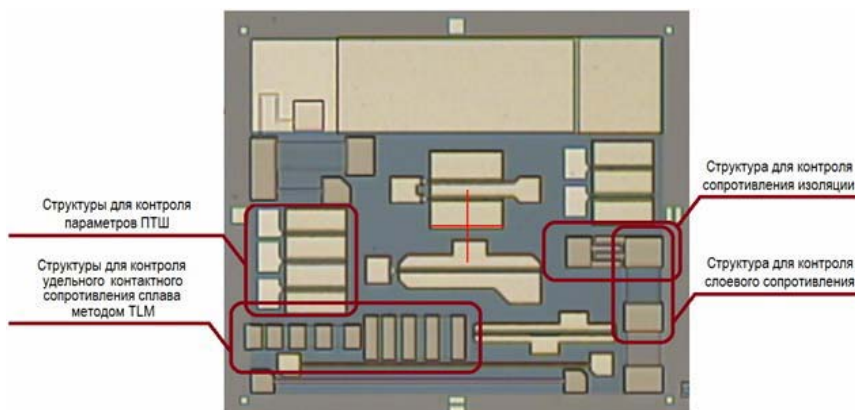


Рис. 1. Кристалл тестовой ячейки

1. После создания изоляции методом бомбардировки ионами водорода (энергии и дозы: H^+ 100 кэВ/100 мкКл/см² и H_2^+ 50 кэВ/50 мкКл/см²).
2. После процесса плазмохимического осаждения пленки SiO_2 ($T=270^\circ C$) на стадии формирования субмикронного затвора.
3. После формирования верхнего уровня металлизации на полностью сформированной структуре.

Результаты измерений параметров представлены в таблицах 1–3.

Таблица 1. Значения сопротивления изоляции $R_{из\text{ ср}}$, $R_{из\text{ min}}$ и $R_{из\text{ max}}$ на разных этапах изготовления ИМС

Операция	$R_{из\text{ ср}}$, МОм	$R_{из\text{ min}}$, МОм	$R_{из\text{ max}}$, МОм
1. После ионной имплантации	11,3	9,0	13,8
2. После плазмохимического осаждения SiO_2	81,4	52,6	99,9
3. После формирования верхнего уровня металлизации	70,4	50,9	85,9

Таблица 2. Значения слоевого сопротивления $R_{sh\text{ ср}}$, $R_{sh\text{ min}}$ и $R_{sh\text{ max}}$ на разных этапах изготовления ИМС

Операция	$R_{sh\text{ ср}}$, Ом/□	$R_{sh\text{ min}}$, Ом/□	$R_{sh\text{ max}}$, Ом/□
1. После ионной имплантации	88,4	84,0	96,9
2. После плазмохимического осаждения SiO_2	93,5	90,9	97,4
3. После формирования верхнего уровня металлизации	94,9	91,9	97,4

Таблица 3. Значения удельного контактного сопротивления
 $\rho_{K\text{cp}}$, $\rho_{K\text{min}}$ и $\rho_{K\text{max}}$ на разных этапах изготовления ИМС

Операция	$\rho_{K\text{cp}}, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$\rho_{K\text{min}}, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$\rho_{K\text{max}}, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$
1. После ионной имплантации	$1,4\cdot 10^{-6}$	$5,2\cdot 10^{-6}$	$4,1\cdot 10^{-6}$
2. После плазмохимического осаждения SiO ₂	$1,1\cdot 10^{-6}$	$2,4\cdot 10^{-6}$	$4,2\cdot 10^{-6}$
3. После формирования верхнего уровня металлизации	$1,2\cdot 10^{-6}$	$2,2\cdot 10^{-6}$	$3,1\cdot 10^{-6}$

Разброс значений сопротивления изоляции и характер распределения по площади пластины, по-видимому, связан с неоднородностью процесса ионной имплантации. Сопротивление изоляции увеличивается после процесса плазмохимического осаждения SiO₂. Предполагается, что это связано с отжигом радиационных дефектов, зонный механизм проводимости становится основным, а роль прыжкового механизма проводимости снижается [1].

Увеличение значения слоевого сопротивления после плазмохимического осаждения SiO₂ может быть связано с двумя причинами: обработкой в растворе аммиака и окислением приповерхностного слоя материала в процессе плазмохимического осаждения SiO₂.

Удельное контактное сопротивление сплава практически не изменяется и остается на уровне $2\cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, что свидетельствует о высоком качестве сформированного омического контакта к арсениду галлия и стабильности используемой системы металлизации (Au/Ge-Mo-Au-Mo), эффективности применения Mo в качестве диффузионного барьера в системе Au-Mo-Al.

В тестовой ячейке формировались структуры полевого транзистора с барьером Шоттки. В данной работе исследовались два статических параметра полевого транзистора с барьером Шоттки: крутизна g_m и ток стока насыщения I_{ds} . Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. Значения тока стока насыщения
 $I_{ds\text{cp}}$, $I_{ds\text{min}}$, $I_{ds\text{max}}$ и крутизны $g_{m\text{cp}}$, $g_{m\text{min}}$, $g_{m\text{max}}$

$I_{ds\text{cp}}, \text{мА}$	$I_{ds\text{min}}, \text{мА}$	$I_{ds\text{max}}, \text{мА}$	$g_{m\text{cp}}, \text{мСм}$	$g_{m\text{min}}, \text{мСм}$	$g_{m\text{max}}, \text{мСм}$
10,8	10,0	12,5	20,4	19,3	21,7

Большой разброс значений тока стока насыщения связан с процессом формирования канала полевого транзистора методом химического травления. Разброс значений крутизны не наблюдается, что обусловлено высоким качеством исходных структур на арсениде галлия.

Зондовые исследования СВЧ параметров проводились на тестовых транзисторах. Для проведения измерений использовались СВЧ зонды серии Infinity структуры «GSG» («Земля» – «Сигнал» – «Земля») (рис. 2), под

которые была разработана топология тестовых транзисторов на эпитаксиальных структурах. Кристалл тестового транзистора представлен на рис. 3.

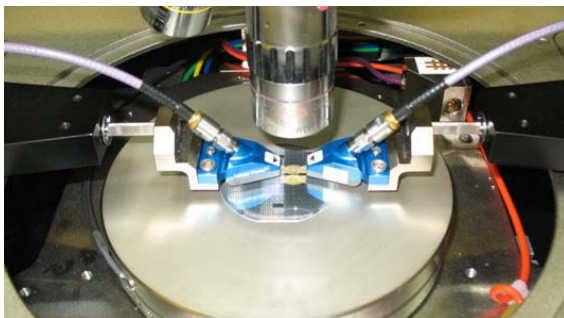


Рис. 2. Пластина с опущенными СВЧ зондами

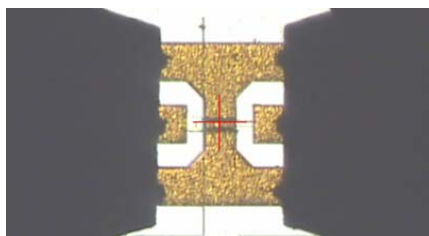


Рис. 3. Кристалл тестового транзистора

Интересующим параметром для данных измерений является параметр S_{21} , определяющий коэффициент усиления по мощности. Значения параметра $S_{21\text{cp}}$, $S_{21\text{min}}$, $S_{21\text{max}}$ приведены в таблице 5.

Зондовые исследования СВЧ параметров на тестовых транзисторах могут быть использованы для разбраковки СВЧ микроструктур на пластине. Полученные параметры используются при проектировании линейных малошумящих СВЧ усилителей на GaAs.

Таблица 5. Значения параметра $S_{21\text{cp}}$, $S_{21\text{min}}$ и $S_{21\text{max}}$

$S_{21\text{cp}}$, дБ	$S_{21\text{min}}$, дБ	$S_{21\text{max}}$, дБ
11,5	10,0	13,6

Таким образом, показана принципиальная возможность измерений СВЧ параметров микроструктур на пластине и их применение в серийном производстве СВЧ микроэлектронных приборов на арсениде галлия.

Литература

1. Mott N.F., Davies E.A. Electronic process in ion-crystalline materials. – Clarendon Press: Oxford, 1971.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ СПЛАВА $Ti_{1-x}V_x$ Тимошенко С.П.¹, Гаев Д.С.², Бойко А.Н.¹¹Московский государственный институт электронной техники, Москва
spt@miee.ru; anton.bojko@mail.ru²Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
dahir@mail.ru

Наличие развитой поверхности газопоглощающего покрытия является одним из условий его высокой сорбционной емкости, поэтому исследование методов получения мелкодисперсной структуры напыляемой пленки является одним из необходимых и важных этапов создания технологии формирования газопоглощающих слоев [1].

Для формирования газопоглощающих (геттерных) покрытий в экспериментах был использован метод магнетронного распыления, технологичный, позволяющий наносить пленки сложного состава. В качестве геттерного материала был выбран сплав $Ti_{70}V_{30}$, который характеризуется высокой активностью к газам, а также относительно низкой температурой активации.

Геттерные пленки состава $Ti_{70}V_{30}$, получали магнетронным распылением составной и порошковой мишеней. Составная мишень была изготовлена из чистых металлов (Ti, V). Площади зон ионного распыления титана и ванадия на составной мишени определялись путем моделирования соответствующих атомарных потоков с учетом коэффициентов распыления и аккомодации в плазме аргона. Основу порошковой мишени составляли гранулированные частицы сплава $Ti_{70}V_{30}$. Геттерные пленки осаждали на окисленные кремниевые монокристаллические подложки и подложки из стекла марки К-8, которые являются базовыми конструкционными материалами технологий электронной техники. В процессе формирования геттерных пленок варьировались параметры процесса магнетронного напыления, в том числе скорость распыления мишени и температура подложки. Проведенные эксперименты позволили получить наноструктурированные пленки $Ti_{70}V_{30}$ толщиной от 0,2 до 2 мкм. Исследование микро- и наноструктуры получаемых пленок проведено с помощью методов световой (Latimet-20), атомно-силовой (Solver Pro EC, НТ-МДТ) и электронной микроскопии. Фазовый состав пленок был исследован на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6, а химический — на элементном флуоресцентном анализаторе СПЕКТРОСКАН-МАКС-GV.

На рис. 1 представлены результаты исследования микроструктуры пленок состава $Ti_{70}V_{30}$ и толщиной 2 мкм. Пленки получены магнетронным распылением составной и порошковой мишени при давлении аргона $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. при плотности ионного тока 30 мА/см^2 и напряжении 450 В.

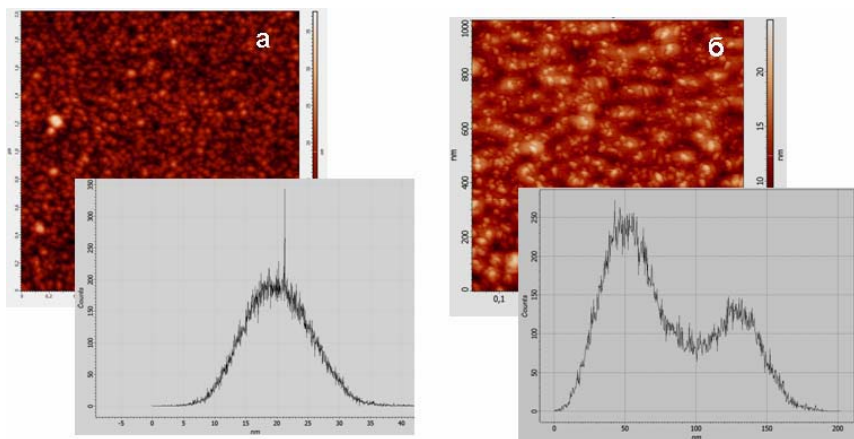


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности $Ti_{70}V_{30}$, полученных магнетронным распылением и соответствующие гистограммы распределения кристаллических зерен по размерам: *а* – составная; *б* – порошковая мишень

Как видно из представленных результатов, в обоих случаях пленки являются выражено гранулированными, гранулам присущ тип фрактальных агрегатов. Фрактальная размерность поверхности пленок находится в интервале 2,7–2,8. Там же представлены гистограммы распределения кристаллических зерен по размерам, которые свидетельствуют о наличии мелкодисперсной структуры в наномасштабах со средним размером зерен 20–120 нм.

По результатам исследования изломов пленок методами электронной и ионной микроскопии (рис. 2) показано, что аналогичный тип наноструктурирования сохраняется по всей толщине пленок. Последнее указывает на высокую величину их удельной поверхности.

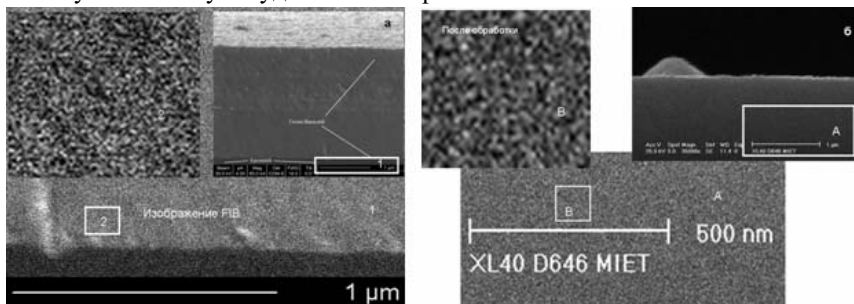


Рис. 2. Изображения пленок $Ti_{70}V_{30}$, полученных магнетронным распылением (составная мишень) ионной (*а*) и электронной (*б*) микроскопией

На рис. 3. представлены спектры рентгенофлуоресцентного анализа. Анализ спектров показал, что пленки, полученные распылением составной мишени, характеризуются меньшим содержанием фоновых примесей. На спектрах образца полученного распылением порошковой мишени отмечается высокое содержание кадмия, железа и др. элементов.

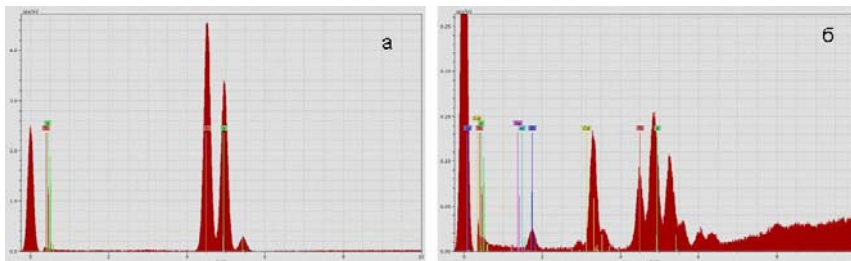


Рис. 3. Диаграмма рентгенофлуоресцентного анализа пленки, полученной методом магнетронного распыления (*а* — составная мишень; *б* — порошковая мишень)

На рис. 4 приведена дифрактограмма пленки, полученной магнетронным распылением составной мишени. На дифрактограмме пленки видны смещенные линии титана, при практическом отсутствии линий спектра ванадия. Это указывает на то, что полученная магнетронным распылением пленка представляет собой твердый раствор на основе титана.

В целом, полученные результаты свидетельствуют о возможности применения предложенных технологий для получения эффективных геттерных пленок при разработке изделий функциональной и интегральной электроники.

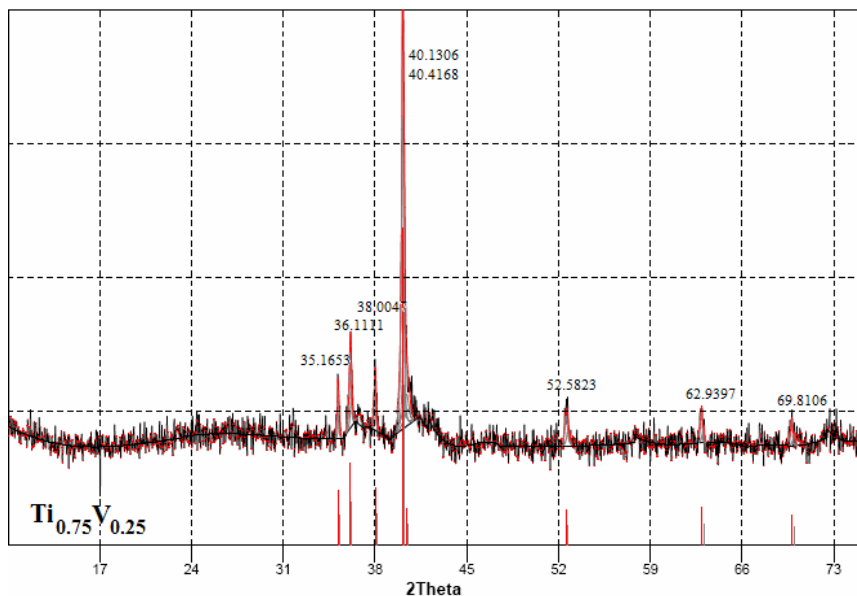


Рис. 4. Дифрактограмма пленки состава $\text{Ti}_{0.75}\text{V}_{0.25}$, полученной методом магнетронного распыления составной мишени

Исследования проведены в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

Литература

1. Jin Y., Zhao Y. “Research on micro/nano film getters for vacuum maintenance of MEMS”, Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering. ISSN 0277-786X, vol. 6032, 2006.

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКИ
НА ФОРМУ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК TiN И TiCХамдохов А.З., Хамдохов Э.З., Хамдохов З.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Тонкие пленки нитрида титана TiN и карбида титана TiC находят все более широкое применение в нанoeлектронике. При этом требования к плоскостности этих пленок возрастает. Из литературы известно, что морфология поверхности подложки играет определяющую роль при росте пленок [1, 2].

В связи с этим мы исследовали влияние неоднородности поверхности кремния на форму поверхности пленок TiN и TiC.

Пленки TiN и TiC были получены на установке УВНИПА-1-001 методом вакуумно-дугового распыления титановой мишени в атмосфере азота и пропана, соответственно. В качестве подложки использовались пластины кремния марки КДБ-20 с ориентацией (100). Перед напылением поверхность подложки очищалась от загрязнений с помощью источника ионного травления.

Напыление пленок осуществлялось при рабочем давлении 5×10^{-2} Па.

На рис. приведены АСМ-изображения фрагментов поверхности пленок TiN и TiC.

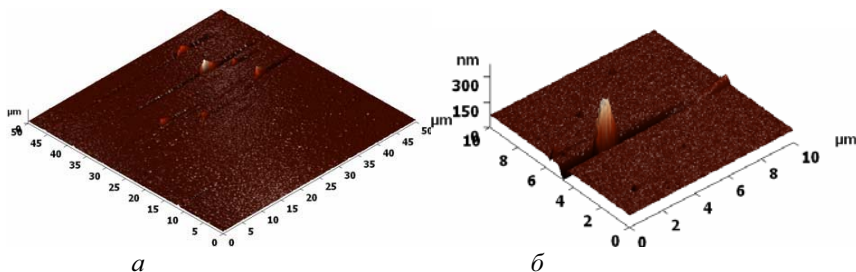


Рис. АСМ-изображение участков поверхности пленки TiC (а) и TiN (б)

На этих рисунках хорошо видны неоднородности поверхности пленок, имеющих форму пиков, расположенных на дефектах поверхности кремниевой подложки в виде царапин, выколов. По-видимому, это обусловлено тем, что при напылении молекулы TiN и TiC закрепляются преимущественно на дефектах, что приводит к неравномерному распределению молекул по поверхности подложки и в результате этого – к повышенному разбросу толщины пленки по поверхности подложки.

Таким образом, дефекты поверхности кремния в виде царапин, выколов существенно влияют на форму поверхности пленок. Для того, чтобы добиться воспроизводимой плоскостности пленок TiN и TiC, кремниевые подложки необходимо подвергнуть дополнительной полировке.

Литература

1. Савенко В.Н., Тегаев Р.И., Хоконов Х.Б. Упорядочение трехмерных нанокластеров золота на поверхности Si (111) различной морфологии. // Вестник КБГУ, серия физические науки. Вып. 7. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2002. С. 19–20.
2. Хамдохов Э.З. и др. Особенности осаждения углеродных пленок на кремниевую подложку. // Вестник КБГУ, серия физические науки. Вып. 12. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2009. С. 56–57.

СВОЙСТВА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ
ОКСИДНАЯ БРОНЗА – ЭЛЕКТРОЛИТ

Хуболов Б.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Исследование межфазных процессов на границе оксидная вольфрамовая бронза (ОВБ) – электролит проводили на автоматизированной установке, описанной в [1], ранее [2, 3]. Используя представленные результаты и выводы (в совокупности с литературными данными) попробуем обосновать физическую картину процессов происходящих на границе ОВБ – электролит и дать трактовку вышеприведенным результатам. Анализ проведем для двух случаев: неанодированный образец ОВБ с высоким содержанием щелочного металла (например, $\text{Na}_{0,9}\text{WO}_3$) и бронза прошедшая предварительную анодную обработку.

Рассмотрим процессы, происходящие при протекании тока через границу неанодированная бронза-электролит. На рис. 1 представлены парциальные зависимости емкости $C = f(E)$, отражающие соответствующие процессы в определенной области потенциалов.

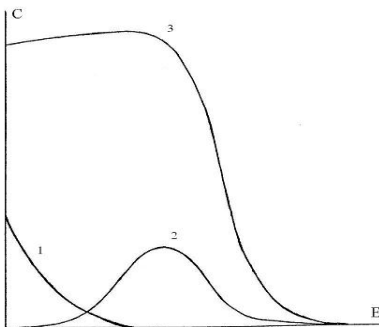


Рис.1. Примерный вид парциальных зависимостей емкости от потенциала: 1 – фарадеевская емкость; 2 – емкость ДЭС + адсорбционная емкость; 3 – накопительная емкость

Пусть потенциал изменяется из анодной в катодную сторону. При потенциалах намного положительнее максимума емкости электрод приближается к идеально поляризуемому ($I \rightarrow 0$). При смещении потенциала в отрицательную сторону протекающие процессы, по-видимому, связаны с адсорбцией катионов (протонов) на поверхности, вследствие чего растут дифференциальная емкость и ток (при потенциодинамическом режиме). Дальнейшее накопление заряженных частиц при сдвиге потенциала приво-

дит (по достижению некоторой степени заполнения поверхности) к возникновению кулоновского отталкивания между частицам и, как следствие, к уменьшению дифференциальной емкости (т. е. возникает максимум на зависимости $C = f(E)$) и появлению пика тока на кривой $I = f(E)$. При еще более отрицательных потенциалах наблюдается резкое увеличение фарадеевского тока, связанного с выделением водорода, что приводит, за счет появления псевдоемкости, к росту измеряемой величины общей емкости. В рамках вышеприведенных представлений хорошо объясняется и характер вольтамперной кривой и зависимости $R = f(E)$. На рис. 2 представлена эквивалентная схема, соответствующая данной системе. Таким образом, неанодированный монокристалл ОВБ ведет себя как типичный металлический электрод в индифферентном электролите.

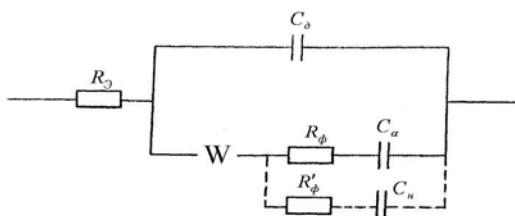


Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема процессов на границе ОВБ – электролит: R_Ω – сопротивление электролита; C_0 – емкость ДЭС; W – импеданс Варбурга; R_ϕ , C_a – элементы, характеризующие процессы адсорбции на границе; R'_ϕ , C_n – элементы характеризующие процессы накопления заряда (для анодированных образцов)

Анодирование, как уже отмечалось ранее [2–4], приводит к существенным изменениям физических характеристик поверхности образца и соответственно к определенной трансформации зависимостей C , R , $I = f(E)$. Рассмотрим, как и в предыдущем случае, поведение системы бронза-электролит при сдвиге потенциала электрода из анодной в катодную сторону. При значительных анодных потенциалах электрод ведет себя, практически, как и необработанная бронза и приближается к идеально поляризуемому (относительное увеличение тока после анодирования можно, в частности, связать с увеличением шероховатости и, следовательно, площади поверхности). При сдвиге потенциала в катодную сторону часть тока, протекающего через систему, как и в предыдущем случае, расходуется на заряджение двойного слоя. Однако, основная составляющая тока идет на перенос катионов через межфазную границу и внедрение их в поверхностный полупроводниковый слой со стороны электролита и соответствующего эквивалентного количества электронов со стороны металлической обкладки, т. е. фактически происходит формирование пространственного за-

ряда и появление накопительной емкости (кривая 3 на рис. 1) и значительной против-ЭДС. Дальнейшее смещение потенциала в отрицательную сторону приводит к отталкиванию между адсорбированными частицами и уменьшению величины адсорбционной дифференциальной емкости (кривая 2 на рис. 1) и тока, текущего через систему. Однако, в этом случае основной вклад в общую емкость дает накопительная емкость, поэтому на зависимости $C = f(E)$ максимум емкости выражен слабо. По достижении потенциала внедрения водорода начинает расти псевдоемкость, однако ее вклад в общую емкость также ниже чем в предыдущем случае. Поэтому и минимум емкости выражен менее резко.

В области катодной поляризации происходят окрашивание анодированных образцов бронзы. Учитывая, что не обработанные образцы не изменяют окраски, очевидно, что электрохромный процесс связан с физико-химическими свойствами поверхностного слоя, сформированного в результате электрохимической обработки бронзы. Как известно из литературы, этот слой бронзы обладает полупроводниковыми свойствами. В нем, по-видимому, образуются примесные уровни, служащие центрами окраски. При катодной поляризации происходит заполнение этих уровней, что приводит к изменению окраски. В качестве компенсаторов заряда выступают катионы электролита, внедряющиеся в этот поверхностный слой.

Литература

1. Ремез И.Д., Лукач Ю.С. Автоматизированная установка для импедансных измерений. // Журн. Расплавы. – 1989. – Т. 5. – С. 93–96.
2. Хуболов Б.М., Хоконова Ж.Х., Подлинов В.П. Исследование межфазной границы оксидная калий-вольфрамовая бронза – электролит методом импеданса. // Вестник КБГУ. Сер. Физические науки. Нальчик: КБГУ. – 2000. – Вып. 4. – С. 42–44.
3. Хуболов Б.М. Исследование межфазной границы оксидная натрий – вольфрамовая бронза – электролит методом импеданса. // Вестник КБГУ. Сер. Физические науки. Нальчик: КБГУ. – 2000. – Вып. 5. – С. 25–28.
4. Randin I.P., Vigh A.K. and Chughtai. // Electrochem. Soc. 1973. – V. 120. – № 9. P. 1174–1184.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Введение

В основе электрохромного эффекта лежит физическое явление заключающееся в изменении спектра пропускания тонкой пленки оксидов металла: $T(\lambda) = \frac{J(\lambda)}{J_0} 100\%$, где $J(\lambda)$ – световой поток прошедший через

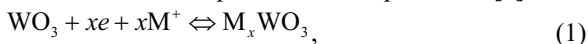
электрохромный материал (ЭХМ), J_0 – световой поток, падающий на ЭХМ и принимаемый за единицу при инжекции носителей заряда той или иной природы в ЭХМ. Не следует, конечно, исключать и полевого эффекта, так как электрохромные устройства (ЭХУ) имеют, как правило, тонкопленочные ЭХМ и при приложении рабочего напряжения в единицы вольт, характерного для ЭХУ, электрические поля достигают величины 10^4 – 10^6 В/см. Действие таких полей приводит к инжекции носителей или к их перераспределению в тонкопленочном ЭХУ. Само ЭХУ представляет из себя многослойную планарную структуру – гетероструктуру, поэтому при инжекции носителей заряда или при наложении поля в такой структуре происходят сложные нестационарные процессы перераспределения зарядов по объемным и поверхностным состояниям. Без глубокого исследования этих процессов невозможно создать эффективно работающие ЭХУ. Работ такого плана в научной литературе по электрохромному эффекту очень мало.

В некристаллических тонких пленках оксидов переходных металлов возникают и играют существенную роль в процессах переноса зарядов и релаксации оптоэлектронных процессов глубокие объемные и поверхностные состояния. Велика их роль также в релаксации оптических переходов в интервале энергий 2–0,5 эВ.

Исследования механизмов проводимости в электрохромных гетероструктурах, вольтамперных характеристик (ВАХ), кинетики окрашивания, спектральных характеристик позволяет детализировать физический механизм оптоэлектронного процесса – коим является электрохромный эффект. Следует отметить, что признанные модели электрохромного окрашивания носят, как правило, качественный характер в рамках электрохимического описания процессов, практически не рассматривая электронную систему электрохромного материала и не детализируя оптические переходы, их природу, кинетику, зависимость от тонкопленочной технологии.

К вопросу о токопереносе в электрохромных слоистых структурах

Все известные модели электрохромного окрашивания кладут в свою основу процесс внедрения иона (H^+ , Li^+ и т. д.) в оксидный материал. В общем виде процесс этот описывают электрохимической реакцией [1]:



где M – ион внедрения (H^+ , Li^+ и т. д.).

Физически очевидно, что при наложении отрицательного потенциала на электрод, представляющий из себя монокристалл ОВБ, катодная часть тока обусловлена тем, что электроны проходят через ОВБ и восстанавливают на его поверхности ион, изменяя его валентность на -1 . Этот ион должен перейти в раствор, и в результате он или, что более вероятно, какой-то другой ион отдаст электрон платиновому противоэлектроду. Такова схема обычной окислительно-восстановительной реакции на границе раздела окисел/полупроводник. Электрохромное окрашивание производится при меньших потенциалах, при которых нет еще реакции восстановления ионов водорода H^+ , но идет внедрение протона в решетку оксидной бронзы, а инжектированные из металлического электрода в монокристалл ОВБ электроны захватываются ионами переходного металла, в данном случае вольфрама, переводя их из зарядового состояния W^{+6} в W^{+5} [3]. Таким образом, первым этапом электрохромного окрашивания может являться процесс электродиффузии, а не диффузии протона из электролита в монокристалл или тонкую пленку ОВБ. При этом протону предстоит преодолеть потенциальный барьер на границе окисел/электролит.

На поверхности твердого тела довольно часто наблюдается распределение зарядов. в виде двойного слоя. Иногда двойной слой можно рассматривать просто, полагая заряд размещенным на двух плоскостях. Пример такого рассмотрения дает металл, покрытый слоем адсорбированного кислорода, когда кислород обладает большим отрицательным парциальным зарядом, а на поверхности металла сосредоточен равный по величине положительный заряд. Возникший двойной слой с хорошим приближением можно считать состоящим из двух заряженных плоскостей.

Наличие двойного слоя или, согласно Шоттки, потенциального барьера на границе раздела твердое тело/газ или твердое тело/жидкость определяет кинетику захвата или инъекции дырок или электронов поверхностными состояниями (центрами), в том числе и ионами, пришедшими к поверхности твердого тела из раствора. Сам же процесс захвата или инъекции носителей заряда играет основополагающую роль в электрохимических процессах на поверхности твердого тела: коррозия, катализ, окислительно-восстановительная реакция и в более физических процессах, таких как захват носителей поверхностными атомами или молекулами, диссоциация полупроводниковых соединений, рекомбинация неравновесных электронно-дырочных пар, фотопроцессы и т. д.

Существует и вторая модель механизма внедрения протона в ОВБ при электрохромном процессе. Согласно этой модели протон, адсорбируясь на поверхности ЭХМ, захватывает электрон из приповерхностной области, ЭХМ и диффундирует в нейтральном состоянии в объем ОВБ, отдавая электрон затем 6-тикратно ионизованному атому вольфрама, переводя его из состояния W^{+6} в состояние W^{+5} . Но сам элементарный акт перехода иона из электролита (твердого или жидкого) в оксидный материал с физической стороны не элементарен и требует рассмотрения энергетического состояния иона в электролите и электронной структуры тонкой пленки или монокристалла ЭХМ.

Таким образом, при любом подходе к исследованию механизма электрохромного окрашивания необходимо детальное и глубокое исследование процессов захвата и инжекции свободных и связанных электронов на поверхностные состояния, образованных, в том числе, и внедряемыми в объем ЭХМ ионами. Физически очевидно, что эти поверхностные состояния не могут быть только мелкими.

Для описания переноса электронов и дырок между твердым телом и поверхностью употреблены три модели, отличающиеся характером принятых приближений. Первая из моделей классическая физическая модель, в которой плотность поверхностных состояний считается малой и постоянной (пример: граница разделов Si и SiO_2).

Во второй модели принимается, что плотность поверхностных состояний велика, но также постоянна. Последнее означает пренебрежение изменением плотности занятых и свободных поверхностных состояний в процессе переноса электронов к поверхности.

В третьей модели учитывается, что энергетические уровни поверхностных состояний могут испытывать значительные флуктуации во времени, как это имеет место в случае полярных веществ. При этом происходит "размазывание" энергетических уровней поверхностных состояний по достаточно широкой области энергий. Флуктуации энергии поверхностных состояний вызываются флуктуациями поля поляризации среды. В самом деле, если поверхностный центр окружен флуктуирующими диполями, то вследствие флуктуации дипольных моментов флуктуирует, и электрический потенциал в месте расположения поверхностного центра и соответственно флуктуируют электронные энергетические уровни поверхностных состояний. Следует заметить, что подобные флуктуации могут влиять на перенос электрона от поверхности твердого тела (или к ней), только в том случае, если поляризация является "медленной", зависящей от движения ионов, а не электронов среды. Только в этом случае время переноса электрона много меньше времени движения иона и энергию поверхностного состояния можно считать "замороженной" на время переноса электрона. Кинетическая модель переноса электрона при флуктуации энергии поверхностных состояний работает в полярной среде, влияющей на поверх-

ностные состояния. Такой средой могут быть полярные жидкости, твердотельные поляризующиеся среды, адсорбированный полярный газ. Наиболее изученным и удобным примером полярной среды служит вода, ввиду полярности ее молекул и высокой диэлектрической проницаемости (порядка 80). Большинство электрохромных устройств сделано на основе жидкостных или твердотельных электролитов, содержащих воду в значительном количестве. Именно поэтому анализ физической модели процесса электрохромного окрашивания необходимо вести в рамках кинетической модели переноса электронов при флуктуации энергии поверхностных состояний в полярной среде. Основные качественные моменты этой модели, как известно, следующие. Энергетическому уровню иона в растворе соответствует такое характеристическое наиболее вероятное значение энергии, при котором минимизируется свободная энергия всей системы в целом. Энергия уровня флуктуирует около этого наиболее вероятного значения.

Макридес [2, 3] рассмотрел окислительно-восстановительные реакции на окислах переходных металлов. Так как эти окислы имеют хорошую электронную проводимость, но низкую подвижность электронов, которые имеют возможность двигаться по очень узкой зоне, то скорость окислительно-восстановительной реакции будет зависеть от плотности электронных состояний окисла вблизи уровня Ферми. В этом случае применим анализ Гершера [4, 5], проведенный им для систем окисел/электролит. Можно ожидать, что предельная скорость любой окислительно-восстановительной реакции на этих окислах переходных металлов будет меньше, чем скорость, определяемая диффузией в растворе, и будет сильно зависеть от метода приготовления окисла и его воспроизводимости.

Все изложенное однозначно указывает на необходимость рассмотрения влияния глубоких уровней в объеме оксидной вольфрамовой бронзы и на ее поверхности граничащей с электролитом на процесс электрохромного окрашивания.

Исследование температурной зависимости проводимости тонких пленок вольфрамовых бронз

Один из методов, с помощью которого можно найти распределение по энергии (т.е. плотность состояний) локализованных уровней, связанных с МФГ в поликристалле это так называемый "метод легирования" [6]. Поведение основных носителей при наложении поля на МФГ может быть описано в рамках термоэлектронной эмиссии [7–12]. Применимость этой модели определяется соотношением значений ширины барьера ω и длины свободного пробега носителей $\bar{e}$: $\bar{e} \geq \omega$ (при соотношении $\bar{e} \ll \omega$ используется диффузная модель). В обоих случаях плотность тока через барьер имеет активационную зависимость от высоты потенциального барьера. Следует заметить, что при сильном легировании, особенно в области МФГ,

может вносить существенный вклад в перенос зарядов через барьер туннельный эффект. Для контакта двух структур, для определенности скажем обладающих n-проводимостью, термоэмиссионная модель предсказывает существование j_{th} суммарного тока основных носителей. Приложенным напряжением U смещенный в прямом направлении (левый) барьер имеет величину $e\varphi$ – энергия уровня Ферми в объеме структуры, зависящую от концентрации легирования (относительно дна зоны проводимости в объеме). Кроме тока термоэлектронной эмиссии j_{th} на МФГ есть и второй ток j_{ss} , возникающий потому, что состояния на поверхности раздела МФГ будут постоянно захватывать электроны из зоны проводимости и снова эмиттировать их в эту зону. Ток j_{ss} будет пропорционален разности между интенсивностями захвата основных носителей на поверхностные состояния и эмиссии с них, его можно описать с помощью статистики Шокли-Рид-Хома. При условии термодинамического равновесия ($eU \ll KT$, условия нулевого смещения) $j_{ss} \approx 0$ в силу принципа детального равновесия. В соответствии с этой моделью термоэлектронной эмиссии границу будут пересекать направо лишь те носители, кинетическая энергия которых больше, чем высота барьера. В состоянии термодинамического равновесия, при наложенном на барьер напряжении и в его отсутствие будет происходить и обратный процесс, поэтому суммарный ток основных носителей пропорционален разности потоков основных носителей слева направо и справа налево [13] и может быть выражен формулой:

$$j_{th} = AT^2 \exp\left(-\frac{e(\varepsilon + \varphi)}{KT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{eU}{KT}\right)\right), \quad (2)$$

где A – постоянная Ричардсона, $e/(KT) = \beta$ – обратная термическая разность потенциалов, иными словами: обратная температура в единицах электрического напряжения. Первые систематические оценки плотности состояний на основе формулы (1) сделаны были в работах [14–18]. Обычно экспериментально получают зависимость проводимости от температуры в виде закона Аррениуса, т.е. в виде экспоненциальной зависимости проводимости от обратной температуры:

$$G = G_{\infty} \exp\left(-\frac{E_{act}}{KT}\right), \quad (3)$$

где E_{act} – энергия активации в законе Аррениуса, G_{∞} – значение G при $1/T = 0$.

Если поле приложено к поликристаллической пленке длиной L со средним размером зерна a , то суммарный ток основных носителей согласно термоэмиссионной модели запишется формулой:

$$j_{th} AT^2 \exp\left(-\frac{e(\varepsilon + \varphi)}{KT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{eUa}{KTL}\right)\right), \quad (4)$$

где U_a/L – падение напряжение на одно МФГ.

Проводимость можно в этом случае записать уравнением:

$$G = \frac{j_{th}L}{U}. \quad (5)$$

При условии, что $U^a/L \ll KT/e$ (а это как правило имеет место) в формуле (4) зависящий от напряжения член можем разложить в ряд Тейлора и подставив в (4) и (5) получим для G

$$G = \frac{e}{K} ATa \exp\left(-\frac{e(\varepsilon + \varphi)}{KT}\right). \quad (6)$$

Из формул (3) и (6) найдем

$$E_{act} = e\varepsilon(T) + e\varphi(T) + KT \ln\left(\frac{eAT}{KG_{\infty}}\right). \quad (7)$$

Сумма $(e\varepsilon + e\varphi)$ равна энергии Ферми E_F на МЗГ:

$$E_F(T) = e\varepsilon(T) + e\varphi(T). \quad (8)$$

Следовательно:

$$E_{act} = E_F(T=0). \quad (9)$$

Энергия активации для проводимости G , возникающей в силу тепловой активации носителей, является мерой экстраполированной к абсолютному нулю температуры энергии Ферми на МЗГ. В свою очередь зависимость энергии активации E_{act} от уровня легирования поликристаллических пленок легко обнаруживается на экспериментальных кривых температурной зависимости проводимости. Таким образом, изменяя уровень легирования, мы можем менять уровень Ферми на МЗГ. Изменение энергии Ферми и попадание уровня Ферми на различные участки плотности состояний на МЗГ соответствует изменению заряда в МЗГ. Этот заряд Q_{ss} можно вычислить зная высоту барьера $e\varphi$ из формулы (8) с учетом условия (9):

$$e\varphi = E_{act} - e\varepsilon. \quad (10)$$

Уровень Ферми в объеме кристаллического зерна E_F $e\varepsilon$ оценивают по контролю над процессом ионной имплантации либо по измерению эффекта Холла на монокристаллических образцах. Наконец, плотность состояний на МЗГ N_{ss} определяется как производная заряда Q по энергии Ферми E_F :

$$N_{ss}(E_F) = \frac{dQ}{dE_F}. \quad (11)$$

Следует заметить, что обе величины зависят от концентрации легирующей примеси:

$$N_{ss}(E_F) = \frac{dQ}{dE_F} = \frac{dQ}{dN} \bigg/ \frac{dE_F}{dN}. \quad (12)$$

Оценка плотности состояний на МЗГ методом "легирования" имеет достаточно простой математический формализм, но требует глубокого анализа физической модели, к описанию которой применим этот формализм и

тщательное экспериментальное определение энергии активации проводимости, механизм которой реализуется в поликристаллических тонких пленках оксидов переходных металлов, легированных щелочными металлами.

Для расчета энергий активации проводимости были выполнены нами измерения температурной зависимости проводимости тонких пленок оксидных калий- и натрий-вольфрамовых бронз [19–21].

Тонкие пленки ОВБ были получены методом вакуумной конденсации на стеклянные подложки, термостатированные при температурах 22, 100, 200 и 300 °С. Технологические подробности опубликованы в более ранних работах. Измерения температурной зависимости проводимости выполнены двухзондовым методом с помощью напыленных золотых контактов. Анализ литературы и предварительных измерений позволил считать данную методику вполне удовлетворительной для тех целей, которые преследовались на данном этапе работ. Рисунки типичны для тонких пленок калиевых и натриевых бронз и отражают вид температурной зависимости проводимости в координатах $\lg G(10^3/T)$. Электрохромное окрашивание происходит, как правило, при комнатных температурах, поэтому нас будет интересовать механизм проводимости при 290–300 К или при значении параметра $10^3/T$ равном 3. Расчет энергии активации можно выполнить лишь в том случае, если выбрать модель механизма проводимости в данном температурном интервале и в данном веществе. В аморфном полупроводнике принято различать три механизма проводимости [22]:

а) проводимость, связанную с носителями возбужденными в нелокализованные состояния (или распространенные состояния);

б) проводимость, связанную с носителями; которые возбуждаются в локализованные состояния на краях зон, т. е. вблизи E_A , или E_B ;

в) проводимость, связанную с носителями, которые совершают пере-скоки (или туннелируют) между локализованными состояниями вблизи уровня Ферми. Как известно, в случае а) проводимость выражается формулой:

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{KT}\right), \quad (13)$$

где $E_{act} = E_F - E_V$ для дырочного полупроводника и $E_{act} = E_C - E_F$ для электронного полупроводника.

В этом случае энергия активации определяется через тангенс угла наклона графика $\lg G(10^3/KT)$. Сам механизм реализуется при достаточно высоких температурах, в случае б), когда волновые функции локализованы.

При комнатной температуре эта формула дает подвижность порядка $10^{-2} \text{ см}^{-2} \text{ В}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Формула же для прыжковой проводимости в хвостах плотности состояний при некоторых упрощающих предположениях будет иметь вид:

$$G_{\text{пр.}} = G_{\text{онн.}} \frac{KT}{\Delta E} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right) \left(1 + \frac{E}{KT}\right) \right] \exp\left[-\frac{E_A - E_F + W}{KT}\right], \quad (14)$$

где $\Delta E = E_C - E_A$ – ширина области локализации электрона у дна зоны проводимости; W – энергия температуры активации перескока электрона из одного локализованного состояния в другое.

Через тангенс угла наклона прямой, выражающей ход температурной зависимости прыжковой проводимости, будет определяться, как это вытекает из простейших расчетов, не энергия активации перескока, а более сложная величина:

$$E = E_A - E_F + W. \quad (15)$$

Очевидно, что для одной и той же пленки в которой реализуются все три механизма проводимости значения величины $E = E_A - E_F + W$ должны быть менее величины энергии активации проводимости по нелокализованным состояниям. Наконец, в случае в) проводимость представит в виде:

$$G = G_0 \exp(-2\alpha R) \exp(-W/KT), \quad (16)$$

где $G_0 = (1/\sigma) l^2 R^2 \gamma_{\text{фон.}} N(E_F)$; R – длина прыжка, равная при высоких температурах межатомному расстоянию; α – характеристика убывания волновой функции; $\gamma_{\text{фон.}}$ – частота попыток перескока, стимулируемого фоном; $N(E_F)$ – плотность состояний на уровне Ферми; W – энергия фонона, достаточная для стимуляции перескока.

Расчет по тангенсу угла наклона графика температурной зависимости проводимости дает нам, в этом случае, энергию активации перескока W и ее величина, как правило, порядка половины ширины зоны локализованных состояний на уровне Ферми. Таким образом, формальный расчет величины E_{act} , входящей в закон Аррениуса:

$$G = G_{\infty} \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}}{KT}\right), \quad (17)$$

возможен при любом механизме перескока заряда.

Однако, расчет на основе метода легирования плотности EFS поверхностных состояний на МФГ по действительным энергиям активации возможен лишь после идентификации конкретных путей переноса заряда.

Как показали исследования, максимальной электрохромной эффективностью обладают тонкие пленки оксидных вольфрамовых бронз, напыленные при 300 °C (573 K). При высоких температурах (параметр $10^3/T$ стремится к величине $\sim 1,9-1,5$) значения динамической проводимости (частота измерений 10^4 Гц) совпадают с величинами статической проводимости. Непротиворечивая физическая модель этого процесса объяснима десорбцией хемосорбированного в двух формах кислорода с МФГ – прослоек. При вакуумной конденсации оксидных вольфрамовых бронз высока вероятность хемосорбции на МФГ кислорода в низкотемпературной и высокотемпературной формах по реакциям:



Известно, что уровни O_2^- , устойчивы при $T \leq 175^\circ\text{C}$ [23], при более высоких температурах имеет место высокотемпературная форма хемосорбции O^- . За счет обеднения прилегающих к МФГ областей в процессе хемосорбции кислорода образуется потенциальный барьер. При измерении температурной зависимости проводимости в вакууме $\sim 10^{-5}$ торр происходит десорбция хемосорбированного кислорода, что ведет к понижению потенциального барьера и его полному исчезновению. С этого момента величины динамической и статической электропроводности начинают совпадать. Точка совпадения этих величин для тонкой пленки конденсированной при $T_{\text{подл.}} = 300^\circ\text{C}$ сдвинута в область более высоких температур, что вполне объяснимо хемосорбцией в этом случае только одной формы кислорода, а именно: высокотемпературной O^- .

Итак, измерения температурной зависимости проводимости на первом этапе исследований электрохромной ячейки, как сложной гетероструктуры в широком смысле этого понятия показали, что возможно использование метода легирования для расчета плотности состояний на МФГ по экспериментально определяемым энергиям активации процесса переноса носителей заряда. Для расчета $N_{\text{ss}}(\text{МФГ})$ необходимо на следующем этапе исследований провести измерения эффекта Холла для определения величины уровня Ферми в кристаллите. Это позволит по известной энергии активации и величинах уровня Ферми в кристаллите рассчитать высоту барьера по формуле:

$$e\varphi = E_{\text{act}} - e\varphi. \quad (19)$$

Исследование оптических свойств тонких пленок вольфрамовых бронз

Нами было проведено исследование оптических свойств тонких пленок оксидных, вольфрамовых бронз. Результаты этого исследования следует считать предварительными, так как полное исследование механизма изменения оптической плотности (или иных других оптических характеристик) в процессе электрохромного окрашивания должно содержать параллельное исследование на монокристаллах и на тонких, аморфных, поликристаллических пленках при широком изменении параметра X , входящего в общую формулу оксидных вольфрамовых бронз M_xWO_3 . В литературе не существует глубокого и полного описания механизма изменения оптической плотности тонких пленок, составляющих основу электрохромного устройства. Общеизвестно лишь то, что электрохромно окрашенные тонкие пленки имеют в спектре область высокой прозрачности сразу за краем фундаментального поглощения и область высокого поглощения в ближней

ИК-области, наводимой при электрохромном окрашивании. В работах [23, 24] приведены типичные спектры поглощения тонкой пленки оксидных вольфрамовых бронз. Все получаемые нами пленки имели однотипные спектральные характеристики $D(\lambda)$ с широкой полосой в области ближнего ИК-диапазона и максимумом оптической плотности при $\lambda_{\text{max}} \approx 1000\text{--}1100$ нм и узкой полосой высокой прозрачности (коэффициент пропускания $T \sim 95\text{--}98\%$) на длинах волн ~ 450 нм, это и определяло голубой цвет тонких пленок на просвет. Отожженные на воздухе тонкие пленки ОВБ прозрачны. Спектральная характеристика обесцвеченных отжигом пленок вместо широкой полосы поглощения имела ряд полос малой интенсивности числом от трех до пяти. Такую же спектральную характеристику имеют тонкие пленки обесцвеченные электрохимически. При их электрохромном окрашивании до различной интенсивности полосы поглощения расширяются и, при окрашивании до максимальных значений оптической плотности в диапазоне 500–1200 нм, все полосы сливаются в одну. Естественно предположить, что эта широкая полоса представляет суперпозицию полос поглощения обусловленных, как минимум, тремя типами центров окрашивания в электрохромно чувствительных тонких пленках оксидных вольфрамовых бронз.

Наше предположение о сложной структуре полосы электрохромного поглощения в исследуемых тонких пленках достаточно хорошо подтверждается ранее опубликованными данными о сложной структуре спектров поглощения натриево-вольфрамо-фосфатных и литнево-вольфрамо-фосфатных стекол [25].

Оксиды переходных металлов и, в том числе, оксидные вольфрамовые бронзы, являются координационными соединениями, т. е. где строгое квантово-химическое или любое упрощенное модельное описание возможно лишь с учетом связи центрального иона (как правило, катиона металла) с координированными, т. е. энергетически связанными вокруг него лигандами (ионами, молекулами и т. д.). Для описания основных особенностей спектров оптического поглощения координационных соединений используются теория кристаллического поля, теория поля лигандов, а также полуэмпирические методы молекулярных орбиталей. Теория кристаллического поля (ТКП) является одной из попыток сочетать квантово-химические представления с электростатическим подходом; В частности, при рассмотрении оптических свойств оксидов переходных металлов в рамках ТКП сохраняется в основном схема орбиталей центрального иона, хотя они несколько смешаются по энергии. Кроме того, d - и f -орбитали подуровня оказываются неравноценными в полях наиболее обычной симметрии, что ведет к расщеплению d - и f -подуровней.

Для октаэдрического комплекса, каковым являются оксидные вольфрамовые бронзы (ОВБ) расщепление d -подуровней можно качественно рассмотреть следующим образом. Пусть октаэдр WO_3 расположен так, что

оси декартовых координат совмещены с осями симметрии 4-го порядка, ядро катиона находится в начале системы координат. Тогда лиганды, в нашем случае атомы кислорода O^{2-} , расположены на осях координат, орбитали d_{n^2} , $d_{x^2-y^2}$ направлены непосредственно к ним, тогда как орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} в пространство между лигандами. Поэтому электрон, находясь на одной из t_{2g} -орбиталей, как называют в этом случае d_{n^2} , $d_{x^2-y^2}$, сильно отталкивается от отрицательных зарядов, и имеет более высокую энергию, чем находясь на одной из e_g -орбиталей (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}). По аналогичным причинам расщепляется подуровень и в полях иной симметрии.

Для свободных 3d-ионов электронные переходы между энергетическими уровнями d -электронов (d - d -переходы) запрещены как переходы между уровнями одной и той же четности (правило Лапорта). Переходы строго запрещенные правилом Лапорта для свободных ионов становятся разрешенными, когда ион переходного металла находится в соединении.

Существуют три типа электронных переходов при которых снимается запрет по четности [26].

1) вынужденные электрические дипольные переходы, вызванные статическим или динамическим искажениями инверсионной симметрии;

2) магнитные дипольные переходы;

3) электрические квадрупольные переходы.

При анализе спектров оптического поглощения следует учитывать все три типа электронных переходов. Однако в силу различной интенсивности полос поглощения даваемой теорией можно выделить на экспериментальных кривых полосу ответственную переходу, чей вклад в оптическое поглощение играет определяющую роль. Вероятность вынужденных дипольных переходов согласно грубой оценке на два-четыре порядка превышают вероятность магнитных и квадрупольных переходов: для лантаноидов $A_{\text{дип.}} \approx 10^4 \text{ с}^{-1}$, $A_{\text{магн.}} \approx 2 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$, $A_{\text{квадр.}} \approx 0,5 \text{ с}^{-1}$. Для катионов и актиноидов вероятности вынужденных дипольных и в меньшей степени магнитных и квадрупольных переходов еще выше вследствие сильного взаимодействия с окружением. Вынужденные электрические дипольные переходы (ВЭДП) вызваны статической или динамической нечетной составляющей кристаллического поля. Статическая составляющая кристаллического поля возникает при нецентросимметричном расположении лигандов, когда локальная симметрия иона переходного металла такова, что нет центра инверсии. В этом случае, даже незначительное искажение решетки, которое не влияет на энергетический d -ионов сказывается на вероятности перехода, снимая запрет по четности [27]. Октаэдрический комплекс в оксидных вольфрамовых бронзах центральносимметричен, поэтому запрет по четности может быть снят динамической нечетной составляющей кристаллического поля, вызванной электрон-фононным взаимодействием. Если электронный переход разрешается за счет взаимодействия электронов с

несимметричными фононами, то вероятность этого перехода будет увеличиваться с ростом температуры. Таким образом, измерение температурной зависимости интенсивностей полос в спектрах оптического поглощения тонких пленок ОВБ позволит однозначно идентифицировать $d-d$ -переход, разрешенный электрон-фононным взаимодействием. Эти исследования включены в последующие этапы данной работы.

Выводы

В данной работе предпринимается попытка рассмотреть процесс электрохромного окрашивания не с традиционных позиций классической электрохимии, а с точки зрения физических процессов, таких как перенос заряда, электронные переходы, т. е. с точки зрения твердотельной оптоэлектроники. Такой подход представляется нам более результативным для создания жизнеспособных коммерческих электрохромных устройств.

Так как в основе планарных электрохромных устройств лежат аморфные, поликристаллические пленки, то подобные исследования представляют интерес и в фундаментальном плане. Опираясь на результаты первых исследований можно сделать следующие выводы:

1. Механизмы переноса носителей заряда в исследованных тонких пленках не выходят за рамки представлений развитых Моттом, Девисом и другими. Но детализация такого переноса через межфазные границы в электрохромном устройстве, несмотря на сложность такой задачи, просто необходима. Иначе невозможно прогнозировать характеристики устройств и строить хотя бы качественные модели их работы.

2. Исследования проводимости должны быть дополнены полевыми зависимостями, а также измерениями подвижностей, постоянной Холла, термо-ЭДС.

3. Оптические исследования тонких пленок ОВБ должны быть дополнены исследованиями температурных зависимостей процессов оптического поглощения для подтверждения полученных в данной работе выводов о вынужденных электрических дипольных $d-d$ -переходах в электрохромно окрашенных тонких пленках оксидных вольфрамовых бронз (ОВБ).

Литература

1. Фаугнен Б.В., Крэнделл Р.С. Электрохромные дисплеи на основе WO_3 . / В кн.: Дисплеи. М., 1982, с. 228–266.
2. Makrides A.C. // Electrochem. Soc. 116, 392, 1964.
3. Makrides A.C. // Electrochem. Soc. 111, 400, 1964.
4. Gerischer H. // Phys. Chem, N.F., 26, 223, 1960.
5. Gerischer H. // Phys. Chem., N.F., 27, 48, 1961.
6. Werner J. Polycrystalline Semiconductors. Physical Properties and Applications. // Ed. G.Harbecke, Springer-Verlag. 1985, 117.
7. Petritz R.J. // Phys. Rev. 1958, 110, 1254.

8. Mueller R.K. // J.Appl. Phys. 1961, 32, 635.
9. Seagev C.H., Castner T.J. // J. Appl. Phys., 1978, 49, 3879.
10. Pike J.E., Seagev C.H., // J. Appl. Phys., 1979, 50, 3414.
11. Seagev C.H., Pike J.E., // J. Appl. Phys. Jett., 1979, 35, 709.
12. Seagev C.H., Pike J.E., // J. App LPhys. Jett., 1980, 37, 747.
13. Stratton R. // Pross. Phys. Science, 1956, B-69, 513.
14. Seagev C.H., Castner T. // J. Appl. Phys, 1978, 49, 3879.
15. de Graaff H.C., Haybers M., de Groot J G. // Solid State Electron. 1982, 25, 67.
16. Peisl M., Wieder A.W. // IEEE Trans Electron Devices, ED-30, 1972 (1983)
17. Peisl M., In: Pory-Micro-Crystalline and Amorphous Semiconductors. // Les Ulis France. Ed de Phys. 1984, 83.
18. Yang J.Z., Dapcus P.D., Dupuis R.D., Yinglmy R.D. // J. Appl. Phys. 1980, 51, 3794.
19. Хуболов Б.М., Хоконов Х.Б., Подлинов В.П. // Поверхность. 2003. № 2. С. 88–93.
20. Хуболов Б.М., Подлинов В.П. // Поверхность. 2004. № 9. с. 86–90.
21. Хуболов Б.М., Подлинов В.П., Хоконова Ж.Х. // Вестник КБГУ. Сер. Физические науки. Нальчик: КБГУ. 2005. Вып. 10. с. 40–42.
22. Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир. М., 1974.
23. Хуболов Б.М., Хоконова Ж.Х., Подлинов В.П. // Поверхность. 2004. № 2. с. 95–99.
24. Хуболов Б.М., Подлинов В.П., Хоконова Ж.Х. // Поверхность. 2004. № 7. С. 86–90.
25. Краевский СЛ., Евдокимова Т.Ф. Природа спектров поглощения электрохромных стекол и пленок. В сб. Электрохромный эффект. Сыктывкар. 1980.
26. Tariabe Y., Sugano S., On the absorption spectra of complexions I-n. // J. Phys. Soc. Japan, 1954, v. 9, N 5, 1753–1768.
27. Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.С. Теория оптических спектров ионов переходных металлов. // М., Наука, 1977. С. 328.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В проведенных нами ранее исследованиях [1] при наблюдении с помощью оптического микроскопа за ростом плоских микро- и нанокристаллов (МК) галогенидов серебра, в частности AgBr, было обнаружено наличие окраски у плоских МК. Кроме этого было обнаружено явление деформации плоских МК при действии на них неразложенного света.

На рис. 1 показана деформация МК бромистого серебра треугольной формы. Электромагнитная волна видимого диапазона падает на поверхность МК нормально, деформация происходит в течение нескольких секунд в виде загибания вершин треугольника.

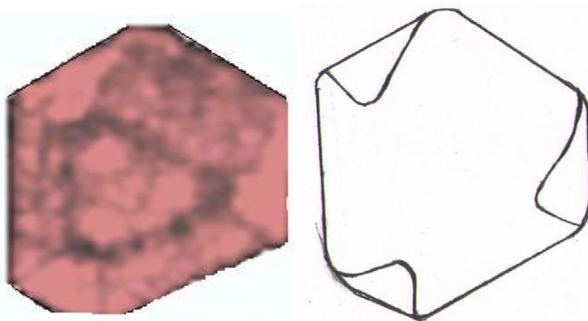


Рис. 1. Деформированный кристалл галогенида серебра под действием неразложенного света

Механизм действия света на галогенид серебра и образование центров скрытого изображения описан Герни и Моттом [2]. На МК кванты света падают статистически, т. е. приблизительно равномерно, однако серебряные нано-частицы обнаруживаются в виде относительно малого числа отдельных крупинок в самых разных местах на поверхности МК. Далее, каждый квант, поглощенный МК, добавляет атом серебра к той или иной из этих крупинок. Рост серебряных центров по механизму Герни и Мотта приведен на рис. 2 [3].

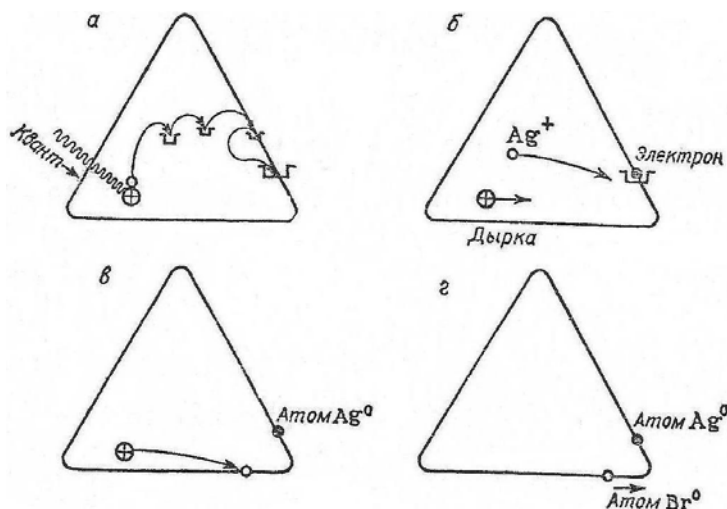


Рис. 2. Схема последовательных стадий образования единичных атомов толитического серебра и фотолитического брома, т. е. зарождения скрытого изображения: *а* – поглощение кванта света ионом Br^- , образование свободного электрона и положительной дырки, многократные переходы электрона из одной мелкой потенциальной ямы в другую, закрепление электрона в глубокой потенциальной яме на поверхности микрокристалла; *б* – конкуренция между ионом Ag^+ и положительной дыркой за нейтрализацию заряда закрепившегося электрона, в которой верх одерживает более подвижный катион, и образование атома Ag^0 ; *в* – выход положительной дырки на поверхность в месте нахождения какого-либо другого отрицательного заряда, например иона Br^- ; *г* – образование атома Br^0 на поверхности и последующая реакция его с атомом Ag^0 , если желатина этому не воспрепятствует

Рентгенодифрактометрический анализ фотографических эмульсий, содержащих плоские кристаллы, показал существование определенной текстуры, ориентировка которой совпадает с направлением $\{111\}$. Если иметь в виду, что счетчик рентгеновского излучения фиксирует грани, параллельные поверхности образца, то из сопоставления этих экспериментальных данных можно заключить, что верхние и нижние поверхности плоского МК ограничены гранями $\{111\}$. Предположив, что верхняя грань $\{111\}$ бромида серебра состоит из сетки Br^- , а атомный (ионный) радиус $Br^- (1,95 \div 1,96) \cdot 10^{-10} i$, $Ag^+ (1,26 \div 1,19) \cdot 10^{-10} i$, то при освещении бромида серебра светом Br^- выходит на поверхность МК. Понятно, что отклонения атомов от идеальных положений должны быть пропорциональны разности Δr радиусов замещающих друг друга атомов, они должны зависеть также от концентрации. При выходе одного атома брома Δr составляет $0,7 \text{ \AA}$ за

счет выхода атомов Br^- из нескольких атомных слоев бромистого серебра происходит деформация плоских МК.

По-видимому, в данном случае, реализуется эффект Горского, т. е. при изгибе МК атомы Br^- диффундируют в растянутые участки поскольку атомы (ионы) брома имеют больший радиус, чем атомы (ионы) серебра в результате чего в областях сжатия и растяжения возникает разница в концентрации компонент (рис. 3).

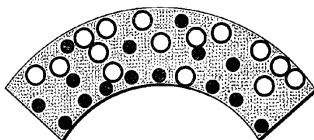


Рис. 3. Неоднородное распределение атомов разных сортов в изогнутом кристалле

Если кристаллы держать в изогнутом состоянии достаточно долго, то в них после достижения равновесия установится градиент концентрации компонент, зависящий от изменения толщины образца. При разгрузке концентрация должна выровняться.

После прекращения освещения МК бромистого серебра деформация сохраняется, что свидетельствует о происшедшем в галогениде серебра необратимом процессе. Прямые рентгенографические определения среднеквадратичного смещения атомов из усредненных идеальных положений дают величины порядка $0,1\text{--}0,3 \text{ \AA}$. Большие значения Δr , в нашем случае порядка $0,7 \text{ \AA}$, приводят к неустойчивости решётки бромида серебра и невозможности образования единой структуры твердого тела. Происходит разделение компонент, т.е. возникновение новых фаз в виде серебряных частиц.

Литература

1. И.К. Азизов, А.Х. Лиев, Х.Б. Хоконов. // Кристаллография, 2003, том. 48, № 2. С. 346–349.
2. R.W. Gurney and N.F.Mott. / Proc.Roy.Soc.(A). // 164, 151 (1938).
3. А.Л. Картужанский, Л.В. Красный-Адмоний. Химия и физика фотографических процессов. Ленинград, «Химия», 1987г.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КОНТАКТЕ
ОДНОРОДНЫХ И РАЗНОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ахкубеков А.А., Ачеева Э.А., Багов А.М.

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

В работе приводятся экспериментальные результаты исследования плавления поверхности твердых тел в ряде однородных и разнородных систем методом контактирования. Предложена гипотеза механизма соединения изученных металлов, базирующаяся на зависимости температуры кристаллизации нанообъектов от их размера.

Известно, что в реальных металлических системах плавление поверхности происходит при температурах ниже температуры плавления объемных образцов, причем жидкость образуясь на поверхности движется в объем кристалла [1]. Возникновение и существование слоя равновесной (по отношению к объему) жидкой фазы определенной толщины на поверхности кристалла, соответствующей данной температуре, называют гетерогенным плавлением, в основе которого лежит эффект понижения температуры плавления низкоразмерных объектов (нановыступов), на поверхности твердых тел, с уменьшением их размеров [1, 4].

Так в работе [3] экспериментально показано, что искусственно создаваемые на поверхности твердых металлов микродефекты (зазоры), после охлаждения оказывались заполненными слоем затвердевшего расплава, что позволило авторам заключить, что это результат поверхностного плавления (ПП) в однородных металлах. Однако, в работе не указывалось конкретная температура опыта относительно температуры плавления однородного вещества.

Кроме того в литературе не удалось обнаружить ответы на следующие вопросы:

- 1) какова временная зависимость образования и роста пленки?;
- 2) не кристаллизуется ли образовавшиеся жидкие очаги непосредственно в термостате при температуре их появления?;
- 3) не установлен нижний предел начала ПП и другие факторы.

Таким образом, данное направление исследований требует дальнейшего более углубленного изучения, т.к. эта проблема имеет не только фундаментальное значение в науке, но содержит большое прикладное применение, особенно в тех случаях, когда контактируемая поверхность составляет большую часть изделий в микро(нано)электронике.

В данном сообщении объяснения полученных экспериментальных результатов используется зависимость температуры кристаллизации жидких нанообъектов от их размера. Так в работе [1] показано, что при конденсации из пара в первую очередь образующиеся очаги находятся в жидком (равновесном) состоянии [2], и по мере увеличения их размеров они кристаллизуются, т.е. наблюдается зависимость $T_{\text{кр}} = f(h)$.

С целью интенсификации образования и роста метастабильной жидкости в контакте разнородных материалов, нами используется явление электропереноса, т.к. в зависимости от направления тока образующаяся жидкая прослойка либо быстро растет, либо резко замедляется, что приводит к ее кристаллизации [4].

Плотность тока, пропускаемого через образцы, составляла $j = 0,5 \text{ А/мм}^2$.

Методика эксперимента

В специальном держателе устанавливаются одновременно три пары образцов, что позволяет проводить эксперименты в одинаковых условиях. Перед контактированием образцы разъединены. По достижении определенной температуры в термостате, исследуемые образцы приводятся в контакт. Время контактирования длилось от 2–3 секунд до нескольких часов (таблица 1). С целью проверки наличия соединения образцы в нижних штоках были свободными, что позволяло им, если они соединились, двигаться вверх вместе с верхним образцом, либо проворачиваться вместе с ним. Такая методика позволила проверить проявление как ПП однородных образцов, так и метастабильного КП [4], в том числе и находить нижний предел ПП ступенчато изменяя температуру термостата.

В экспериментах использовались металлы (In, Bi, Pb, Sn, Cd) высокой чистоты: не менее 99,999 % основного компонента, Zn марки ЧДА.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований приведены в таблицах 1 и 2.

Следует отметить, что в исследованных двойных эвтектических системах (Sn-Bi, Sn-Zn, In-Zn, Sn-Cd, Cd-Pb) наблюдается существенное понижение температуры стабильной эвтектики, не смотря на отсутствие интерметаллидов и перетектических реакций на диаграмме состояния.

Как видно из табл. 1, температура начала соединения (плавление поверхности) от системы к системе составляет от нескольких до сотен градусов.

В большинстве случаев при соответствующих температурах соединение образцов происходило непосредственно в термостате.

Таблица 1. Поверхностное плавление в однородных и разнородных системах

Система	$T_{пл},$ °C	$T_{опыта},$ °C	$\Delta T,$ °C	$\tau,$ с.	Резу- льтат	Примечание
In-In	156	140	16	40	+	
		80	76	300	+	
Sn-Sn	232	221	11	300	+	
Pb-Pb	327	221	106	300	+	
		221	106	300	+	Верх-круглый, низ-плоский
		221	106	300	–	Верх-плоский, низ-круглый
		221	106	300	–	Верх-круглый, низ-круглый
Ga-Ga	29	28	1	2-3	–	
		28	1	60	–	
		28	1	300	–	
Bi-Pb	125	110	15	300	+	
		110	15	5 ч.	+	
		110	15	1800	+	Верх-круглый, низ-плоский
		110	15	1800	+	Верх-круглый, низ-плоский
		110	15	1800	–	Верх-плоский, низ-круглый
In-Bi	72,4	68	4,4	60	+	
In-Sn	119	110	9	3600	+	Верх-круглый, низ-круглый
		110	9	2-3	+	
		50	69	3 ч.	+	Верх-круглый, низ-круглый
In-Pb	–	110	–	3600	+	Верх-плоский, низ-круглый
		110	–	3600	+	
		110	–	2-3	–	
		50	–	3 ч.	–	Верх-плоский, низ-круглый
Sn-Bi	139	120	19	600	–	На торцах видны очаги «ж», поверхность заполнена ~50 %
		130	9	600	–	На торцах видны очаги «ж», поверхность заполнена ~75%
Sn-Zn	198	180	20	600	+	
In-Zn	143,5	130	13,5	60	+	
Sn-Cd	177	160	17	600	–	На торцах имеются следы «ж»
		170	7	600	+	
Cd-Pb	248	222	26	1800	+	

Таблица 2. Влияние электрического тока на ПП в системе Bi-Pb

Система	Плотность тока, А/мм ²	Время опыта, ч	Темп-ра, °С		ΔТ, °С	Результат контакта		
			$T_{эв}$	$T_{кп}^{\Delta}$		«-»*	0	«+»*
Bi-Pb	0,5	2	125	110	15	соед	соед	несоед
	0,5	3,5		110	15			
	0,5	3,5		110	15			
	0,5	4,5		101	24			

* – полярность на верхних образцах

На наш взгляд одним, из возможных вариантов объяснения соединения образцов приведенных в контакт, является выполнение зависимости температуры кристаллизации жидких частиц (пленок) от их размера. Если допустить, что при исследуемой температуре на поверхности одного и другого соединяемых металлов произошло гетерогенное плавление определенной толщины h_A и h_B , то после приведения их в контакт протяженность совместной жидкости возрастет, что и может стать причиной их соединения, т. к. $T_{кр} = f(h)$.

Из этих опытов пока трудно заключить происходит ПП обоих образцов или одного из них, поэтому это требует дополнительных исследований, что и будет сделано в дальнейшем.

Подтверждением прочного соединения между однородными и разнородными образцами является испытание на разрыв зоны соединения. На рис. 1. приведен результат этого испытания в системе In-Bi.

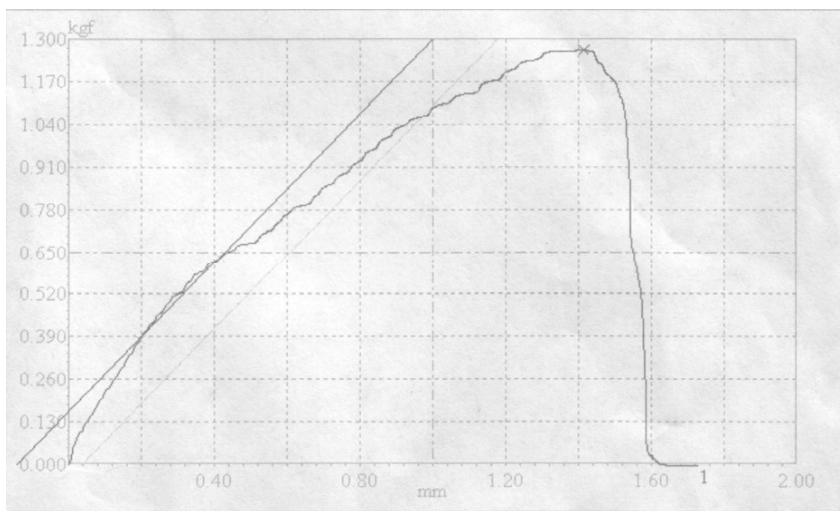


Рис. 1. Предел прочности при растяжении системы In-Bi

Как видно из рис. 1 предел прочности зоны соединения составил $\sigma = 0,467 \text{ кг/мм}^2$, в то время как $\sigma_{\text{лн}} = 0,35 \text{ кг/мм}^2$ [5].

На рис. 2. приводится фото соединенных образцов и торцов системы Bi-Pb.

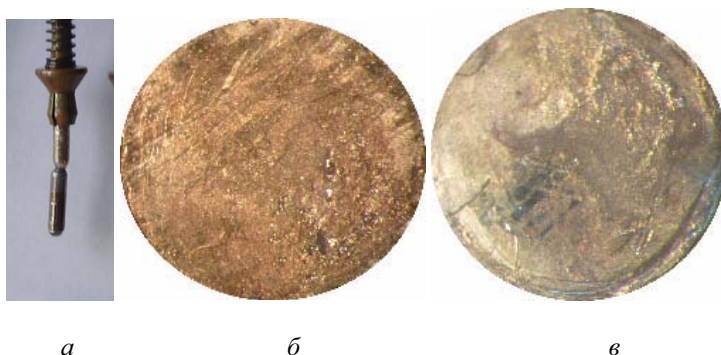


Рис. 2. Фото соединенных образцов и торцов системы Bi-Pb, $T=383 \text{ К}$, $\tau=60 \text{ с}$, 40° : а) соединенные образцы, б, в) торцы Bi и Pb после контактирования и разрыва

Литература

1. Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов Проявление гетерогенного механизма при плавлении малоразмерных систем. // Физика твердого тела. 2009, том 51, вып. 10. С. 2012–2021.
2. Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П., Ларин В.И., Сухов В.Н., Богатыренко С.И. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках. Под. ред. проф. Н.Т. Гладких – Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2004. – 276 с.
3. П.А. Савинцев, В.И. Рогов, В.И. Дорофеев О контактном плавлении однородных веществ. / Сборник трудов Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Каб.-Балк. книжное издательство. Нальчик, 1965. С. 177–179.
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 РАН Серия физическая, Т. 72, № 5. С. 681–685.
5. А.Е. Вол. Строение и свойства двойных металлических систем. М. Т. 2, 1962. 982 с.

ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ МАТЕРИАЛОВ И СТРУКТУР И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

УДК 621.315

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ МЕДИ И ОЛОВА ЧЕРЕЗ ЗАЩИТНОЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ВЕТВИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ

Беляева А.О.¹, Рябинин Д.Г.², Аленков В.В.², Евсеев В.А.³

¹Московский государственный технический университет
имени Н.Э. Баумана, Москва

²ООО НПО «Кристалл», Москва

³Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», Москва

Термоэлектрические генераторные модули (ТГМ), работающие на эффекте Пельтье, представляют собой совокупность термопар, соединенных между собой электрически последовательно по току и параллельно по тепловому потоку (рисунок 1). Термопара представляет собой две ветви полупроводника n - и p -типа. Термопары помещаются между двух керамических пластин. Ветки напаиваются на медные проводящие площадки (шинки), которые крепятся к специальной теплопроводящей керамике, например, из оксида алюминия. Количество термопар может варьироваться в широких пределах от нескольких единиц до нескольких сотен, что позволяет создавать ТГМ с мощностью от десятых долей ватта до сотен ватт. Наибольшей термоэлектрической эффективностью, среди промышленно используемых для изготовления ТГМ материалов, обладает теллурид висмута, в который для получения необходимого типа и параметров проводимости добавляют специальные присадки, например, селен и сурьму.

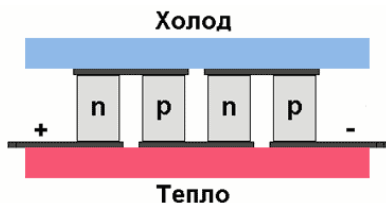


Рис. 1. Схема работы ТГМ на эффекте Пельтье

В настоящее время ТГМ широко используются в системах утилизации бросового тепла, автономном питании маломощных электрических устройств, также перспективным направлением развития является использование в автомобилестроении и водном транспорте, автономном обеспечении электроэнергией электронных блоков для водяных котлов мусоросжигательных установок, катодной защите газовых трубопроводов, преобразовании тепла природных источников, авиационном приборостроении.

В настоящее время актуальной является проблема повышения надежности работы ТГМ при повышенных температурах, так как это один из главных сдерживающих факторов развития рынка ТГМ в России и за рубежом.

Одной из основных причин потери работоспособности ТГМ является деградация полупроводниковых ветвей ТГМ, которая приводит к снижению вырабатываемой мощности ТГМ.

Проведенные ранее исследования показали, что при работе ТГМ на повышенных температурах (при температуре эксплуатации $T > 150$ °С), деградация полупроводника происходит вследствие термической диффузии материала припоя (Sn) и проводника (Cu) в полупроводник (Bi_2Te_3). Этот процесс приводит к легированию полупроводника, особенно это опасно для полупроводника *n*-типа, поскольку медь и олово увеличивают концентрацию носителей заряда, полупроводник начинает приобретать электрические свойства примеси, что снижает термоэлектрическую эффективность термопары, и ТГМ в целом [1].

Следовательно, подробное изучение процесса диффузионного насыщения полупроводниковых ветвей *n*-типа медью и оловом через защитное покрытие является наиболее важным для прогнозирования надежности ТГМ.

Для снижения диффузии меди и припоя в ветви Bi_2Te_3 , на ветви наносят защитное покрытие. В настоящее время в качестве защитного покрытия традиционно используют двухслойное покрытие, состоящее из молибдена и никеля, которое наносится в вакууме с помощью магнетронных источников распыления.

Данная работа посвящена оценке защитных свойств покрытий, наносимых с помощью магнетронной и электродуговой технологии в вакууме, а именно, изучению микроструктуры покрытий и качественного химического анализа образцов до и после нагрева (определение степени диффузионного насыщения медью и оловом полупроводниковых ветвей *n*-типа проводимости с помощью рентгеноспектрального микроанализа) [3, 4].

Экспериментальные исследования проводились на двух партиях кристаллов (10 шт.) твердого раствора теллурида висмута *n*-типа проводимости. На одну партию образцов было нанесено защитное покрытие Mo-Ni (Mo – 1 мкм, Ni – 9 мкм) с помощью магнетронного источника нанесения в вакууме, на другую партию Ti-Cu (Ti – 2 мкм, Cu – 2 мкм) с помощью электродугового источника нанесения с сепарацией потока плазмы.

В ходе исследования качества покрытий до и после нагрева проводилось изучение зоны прилегания покрытий с помощью электронной микроскопии. В результате были получены изображения образцов во вторичных электронах в плоскости перпендикулярной поверхности покрытия. Для всех образцов были получены изображения с различным увеличением. Особое внимание уделялось дефектным местам. Съемки проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ.

В рамках исследований влияния низкотемпературного нагрева (250 °С) на диффузию проводилось изучение химического состава и распределения химических элементов в образцах до и после нагрева.

Получены изображения микроструктуры поверхности образцов до и после нагрева (зоны прилегания покрытий к полупроводнику) во вторичных электронах в вакууме при давлении 10^{-3} Па. Проводилось изучение качественного химического состава и распределения химических элементов в образцах до и после нагрева (режим картирование). В качестве результатов были получены карты распределения химических элементов по исследуемой поверхности. Такие карты позволяют наглядно судить о степени диффузии различных химических элементов в образцах.

Изображение микроструктуры поверхности слома образца с покрытием Ti-Cu, (рисунок 2) получено с помощью вторичной электронной микроскопии. Данное защитное покрытие было нанесено с помощью электродуговой технологии с сепарацией потока плазмы, которая имеет ряд преимуществ перед технологией магнетронного нанесения покрытия (Mo-Ni).

На рисунке видно слоистую структуру полупроводника, а также микроструктуру защитного покрытия, которая представляет собой более плотную структуру, количество микродефектов в нанесенном защитном покрытии незначительно, это дает основание полагать, что покрытие обладает хорошими барьерными свойствами. Использование системы предварительной очистки в среде аргона должно обеспечить лучшую адгезию. Тем не менее, ярко выражена высокая шероховатость покрытия, которая отражает рельеф поверхности полупроводника. Отсутствие в нанесенном защитном покрытии (Ti-Cu) пор и капельной фазы характеризует покрытие, нанесенное с помощью электродуговой технологии с сепарацией потока плазмы.

Таким образом, решить проблему процесса диффузии становится возможным с помощью улучшения технологии нанесения защитного покрытия, что приведет к уменьшению его микро-дефектности, стабилизации термоэлектрических свойств полупроводникового материала и обеспечивает необходимую надежность работы ТГМ и устройств на их основе.



Рис. 2. Микроструктура поверхности слома полупроводниковой ветви с защитным покрытием Ti-Cu (увел. 6370^х)

Литература

1. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. / Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М., Наука, 1972, 320 с.
2. Береговский В.В., Духопельников Д.В., Марахтанов М.К., Щуренкова С.А. Сравнительный анализ капельной фазы в покрытиях, полученных методом вакуумно-дугового осаждения на установках типа ННВ и Platit π80. // Журнал «Вестник Магнитогорского Технического Университета» № 4 (24) декабрь 2008. Вестник МГТУ им.Г.И. Носова, 2008, 97 с.
3. Беляева А.О., Солнцев В.А. Моделирование диффузионных процессов через барьерное покрытие в полупроводниковые ветви термоэлектрических модулей // Журнал "Нано- и микросистемная техника" 1 (114) 2010. М., "Новые технологии" 2010, 56 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛАЗЕРНОГО НАГРЕВА
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИЭЛЕКТРИКА
Гавашели Д.Ш.¹, Гавашели Ю.О.², Савинцев А.П.²

¹НИИ прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН, Нальчик

²Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В статье рассматривается задача о нагреве кристаллического диэлектрика лазерным излучением конечной длительности.

Пусть на поверхность диэлектрика падает лазерное излучение, за счет которого происходит нагрев. Конвективным теплообменом будем пренебрегать. Это справедливо, если облучение материала осуществляется в вакуумных условиях. При экспериментах в воздушной среде с лазерными импульсами короткой длительности конвективный теплообмен также представляется незначительным в виду малой теплоотдачи. Таким образом, количество тепла, проходящее через сечение ΔS за время Δt , равно

$$\alpha \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \Delta S \Delta t,$$

где $T = T(z, t)$ – температура тела, α – коэффициент теплопроводности, z – координата, отсчитываемая вглубь от поверхности образца. Количество тепла через некоторый малый интервал расстояний Δz становится равным

$$\alpha \frac{\partial T(z + \Delta z, t)}{\partial z} \Delta S \Delta t.$$

Следовательно, количество тепла в слое толщиной Δz есть

$$\alpha \frac{\partial T(z + \Delta z, t)}{\partial z} \Delta S \Delta t - \alpha \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \Delta S \Delta t = \alpha \frac{\partial^2 T(z, t)}{\partial z^2} \Delta V \Delta t + o(\Delta z), \quad (1)$$

где $\Delta V = \Delta z \Delta S$ – объем нагретого слоя. Эффективная глубина проникновения излучения в материал соответствует величине δ^{-1} , где δ – коэффициент поглощения. Поэтому мощность, приходящаяся на единицу объема, будет равна $I_0 \delta$, где I_0 – интенсивность излучения лазера. Поскольку имеется источник лазерного излучения, а также возникают процессы отражения от поверхности и поглощения лазерного излучения в слое вещества, то необходимо учесть следующую составляющую

$$I_0 \delta (1 - R) \exp(-\delta z) \Phi(\tau - t) \Delta V \Delta t, \quad (2)$$

где R – коэффициент отражения лазерного излучения, $\Phi(x)$ – функция Хевисайда, τ – длительность лазерного импульса. При записи выражения (2) предполагалось, что лазерный импульс длительностью τ описывается ступенчатой функцией, а поглощение законом Бугера-Ламберта-Бера. При нагреве диэлектрика происходит потеря энергии на тепловое излучение в ок-

ружающее пространство. Для учета этих потерь можно воспользоваться законом Стефана-Больцмана. Соответствующее количество энергии равно

$$-\sigma\delta(T^4 - T_0^4)\Delta V\Delta t, \quad (3)$$

где T_0 – температура окружающей среды, σ – постоянная Стефана-Больцмана. Знак минус в выражении (3) означает, что энергия “покидает” область нагрева. Множитель δ в выражении (3) возникает также как и в выражении (2) – при переходе к удельной объемной мощности излучения. С другой стороны, теплота выражается через удельную теплоемкость диэлектрика

$$C_p\rho\frac{\partial T(z,t)}{\partial t}\Delta V\Delta t, \quad (4)$$

где C_p – удельная изобарная теплоемкость, ρ – плотность вещества диэлектрика.

Таким образом, учитывая вышеуказанные вклады, получаем

$$C_p\rho\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha\frac{\partial^2 T}{\partial^2 z} + I_0\delta(1-R)\exp(-\delta z)\theta(\tau-t) - \sigma\delta(T^4 - T_0^4). \quad (5)$$

Начальное условие:

$$T(z,0) = T_0. \quad (6)$$

Граничное условие:

$$T(0,t) = T_s + (T_0 - T_s)e^{-\frac{t}{T_s}}, \quad (7)$$

где T_s – температура на поверхности диэлектрика, которая устанавливается в результате лазерного нагрева.

Уравнение (5) вместе с условиями (6) и (7) не может быть решено в аналитическом виде. Поэтому представляет интерес рассмотреть частный случай. Будем предполагать, что нагрев диэлектрика вблизи поверхности ($z \rightarrow 0$). В этом случае из уравнения (5) получаем

$$C_p\rho\frac{\partial T}{\partial t} = I_0\delta(1-R)\Phi(\tau-t) - \sigma\delta(T^4 - T_0^4). \quad (8)$$

При $C_p = \text{const}$, в течение длительности лазерного импульса, уравнение (8) решается методом разделения переменных

$$\int_0^\tau dt = \frac{C_p\rho}{\sigma\delta} \int_{T_0}^{T_i} \frac{dT}{T_i^4 - T_0^4}, \quad (9)$$

$$T_i = \left(\frac{I_0(1-R)}{\sigma} + T_0^4 \right)^{1/4},$$

где T_i – температура эквивалентного абсолютно черного тела, интенсивность излучения которого равна $I_0(1-R) + \sigma T_0^4$. Производя интегрирование в уравнении (9), получим

$$\tau = \frac{C_p\rho}{\sigma\delta} \left[\ln \left\{ \frac{(T_s + T_i)(T_0 - T_i)}{(T_s - T_i)(T_0 + T_i)} \right\} + 2 \operatorname{arctg} \left(\frac{T_s}{T_i} \right) - 2 \operatorname{arctg} \left(\frac{T_0}{T_i} \right) \right]. \quad (10)$$

При малых температурах нагрева ($T_s \ll T_i$), если тепловым излучением можно пренебречь, то решение (10) значительно упрощается

$$T_s = T_0 + \frac{\delta\tau}{C_p\rho} \sigma T_i^4. \quad (11)$$

Если температурой T_0 – можно пренебречь, то в формуле (11) постоянная Стефана-Больцмана сокращается, и из (11) следует известное из литературы [1] выражение

$$T_s = \frac{(1-R)W}{\rho C_p \pi d_0^2 L_0},$$

где $I_0 = W/(\pi d_0^2)$, $L_0 = \delta^{-1}$.

Рассмотренная модель справедлива в отсутствие газодинамических эффектов, а также эффектов, связанных с ионизацией и образованием плазмы.

Вывод: В настоящей работе получена более общая формула (10) для температуры лазерного нагрева диэлектрика. Дальнейшее развитие предложенной модели заключается в численном решении уравнения (5) с начальным (6) и граничным (7) условиями разностным методом.

Литература

1. Ахманов С.А., Никитин С.Ю. Физическая оптика. Наука, М. 2004. 656 с.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОПАЛОПОДОБНЫЕ МЕТАЛЛООКСИДНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ГАЗОВОЙ СЕНСОРИКИ

Бондаренко С.А.¹, Бондаренко Е.А.¹, Трахтенберг Л.И.¹,
Каргин Н.И.², Гусев А.С.², Михнев Л.В.³

¹ФГУП «Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л.Я. Карпова», Москва

²Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
Москва

³ГОУ ВПО Северо-Кавказский государственный технический университет,
Ставрополь

В последние десятилетия обширные исследования в области сенсо-
рики вызваны предъявляемым к газовым сенсорам большим требованиям:
надежности, дешевизне и легкости в использовании.

Материалы на основе оксидных соединений металлов обладают уни-
кальным набором физико-химических свойств, которые позволяют их ис-
пользовать в различных областях, в особенности, в качестве активных сло-
ев газовых сенсоров. Используемые в настоящее время технологии не по-
зволяют существенно повысить качество таких структур. В этом случае ак-
туальной задачей физического материаловедения является поиск методов
получения металлооксидных материалов с повышенными функциональ-
ными возможностями.

Обычно в качестве газовых сенсоров на основе металлооксидных ма-
териалов используются пленочные структуры. При этом газовая чувстви-
тельность, тем выше, чем меньше размер зерен пленки, так как взаимодей-
ствие поверхности полупроводника с газом проявляется в изменении про-
странственного заряда и поверхностного электросопротивления пленки.
Размер зерен зависит от температуры и условий кристаллизации пленки.
На сегодняшний день существует много методов получения нанострукту-
рированных металлооксидных пленок, которые основаны на физических
методах распыления металла с последующим отжигом, либо мишени из
оксида металла, а также золь-гель методы. Эти методы позволяют полу-
чить металлооксидные пленки с минимально допустимыми с точки зрения
физических соображений размерами нанокристаллов от 3 нм. Для даль-
нейшего повышения газовой чувствительности металлооксидной пленки
необходимо увеличение ее активной поверхности. Предлагаемый в работе
метод направлен на решение этой задачи. Как ожидается, использование
опалоподобных структур на основе оксидных соединений металлов позво-
лит создавать материалы с удельной поверхностью до 50 м²/г, что приведет
к существенному увеличению газовой чувствительности.

Опалоподобные материалы (фотонные кристаллы) представляют собой каркас из функционального материала, повторяющего структуру опала (ГЦК-решетка). Такую структуру можно представлять в виде сетки, соединенных между собой сферических пустот.

В работе продемонстрирована технология создания пленочных опалоподобных структур на основе SnO_2 , и проведено исследование чувствительности таких структур к H_2 и CO газам. Нужно заметить, что методика, представленная в работе универсальна и может быть применена к другим оксидным полупроводникам Fe_2O_3 , TiO_2 , ZnO , CuO , и т. д., ожидается, что использование таких соединений, проявится в высокой чувствительности и селективности ко многим другим газам.

В настоящее время опалоподобные структуры получают темплатными методами. В качестве темплата используют пленки упорядоченных в ГЦК структуру монодисперсных микросфер полистирола (рисунок 1).

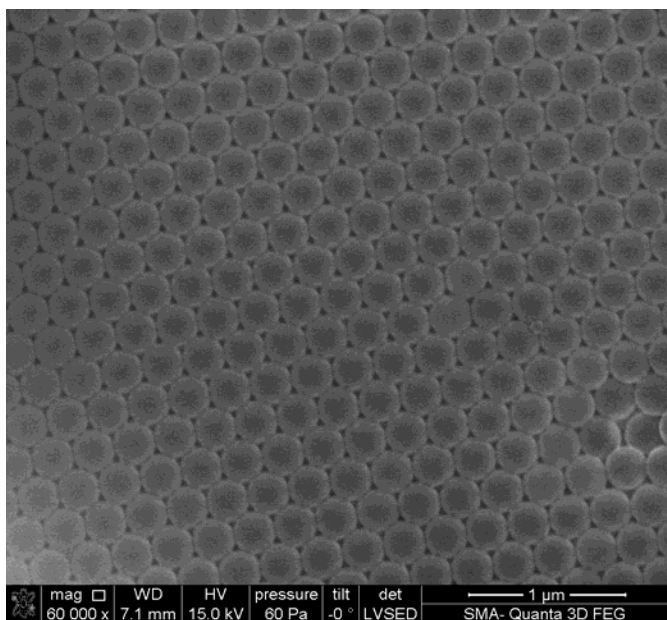


Рис. 1. SEM-изображение ростовой плоскости ГЦК структуры (111) фотонного кристалла на основе микросфер полистирола

В дальнейшем темплат заполняют веществом прекурсором и под воздействием тех или иных физико-химических факторов происходит удаление темплата и формирование в его порах необходимого соединения. С точки зрения получения опалоподобных структур на основе SnO_2 , пер-

спективными считаются методы, основанные на электрохимическом заполнении пор темплата оловом с последующим окислением в атмосфере воздуха. Хотя с помощью этого метода и удалось получить высокопористые наноматериалы SnO_2 , у него есть существенный недостаток, низкое структурное совершенство (нарушение строгой периодичности фазовых пространств кристалла в результате термического окисления олова), что сказывается на ухудшении фотонно-кристаллических свойств. Предлагаемый в проекте метод лишен этого недостатка и основан на пропитке темплата насыщенным спиртовым раствором дихлорида олова, который при достаточно низкой температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ разлагается до диоксида олова, формируя каркас с упорядоченными сферическими пустотами (рисунок 2).

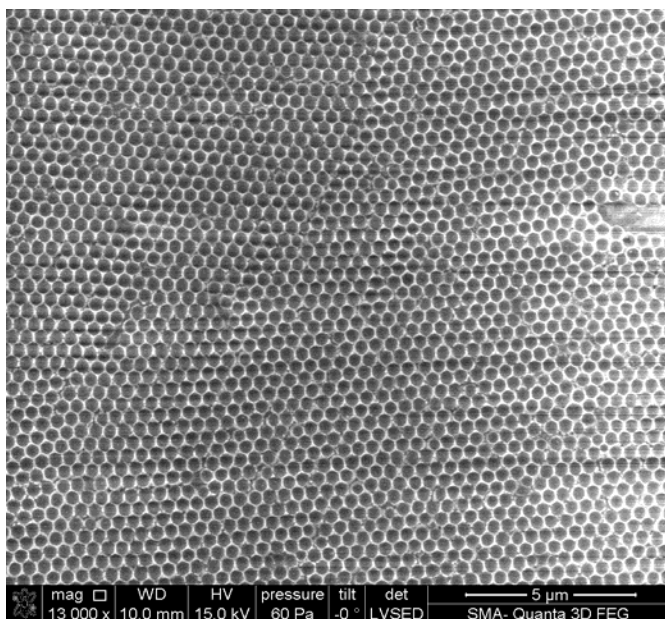


Рис. 2. SEM-изображение опалоподобной пленки на основе SnO_2

Экспериментальные образцы сенсоров представляли собой пластины Al_2O_3 (поликор) размером $2,5 \times 3 \times 0,3$ мм с Е-образными платиновыми электродами и выращенной на их поверхности опалоподобной пленкой на основе SnO_2 . На обратной стороне пластины располагался платиновый нагреватель.

Сенсорные свойства опалоподобных пленок исследовали на специальной установке. Изменение сопротивления сенсора при адсорбции водорода и монооксида углерода регистрировалось с помощью универсального прибора ЦС-300, с возможностью передачи сигнала на ЭВМ. Для регулиро-

вания температуры сенсора использовали микротерморегулятор МТ-2. Ток и напряжение на нагревателе измеряли с помощью приборов Щ-301-1 и Щ-4300. Точность поддержания температуры составляла ± 1 К.

Разработанные нами экспериментальные образцы сенсоров на основе опалоподобного диоксида олова обладают высокой эффективностью при детектировании таких газов как водород (H_2) и монооксид углерода (CO). Добавление уже небольших количеств этих газов приводит к значительному увеличению проводимости чувствительного слоя сенсора (рисунок 3).

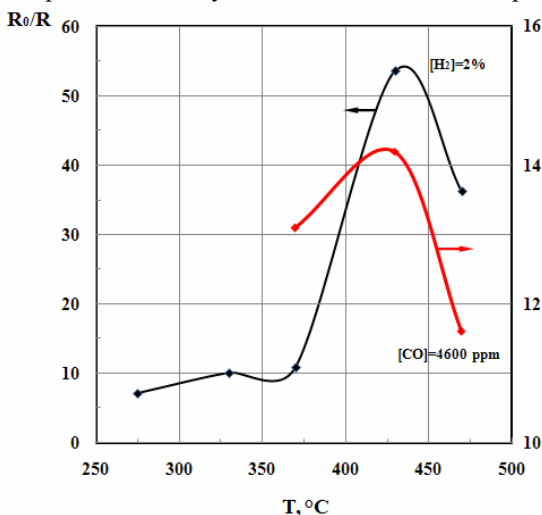


Рис. 3. Зависимость отклика экспериментального образца сенсора на основе опалоподобного SnO_2 на водород (H_2) и монооксид углерода (CO) от температуры

Как следует из приведенных на рисунке данных, при концентрации водорода в воздухе 2 вес. % проводимость пленки из SnO_2 при 430 $^\circ C$ возрастает в 53 раза, добавление 0,46 вес. % CO сопровождается возрастанием проводимости такой пленки более чем в 14 раз. Следует отметить, что эффективность сенсоров существенным образом зависит от температуры: максимальная чувствительность при детектировании как H_2 , так и CO, наблюдается в области 420–440 $^\circ C$.

Таким образом, в работе получены экспериментальные образцы сенсоров на основе опалоподобных пленок диоксида олова и исследовано влияние температуры на чувствительность пленок к H_2 и CO в интервале 250–500 $^\circ C$.

ОПТИМИЗАЦИЯ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРНОГО
КАСКАДНОГО ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО
ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ НА ОСНОВЕ InGaP/InGaAs/Ge
ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ДИАПАЗОНОВ
Борщевский З.В., Диденко С.И., Жалнин Б.В., Аксенов А.И.

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Национальный
исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

В настоящее время каждый космический аппарат оснащен собственной энергетической установкой. Однако существует альтернативная идея энергоснабжения, предусматривающая использование централизованных электростанций и передачу энергии космическим аппаратам - потребителям при помощи электромагнитного излучения СВЧ или оптического диапазонов. При этом можно реализовать схему централизованного энергоснабжения, как отдельных космических аппаратов, так и их группировок, что расширяет их функциональные возможности и увеличивает их ресурс.

Одним из возможных способов передачи энергии в космосе является лазерное излучение. В этом случае источником энергии является лазер, а в качестве приемника выступает фотоэлектрический преобразователь (ФЭП). КПД современных солнечных батарей составляет 15–20 %, а реальная выходная электрическая мощность составляет 150–250 Вт/м². Использование для передачи энергии монохроматического излучения позволит поднять КПД приемных преобразователей энергии, исключив характерные для обычных солнечных батарей спектральные потери энергии и поднять КПД до 50 % и выше. При этом значительно снижается разогрев панелей ФЭП обусловленный спектральными потерями и можно использовать концентраторы излучения с высокой степенью концентрации, не опасаясь перегрева и, соответственно, снижая стоимость панелей в несколько раз и улучшая их массогабаритные показатели [1].

В ходе работы были проанализированы возможности создания каскадных приемников лазерного излучения с длинами волн от 432 до 809 нм на основе трехкаскадных ФЭП ОАО «НПП «Квант». Был спроектирован двухкаскадный ФЭП для приемника лазерного излучения с длинной волны 671 нм на основе InGaP/InGaAs. Увеличение эффективности преобразования двухкаскадного элемента по сравнению с однокаскадным связано с увеличением напряжения холостого хода от 1,5 до 2,6 В и увеличением

фактора заполнения от 0,7 до 0,8, при снижении тока короткого замыкания в 2 раза.

На установке Veeco методом МОСГФЭ выращены структуры элементов на проводящей Ge подложке с рабочими слоями InGaP, толщиной 300 нм, и InGaAs, толщиной 2,2 мкм. Из этих структур созданы прототипы ФЭП с нанесенными стандартными контактами (Au) и антиотражающим покрытием (АОП) [2].

Разработан способ регистрации фотоэлектрических характеристик с использованием светофильтров для моделирования излучения в заданном диапазоне длин волн и способ расчета удельной мощности падающего излучения.

Созданные прототипы двухкаскадных ФЭП для приемников лазерного излучения на основе InGaP/InGaAs показали при измерениях максимальное напряжение холостого хода равное 1,86 В, что ниже расчетов для идеальной структуры с $U_{xx} = 2,66$ В. В результате чего сильно занижен коэффициент полезного действия прибора (до 28 %), относительно расчетных данных для идеального приемника лазерного излучения.

Предложены варианты корректировки рецептов выращивания эпитаксиальных структур для создания приемника лазерного излучения. Рекомендуется изменения параметров роста InGaP каскада с увеличением толщины эмиттера для снижения диффузионного влияния соседних слоев.

Оптимизация структуры проводилась при варьировании толщин основных слоев структуры с точки зрения максимально эффективного поглощения света каждым каскадом в соответствующей области спектра. На основании полученных расчетов выяснены оптимальные толщины слоев гетероструктуры для максимального поглощения лазерного излучения, оптимальные оптические диапазоны работы отдельных каскадов.

В таблице 1 представлены расчетные данные для идеального оптимизированного однокаскадного, двухкаскадного и трехкаскадного приемников лазерного излучения на основе InGaP/InGaAs/Ge, рассчитанных для приема излучения лазера с длиной волны 671 нм и мощностью 1 Вт. В таблицах указаны напряжения холостого хода приемников и фактор заполнения (FF), на основе данных об эталонных образцах. Также указаны расчетные данные тока короткого замыкания, мощности, вырабатываемой приемником, и его оценочный КПД.

На рисунке 1 представлена графическая интерпретация вычисления оптимальной толщины каскадов InGaP и InGaAs для двухкаскадного приемника лазерного излучения с длиной волны 671 нм на основе коэффициентов поглощения этих материалов.

Таблица 1. Оптимальные структуры идеального каскадного ФЭП на основе InGaP/InGaAs/Ge для лазерного излучения 671 нм мощностью 1 Вт

Число каскадов	Толщина слоя, нм			U , В	I , мА	W , мВт	FF	КПД, %
	Ge	InGaAs	InGaP					
1	1000			0,232	541	125,5	0,5	6,3
1		3000		1,166	541	630,8	0,7	44,2
1			3000	1,502	541	812,6	0,7	56,9
2	1000	225		1,398	270,5	378,2	0,7	26,5
2	900		300	1,734	270,5	469	0,7	32,8
2		2200	300	2,668	270,5	721,7	0,8	57,7
3	900	225	177	2,9	180,3	523	0,8	41,8

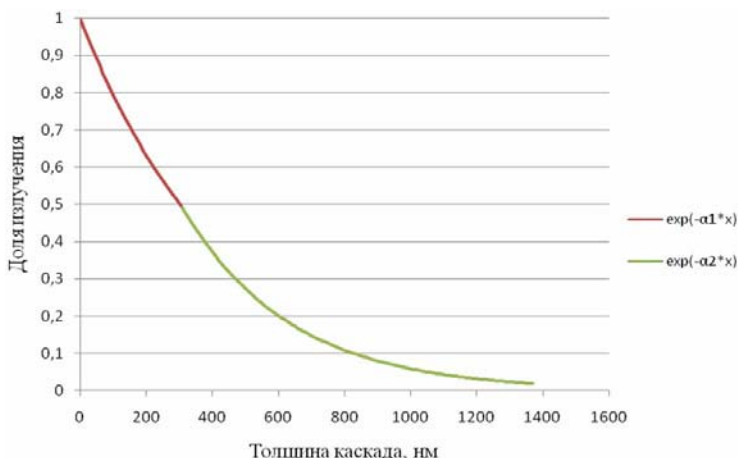
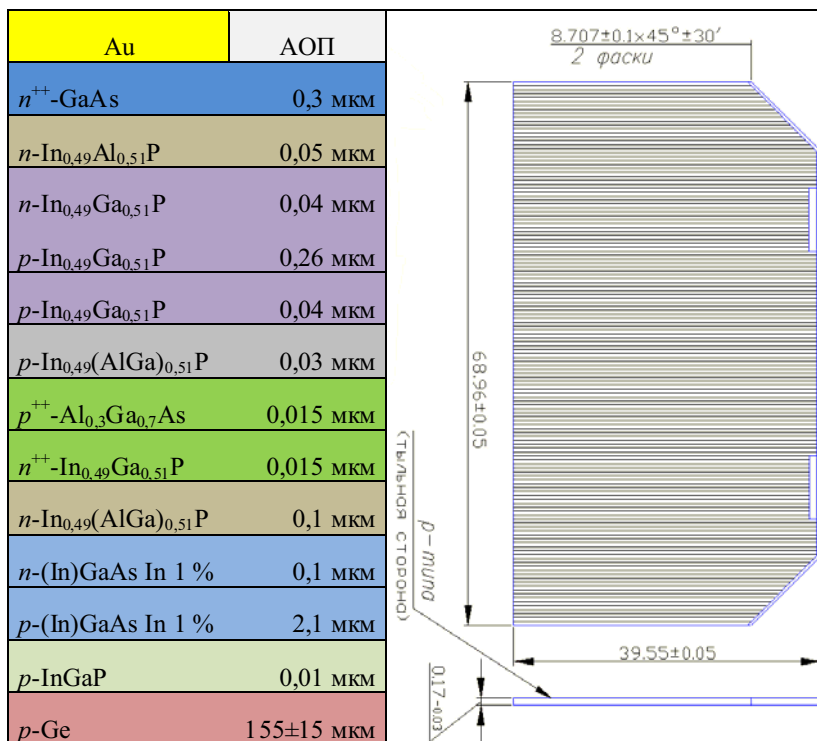


Рис. 1. Оптимальные толщины каскадов InGaP и InGaAs для двухкаскадного приемника лазерного излучения с длиной волны 671 нм на основе InGaP/InGaAs; α_1 – коэффициент поглощения InGaP; α_2 – коэффициент поглощения InGaAs

На основе экспериментальных данных было принято решение изготовить образец приемника лазерного излучения с длиной волны 671 нм на основе двухкаскадной структуры InGaP/InGaAs, так как для него прогнозируется наибольший коэффициент полезного действия – 57,7 %. На рисунке 2 представлена структура образца K251 по слоями и чертеж образца.



а) структура образца

б) чертёж образца

Рис. 2. Приемник лазерного излучения на основе InGaP/InGaAs/Ge

Из полученных пластин были изготовлены прототипы приемников излучения, согласно топологии ОАО «НПП «Квант» для фотопреобразователей (см. рис. 2, б).

Для измерения вольтамперных характеристик фотопреобразователей из спектра солнечного имитатора UNISIM100-3Z с помощью светофильтров был вырезан узкий участок длин волн от 600 до 670 нм для имитации лазерного излучения, расчетная мощность этого участка спектра составила 9,2 мВт/см². Измерения проводились при различных сопротивлениях нагрузки, изменяя режимы работы устройства от короткого замыкания до холостого хода. Результаты измерения ВАХ полученных элементов K251out6-1, K251in11-2, K251in11-1 и K251out6-2 представлены на рис. 3.

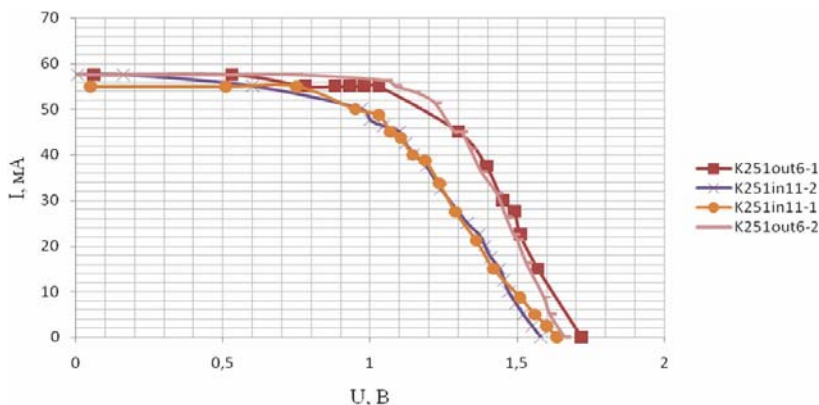


Рис. 3. ВАХ полученных элементов

Рассчитаем коэффициент полезного действия для полученного приемника K251out6-2. При облучении мощностью $9,2 \text{ мВт/см}^2$, имеем максимальную мощность $61,8 \text{ мВт}$ с элемента площадью $26,6 \text{ см}^2$, что эквивалентно $2,32 \text{ мВт/см}^2$. Отношение потребляемой и получаемой мощности $0,261$. КПД элемента равен $26,1 \%$. Аналогично рассчитаем параметры для других образцов. Результаты расчета для всех приемников представлены в таблице 2. Также в таблице представлен фактор заполнения FF.

Таблица 2. Фактор заполнения (FF) и КПД полученных элементов

Элемент	K251out6-1	K251in11-2	K251in11-1	K251out6-2
FF	0,59	0,54	0,55	0,65
КПД, %	24,43	20,67	20,97	26,11

Список литературы

1. Ю.К. Васильев, А.Н. Зверьков, Л.А. Квасников, А.П. Смахтин, Р.К. Чуян. Полупроводниковые фотоэлектрические преобразователи в качестве высокоэффективных приемников монохроматического излучения. – М.: Московский авиационный институт (ГТУ), 2007.
2. В.М. Лантратов, Н.А. Калужный, С.А. Минтаиров, Н.Х. Тимошина, М.З. Шварц, В.М. Андреев. Высокоэффективные двухпереходные GaInP/GaAs солнечные элементы, полученные методом МОС-гидридной эпитаксии. // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 41. – № 6.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОСТРОВКОВЫХ
ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ АНТИМОНИДА ГАЛЛИЯГаев Д.С.¹, Кушхов А.Р.²¹ Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик² Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», Москва
dahir@mail.ru**Введение**

Квантово-размерные структуры на основе соединений A^3B^5 и их твердых растворах представляют повышенный интерес для изделий квантовой и оптической электроники. В частности, создание современных высокоэффективных приемных и излучающих диодных структур в ИК и видимой областях спектра на основе этих материалов ориентированно на получение структур с квантовыми точками, которые являются предельным случаем островковых пленок [1–3].

Основным методами получения такого рода структур, аппаратная реализация которых хорошо сопрягается с интегральными технологиями, являются молекулярно-пучковая эпитаксия и газофазное осаждение. Несмотря на значительные достижения по использованию этих методов в нанотехнологии, многие вопросы, касающиеся технологии формирования квантово - размерных структур с заданным набором свойств являются проблемными, особенно это выражено для структур на основе промежуточных фаз, образующихся в системах, которые характеризуются высокой упругостью паров и инконгруэнтным испарением. В известной мере, к ним относятся системы $A^{III}-B^V$.

В настоящей работе, на примере системы Ga-Sb, рассмотрена возможность получения квантово-размерных островковых структур на основе некоторых соединений A^3B^5 , методом инконгруэнтного испарения пленки заданного состава в области первичной кристаллизации промежуточной фазы со стороны легколетучего компонента [4]. Методика экспериментально апробирована при получении островковых квантово-размерных пленок на основе антимонида галлия.

Методика изготовления структур

Островковые пленки получали методом инконгруэнтного испарения пленок заданного состава и толщины. Подробно методика получения образцов изложена в [4]. Получение экспериментальных структур проводили на установке вакуумного напыления типа УВН-2Р с усовершенствованным узлом нагревателя в составе с ячейкой Кнудсена. Измерение температуры

образца во время процесса проводили с помощью хромель - алюмелевых термопар предварительно отградуированных по реперным точкам эталонных веществ. Точность измерения температуры составляла ± 2 °С. Разброс температуры по объему ячейки не превышал $\pm 0,1$ °С.

При получении островковых структур на основе соединения GaSb состав исходной пленки $\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_x$ выбирался из концентрационного интервала $x=0,6-0,85$ ат. долей, отвечающего области первичной кристаллизации соединения. Сплавы заданного состава наносились на окисленные подложки кремния марки КДБ10 размером 1×1 см методом взрывного испарения. Толщина пленок на исходных структурах варьировалась в пределах от $0,1-0,15$ мкм. Испарение пленочных структур проводилось в испарительной ячейке Кнудсена при температуре, отвечающей температуре ликвидуса соответствующего составу пленки и давлению аргона в вакуумной камере порядка 10^{-3} мм рт.ст. Завершение отбора конденсата фиксировали по стабилизации сопротивления подложки-спутника. По описанной методике были изготовлены 4 партии структур (I-IV) путем инконгруэнтного испарения исходных структур со следующими характеристиками: I – $\text{Ga}_{0,3}\text{Sb}_{0,7}$, температура испарения 680 °С; I – $\text{Ga}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$, 660 °С; II – $\text{Ga}_{0,2}\text{Sb}_{0,8}$, 640 °С; IV – $\text{Ga}_{0,15}\text{Sb}_{0,85}$, 600 °С.

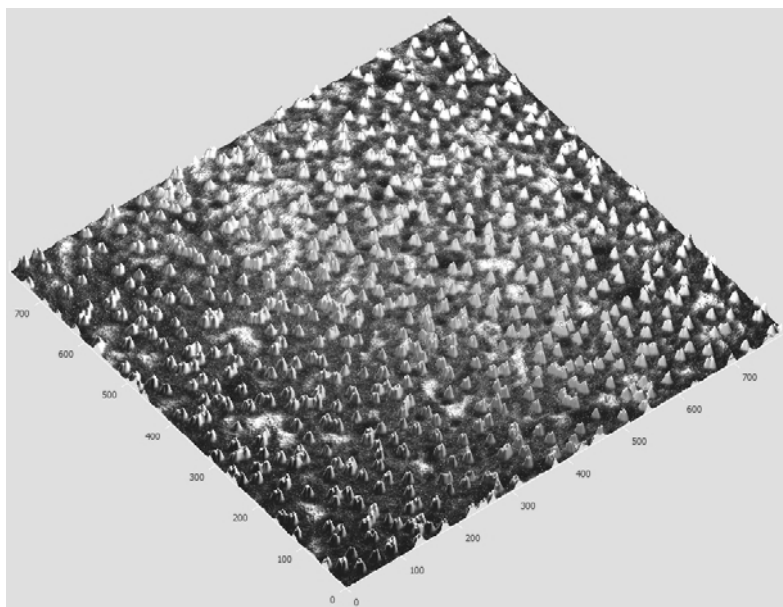
Методы исследования структур

Микроструктура и морфология поверхности образцов исследовалась методами световой (Latimet-20, $1000\times$) и атомно-силовой микроскопии (Solver Pro EC, НТ-МДТ). Идентификация фазового состава островковых образований проводилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 (K_α , Cu) с длиной волны $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$.

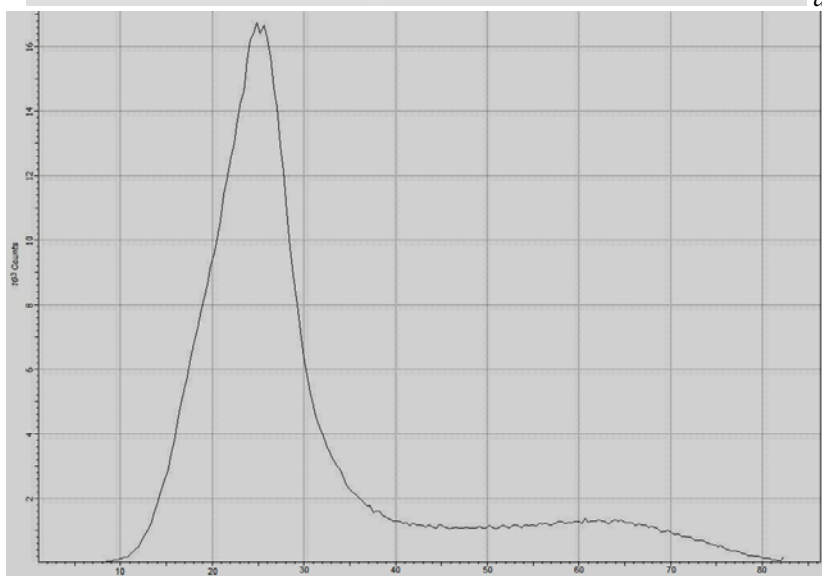
Результаты

По данным рентгенофазового анализа показано, что полученные на поверхности структур наноразмерные островковые образования являются развитыми зародышами соединения GaSb.

По данным анализа АСМ-изображений поверхности экспериментальных структур установлено, что распределение островков по размерам (d – диаметр основания, h – высота островка) преимущественно одномодовое: с разбросом характеристик $d=15-35$ нм, $h=7-12$ нм (см. рис. 1). Плотность островковых образований увеличивается с понижением температуры (рис. 2).



a



б

Рис. 1. АСМ-изображение поверхности островковой структуры (*a*) и гистограмма распределения островков по высоте (*б*) образца IV – $\text{Ga}_{0,15}\text{Sb}_{0,85}$, 600 °C

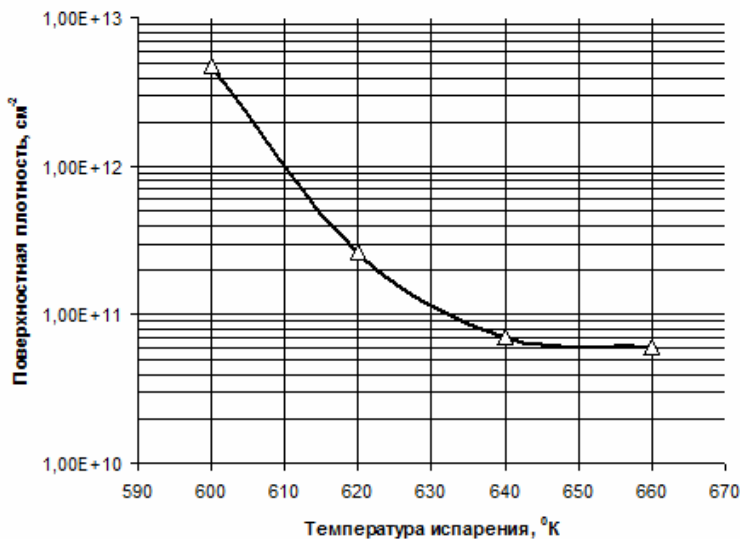


Рис. 2. Поверхностная плотность островков, после инконгруэнтного испарения исходных структур со следующими характеристиками: I – $\text{Ga}_{0,3}\text{Sb}_{0,7}$, температура испарения 680 °C; I – $\text{Ga}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}$, 660 °C; II – $\text{Ga}_{0,2}\text{Sb}_{0,8}$, 640 °C; IV – $\text{Ga}_{0,15}\text{Sb}_{0,85}$, 600 °C

Литература

1. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры. Под ред. Л. Ченга и К. Плоога. / Пер. с англ. под ред. Ж.И. Алферова и Ю.В. Шмарцева. – М.: Мир, 1989, 582 с.
2. Асрян Л.В., Сурис Р.А. Теория пороговых характеристик полупроводниковых лазеров на квантовых точках. // ФТП, 2004, т. 38, № 1. С. 3–25.
3. A. Bauer, M. Müller, T. Lehnhardt, K. Rößner, M. Hümmer and A. Forchel. GaSb-based lasers with two-dimensional photonic crystal mirrors. // Nanotechnology V. 19, N 1.
4. Гаев Д.С., Павлова Л.М., Кузнецов Г.Д., Столяров А.Г. Особенности получения островковых структур инконгруэнтным испарением. // Изв. Вузов. Материалы электронной техники, 2006, № 4. С. 47–51.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ),
Владикавказ

Технология пайки изделий электронной техники с использованием композиционных припоев [1–7] получила название дисперсионной [1] или композиционной [7, 8] пайки. Наиболее часто в технологиях дисперсионной пайки использовались пористые металлы (Ni, Cu) с размерами пор $1\div 10$ мкм, пропитанные свинцом, сплавами Pb–Sn, Pb–Sn–Ag, Pb–Ag, In, Pb–In, Sn–In и др. или же припой армировался порошками микронных размеров. Дисперсионная или композиционная пайка позволяет экономить драгметаллы, получать паяные соединения с улучшенными характеристиками, расширить круг паяемых соединений.

Применение порошков субмикронного и нанометрового размера приводит к увеличению капиллярных сил, интенсификации массопереноса на межфазной границе припой – твердое тело, усилению эффектов смачивания, растворимости и т. д.

Однако физико-химические свойства подобных припоев изучены недостаточно. Ранее установленные закономерности (размерные эффекты температуры плавления, растворимости, смачивания и т. д.) касались, как правило, дисперсных систем микронных размеров. Получение наноструктурированных припоев и технология пайки с их использованием, а также систем металлизации основывается, во-первых, на свойствах металлических систем, находящихся в так называемом жидко-твердом состоянии [9, 10]. За счет подбора состава и температурных режимов, внешних воздействий можно управлять размерами частиц твердой фазы в жидкой матрице того же вещества, доводя их до наномасштабных размеров и осаждавать твердофазные частицы на межфазной границе припой – металл (керамика, полупроводник).

Во-вторых, для изготовления наноконпозиционных припоев и систем металлизации могут использоваться легкоплавкие эвтектики и перитектики двойных и тройных систем с добавками микро- и нанопорошков тугоплавких металлов Ni, Ti, Fe и их оксидов. Путем варьирования размеров порошков, состава припоев могут быть разработаны новые более эффективные припои и системы металлизации керамик и полупроводников.

Одним из примеров подобных припоев является композиционный припой на основе эвтектики Sn–Al с добавлением микропорошка никеля размером $20\div 100$ мкм [11].

Результаты измерений прочности паянных соединений показали, что

композиционный припой, полученный путем добавления порошка никеля в расплав Sn–Al обеспечивает более высокую прочность паяного соединения. Это объясняется тем, что армирование припоя частицами никеля увеличивает прочность припоя, и в том числе после термоциклов, так как наличие никеля в припое уменьшает различие в тепловых коэффициентах расширения алюминия и металлизированной керамики.

Частицы никеля обеспечивают также более высокую коррозионную стойкость припоя по сравнению с теми, в которых содержится свинец. Отсутствие в составе припоя высоколетучих металлов (Zn, Cd) обеспечивает более лучшие условия труда при лужении и пайке изделий из алюминия и его сплавов.

Этот припой успешно использовался при изготовлении изделий электроники, в частности при пайке керамических плат интегральных схем к алюминиевым основаниям пьезокерамик [13] изделий СВЧ-техники, силовых полупроводниковых приборов. Важное преимущество изготовления этих припоев, что они не содержат свинца, так как согласно директиве Европейского Союза по экологической безопасности RoCHS с 1 июля 2006 года ограничено использование свинца в новых электронных и электротехнических изделиях. В этой связи перспективными могут оказаться также припои на основе эвтектики Sn-Ag [14]. Армирование эвтектик Sn-Ag наночастицами Ni, Cu, Zr и др. открывает пути к получению бессвинцовых композиционных припоев.

Эффективное использование нанокomпозиционных припоев возможно методами, подобными технологии пайки, в которых используются пасты [10]. Но необходим учет специфических особенностей нанокomпозиционных припоев и в связи с этим соответствующая модернизация и технология пайки, разработка специальной оснастки.

Литература

1. И.Д. Морохов, С.П. Чижик, В.А. Пушкин, Х.Б. Хоконов, Л.К. Григорьева // Дисперсионные методы соединения материалов, М.: ЦНИИ «Электроника», 1977, Вып. 3, 142 с.
2. С.П. Чижик, Л.К. Григорьева, Р.Н. Ку克林. // Металлы, 1984, № 3, С. 181–185.
3. О.В. Найдич. А.с. 219770 (СССР). Способ спаивания деталей из оптического кварцевого стекла с деталями из меди. Оpubл. БИ 1968, № 19.
4. О.В. Гусев, О.Д. Чистяков, Г.А. Яковлев. // Электронная промышленность, 1980, Вып. 5, С. 20–25.
5. Г.А. Яковлев. // Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ, 1978, Вып. 8, С. 84–89.
6. Г.А. Яковлев, В.Г. Яковлев. // Электронная техника. Сер. Полупроводниковые приборы. 1979, Вып. 1, (127). С. 80–88.

7. О.В. Гусев, Г.А. Яковлев, Ю.Д. Чистяков. // Адгезия расплавов и пайка материалов Киев: Наукова Думка, 1982, № 9, С. 64–77.
8. А.А. Ахкубеков, В.З. Канчукоев, М.Х. Понежев, В.А., Созаев, М.Л. Унежев. Способ композиционный пайки. Патент 2236331, В23К 1/00, опубл. 20.09.2004, БИ № 26.
9. А.А. Бочвар, И.И.Новиков. // Известия АН СССР, ОТН, 1952, № 2, С. 217–224.
10. Справочник по пайке. под ред. И.Е. Петрунина, М.: Машиностроение, 2003, 1, 479 с.
11. В.А.Созаев, Х.Т. Шидов, А.К. Шухостанов Припой для лужения и пайки алюминия и его сплавов. Патент СССР, № 1274907, В23К35126 опубл. 07.11.92 Бюлл. 41.
12. А.А. Achkubekov, M.H. Ponezhev, V.A. Sozaev, Kh.T. Shidov. Solders for the Soldering & Tin-Coating of aluminium and its alloys with Ceramic Plates of Intergrated Circuits. / Abstracts of the Advanced Materials & Processes, Fourth Sino-Russian symposium, Beijing, October 12–15, 1997. P. 193.
13. А.А. Ахкубеков, М.Х. Понежев, В.А. Созаев. // Труды международной научно-практической конференции «Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения, Ростов-на-Дону, 1999, т. 1, С. 20–25.
14. А.З. Кашежев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев. Температурные зависимости углов смачивания меди расплавами олово-серебро. // Известия РАН. Серия физическая. 2010, т. 74, вып. 8. С. 1236–1237.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСИ ПО ГЛУБИНЕ
В ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННЫХ СЛОЯХ КРЕМНИЯ
МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА
Калмыков Ш.А., Катханов Б.С.

Кабардино-Балкарский Государственный университет, Нальчик

В работе [1] был предложен способ определения профиля распределения примеси по глубине в ионно-имплантированном слое полупроводника методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), который заключается в следующем.

Если толщина имплантированного слоя значительно меньше глубины проникновения возбуждающего рентгеновского луча и в нем можно пренебречь поглощением, то интенсивность флуоресцентного излучения будет формироваться почти всеми атомами примеси, содержащимися в имплантированном слое полупроводника. Тогда интенсивность флуоресцентного излучения при последовательном удалении тонких слоев полупроводника будет уменьшаться, и мы получим график зависимости интенсивности флуоресцентного излучения от толщины удаленного слоя $I=I(x)$.

Этот график позволит, во-первых, определить полную толщину имплантированного слоя, во-вторых, получить распределение интенсивности флуоресцентного излучения примеси по глубине как зависимость интенсивности флуоресцентного излучения, приходящегося на каждый удаленный слой $I_n - I_{n+1} = \Delta I_n$ от координаты этого слоя $x = (x_n + x_{n-1})/2$, где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. Полученный таким образом график $\Delta I_n = f(x)$ можно преобразовать в профиль концентрации данной примеси с помощью измерения интенсивности флуоресцентного излучения эталонного образца.

Для проверки предложенного способа исследовался монокристаллический кремний КДБ-10, облученный при комнатной температуре ионами фосфора с энергией 40 кэВ и дозой $1 \cdot 10^{15}$ ион/см². Толщина имплантированного слоя в этом образце составляет примерно 100 нм [2, 3]. РФА проводился на установке Спектроскан Макс GV.

Измерения флуоресцентного излучения атомов фосфора с обеих сторон образца, толщина которого составляла 380 мкм, показали, что возбуждающее рентгеновское излучение полностью пронизывает всю толщину образца с незначительным интегральным поглощением.

Таким образом, глубина проникновения излучения и толщина имплантированного слоя взятого образца удовлетворяли требуемым условиям.

Из полученных графиков $I = I(x)$ и $\Delta I_n = f(x)$ следовало, что толщина слоя, содержащего атомы фосфора, и глубина расположения максимума распределения фосфора заметно больше относительно прогнозируемого.

Было сделано предположение, что, во-первых, в результате диффузии атомы фосфора в течение длительного времени (образец был облучен примерно 24 года назад) продвинулись вглубь образца. Во-вторых, возможно, многократное и длительное облучение образца в процессах РФА вызвало смещение атомов фосфора вглубь на заметное расстояние.

Повторный эксперимент подтвердил эти результаты.

Для уточнения причины возникновения обнаруженного эффекта исследовался такой же образец, на котором проводился РФА при более высокой интенсивности зондирующего излучения, что достигалось увеличением тока электронного луча I_e рентгеновской трубки. Все остальное было повторением эксперимента работы [1]. Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2.

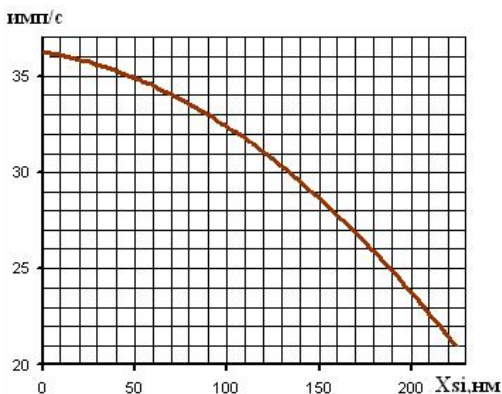


Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресцентного излучения атомов фосфора от толщины снятого слоя кремния: КДБ-10, P^+ , $E=40$ кэВ, $D=1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; параметры РФА: $E_e=40$ кэВ, $I_e=4$ мА, $t=1$ мин

Из графиков видно, что толщина имплантированного слоя атомами фосфора не меньше 250 нм, а максимум распределения интенсивности флуоресцентного излучения фосфора находится на глубине около 220 нм. Таким образом, увеличение интенсивности зондирующего излучения при РФА привело к росту в несколько раз параметров распределения фосфора в облученном кремнии.

Отсюда следует, что, действительно, в процессе РФА под действием рентгеновского излучения ионно-внедренные атомы фосфора перемещаются вглубь образца. При этом величина этого смещения существенно зависит от интенсивности зондирующего рентгеновского излучения и времени облучения образца, т. е. от дозы облучения.

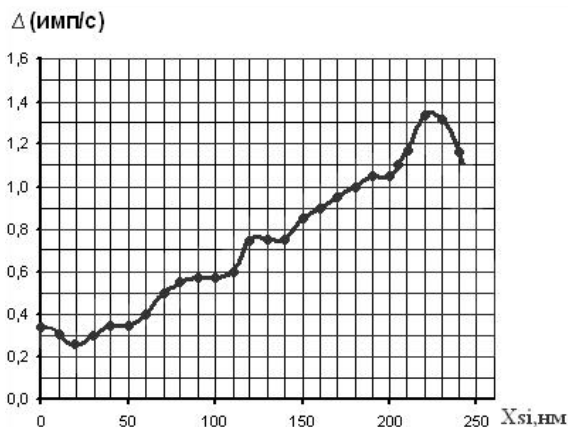


Рис. 2. Зависимость изменений интенсивности флуоресцентного излучения атомов фосфора от толщины снятого слоя кремния: КДБ-10, P^+ , $E=40$ кэВ, $D=1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; параметры РФА: $E_e=40$ кэВ, $I_e=4$ мА, $t=1$ мин

Одним из механизмов данного эффекта может быть «втягивание» примеси в дефектную область [4], которая образуется под действием рентгеновского облучения [5, 6] в процессе РФА. Образование дефектной области при РФА возможно в результате накопления пар Френкеля, образующихся в результате упругого соударения фотоэлектронов с атомами кристалла кремния. Энергия фотоэлектронов E_ϕ , возникающих в результате внутренней ионизации атомов кристалла кремния зондирующим излучением равна $E_\phi = E_\lambda - E_i$. Энергия квантов зондирующего излучения с длиной волны $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ [5] составляет $E_\lambda = 10$ кэВ. Энергия же ионизации атомов E_i пренебрежимо мала по сравнению с этой величиной, т. е. фотоэлектроны, приобретают почти всю энергию поглощаемых квантов ($E_\phi \approx 10$ кэВ). Пороговая энергия связи собственных атомов кристалла кремния $E_d = 20,4$ эВ значительно меньше этой величины. Кроме того, очевидно, имеет место и подпороговое дефектообразование [7].

Таким образом, одной из причин глубокого проникновения атомов фосфора в матрицу при РФА является радиационно-стимулированная диффузия, вызванная облучением рентгеновским излучением имплантированного слоя.

Другой причиной может быть следующее. Упругое и неупругое столкновение фотоэлектронов могут испытывать и атомы фосфора. Энергия же миграции атомов примеси еще ниже, чем пороговая энергия собственных атомов кристалла. Поэтому, очевидно, что эти столкновения приводят к миграции атомов фосфора вглубь образца.

Полученные результаты показывают, что, облучая рентгеновским излучением ионно-внедренный слой полупроводника, можно изменить профиль распределения примеси в той или иной степени в зависимости от дозы облучения.

Описанный эффект может оказаться полезным как технологический прием в тех случаях, когда требуется модифицировать профиль распределения примеси.

Из полученных результатов также следует, что метод РФА можно применить для определения распределения примеси в имплантированных слоях полупроводников:

- 1) с малой толщиной имплантированного слоя;
- 2) при низкой интенсивности зондирующего излучения;
- 3) имплантированных ионами тяжелых атомов;
- 4) слабо поглощающих зондирующее излучение.

Литература

1. Калмыков Ш.А., Набитов С.В., Катханов Б.С. Определение профиля распределения ионно-имплантированного фосфора в кремнии методом рентгенофлуоресцентного анализа. / Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы Международной научно-технической конференции. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2009. С. 181–183.
2. Дж. Мейер, Л. Эриксон, Дж. Дэвис. Ионное легирование полупроводников. Издательство Мир, 1973. 296 с.
3. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей. Л.Ф. Буренков, Ф.Ф. Комаров. М.А. Кумахов, М.М. Темкин. Минск: БГУ, 1980. 352 с.
4. Физические процессы в облученных полупроводниках. Под ред. Л.С. Смирнова. Новосибирск, «Наука», 1977. 256 с.
5. М. А. Зайковская, К.Р. Тахиров, М.С. Юнусов. Радиационные эффекты в кремнии при рентгеновском облучении. // Физ. и техн. полупр. 1976, т. 10, вып. 1. С. 37–40.
6. Романов А.Ю. Воздействие рентгеновского излучения на характеристики датчиков давления на основе КНС-структуры с применением линзы Кумахова. // Инженерная физика. 2006, № 9. С. 23 – 26.
7. Вопросы радиационной технологии полупроводников. Под ред. Л.С. Смирнова. Новосибирск, «Наука», 1977. 256 с.

СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ И МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Кожитов Л.В., Козлов В.В., Костишин В.Г., Морченко А.Т.,
Муратов Д.Г., Нуриев А.В., Горский Е.К., Логунов С.А.

Национальный исследовательский технологический университет
МИСиС, Москва

В материаловедении и технологии издавна испробован и успешно применяется принцип сочетания различных ингредиентов, позволяющий «конструировать» материалы с новыми свойствами, называемые композиционными. Они представляют собой системы из двух или нескольких фаз, отличающихся химическим составом, структурой, физическими характеристиками, в которых в той или иной степени удается реализовать принцип комбинирования исходных веществ. В их число, в частности, входят материалы с различными наполнителями, получаемые на основе углеродных и полимерных компонентов. Но если в традиционных композиционных материалах характерный размер структурных элементов (фаз) обычно лежит в диапазоне от единиц микрометров до нескольких миллиметров, что позволяет применить к ним те же представления, что и к макроскопическим телам того же состава и структуры, то в системах с ультрадисперсными наполнителями используются частицы нанометрового масштаба. В силу действия размерного фактора наноматериалы обладают необычными свойствами по сравнению с привычными композиционными материалами.

Особый интерес представляет нанокompозиты, создаваемые на основе магнитных материалов (как металлов, так и их различных соединений), в которых наиболее отчетливо проявляются различия между объемными и наноразмерными объектами. Для приготовления композитов, содержащих магнитные наночастицы, последние необходимо закрепить в инертной матрице, в качестве которой часто тоже используют именно полимерные или углеродоподобные структуры. Создание топологического рисунка в композиционных материалах с ферро- и ферромагнитными наночастицами, распределенными в такой стабилизирующей среде, можно осуществить, управляя процессом организации с помощью магнитного поля, например, в гибридных структурах, используя в качестве подложки подслои с различной конфигурацией магнитных доменов [1].

К настоящему времени разработано множество разных методов получения нанокompозитов; к ним, в частности, относятся термическое разложение прекурсоров и химическое восстановление, синтез металлополимерных нанокompозитов на стадии полимеризации (поликонденсации). Так, сейчас наблюдается повышенный интерес к термообработке и хими-

ческой обработке полимеров (например, поливинилхлорида (ПВХ), полиэтилентерефталата (ПЭТ), полистирола (ПС), поливинилового спирта (ПВС), полиакрилонитрила (ПАН) и др.) в присутствии солей переходных металлов, в результате которого получают наноструктурированные магнитные материалы.

В данной работе в качестве исходных реагентов были выбраны соли 3d-металлов и полимеры ПАН и ПВС. Для получения нанокомпозитов использовались метод химического восстановления и два метода термического разложения: обычный резистивный нагрев и ИК-пиролиз.

Для изучения химических превращений, протекающих в процессе получения нанокомпозитов, были проведены исследования с применением методов УФ- и ИК-спектроскопии. Средний размер областей когерентного рассеяния определяли из полуширины самого интенсивного рефлекса спектров рентгеновской дифракции по формуле Дебая-Шеррера. Мёссбауэровская спектроскопия (МС) образцов осуществлялась при комнатной температуре на спектрометре MS-1104ЕМ с источником ^{57}Co в матрице хрома или родия. Изомерный сдвиг рассчитывался относительно $\alpha\text{-Fe}$. Качество разложения мессбауэровского спектра на составляющие оценивалось по приближению расчетного спектра к экспериментальному с помощью критерия $\chi^2_{\min}$. Кривые намагничивания нанокомпозитов регистрировались методом вибрационной магнитометрии (ВМ).

При низкой температуре ПАН и многие другие полимеры представляют собой химически стабильные соединения. В процессе нагревания выше 200 °С происходит их деструкция с образованием углеродного материала, причем продукты, выделяющиеся в этом процессе, являются восстановительной средой для солей металлов, находящихся в этой системе. Введение соединений переходных металлов в полимерную среду (ПАН) приводит не только к сокращению времени обработки, но и к снижению температуры начала циклизации до 140 °С. При этом важно избежать взрывного протекания процесс из-за возможности термоудара при резком нагреве.

Принципиальное отличие используемых видов термического разложения проявляется в том, что полимерные материалы интенсивно поглощают электромагнитное излучение в инфракрасном диапазоне длин волн, благодаря применению, которого можно добиться значительного ускорения процесса и, следовательно, сократить время синтеза. Так, исследование химических превращений в тонких пленках ПАН под действием ИК-излучения показало увеличение реакционной способности макромолекул на ранних стадиях превращения по сравнению с обычным термическим отжигом. Это обусловлено специфическим действием ИК-облучения на колебательную энергию некоторых групп макромолекул. Например, уменьшение энергии активации колебательно-возбужденных молекул можно, по-видимому, объяснить повышением исходного уровня молекул на

величину энергии колебательного перехода. Поэтому эффективность обработки в ИК-свете гораздо выше, чем при нагреве в печи резистивного типа.

При ИК-пиролизе средний размер частиц металла или его оксидных соединений составлял от 5 до 100 нм, в зависимости от условий синтеза, концентрации металла и вида используемого прекурсора. Сходные результаты были получены и в методе резистивного нагрева, для которого средние размеры частиц лежали в диапазоне 12–45 нм. В частности, для прекурсоров с массовым соотношением компонентов $\text{Fe}_{28,6}\%/\text{ПАН}_{71,4}\%$ обработка в течение получаса при 580 °С приводила к образованию частиц чистого железа $\alpha\text{-Fe}$, при 860 °С дополнительно появляются частицы карбидов FeC и Fe_3C . При соотношении в исходной композиции содержания металла и полимера 1:1 отжиг при 590 °С кроме образования $\alpha\text{-Fe}$ приводит к появлению γ -модификации железа, в обычных условиях являющейся высокотемпературной фазой, а после обработки при 845 °С к указанным фазам добавляются частицы цементита Fe_3C . Обработка при 950 °С вместо Fe_3C образуется фаза FeC . Образцы, приготовленные на основе $\text{Co}/\text{ПАН}$, содержат лишь частицы $\beta\text{-Co}$ размером 40–55 нм в углеродной матрице, а образцы, приготовленные на основе $\text{Ni}/\text{ПАН}$, в зависимости от условий синтеза, обнаруживают частицы Ni со средним размером до 170 нм, NiO (19 нм) или NiC (33 нм). Кривые зависимости магнитного момента для ичных составов таких композитов от внешнего поля, полученные с помощью ВМ, приведены на рисунках $a - d$.

Удельная намагниченность σ_s нанокompозита $\text{Co}/\text{ПАН}$, полученного при 945–950 °С, с увеличением содержания металла в прекурсор от 30 до 50 масс. % возрастает от 17 до 24 э. м. е./г. В образцах $\text{Fe}/\text{ПАН}$ и $\text{Ni}/\text{ПАН}$, полученных в сходных условиях, насыщение намагниченности не обнаруживалось вплоть до полей напряженностью 3 кЭ. Достигнутые в этом поле значения $\sigma(H)$ составляли 25,5 и 56 э. м. е./г (для $\text{Fe}_{28,6}\%/\text{ПАН}_{71,4}\%$ и $\text{Fe}_{50}\%/\text{ПАН}_{50}\%$, соответственно) и 51,7 э. м. е./г — для образцов $\text{Ni}_{50}\%/\text{ПАН}_{50}\%$.

Наряду с термическими методами для получения металлополимерных нанокompозитов перспективным является метод химического восстановления [2]. Данный метод принципиально отличается от вышеуказанных методов, поскольку в нем восстановление металла проходит не за счет продуктов деструкции полимера, а за счет окислительно-восстановительных химических реакций. Полимер, модифицированный наночастицами металла, в целом может сохранять свои первоначальные основные свойства и структуру. Одним из сильнейших восстановителей является гидразин-гидрат. В качестве исходных прекурсоров могут быть использованы композиции, аналогичные рассмотренным ранее для термического разложения. Кинетика гетерогенных химических реакций представляет собой сложную систему взаимодействий полимер – растворитель – соль – восстановитель, в результате чего могут идти неуправляемые

химические реакции, зависящие от состояния и концентрации каждого компонента системы. В результате такого процесса образуются металло-полимерные наноккомпозиты сложного состава, в которых металл находится в шитой матрице полимера. Сильное влияние на превращения в структуре наноккомпозитов оказывает предварительный отжиг, используемый в процессе синтеза для создания более жесткой структуры перед обработкой в гидразине или аммиаке.

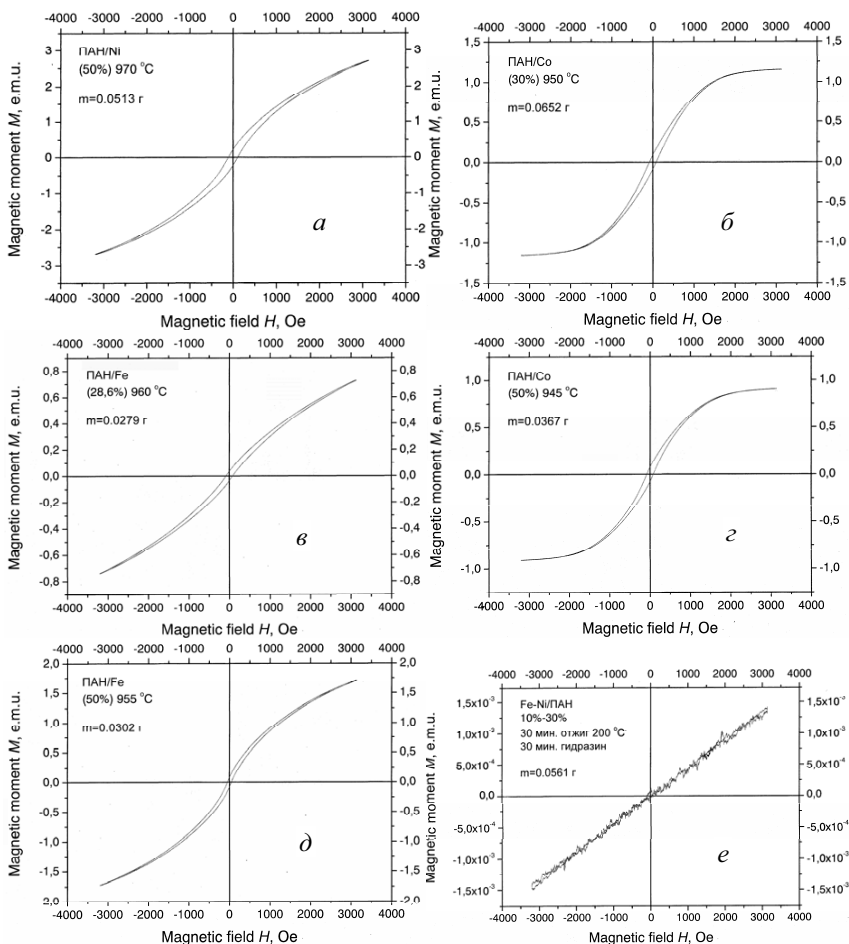


Рис.

У всех свежеприготовленных образцов металлополимерных наноккомпозитов, полученных восстановлением в гидразин-гидрате и аммиаке,

отмечались заметные магнитные свойства. Дальнейшие процессы окисления в присутствии паров воды в воздушной атмосфере и взаимодействие с остатками непрореагировавших компонентов приводят в отдельных случаях к образованию различных соединений металла (в частности, оксидов и гидроксидов), и с течением времени некоторые составы утрачивают свои первоначальные свойства.

Образцы Fe/ПАН, обработанные в гидразине в течение длительного времени (не менее 2 часов), не обнаруживают в своем составе каких-либо железосодержащих фаз в кристаллическом состоянии, хотя высокий фон свидетельствует о присутствии железа и/или его соединений в рентгеноаморфном состоянии. Образцы, выдержанные в гидразине 30 минут, демонстрируют взаимодействие Fe и ПАН с образованием, например, соединений типа $C_{43}H_{40}FeN_{10}$.

Так, в нанокompозите Fe/ПВС был обнаружен богатый набор частиц оксидов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит), Fe_3O_4 (магнетит), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит) или частиц твердых растворов шпинельной фазы с дефектной катион-дефицитной структурой размером от 6 до 15 нм. Мёссбауэровские исследования показали, что степень окисления железа практически не зависит от вида полимерной матрицы, а также (в отличие от ИК-пиролизированных образцов) от содержания металла в исходном материале. С увеличением же времени предварительного нагрева прекурсора степень окисления железа растет, превышая значение, достигнутое для ИК-пиролизированных образцов с подобной концентрацией металла. Значительные изменения зарядового состояния Fe указывают на преобразования, происходящие в системе оксидов железа в зависимости от условий приготовления материала.

В нанокompозитах на основе Ni и Ni+Fe обнаружены нанокристаллические фазы различных соединений этих металлов с компонентами полимера (рис. е). Так, в композите Ni/ПВС установлены фазы Ni, NiO, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В составе композитов, содержащих одновременно Fe и Ni, присутствуют фазы $\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$, $(\text{Fe}, \text{Ni})_4\text{N}$, $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{C}_6$, средний размер частиц при этом составляет от 6 до 35 нм. Образцы с кобальтом находятся в рентгеноаморфном состоянии (т.е. либо представляет собой аморфную фазу, либо частицы металла и/или его соединений имеют размеры не более 6 нм).

Литература

1. Gorelik S.S., Letyuk L.M., Morchenko A.T. Magnetic garnet film epitaxy on nonsingular faces. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 5500.
2. Kozhitov L.V., Kozlov V.V., Kostishyn V.G., Morchenko A.T., Muratov D.G. The effective method based on IR annealing for manufacturing novel carbon nanocrystalline material and multifunctional metal-polymer nanocomposites. / IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2009. V. 5. 012021.

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ
ОБРАБОТКИ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ПАРАМЕТРОВ
СИЛОВЫХ БИПОЛЯРНЫХ ПРИБОРОВ

Коновалов М.П., Диденко С.И.

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

Большинство приборов силовой электроники нуждаются в резком улучшении своих электрических параметров, что решается внедрением радиационно-технологического процесса (РТП), состоящего из последовательных операций облучения высокоэнергетическими частицами и последующего термического отжига, в технологическую цепочку изготовления приборов. Эффективность использования РТП обусловлена возможностью контролируемого введения термостабильных радиационных центров (РЦ) в активные области электронных структур, которые действуют в полупроводнике подобно донорам, акцепторам и глубоким рекомбинационным центрам химической природы. При достаточно высоких концентрациях РЦ взаимодействие свободных носителей заряда с ними может определять электрофизические характеристики активных областей структур, а, следовательно, и электрические параметры силовых полупроводниковых приборов.

Данная работа посвящена вопросам применения радиационно-термической обработки для оптимизации параметров силовых биполярных приборов (диодов, биполярных транзисторов, биполярных транзисторов с изолированным затвором).

В качестве исходных образцов использовали:

1. Тестовые p^+n диодные структуры, выполненные на кремнии марки КОФ 40. Площадь p - n перехода составляет $0,16 \text{ см}^2$. Данные образцы изготовлены по технологии, используемой для формирования структур силовых диодов ДЧ143.

2. Кремниевые биполярные n - p - n -транзисторы типа КТ827А в металлических корпусах со стеклянными изоляторами и жесткими выводами (изготовитель АО «Элиз», г. Фрязино). Транзисторы КТ827А – эпитаксиальные мезапланарные составные ($h_{21E} = 500\text{--}18000$, $t_{\text{выкл}} \leq 6 \text{ мкс}$, $U_{\text{обр}} \geq 100 \text{ В}$).

3. Кремниевые, эпитаксиально-планарные, биполярных транзисторы с изолированным затвором типа 2Е802 в металлокерамических корпусах производства ЗАО ФЗМТ. В корпусе размещен 1 кристалл, рассчитанный на максимальный ток нагрузки 23 А. Размеры одного кристалла $5 \times 5 \text{ мм}$. В качестве МОП-ячейки выбрана квадратная ячейка размером $25 \times 25 \text{ мкм}$ с шагом 50 мкм в обоих направлениях. По периметру кристалла расположены охранные кольца.

Операция радиационной обработки диодов и транзисторов проводилась быстрыми электронами с $E = 6$ МэВ на линейном ускорителе электронов “Электроника” ЭЛУ-6. Исследуемые приборы облучались интегральными потоками $3 \cdot 10^{13} \dots 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Отжиг проводился в течение 30–60 минут при температурах 200–500 °С, которые выбирались из данных о конструктивно-технологических особенностях исследуемых приборов и температурной стабильности основных типов РЦ в кремнии.

Основными задачами промышленного опробования и внедрения РТП в производство диодных структур являются: улучшение быстродействия приборов и снижение технологического разброса импульсно-частотных параметров, повышение рабочих частот выпрямительных приборов, исключение диффузии золота, повышение КПД выпрямительных диодных сборок, увеличение стабильности параметров и выхода годных приборов.

Результаты по измерению времени восстановления обратного сопротивления на тестовых структурах диодов ДЧ143 при различных интегральных потоках быстрых электронов представлены на рисунке 1, а. С ростом интегрального потока электронов время восстановления обратного сопротивления резко снижается за счет введения в базовую область диодных структур РЦ различной физической природы, являющихся эффективными центрами рекомбинации. Методом РСГУ выяснено, что преобладают по концентрации РЦ акцепторного характера $E_c - 0,17$ эВ, $E_c - 0,43$ эВ. Природа и электронная микроструктура РЦ, соответствующая этим энергетическим уровням достаточно хорошо изучена. Это А-центр (V·O) и Е-центр (V·P). С достаточно высокой скоростью образуются дивакансии, однако их сечения захвата невелики. С ростом интегрального потока электронов наблюдается значительное возрастание скорости образования Е-центров с участием основной легирующей примеси (фосфора) и снижение скорости образования центров (V·V·O) с участием остаточной примеси (кислорода).

Наряду со снижением времени восстановления обратного сопротивления при облучении улучшается основной частотный параметр диодных структур – предельная рабочая частота $f_{пр}$, которая обратно пропорциональна времени жизни неосновных носителей заряда в базовой n -области.

Улучшая импульсно-частотные характеристики диодных структур при облучении необходимо контролировать изменение прямого падения напряжения. На рисунке 1, б представлена зависимость прямого падения напряжения тестовых диодных p - n -структур типа ДЧ 143 от интегрального потока быстрых электронов. Значительный рост $U_{пр}$ при облучении обусловлен малой концентрацией фосфора в базовой n -области исследуемых структур и компенсирующим действием РЦ, приводящим к экспоненциальному росту удельного электросопротивления базовой n -области, что приводит к увеличению падения напряжения на базе, дающего основной вклад в полное прямое падение напряжения на диодной структуре, и росту обратного напряжения.

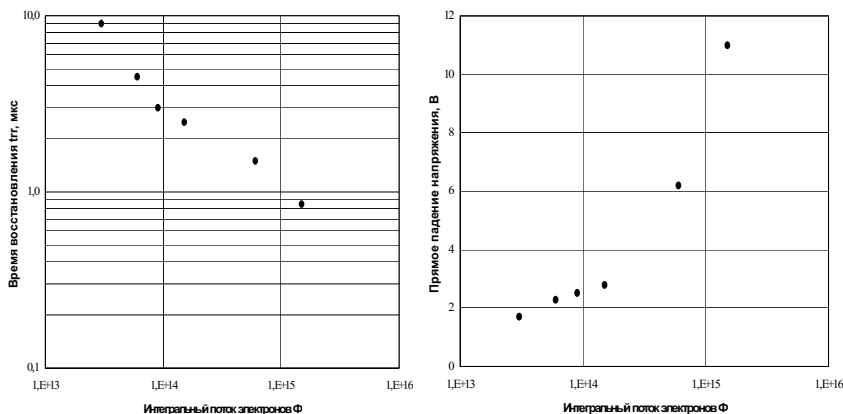


Рис. 1. Зависимости времени восстановления обратного сопротивления (а) и прямого падения напряжения (б) тестовых диодных p - n -структур типа ДЧ 143 от интегрального потока электронов

После облучения была проведена термическая обработка диодных структур при $T = 200\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин для стабилизации их поверхностных и объемных свойств и достижения оптимального сочетания статических и импульсно-частотных параметров. При отжиге улучшается прямое падение напряжения, время восстановления обратного сопротивления несколько возрастает, но по-прежнему остается улучшенным параметром. Используя метод РСГУ нами установлено, что эффективнее всего проводить отжиг при температурах $400\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Отжиг при этих температурах позволяет сформировать термостабильные РЦ с уровнями $E_C - 0,52\text{ эВ}$, $E_C - 0,40\text{ эВ}$, обладающие большими значениями сечений захвата носителей заряда и обеспечивающие более высокий темп рекомбинации.

Варьируя режимы операций РТП можно в широком диапазоне изменять предельную частоту приборов, удовлетворяя самым широким требованиям разработчиков РЭА. В зависимости от предполагаемой области применения диодов можно получать приборы среднего быстродействия и приемлемыми значениями прямого падения напряжения, либо, когда рост $U_{\text{пр}}$ не является критическим, получать приборы с большими предельными частотами ($f_{\text{пр}} \geq 625\text{ кГц}$).

Мощные биполярные транзисторы находят широкое применение в преобразовательных схемах, где работают в режиме ключей, поэтому времена переключения из закрытого состояния в открытое и обратно должны быть минимально возможными по длительности, что позволит иметь минимальные потери энергии на ключе во время коммутации – динамические потери ключа. Контролируемое введение РЦ в транзисторные структуры в

конец цикла их изготовления позволяет эффективно управлять импульсными параметрами. Быстродействие биполярных транзисторов в ключевых схемах определяется временем выключения транзисторного ключа. Результаты измерений времени выключения транзисторов КТ827А при различных режимах РТП представлены на рисунке 2, а. Снижение времени выключения при облучении объясняется введением глубоких РЦ в коллекторную область транзистора, приводящим к уменьшению времени жизни неосновных носителей заряда в этой области. Значительное восстановление времени выключения при отжиге при температуре 300 °С можно объяснить тем, что при этой температуре происходит интенсивный отжиг А-центров. Возможные процессы образования вторичных термостабильных РЦ с высокими рекомбинационными характеристиками при этом значительной роли не играют из-за низкой скорости их образования при небольших интегральных потоках облучения. Тем не менее, полного восстановления времени выключения не происходит и оно по-прежнему остается улучшенным параметром.

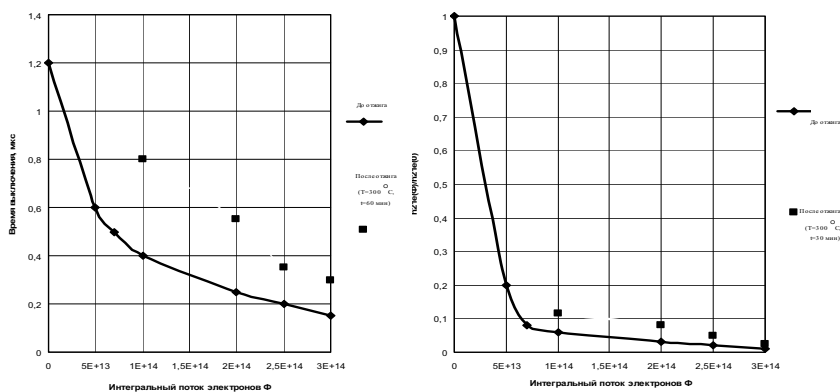


Рис. 2. Зависимости времени выключения (а) и $h_{21E}(\Phi)/h_{21E}(0)$ (б) транзисторов КТ827А от интегрального потока электронов

Добиваясь резкого увеличения быстродействия транзисторных ключей при проведении РТП необходимо контролировать изменение при облучении коэффициента передачи тока базы в схеме с общим эмиттером h_{21E} . Для получения оптимального сочетания статических и динамических параметров необходимо найти компромиссное решение между повышением быстродействия и снижением коэффициента передачи тока базы. Для современных преобразовательных устройств требуются силовые составные транзисторы с суммарным коэффициентом передачи h_{21E} не менее 400–500 отн. ед. и временем выключения $t_{\text{выкл}}$ не более 1 мкс. РТП позволяет одновременно регулировать коэффициент передачи h_{21E} и $t_{\text{выкл}}$, с со-

хранением при этом частотных характеристик. Усредненные результаты измерений $h_{21E}(\Phi)/h_{21E}(0)$ транзисторов КТ827А при различных режимах РТП представлены на рисунке 2, б. Значения h_{21E} исходных (необлученных) транзисторов КТ827А составляли 5000. Уменьшение h_{21E} происходит вследствие того, что в результате облучения в объеме и на поверхности транзисторной структуры образуются дополнительные центры рекомбинации, что приводит к росту составляющих тока базы. Основную роль в уменьшении h_{21E} при облучении играет рост тока рекомбинации в активной базе. Последующая операция термического отжига приводит к некоторому, но неполному, восстановлению коэффициента усиления h_{21E} . Проанализировав экспериментальные результаты по влиянию режимов операций облучения и отжига на время выключения и коэффициент передачи тока базы в схеме с общим эмиттером можно сделать вывод о том, что наиболее оптимальным вариантом РТП, обеспечивающим требуемое сочетание параметров является облучение быстрыми электронами потоком $\Phi = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ с последующим отжигом при температуре 300 °С в течение 60 минут. При таком режиме операций РТП достигается снижение $t_{\text{выкл}}$ в 2 раза при уменьшении h_{21E} в 12 раз до требуемых значений.

Биполярный транзистор с изолированным затвором (IGBT) является наилучшей заменой силового биполярного транзистора. Основная область применения IGBT – частотное управление асинхронными электроприводами. Выбор частоты управления в электроприводах определяется динамическими потерями в IGBT – с ростом частоты увеличиваются потери мощности при переключении, и происходит перегрев кристалла. В связи с этим перед разработчиками IGBT стоит проблема максимально возможной минимизации динамических потерь мощности, которые определяются в основном временем выключения.

На рисунке 3, а приведены результаты измерений времени выключения IGBT транзисторов 2Е802 от интегрального потока быстрых электронов с последующим отжигом при $T = 400$ °С. Во всем диапазоне интегральных потоков быстрых электронов происходит снижение времени выключения – от 830 до 150 нс, что обусловлено уменьшением времени жизни неосновных носителей заряда в области p^+ базы вертикального p - n - p -транзистора за счет введения РЦ. Наряду со снижением $t_{\text{выкл}}$ и повышением рабочей частоты при облучении происходит ухудшение основного статического параметра IGBT транзисторов – напряжения насыщения коллектор-эмиттер (рисунок 3, б). При облучении IGBT транзисторов происходит компенсация основной легирующей примеси в p -слое и эпитаксиальном n -слое РЦ, приводящая к росту удельного электросопротивления этих областей. Все это приводит к увеличению падения напряжения на данных областях при облучении. При этом основной вклад в увеличение напряжения насыщения коллектор-эмиттер при облучении вносит падение напряжения на достаточно толстом эпитаксиальном n -слое.

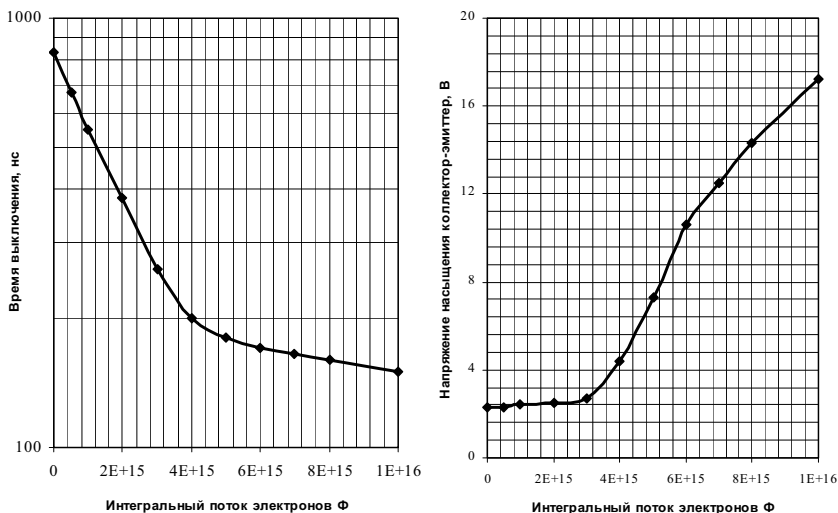


Рис. 3. Зависимости времени выключения (а) и напряжения насыщения коллектор-эмиттер (б) транзисторов 2E802 от интегрального потока электронов

Проанализировав экспериментальные результаты по изменению электрических параметров IGBT при воздействии быстрых электронов в широком диапазоне потоков, в качестве оптимального режима РТП выбран следующий: облучение электронами с энергией 6 МэВ, потоком $\Phi = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и последующий термический отжиг при $T = 400^\circ \text{C}$. Введение РТП в выбранных режимах в технологическую схему изготовления IGBT транзисторов 2E802 позволяет повысить быстродействие в 2,7 раза, снизить динамические потери мощности при сохранении статических параметров в нормах ТУ.

Заключение

В работе показано, что РТП является универсальным техпроцессом для силовых биполярных приборов при решении задач повышения быстродействия, резкого снижения разброса параметров, улучшения сочетания импульсно-частотных и статических параметров.

УДК 621.383.51

ОПТИМИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ МУЛЬТИКАСКАДНОГО СЭ НА
ОСНОВЕ InGaP/InGaAs/Ge КОСМИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Корольченко А.С., Мурашев В.Н., Леготин С.А.,
Жалнин Б.В., Светлов Р.Е., Лагов П.Б.

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Национальный
исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва
e-mail: akorolchenko@mail.ru, тел. 8-926-381-19-31

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

На протяжении последних 10 лет за рубежом интенсивно развивалось новое направление в космической фотоэнергетике: СБ на основе наноструктурных каскадных солнечных элементов (СЭ) с эффективностью преобразования до 30%, использующих арсенид галлия и другие соединения, выращиваемые на инородной подложке с помощью технологии газофазовой эпитаксии из металлоорганических соединений (МОСГФЭ), в то время как в России происходило все большее отставание в этой области [1]. Такие СЭ необходимы для обеспечения программ космических исследований и обороноспособности страны, для развития систем космической связи, информационных и информационно-управляющих систем, а потому научная работа, в которой был создан и исследован прототип СЭ на основе InGaP/InGaAs/Ge в России, имеет особую актуальность и практическую ценность сегодня.

В работе была проведена оптическая оптимизация многослойной эпитаксиальной гетероструктуры InGaP/InGaAs/Ge являющейся базовым компонентом для изготовления наноструктурных мультикаскадных СЭ. Проведен анализ и выявлены оптимальные толщины слоев гетероструктуры для максимального поглощения космического спектра АМ0, проведены предварительные оценки величин генерируемых токов и проведена коррекция структуры для обеспечения токового баланса в СЭ. Все эти исследования являются важными этапом разработки и совершенствования гетероструктурных мультикаскадных СЭ.

Получены прототипы будущих мультикаскадных СЭ на основе InGaP/InGaAs/Ge, подтвердившие своим параметрами расчетную часть работы. Проведено сравнение расчетов и эксперимента по данным спектральной фоточувствительности и измерениям ВАХ СЭ, полученное соответствие данных параметров позволяет говорить об актуальности и практическом применении данной схемы расчета мультикаскадных СЭ.

Расчет основан на вычислении спектрального послойного поглощения света на структуре СЭ InGaP/InGaAs/Ge. Оптимизация структуры проводилась при варьировании толщин основных слоев структуры с точки зрения максимально эффективного поглощения света каждым каскадом в соответствующей области спектра. Для каждого из каскадов были вычислены коэффициенты поглощения по всему диапазону энергий. Для этого было проведено разложение спектров оптических констант n и k для всех материалов структуры на соответствующие компоненты. В качестве модельной функций разложения были использованы функция Гаусса и экспоненциальная функция.

Далее был проведен расчет прошедшей и поглощенной интенсивности после каждого слоя структуры, с учетом однократного отражения.

Оптимизация структуры проводилась при варьировании толщин основных слоев структуры с точки зрения максимально эффективного поглощения света каждым каскадом в соответствующей области спектра [2]. На основании полученных расчетов выяснены оптимальные толщины слоев гетероструктуры для максимального поглощения AM0, оптимальные оптические диапазоны работы отдельных каскадов.

На рисунке 1 представлены расчетные спектры поглощения спектра AM0 неоптимизированного и оптимизированного трехкаскадных СЭ на основе InGaP/InGaAs/Ge, у оптимизированного СЭ активные слои верхнего и среднего каскада увеличены с 530 и 1000 нм, до 870 и 2500 нм, соответственно.

Проведенная оценка поглощения позволяет оценить кол-во генерируемых электроно-дырочных пар, а значит и токов генерируемых структурой, были проведены предварительные оценки величин генерируемых токов и проведена коррекция структуры для обеспечения токового баланса в СЭ (рисунок 2).

Важно отметить, что расчет применим не только для расчета трехкаскадного СЭ на основе InGaP/InGaAs/Ge, схема расчета позволяет легко добавлять или убирать каскады, изменять составы каскадов, производить расчет СЭ с нанесенным защитным слоем, и многое другое.

На основании полученных результатов была проведена корректировка рецептов выращивания эпитаксиальных структур для трехкаскадных солнечных элементов. По полученным данным на установке Veeco в ОАО НПП Квант были выращены структуры InGaP/InGaAs/Ge используемые для получения СЭ космического применения, из которых в дальнейшем были получены прототипы СЭ.

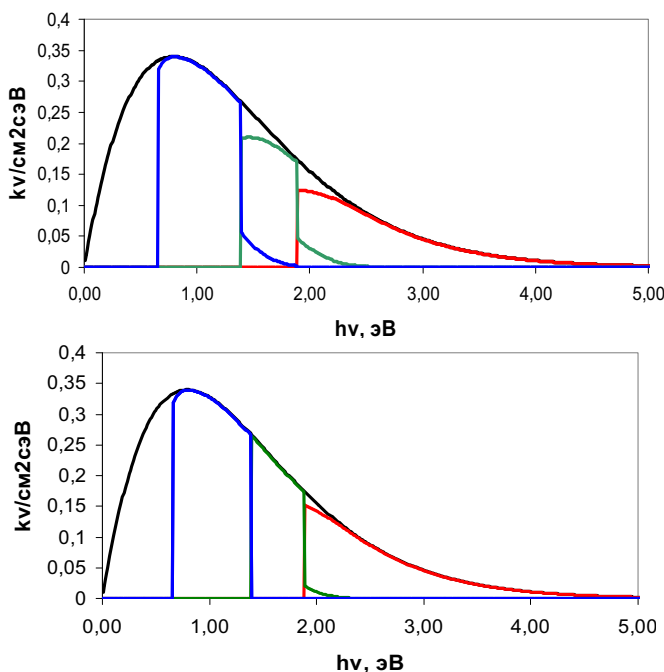


Рис. 1. Расчетные спектры поглощения спектра AM0 неоптимизированного и оптимизированного трехкаскадных СЭ на основе InGaP/InGaAs/Ge

Следующим этапом работы стали проверка, сравнение и анализ расчета и эксперимента. С помощью проведенных расчетов были смоделированы спектральные фоточувствительности отдельных каскадов, произведено экспериментальное измерение фоточувствительности на однокаскадных прототипах СЭ, которое показало прекрасное соответствие с расчетами соответствующих моделей. При проведении измерений спектров фоточувствительности прототипов СЭ были получены данные, полностью подтверждающие проведенные расчеты (рисунок 3).

Полученное соответствие данных позволяет использовать данную схему расчета на этапе моделирования оптических и электрофизических параметров мультикаскадных СЭ.

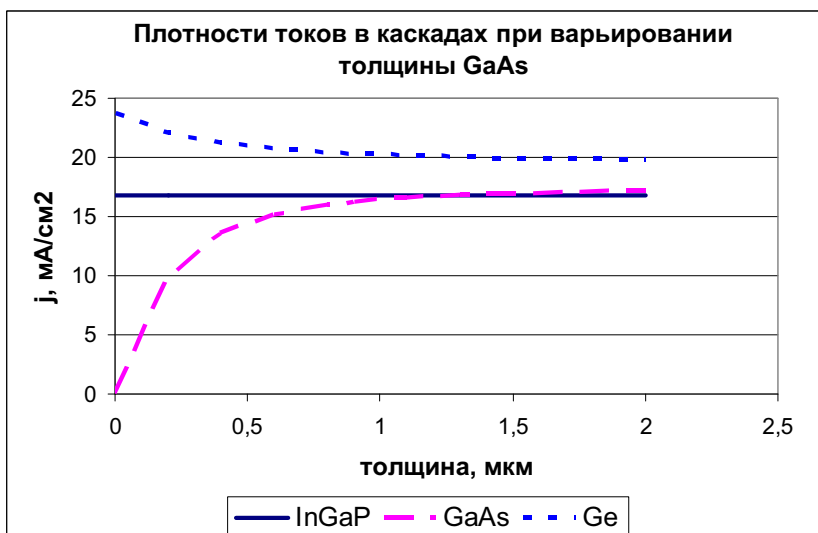
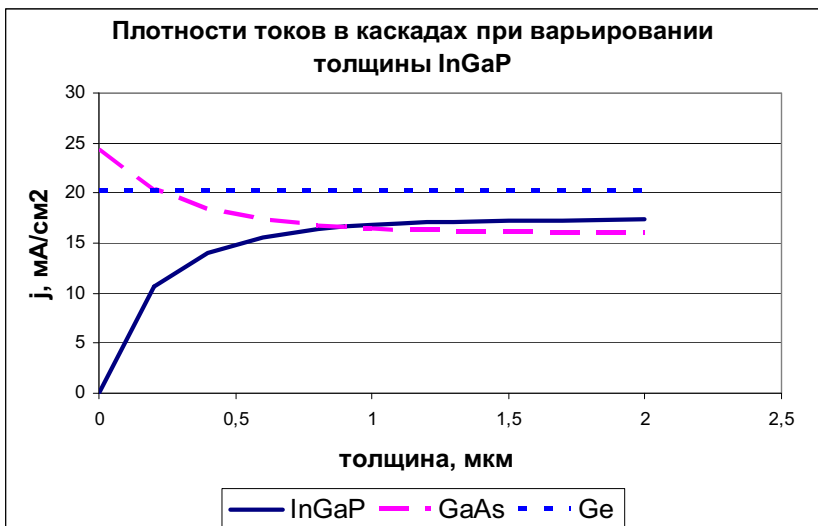


Рис. 2. Оцененные плотности токов СЭ

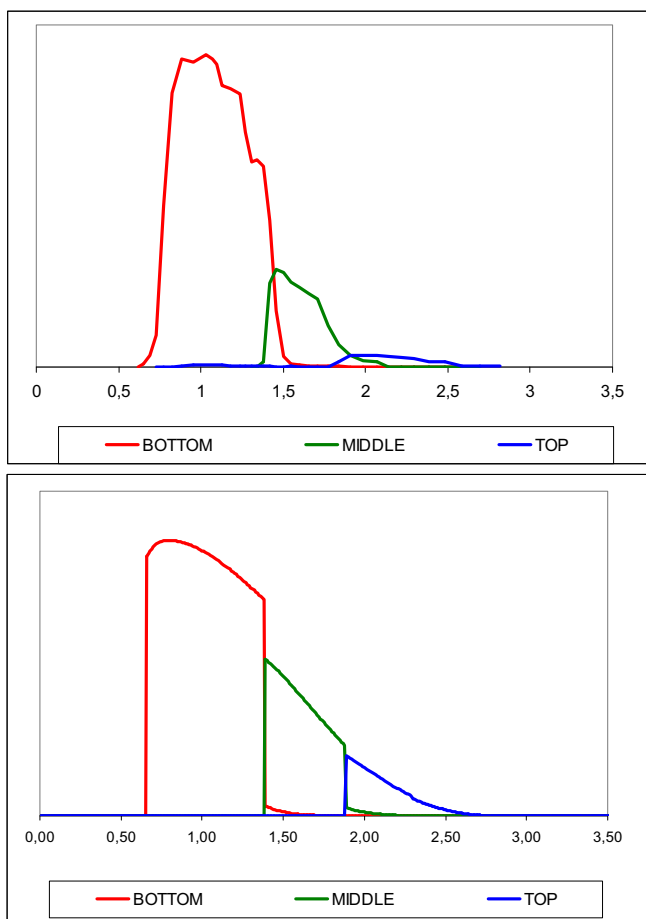


Рис. 3. Спектральная фоточувствительность прототипов трехкаскадных СЭ с защитным слоем: сверху – экспериментальные данные, внизу – данные, полученные в расчете

Литература

1. Ж.И. Алферов, В.М. Андреев, В.Д. Румянцев. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. – № 8. С. 937–948.
2. Андреев В. М., Грилихес В.А., Румянцев В. Д. Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения. Л.: Наука, 1989.

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА УСТРОЙСТВА С БИПОЛЯРНЫМИ ТРАНЗИСТОРАМИ

Кумахов А.А., Кумахов А.М., Мустафаев Г.А.

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова, Нальчик

В работе проведено исследование влияния ионизирующего излучения на параметры кремниевых транзисторов и характеристики стабилизаторов тока на их основе. На рисунке 1 приведены зависимости ионизированных токов в транзисторе КТ3102 от мощности импульса ионизирующего излучения. При этом часть транзисторов перед их исследованием была подвергнута предварительному облучению γ -квантами от изотопных источников Co^{60} до интегральных потоков $(2 \div 3) \times 10^8 \text{ Р}$ (рис. 1, кривая 2).

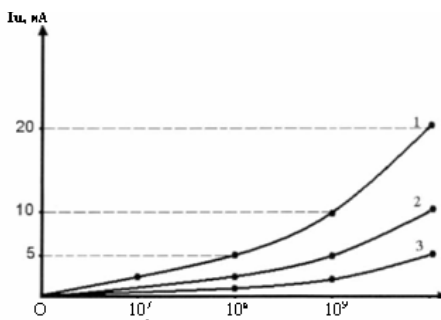


Рис. 1. Зависимости ионизирующих токов транзисторов КТ3102 от мощности импульса ионизирующего излучения

Воздействие импульсов проникающей радиации приводит к возникновению первичного фототока через коллекторный переход за счет генерации избыточных носителей заряда [1, 2]. Если транзистор включен, то за счет эффекта умножения в области объемного заряда происходит усиление первичного фототока, что может привести к возникновению недопустимо большого вторичного фототока. У предварительно облученных γ -квантами транзисторов величина ионизированного тока в два раза меньше, чем в необлученных. Это обусловлено радиационным изменением коэффициента усиления транзистора:

$$\frac{1}{B_D} = \frac{1}{B_0} + kD_\gamma,$$

где B_0 и B_D – начальное значение и значение коэффициента усиления транзистора после воздействия на него дозы γ -излучения D_g , k , – коэффициент радиационной чувствительности транзистора.

С возрастанием мощности импульса ионизирующего излучения радиационное изменение параметров транзисторов увеличивается. При облучении имеют место два процесса: образование избыточных носителей заряда и их диссоциация. Однако эти процессы проходят с разными скоростями и имеют разные значения энергии активации. Генерация избыточных носителей заряда идет с большей скоростью, чем их диссоциация, и это различие с повышением мощности импульса ионизирующего излучения увеличивается. Предварительное облучение кремниевых транзисторов γ -квантами повышает их устойчивость к импульсным видам излучений и приводит к заметному уменьшению амплитуды импульсов ионизационных токов. Это обусловлено, по-видимому, тем, что в облученных структурах процессы генерации избыточных носителей заряда идут с меньшей скоростью, чем в необлученных. Это подтверждается и тем, что длительность импульсов ионизационных токов в облученных транзисторах почти в два раза меньше, чем в необлученных.

Ионизационные токи p - n -переходов определяют реакцию на импульсы ионизирующего излучения и снизить величину этого тока можно как за счет уменьшения геометрических размеров, так и путем уменьшения объема собирания неравновесных носителей, генерируемых излучений, т. е. уменьшением диффузионной длины носителей заряда, что равносильно уменьшению времени жизни носителей [3]. Зависимость ионизационных токов в транзисторах КТ3102 с уменьшенными геометрическими размерами переходов представлена на рис. 1 (кривая 3). Видно, что снижение площади p - n -переходов приводит к уменьшению ионизационных токов.

На основе транзисторных структур КТ3102 был разработан стабилизатор тока, представленный на рис. 2 с разными геометрическими размерами переходов. Зависимость тока от дозы γ -облучения для разработанного стабилизатора тока показана на рис. 3. Величины I_{k0} и I_{kf} представляют собой значения тока до и после воздействия дозы γ -облучения D_γ .

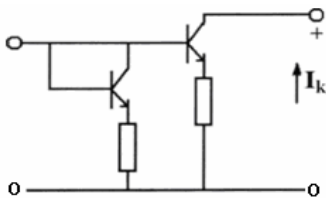


Рис. 2. Стабилизатор тока

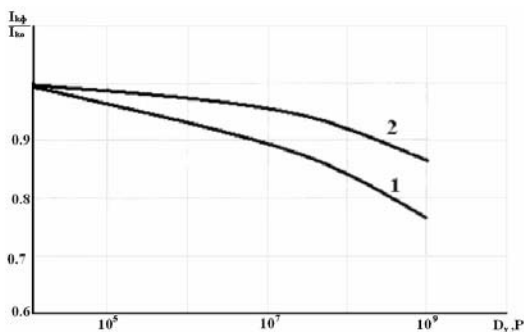


Рис. 3. Относительное изменение тока от дозы γ -облучения

Кривая 2 показывает зависимость силы тока от дозы γ -облучения для стабилизатора тока, на основе транзисторных структур КТ3102 с уменьшенными геометрическими размерами переходов. Таким образом, стабилизатор тока с уменьшенными геометрическими размерами переходов оказался наиболее устойчивым к воздействию γ -облучения.

Результаты исследований показывают на возможность повышения надежности полупроводниковых приборов и ИС путем предварительной обработки полупроводниковых структур γ -квантами и уменьшения геометрических размеров p - n -переходов.

Литература

1. Действие проникающей радиации на изделия электронной техники. Под ред. Лодыгина Е. А. – М.: Сов. радио, 1980. 226 с.
2. Кумахов А. М, Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г. Радиационные дефекты и параметры полупроводниковых структур. / Труды VIII Международного совещания «Радиационная физика твердого тела». – М., 1998. С. 663–665.
3. Лодыгин Е. А. Радиационная технология твердотельных электронных приборов. – М.: ЦНИИ «Электроника», 1976, 345 с.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ

Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Леднев О.Б., Сонмез М.С.

ГОУВПО Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В последние два десятилетия научный мир с интересом изучает новый углеродный материал – углеродные нанотрубки. И одним из способов получения углеродных нанотрубок является электролитический метод.

В данной работе представлены материалы по электрохимическому восстановлению диоксида углерода в хлоридном расплаве с получением углеродных нанотрубок.

На рис. 1 и 2 представлены вольтамперограммы хлоридного расплава на платиновом электроде при различных давлениях диоксида углерода.

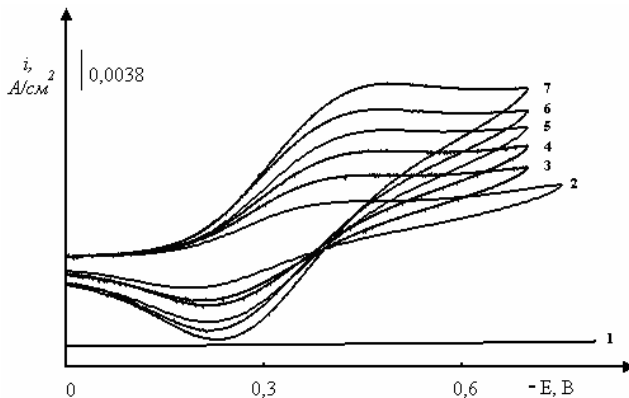


Рис. 1. Вольтамперные кривые электровосстановления CO_2 в KCl-NaCl-CsCl при различных давлениях диоксида углерода $P(\text{CO}_2)$: 1 – 0 – фоновый электролит, 2 – $4 \cdot 10^5$; 3 – $6 \cdot 10^5$; 4 – $8 \cdot 10^5$; 5 – $10 \cdot 10^5$; 6 – $12 \cdot 10^5$; 7 – $14 \cdot 10^5$ Па. Скорость поляризации 1,0 В/с; $T=550^\circ\text{C}$

При давлении диоксида углерода более 4 атм. на катодных вольтамперных кривых появляется хорошо воспроизводимая волна при потенциале $-(0,3 \div 0,5)$ В относительно платино-карбонатного электрода сравнения. Повышение давления диоксида углерода приводит к увеличению высоты волны. Циклические вольтамперограммы показывают наличие волны анодного окисления продукта катодного цикла, высота которой в полтора раза меньше высоты катодной волны.

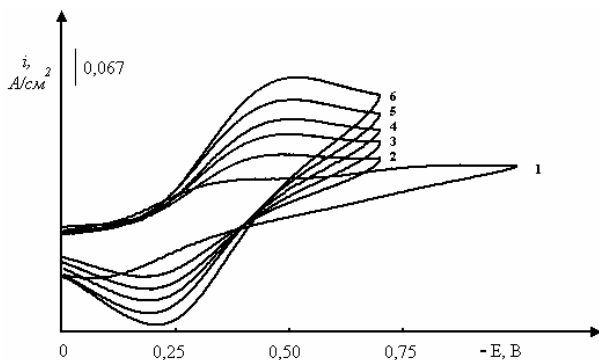


Рис. 2. Вольтамперные кривые электровосстановления CO_2 в KCl-NaCl-CsCl при различных давлениях диоксида углерода $P(\text{CO}_2)$: 1 – $4 \cdot 10^5$; 2 – $6 \cdot 10^5$; 3 – $8 \cdot 10^5$; 4 – $10 \cdot 10^5$; 5 – $12 \cdot 10^5$; 6 – $14 \cdot 10^5$ Па. Скорость поляризации 5,0 В/с; $T=550^\circ\text{C}$

Характер стадии переноса заряда определяли по общеизвестным диагностическим критериям – по величине полуширины пика (критерий Мацуды-Аябе), по зависимости потенциала пика от скорости поляризации (критерий Делакхея), а также по разности между потенциалами пиков катодного и анодного процессов. На рис. 3 представлена зависимость потенциала полупика от скорости поляризации, показывающая смещение $E_{p/2}$ в отрицательную сторону с увеличением скорости развертки потенциала.

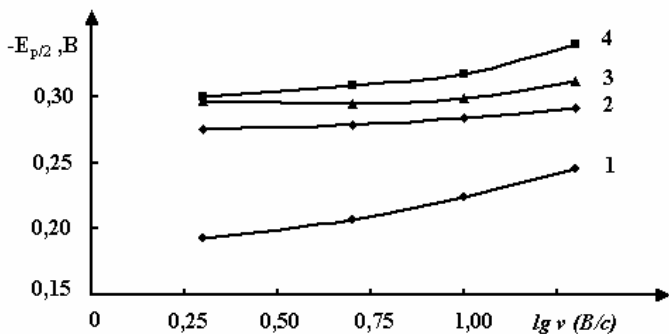


Рис. 3. Зависимость потенциала полупика волны восстановления CO_2 в расплаве KCl-NaCl-CsCl от скорости поляризации при различных давлениях газа $P(\text{CO}_2)$: 1 – $4 \cdot 10^5$; 2 – $6 \cdot 10^5$; 3 – $10 \cdot 10^5$; 4 – $14 \cdot 10^5$ Па. $T=550^\circ\text{C}$

Как видно из рис. 4 разность катодного и анодного пиков зависит от скорости поляризации. Эти данные указывают на необратимый характер стадии переноса заряда.

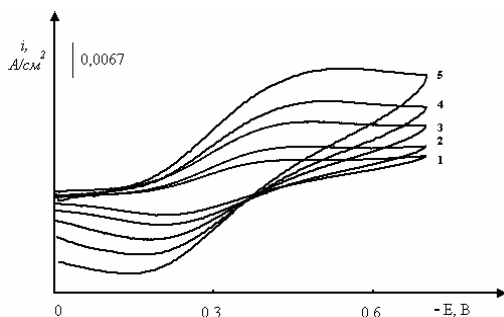
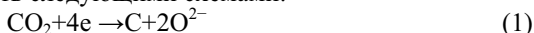


Рис. 4. Вольтамперные кривые электровосстановления CO_2 в KCl-NaCl-CsCl при различных скоростях поляризации: v : 1 – 1,0; 2 – 2,0; 3 – 5,0; 4 – 10; 5 – 20,0 В/с. Давление диоксида углерода $6 \cdot 10^5$ Па; $T=550^\circ\text{C}$

На основании анализа вольтамперных кривых, рентгенофазового анализа продуктов гальвано- и потенциостатического электролиза суммарный процесс электровосстановления диоксида углерода в расплаве KCl-NaCl-CsCl можно представить следующими схемами:



С помощью трансмиссионной электронной микроскопии было установлено, что катодные продукты содержат наночастицы углерода, углеродные нанотрубки и аморфный нанодисперсный углерод (рис. 5).

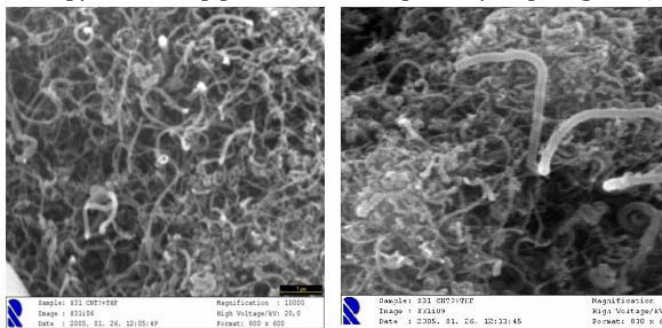


Рис. 5. ТЭМ-изображения углеродных нанотрубок, полученных потенциостатическим электролизом расплава KCl-NaCl-CsCl (эвтектика)- Li_2CO_3 (5 мас. %), под избыточным давлением диоксида углерода $P(\text{CO}_2)=14 \cdot 10^5$ Па. $T=550^\circ\text{C}$; $E=-2,8$ В (относительно платино-карбонатного электрода сравнения)

Таким образом, методом высокотемпературного электрохимического синтеза реализован принципиально новый способ получения углеродных нанотрубок электролизом хлоридно-оксидных расплавов под избыточным давлением диоксида углерода без использования угольных катодов.

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ В СЛОЕ КРЕМНИЯ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСНОГО ПУЧКА ИОНОВ ВОЛЬФРАМА

Мустафаев Г.А., Панченко Д.В., Панченко В.А.,
Ашурбекова К.С., Уянаева М.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Использование импульсных ионных пучков при имплантации имеет определенные особенности, в частности высокую плотность тока ионов в импульсе, которая может сказаться на результатах процесса имплантации, несколько иных процессах образования дефектов в имплантированных слоях, процессах перераспределения примеси в приповерхностном слое и др. Прежде всего большое значение плотности ионного тока может вызывать значительный достаточно кратковременный рост температуры приповерхностного слоя образца. В свою очередь, рост температуры в процессе внедрения ионов может являться причиной возникновения специфического перераспределения примеси и дефектов, что косвенно подтверждают ранее проведенные исследования [1–3].

В работе проведены теоретические исследования распределения температуры в легированном ионами вольфрама слое кремния, при воздействии одиночного импульса ионов в диапазоне энергий ионов 5–20 кэВ и различных значениях плотности ионного тока.

Расчеты проводились в следующей последовательности.

Экспериментально полученные зависимости плотности ионного тока (рис. 1) для различных значений плотности энергии лазерного импульса источника ионов от времени аппроксимировались подходящей аналитической функцией. При этом определено значение интеграла от плотности ионного тока, которое используется в конечной формуле для расчета температурного поля в образце.

Проведенные расчеты показали, что аналитическая функция должна определяться в виде линейной комбинации 4-х, зависящих от времени простых функций. Для импульса ионов вольфрама при плотности мощности лазерного импульса $8 \cdot 10^8$ Вт/см² аппроксимирующая функция может быть представлена в виде:

$$F(\tau) = 1,703 - 6,519\tau^{0,25} + 0,116\ln(\tau) + 0,117e^{\frac{-(\tau-4,2^{-6})^2}{2(9,25 \cdot 10^{-6})^2}},$$

где τ – время.

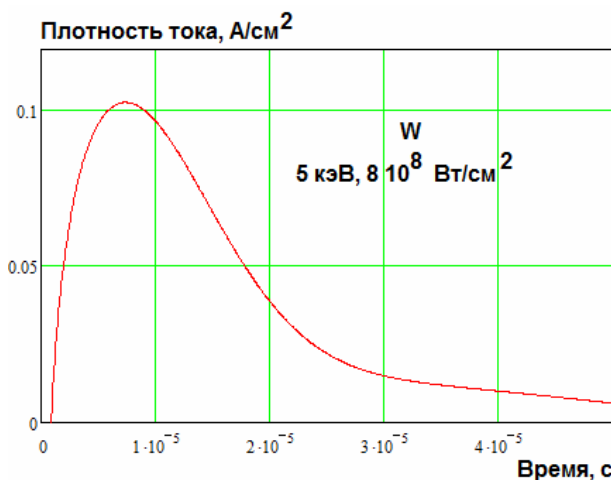


Рис. 1. Оциллограмма импульсов тока ионов вольфрама на установке импульсной имплантации с лазерным источником ионов. Энергия ионов 5 кэВ. Плотность мощности лазерного излучения $8 \cdot 10^8$ Вт/см²

Аналогичным образом были получены аппроксимирующие функции для импульсов плотности тока ионов вольфрама при плотности мощности $5 \cdot 10^9$ и $2 \cdot 10^{10}$ Вт/см².

Следующим этапом было вычисление среднего проективного пробега и дисперсии среднего проективного пробега для ионов вольфрама в кремнии в зависимости от энергии ионов, путем экстраполяции по известным из [4] значениям этих величин для ионов Sb и Au.

Также путем экстраполяции, были получены коэффициенты для перевода энергии СЕ и глубины пробега CRO в безразмерный вид и значение коэффициента электронного торможения KE. В дальнейшем эти коэффициенты используются для расчета упругих и неупругих потерь энергии ионами при прохождении слоя кремния.

С помощью коэффициента электронного торможения были рассчитаны потери энергии ионом вольфрама на единицу пути за счет неупругого взаимодействия с электронной подрешеткой кремния. С использованием коэффициентов СЕ и CRO рассчитаны потери энергии иона на единицу длины пути за счет упругого взаимодействия с ядрами атомов кристаллической решетки кремния.

Далее, с использованием рассчитанных значений удельных потерь энергии частицы, можно вычислить функцию энерговыделения в слое кремния при бомбардировке поверхности ионом вольфрама.

На последнем этапе, зная значение интеграла от плотности ионного тока, функцию энергосвечения в слое, удельную теплоемкость, плотность кремния и начальную температуру слоя, можно рассчитать распределение температуры по глубине имплантированного слоя. Расчетные значения температуры получены без учета отвода тепла от имплантированного слоя вглубь кремния, и поэтому носят оценочный характер. С другой стороны, так как типичное время действия импульса тока ионов составляет 10^{-5} секунд, можно предположить, что существенного изменения температуры в течение действия импульса ионного тока не произойдет и, тем самым, получаем максимально возможную температуру в слое.

Анализ результатов показывает, что максимальное значение температуры в слое кремния относительно слабо зависит от энергии ионов вольфрама, а, в основном, зависит от плотности мощности лазерного излучения при ионизации мишени.

На рис. 2. приведены зависимости температуры от глубины слоя кремния для плотности мощности лазерного излучения $8 \cdot 10^8$, $5 \cdot 10^9$ и $2 \cdot 10^{10}$ Вт/см². Из рисунка видно, что максимальная температура в слое наблюдается на глубине несколько меньшей среднего проективного пробега ионов вольфрама при данной энергии. При минимальной исследованной плотности мощности лазерного излучения превышение температуры слоя составляет около 10 К.

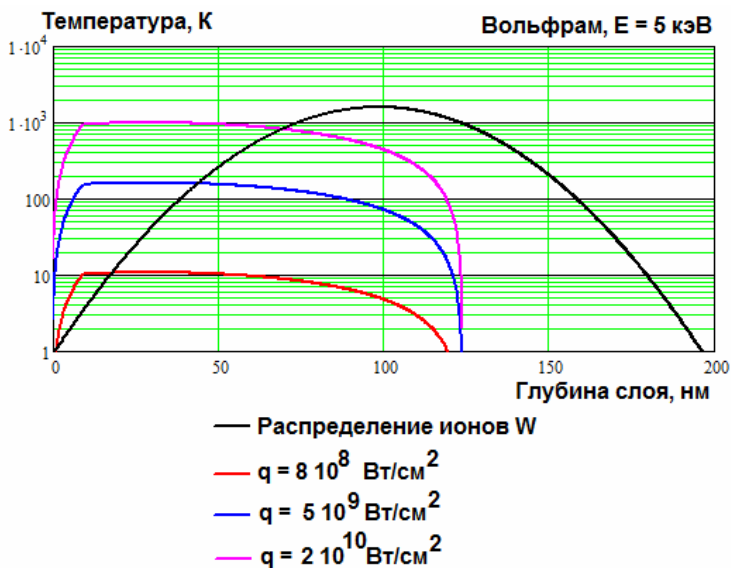


Рис. 2. Зависимость температуры от глубины слоя кремния, легированного импульсом ионов вольфрама с энергией 5 кэВ

Значительно более высокая температура слоя наблюдается при максимальной исследованной плотности мощности излучения. Как показывает рис. 2, в этом случае вблизи пика в распределении ионов вольфрама в кремнии температура повышается более чем на 1000 К.

Таким образом, можно предположить, что определяющим фактором для многих физических процессов, происходящих при имплантации кремния импульсным пучком ионов (дефектообразование, перераспределение примеси, образование новых фаз в слое и др.) является плотность мощности лазерного излучения в источнике ионов. При больших плотностях лазерного излучения и, как следствие, больших плотностях ионного тока в импульсе могут наблюдаться явления, характерные при имплантации образцов при повышенной температуре, а также явления, связанные с самоотжигом структуры.

Литература

1. Панченко В. А. Разработка и исследование технологии формирования активных диффузионных слоев элементов твердотельной электроники методом импульсной имплантации. Дисс. на соиск. уч. степ. к. т. н., Нальчик, 2002.
2. Альтудов Ю. К., Гаев Д.С., Панченко В. А., и др. Разработка технологии импульсной ионной имплантации для пластин диаметром 76–102 мм с использованием лазерно-плазменной установки. Научно-исследовательский отчет № У97685, 1983. 65 с.
3. Гукетлев Ю. Х., Павлов А. Ф., Панченко В. А. Технология и автоматизированное оборудование импульсной ионной имплантации. Тезисы докладов Научно-технической конференции «Новые технологические процессы, обеспечивающие прогресс производства полупроводниковых приборов и интегральных схем и повышение их надежности». // Электронная техника, сер. 2, вып. 2 (244), 1986, часть 2. С. 18–70.
4. Буренков А. Ф., Комаров Ф. Ф., Кумахов М. А., и др. Таблицы пространственного распределения ионно-имплантированных примесей. – Минск, БГУ, 1980.

ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОЕВ КРЕМНИЯ, ОБРАБОТАННЫХ
ИМПУЛЬСНОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ

Мустафаев Г.А., Панченко Д.В., Панченко В.А., Уянаева М.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В процессе температурного отжига ионно-легированных слоев кремния происходит термическая диффузия примеси. Изменение коэффициента диффузии обусловлено образованием вакансий в процессе ионной бомбардировки, т. к. легирующие элементы диффундируют в кремнии по вакансиям. Заметную роль при этом играет междоузельная диффузия, поскольку часть внедренных ионов занимает нерегулярные положения в полупроводнике. В связи с этим диффузия примеси после ионной имплантации носит более сложный характер в отличие от обыкновенной термической диффузии.

Для определения коэффициентов диффузии примеси в кремнии [1–3], использовались пластины монокристаллического кремния КДБ-10 и КЭФ-7,5 с ориентацией (111) и концентрацией исходной примеси соответственно $1,5 \cdot 10^{16}$ и $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. В качестве легирующих элементов были выбраны бор и мышьяк.

Замеры глубины *p-n*-перехода проводились методом шарового шлифа. Поверхностную концентрацию легирующей примеси определяли по значению поверхностного сопротивления, измеренного 4-х зондовым методом и используя кривые для гауссовых распределений. Зная концентрацию легирующей примеси на поверхности, исходную концентрацию примеси в подложке и глубину *p-n*-перехода можно вычислить коэффициент диффузии элемента в кремнии.

По экспериментальным данным были построены зависимости поверхностного сопротивления слоев кремния и глубины залегания примеси после импульсной имплантации бора и мышьяка от дозы ионов (рис. 1 и 2).

Из рисунков видно, что с ростом дозы ионов и температуры отжига поверхностное сопротивление слоя уменьшается, и увеличивается глубина залегания *p-n*-перехода. В случае имплантации ионами бора кривые зависимости поверхностного сопротивления имеют слабую тенденцию к насыщению при высоких дозах имплантации.

Нами разработана методика вычислений коэффициентов диффузии примеси по результатам измерений поверхностного сопротивления, а также глубины залегания имплантированного слоя в процессе ионной имплантации и последующего термического отжига. Так как формирование легированного слоя представляет собой двухстадийный процесс, то профиль распределения примеси может быть охарактеризован зависимостью концентрации примеси от глубины соответствующей второй стадии диффузии примеси из ограниченного поверхностного источника.

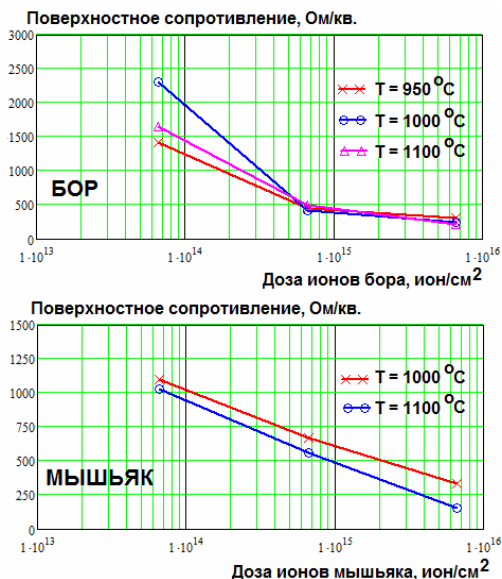


Рис. 1. Зависимость поверхностного сопротивления кремния, легированного ионами бора и мышьяка, от дозы ионов для различных температур отжига

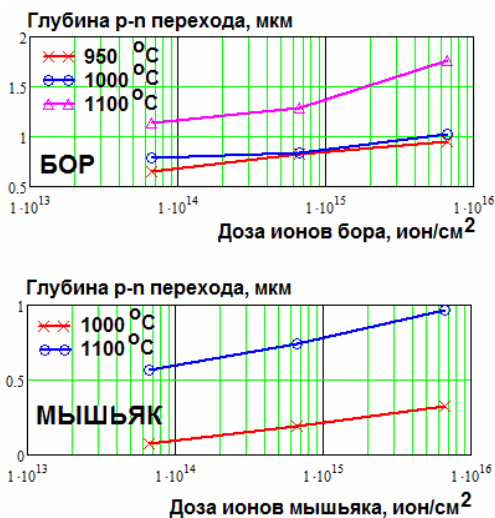


Рис. 2. Зависимость глубины залегания *p-n*-перехода в кремнии, легированном ионами бора и мышьяка, от дозы ионов для различных температур отжига

На рис. 3 представлены профили распределения бора в кремнии после ионной имплантации импульсным пучком ионов (ИИИ). Обработку проводили на установке с лазерным источником ионов. На этом же рисунке приведен профиль распределения атомов бора в слое, сформированном на установке с непрерывным пучком ионов. Оба профиля получены для дозы ионов бора 10^{16} см^{-2} и температуры отжига 950°C . Пунктирной линией показано положение p - n -переходов.

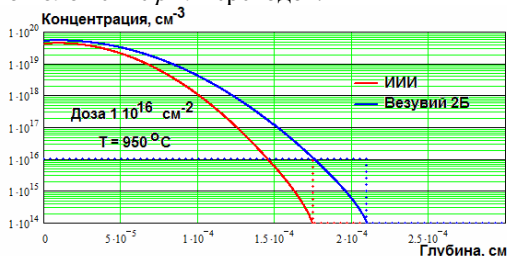


Рис. 3. Профили распределения бора в кремнии после ИИИ и имплантации непрерывным пучком для дозы ионов 10^{16} см^{-2} и температуры отжига 950°C . Пунктиром показаны положения p - n -переходов

На рис. 4 представлены аналогичные зависимости для атомов мышьяка. Оба профиля получены для дозы ионов мышьяка 10^{14} см^{-2} и температуры отжига 1000°C . Как видно из графиков, варьированием значений коэффициентов диффузии бора или мышьяка в кремнии можно получить расчетный профиль с требуемым значением глубины p - n -перехода и, тем самым, определить соответствующее значение коэффициента диффузии. Расчеты были проведены для всего исследованного диапазона доз ионов и температур послеимплантационного отжига. Вычисленные значения коэффициентов диффузии сравнивались для различных методов имплантации.



Рис. 4. Профили распределения бора в кремнии после ИИИ и имплантации непрерывным пучком для дозы ионов 10^{16} см^{-2} и температуры отжига 950°C . Пунктиром показаны положения p - n -переходов

После вычисления коэффициентов диффузии бора и мышьяка в кремнии были построены концентрационные и температурные зависимости. На рис. 5 приведены зависимости коэффициентов диффузии бора и мышьяка в кремнии от дозы ионов для различных температур отжига.

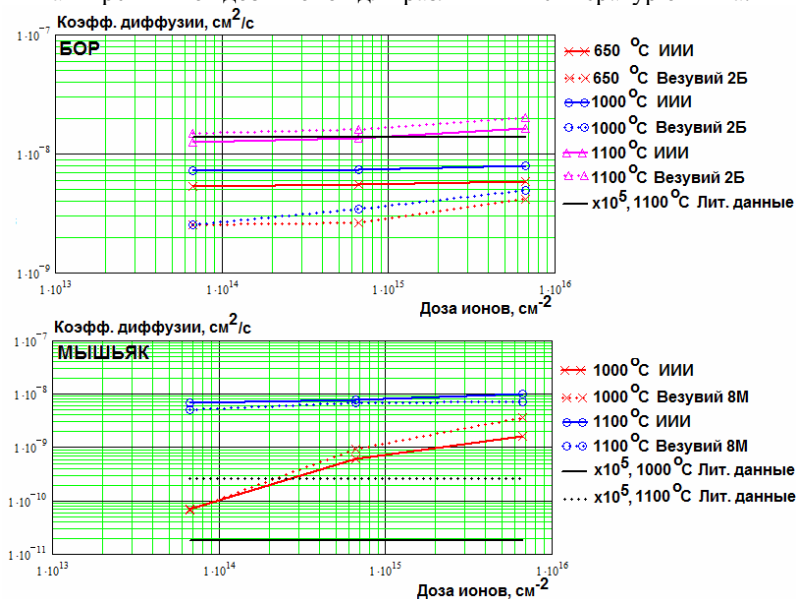


Рис. 5. Зависимости коэффициентов диффузии бора и мышьяка в кремнии от дозы ионов для различных температур отжига

Анализ результатов исследований показывает, что для температуры отжига 950°C коэффициент диффузии бора имплантированного в кремний методом импульсной имплантации почти в 2 раза превышает значение коэффициента диффузии бора имплантированного обычным методом. С увеличением температуры изохронного отжига разница в значениях коэффициента диффузии уменьшается и при температуре 1100°C и более коэффициенты диффузии приблизительно равны. С ростом температуры значение коэффициентов диффузии увеличивается, причем более быстрый рост значений коэффициента наблюдается в случае ионного легирования традиционным методом имплантации.

При использовании в качестве легирующей примеси мышьяка картина носит противоположный характер, т. е. коэффициент диффузии при легировании методом импульсной имплантации и последующим отжигом при сравнительно низкой температуре ($900\text{--}1000^\circ\text{C}$) меньше значения этой величины, полученной при обычном методе имплантации (приблизительно

тельно в 4 раза). Однако, с увеличением температуры, значения коэффициентов диффузии растут, причем, более быстрый рост наблюдается в случае импульсной ионной имплантации. При температуре 1100 °С и более значения коэффициентов диффузии совпадают.

Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии бора и мышьяка слабая. С ростом дозы имплантации наблюдается увеличение коэффициента диффузии мышьяка в кремнии.

Характер поведения коэффициентов бора и мышьяка в кремнии, легированном методом импульсной имплантации такой же, как и в случае обычного метода имплантации, и не накладывает ни каких ограничений на применение этого метода имплантации в технологии изготовления изделий электронной техники.

Отличительной особенностью является значительно более высокие коэффициенты диффузии примеси после ионной имплантации по сравнению с коэффициентами диффузии бора и мышьяка при обычной термической диффузии. Так, коэффициент диффузии бора после имплантации для исследованных режимов отжига превышает коэффициент диффузии в случае термической диффузии при температуре 1100 °С более чем на 5 порядков. Отличие коэффициента диффузии мышьяка после имплантации от коэффициента при обычной термической диффузии составляет более 4 порядков. Указанная особенность, вероятно, связана с повышенной дефектностью процесса имплантации, в ходе которого образуется большое количество вакансий.

Литература

1. Панченко В. А. Разработка и исследование технологии формирования активных диффузионных слоев элементов твердотельной электроники методом импульсной имплантации. Дисс. на соиск. уч. степ. к. т. н., Нальчик, 2002.
2. Альтудов Ю. К., Гаев Д.С., Панченко В. А., и др. Разработка технологии импульсной ионной имплантации для пластин диаметром 76–102 мм с использованием лазерно-плазменной установки. Научно-исследовательский отчет № У97685, 1983. 65 с.
3. Гукетлев Ю. Х., Павлов А. Ф., Панченко В. А. Технология и автоматизированное оборудование импульсной ионной имплантации. Тезисы докладов Научно-технической конференции «Новые технологические процессы, обеспечивающие прогресс производства полупроводниковых приборов и интегральных схем и повышение их надежности». // Электронная техника, сер. 2, вып. 2 (244), 1986, часть 2. С. 18–70.

ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ СВИНЦОВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ В ПЛАЗМЕ ВОДОРОДА

Нагаплежева Р.Р., Кармоков А.М., Молоканов О.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Восстановление свинца в поверхностной области свинцово-силикатных стекол (ССС) в производстве микроканальных пластин (МКП) проводят в среде проточного водорода при температурах 400–480 °С в течение 2–3 часов [1]. В результате длительной выдержки при высокой температуре в стекле происходят фазовые превращения, и образуются наноразмерные кристаллы [2], которые оказывают влияние, в частности, на электрические свойства СССР. После вытравливания опорной жилы на поверхности каналов и в приповерхностной области во многих случаях остаются компоненты опорной жилы (ионы щелочных металлов и др.), а также остатки травителей. Кроме этого, концентрация воды в стенках каналов повышается, что, в свою очередь, является причиной дополнительного газовыделения МКП при изготовлении и работе электронно-оптического преобразователя.

Исходя из выше сказанного, а также с целью уменьшения температуры и времени термоводородного восстановления и предварительной очистки стенок каналов после вытравливания, на наш взгляд, представляется целесообразным проводить восстановление свинцово-силикатных стекол в плазме водорода.

Плазменная обработка поверхности стекол проводится на установке, изготовленной в КБГУ. Установка предназначена для облучения поверхности материалов ионами водорода и других газов с целью очистки и специальных обработок поверхности, таких как восстановление оксидных материалов и др., в постоянном либо высокочастотном электрическом поле.

Реактор изготовлен из кварцевой трубы, в которой размещаются обрабатываемые образцы (диски диаметром до 40 мм). После откачки до давления 10^{-5} мм рт. ст. производится контролируемый напуск в реактор водорода или инертного газа (аргона или др.). В качестве источника водорода используется генератор водорода высокой чистоты ГВВЧ-1, получаемый водород соответствует классу «спектрально чистый». Режимы и параметры ионно-плазменной обработки подбираются в зависимости от материала и целей обработки (чистота полировки, химическая модификация и др.).

Литература

1. Кулов С.К. Микроканальные пластины. Владикавказ, Баспик. 2001. 153 с.
2. Кармоков А.М., Молоканов О.А. Корреляция физико-химических и электрофизических свойств стекол для МКП. / Материалы Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2009. С. 19–23.

НОВЫЕ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИФЕНИЛАМИНА
И НАНОЧАСТИЦ МЕДИ: СИНТЕЗ И СТРУКТУРА
Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Козлов В.В., Бондаренко Г.Н.

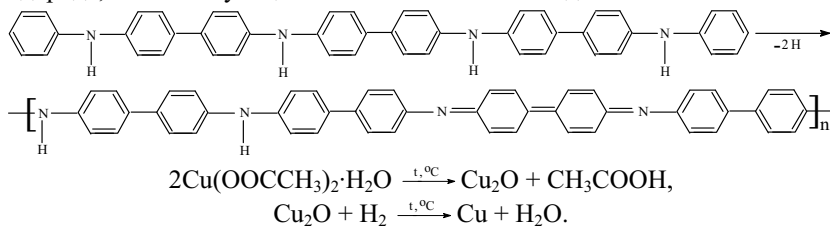
Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического
синтеза им.А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), Москва

Композиты, содержащие наночастицы Cu в полимерной матрице, находят широкое применение в каталитических системах, сенсорах, светоизлучающих структурах и др. Включение в структуру композита полисопряженных систем обеспечивает комплекс ценных физико-химических свойств, таких как электропроводность, термостойкость, сорбционная активность и др.

Ранее нами исследована межфазная окислительная полимеризация дифениламина (ДФА) с получением полимера, представляющего собой ароматический полиамин, в котором дифениленовые звенья разделены аминогруппами. Полидифениламин (ПДФА) имеет низкую молекулярную массу $(9-11) \times 10^3$ и степень окисления не превышает 5 % [1-3].

Разработан метод синтеза металлополимерного наноструктурного композитного материала на основе ПДФА и наночастиц Cu. Синтез нанокompозита проводится в условиях ИК-излучения в вакууме ($P=10^{-2}$ мм. рт. ст.) при 150–300 °С. Содержание меди $[Cu]=10$ масс. % относительно массы полимера без учета кислотного остатка.

Методом ИК-спектроскопии (рис. 1) установлено, что при ИК-излучении ПДФА в присутствии моногидрата ацетата меди $Cu(OOCH_3)_2 \cdot H_2O$ при 150–200 °С происходит рост полимерной цепи и увеличивается степень окисления. Об этом свидетельствует увеличение интенсивности полос поглощения при 812 и 1650 cm^{-1} , характеризующих неплоские деформационные колебания δ_{C-H} 4,4'-замещенных ароматических колец и валентные колебания связей $\nu_{C=N}$ хиноидиминных структур. Установлено, что рост полимерной цепи происходит за счет конденсации макромолекул ПДФА, катализируемой $Cu(OOCH_3)_2 \cdot H_2O$, с выделением водорода, способствующего восстановлению Cu^{2+} до Cu^0 .



В результате формируется металлополимерный наноструктурный композитный материал на основе ПДФА и наночастиц Си, образование которых подтверждено методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии.

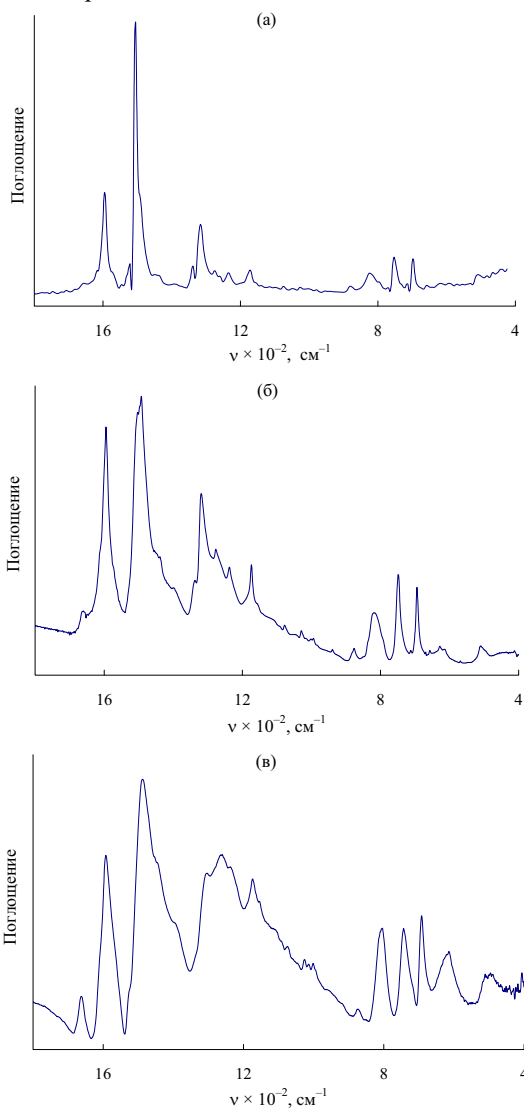


Рис. 1. ИК-спектры ПДФА (а) и нанокompозита Си/ПДФА, полученного при 150 (б) и 200 °С (в)

На рис. 2 представлены дифрактограммы ПДФА и нанокompозита Cu/ПДФА, полученного при 150 и 200 °C. На дифрактограмме нанокompозита идентифицируются пики отражения наночастиц Cu. Помимо Cu образуется и Cu₂O, количественное содержание которого зависит от интенсивности ИК-излучения.

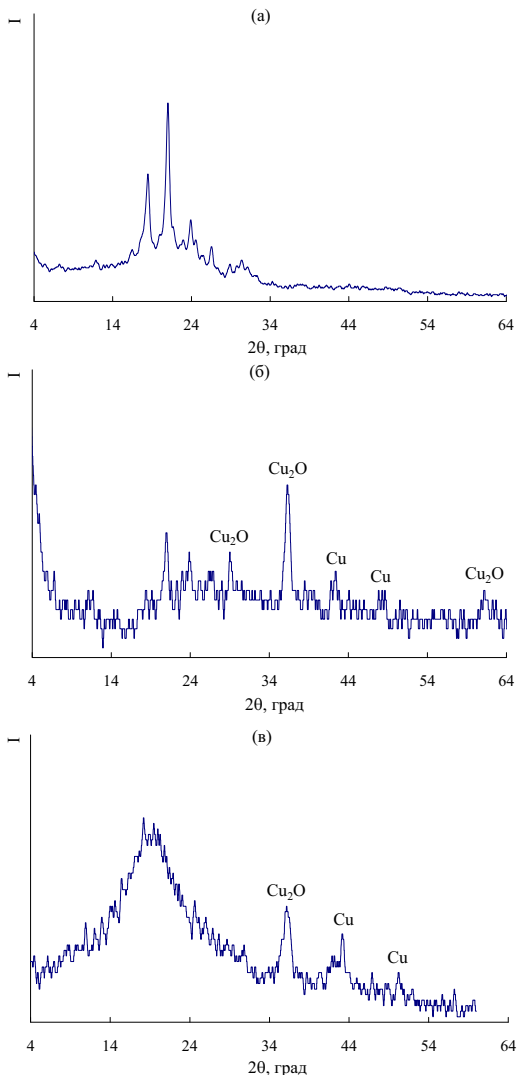


Рис. 2. Дифрактограммы ПДФА (а) и нанокompозита Cu/ПДФА, полученного при 150 (б) и 200 °C (в)

По данным просвечивающей электронной микроскопии наночастицы Cu имеют размеры $2 < d < 12$ нм. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии показано, что содержание меди в нанокompозите Cu/ПДФА в зависимости от интенсивности ИК-излучения варьируется в пределах 6,5–7,6 масс. %.

С увеличением интенсивности ИК-излучения от 250 до 300 °C уменьшается степень окисления ПДФА (рис. 3). Об этом свидетельствует резкое уменьшение интенсивности полосы поглощения при 1650 см^{-1} , характеризующей валентные колебания связей $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ хинодидиминных структур. Появление и увеличение по интенсивности полосы поглощения при 1718 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связей $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, свидетельствует о протекании процессов деструкции (концевые группы $\text{C}=\text{O}$).

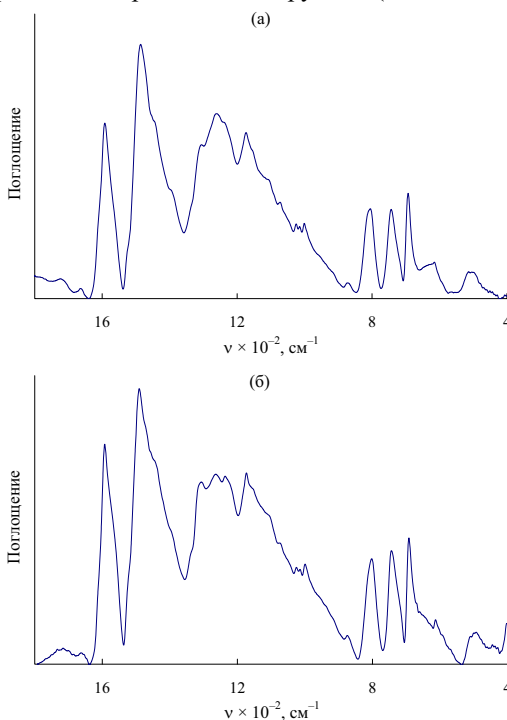


Рис. 3. ИК-спектры нанокompозита Cu/ПДФА, полученного при 250 (а) и 300 °C (б)

Деструктивные процессы, протекающие при 250 и 300 °C, способствуют окислению меди. Если на дифрактограмме нанокompозита, полученного при 250 °C, идентифицируются пики, характеризующие Cu, Cu_2O и CuO, то при 300 °C Cu полностью окисляется до Cu_2O и CuO (рис. 4).

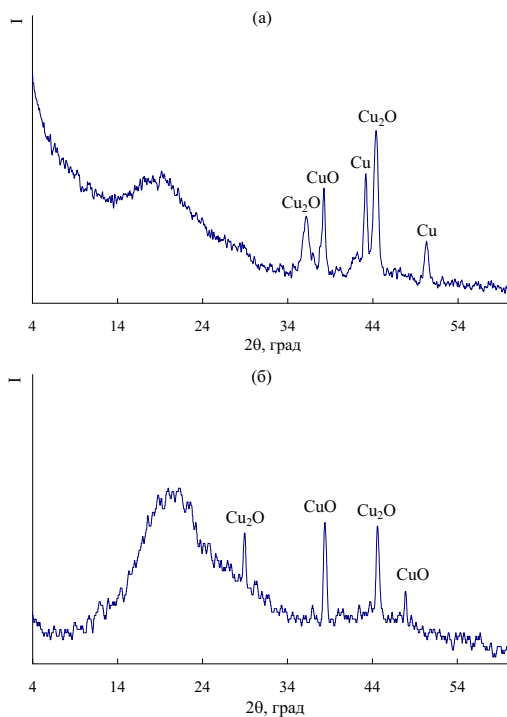


Рис. 4. Дифрактограммы нанокompозита Cu/ПДФА, полученного при 250 (а) и 300 °С (б)

Полученные металлополимерные композитные материалы на основе ПДФА и наночастиц Cu обладают полупроводниковыми свойствами, что делает их перспективными для создания приборов молекулярной электроники, многоцветных информационных экранов или электронных книг нового поколения.

Литература

1. Орлов А.В., Озкан С.Ж., Бондаренко Г.Н., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 1. С. 126.
2. Орлов А.В., Озкан С.Ж., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 1. С. 134.
3. Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Орлов А.В., Дзюбина М.А. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 2. С. 365.

ЗАРЯДОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ
ДИЭЛЕКТРИКАХ ПОСЛЕ СНЯТИЯ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Савинцев А.П.

Кабардино-Балкарский госуниверситет, Нальчик

В работе было продолжено исследование влияния лазерного облучения на электрические характеристики (ЭХ) органических диэлектриков [1]. Изучалась временная динамика изменения диэлектрической проницаемости (емкости), тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$, удельной объемной проводимости по постоянному току и проводимости по переменному току после засветки материалов излучением гелий-неонового лазера. Эти исследования позволяют оценить зарядовые процессы, возникающие в диэлектриках, после снятия лазерного облучения.

Для лазерного воздействия использовался гелий-неоновый лазер ЛГН-105 ($\lambda = 632,8$ нм). Лазерный пучок направлялся на образец напрямую. Применялась методика облучения образцов широким пятном, чаще всего полностью по всей площади.

Были изучены ЭХ после облучения в следующих диэлектриках: полиметилметакрилат (ПММА); полиэтилен (ПЭ) и полиэтилен с добавкой 0,5 % железа (ПЭ+Fe).

Образцы ПММА имели толщину 1 мм, ПЭ – 0,9 мм, ПЭ+Fe – 0,8 мм.

Пятно облучения воздействовало на образцы полностью по всей площади: ПММА – в течение 10 минут, а ПЭ – по 5 минут с каждой стороны. Мощность лазерного излучения в пучке достигала 3,3 мВт, а плотность мощности – 0,5 мВт/см² (для ПЭ) и 1 мВт/см² (для ПММА). Энергия лазерного излучения, переданная ПЭ, составляла 2 Дж.

С использованием куметра ВМ-560 на частоте 1 МГц по методу диэлектрической релаксации при комнатной температуре проводилось измерение емкости образцов C и $\operatorname{tg}\delta$. Относительная погрешность определения C составляла 2,7 %, а $\operatorname{tg}\delta$ – 7,0 %.

Выяснилось, что в случае длительного облучения органических диэлектриков малоинтенсивным непрерывным поляризованным лазерным излучением имеют место зарядовые явления (смещение, переориентация, возникновение зарядов) в постоянном лазерном поле без дополнительного изменения состояния среды [2].

Характер изменения электрических параметров показан на рис. 1 и 2.

На рис. 1 и 2 из-за масштаба не указаны большие скачки емкости всех образцов, которые регистрировались спустя 1 час после облучения. Эти данные приведены отдельно в табл. 1.

Обсудим наблюдаемые явления.

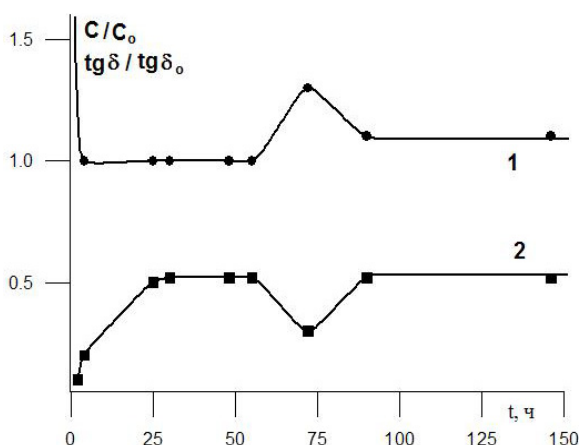


Рис. 1. Изменение емкости (1) и тангенса угла диэлектрических потерь (2) образцов полиметилметакрилата на частоте 1 МГц после облучения в течение 10 минут гелий-неоновым лазером

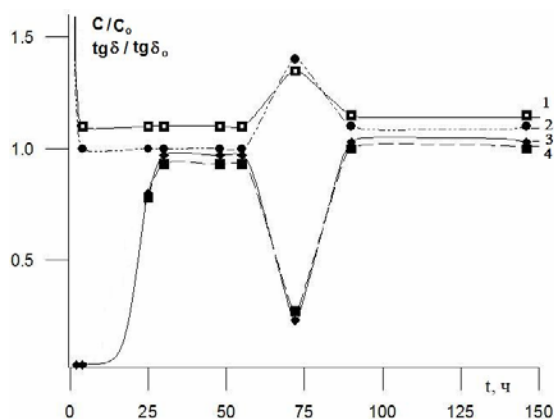


Рис. 2. Изменение емкости образцов ПЭ (1), ПЭ+Fe (2) и тангенса угла диэлектрических потерь ПЭ (3), ПЭ+Fe (4) на частоте 1 МГц после облучения в течение 10 минут гелий-неоновым лазером

Таблица 1. Данные о скачке емкости образцов, зарегистрированном спустя 1 час после облучения

Материал	ПММА	ПЭ	ПЭ+Fe
C_1/C_0	17,5	18,5	14

Обратим внимание на то, что лазерное воздействие может перевести наши диэлектрики в электретное состояние [3]. В этом случае в области образца существует дополнительное электрическое поле, которое может складываться из некомпенсированных поверхностных, свободных объемных зарядов и ориентированных диполей истинной поляризации. Переход материала в электретное состояние связан с возникновением в среде на длительное время остаточной поляризации и свободного заряда.

По истечении порой значительного периода времени, которое во многом зависит от температуры, происходит деполяризация электретов, во время которой могут возникать максимумы проводимости, связанные с процессом разрушения остаточной поляризации и процессом рассасывания свободного заряда по объему диэлектрика [4].

Возникновению электретного состояния в наших опытах способствует облучение диэлектрика когерентным поляризованным излучением. Поляризованная засветка может приводить к упорядоченной по всему образцу ориентации зарядов (рис. 3).

Проявление электретного состояния в полной мере выражено у оптически прозрачных и полупрозрачных материалов, поскольку по своей природе электретный эффект имеет объемный характер.

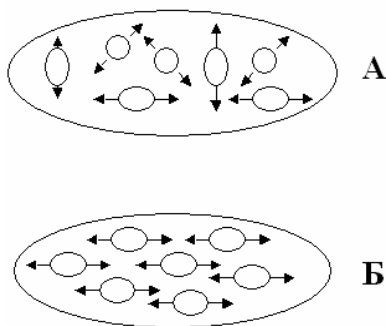


Рис. 3. Поляризация электронных оболочек в поле неполяризованного лазерного излучения (А) и поляризованного лазерного излучения (Б)

Кроме классических максимумов, характеризующих электретное состояние, в наших опытах были зарегистрированы пики быстропротекающих зарядовых явлений. Быстропротекающие зарядовые явления связаны с быстрой нейтрализацией по цепям измерительного пробора возникшего у облученного полимера заряда «ближнего» слоя. В отличие от рассасывания свободного заряда, когда выходит из объема «дальний» слой, быстропротекающие зарядовые явления не требуют длительного времени.

Как видно из рис. 1 и 2, на зависимости емкости ПММА и ПЭ от времени наблюдаются 2 пика: один – сразу после облучения гелий-неоновым лазером, а второй – спустя 72 часа после лазерного воздействия.

Первый пикок мы будем связывать с быстрыми зарядовыми явлениями, относительно кратковременным процессом, а второй – с рассасыванием свободного заряда, более долговременным явлением.

Одновременно со скачками C наблюдается, как можно было ожидать, соответствующее снижение величины $\tan\delta$.

Выводы

1. Максимумы на временной зависимости электрических параметров органических диэлектриков, облученных поляризованным излучением гелий-неонового лазера, возникают за счет быстропротекающих зарядовых явлений и причин, типичных для полимерных электретов: рассасывания свободного заряда через объем и разрушения остаточной поляризации.

2. После облучения поляризованным лазерным светом в образцах могут иметь место быстропротекающие зарядовые явления, которые связаны с быстрой нейтрализацией по цепям измерительного прибора заряда, возникшего на поверхности и узком приповерхностном слое облученного диэлектрика.

Литература

1. Савинцев А.П. Изменение электрических параметров диэлектриков после облучения лазерными пятнами различных размеров // Мат. Межд. научно-технической конф. «Микро- и нанотехнологии в электронике», Нальчик: КБГУ, 2009. С. 133–135.
2. Савинцев А.П. Действие на органические диэлектрики поляризованного лазерного излучения // Вестник КБГУ. Серия: Физические науки. Вып. 12, 2009. С. 39–43.
3. Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С. и др. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б.И. Сажина. Л.: Химия. Ленинград. отделение, 1986. 224 с.
4. Бартнев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимерных материалов. М.: Высшая школа, 1983. 392 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОРОДНОСТИ ПЛЕНКИ TiN,
ПОЛУЧЕННОЙ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМФролова В.А.¹, Чернова С.С.¹, Тешев Р.Ш.², Хамдохов А.З.², Хамдохов Э.З.²¹Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
Москва²Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Пленки TiN находят широкое применение в микроэлектронике [1]. Наиболее часто их получают путем вакуумно-дугового распыления титановой мишени в атмосфере азота. Ионы титана в процессе движения к подложке реагируют с азотом, образуя TiN. Однако получение химически чистых пленок TiN этим методом представляет собой сложную задачу, в частности, из-за необходимости правильного подбора давления азота в вакуумной камере. Дефицит парциального давления азота ведет к увеличению содержания металлического компонента – титана в осажденном слое TiN. С повышением давления азота происходит резкое снижение концентрации ионов титана и дополнительное увеличение жидких капель титана в паро-плазменном потоке, что ухудшает морфологию осажденной пленки. При этом требования к качеству пленки TiN возрастают, что заставляет решать задачу объективной оценки химической однородности пленки. Такая задача решается с помощью сканирующей зондовой микроскопии.

В данной работе представлены результаты исследования однородности по химическому составу пленки, полученной путем электродугового распыления титановой мишени в атмосфере азота, с помощью атомного силового микроскопа (АСМ) «Интегра АУРА». Использовались кремниевые кантилеверы марки NSG 01/20.

Вакуумно-дуговое распыление титановой мишени проводили на установке УВНИПА-1-001 с магнитной сепарацией плазменного потока при давлении азота 5×10^{-2} Па. В качестве подложки использовалась пластина кремния КДБ-20 с ориентацией (100). Для предварительной очистки поверхности кремния использовался источник ионного травления типа «Радикал». Перед напылением вакуумную камеру откачивали до давления 6×10^{-4} Па.

На рисунке приведено АСМ-изображение фазы и топографии участка поверхности пленки размером 5×5 мкм. На изображении фазы (а) имеются ярко выраженные темные области, что свидетельствует о неоднородности поверхности по своим химическим свойствам. Темные области на микрофотографии могут соответствовать наночастицам титана, вкрапленным в пленку TiN.

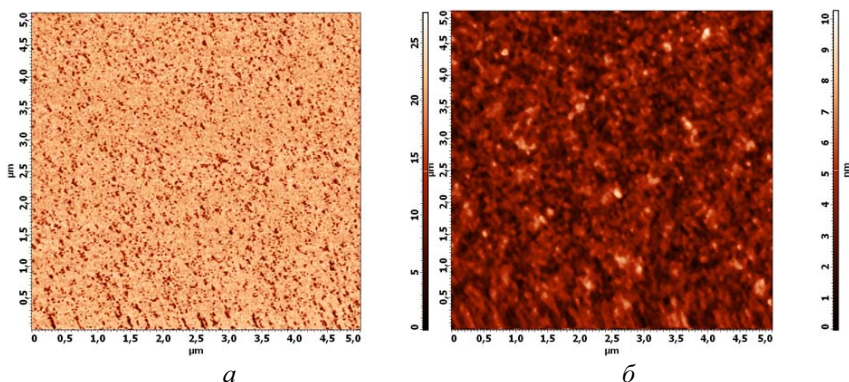


Рис. АСМ-изображения фазы (а) и топографии (б) участка поверхности пленки размером 5х5 мкм

Статистический анализ АСМ-изображений фазы, который проводился посредством программного обеспечения Nova для АСМ «Интегра АУРА», показал, что содержание чистого титана в пленке TiN составляет 18 %, в предположении соответствия темных областей на изображениях чистому титану.

По изображению топографии (б) были определены значения средней арифметической шероховатости R_a и средней квадратичной шероховатости S_q пленки.

Средняя арифметическая шероховатость R_a вычисляется по формуле:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j|, \quad (1)$$

где r_j – отклонение j -точки профиля шероховатости от средней линии.

Средняя квадратичная шероховатость S_q вычисляется по формуле:

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N r_j^2}. \quad (2)$$

Согласно расчету на основании экспериментальных данных $R_a = 1,1$ нм, $S_q = 1,4$ нм.

Литература

1. З.Ю. Готра. Тонкопленочные резисторы микросхем. Изд-во «Каменяр», Львов, 1976.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НАПЫЛЕНИЯ ПРИ
КОНДЕНСАЦИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ
БРОНЗ НА СОСТАВ, СТРУКТУРУ, МОРФОЛОГИЮ

Хуболов Б.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Разработана приоритетная и одновременно простая и экономичная технология получения тонких пленок оксидных вольфрамовых бронз (ТП ОВБ) методом вакуумной конденсации при дискретном испарении микродоз исходного вещества, а также методом магнетронного распыления мишени исходного вещества с допированием щелочным металлом. Рассмотрим вкратце влияние технологических параметров на качество получаемых пленок.

Температура испарителя. В процессе отработки технологии получения ТП ОВБ методом вакуумного термического конденсирования установлен факт уменьшения оптической прозрачности свежеполученных пленок, если испарение шло при повышенных температурах испарителя. Мы объясняем это увеличением числа кислородных вакансий и в объеме, и на межфазной границе (МФГ) поликристаллов в нашей ТП, которые действуют как центры оптического поглощения. Вторым возможным механизмом помутнения ТП в этом случае может являться повышенная скорость конденсированных на подложке частиц, результатом чего является конденсация микрослоев, не соответствующих по составу исходному материалу. При пониженной температуре испарителя испарение исходного материала идет не из расплава, а сублимационно, что вновь приводит к несоответствию по составу ТП и исходного материала из-за ухода легкоиспаряемых компонент исходного материала: O_2 , щелочного металла. Широкое варьирование данным параметром показало критичность величины температуры испарителя.

Температура подложки. Наши исследования подтвердили литературные данные о том, что этот параметр является определяющим при получении ТП ОВБ с требуемыми свойствами. Влияние температуры подложки $T_{\text{подл}}$ на состав конденсированной ТП нами не замечено, но структура и морфология ТП однозначно определяются этим параметром.

Исследования ТП методами РФА, ДМЭ и ДТА показали, что в выбранном нами интервале температур подложки $T_{\text{подл}} = (100-300)^\circ\text{C}$ кон-

денсифицируются аморфные пленки [1, 2]. Плотность пленок увеличивается по мере увеличения, адгезионные характеристики при этом улучшаются. При температурах выше 300 °С пленки становятся поликристаллическими. При дальнейшем прогреве ТП, полученных при различных $T_{\text{подл}}$, происходит их кристаллизация в гексагональную структуру, независимо от структуры исходного напыляемого материала и щелочного металла. Увеличение $T_{\text{подл}}$ ведет к уменьшению пористости пленки, которая при $T_{\text{подл}} \geq 300$ °С приобретает стекловидность, т. е. пленки становятся более плотные, более твердые, с высокой адгезией, оптическая плотность достигает минимума.

Расстояние между испарителем и подложкой. Данный параметр существенно определяет геометрию пространства, в котором происходит процесс испарения и конденсации исходного материала. Геометрия, в свою очередь, определяет термодинамику этих процессов для получения ТП того же состава, что и исходный материал.

Необходимо напыление при установлении термодинамического равновесия и оно оптимально достигается в квазизамкнутом объеме. Но, в то же время, требование к электрическим свойствам ТП требует нарушения условий квазизамкнутости – необходим дефицит по кислороду, нужны определенные $T_{\text{подл}}$, потому напыление приходится вести в более открытой геометрии объема конденсации и варьировать состав, структуру и свойства ТП расстоянием испаритель-подложка.

Материал испарителя. Материал испарителя является существенным фактором, влияющим на качество получаемых электрохромных пленок.

Испробованы следующие материалы для испарителя: тантал, молибден, вольфрам, корунд, стеклографит, платина.

Для разработанной нами технологии напыления ТП ОВБ лучшими оказались листовые молибден и тантал. Они в достаточной степени пластичны и позволяют получать испаритель требуемой формы, инертны к испаряемому материалу, выдерживают длительное время температуру расплава напыляемого материала, доступны. От остальных исследованных материалов отказались по ряду их недостатков: вольфрам хрупок, платина не выдерживает нужной температуры, стеклографит интенсивно загрязняет распыляемый материал, корунд сложен при реализации нужной формы испарителя и методе его нагрева.

Новизна и практическая значимость результатов. Физические процессы конденсации ТП ОВБ из исходного материала того же состава и технологическая реализация этого процесса разработаны в нашей лаборатории.

Анализ научной литературы изначально показал отсутствие аналогичных работ в других исследовательских центрах. Нами впервые разработаны технологии получения ТП ОВБ с требуемыми электрохромными свойствами методом дискретного испарения непосредственно исходного материала того же состава, а также методом магнетронного распыления вольфрамовой мишени с одновременным допированием щелочным материалом. Наши исследования влияния технологических параметров вакуумной конденсации ТП ОВБ дали следующие результаты не имеющие отражения в научной литературе:

- свеженапыленные ТП имеют аморфную структуру при всех исследованных температурах, но наилучшими свойствами обладали ТП с большей дефектностью по кислороду;

- структура полученных пленок при последующей термообработке не зависела от структуры исходного материала.

Проведенные исследования позволяют разработать не только лабораторную, но и промышленную технологию получения ТП ОВБ с требуемыми электрическими и оптическими свойствами, что необходимо для расширения элементной базы современной оптоэлектроники.

Литература

1. Хуболов Б.М. // Поверхность. 2005. № 6, С. 78–84.
2. Хуболов Б.М. / Сб. докладов 4-го Международного симпозиума «Вакуумные технологии и оборудование». Харьков. 2001. С. 348–353.

НОВЫЙ СОСТАВ ДЛЯ ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ (ОЧИСТКИ ОТ РТУТИ)
ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ЭЛЕКТРОННОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ, И СПОСОБ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ
Шапиев С.Т.^{1,3}, Успажиев Р.Т.¹, Мокаева Н.И.¹, Шапиев Т.С.²

¹Комплексный НИИ Российской Академии наук, Грозный

²Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

³«Антиртутный центр», Нальчик

Ртуть, ее пары и соединения, согласно Международной классификации особо токсичных химических веществ, относятся к веществам I-ой категории опасности и представляют реальную угрозу. Несмотря на сокращение использования в промышленности, сельском хозяйстве, военном деле и др. сферах жизнедеятельности, ртуть и ее соединения все еще остаются фактором, серьезно угрожающим окружающей среде и, в первую очередь, человеку. Не зря Всемирная Организация Здравоохранения (ВОЗ) определила ртуть как «Супертоксикант XXI века».

Исходя из анализа статистики МЧС, санитарных служб, а также из собственного многолетнего опыта проведения исследовательских и демеркуризационных работ, можно констатировать, что среди экологических задач проблема ртутного загрязнения стоит в РФ на одном из первых мест. Особенно это касается крупных мегаполисов, где сосредоточено огромное количество потенциально опасных источников и очагов ртутной интоксикации даже вековой давности.

Так, как мы сообщали, в предыдущих публикациях, в 90-х годах, в Подмоскowie, на некоторых предприятиях электронной промышленности были зафиксированы случаи ртутных аварий и проливов, причем уровень концентрации паров ртути в цехах предприятий доходил до 50–70 ПДК (ПДК – предельно допустимая концентрация паров ртути, принятая в РФ и равная 0,0003 мг/м³) [1].

В других случаях, в 2004–2005 гг., также в системе электронной промышленности, грубо нарушались правила техники безопасности при работе с ртутью, в результате чего ИТР и рабочие цехов, выпускающих электронную аппаратуру, систематически подвергались хроническому ртутному отравлению.

Кроме того, несколько лет назад на одном из крупных предприятий электронной промышленности России был случай ртутного поражения, а затем – самостоятельная, неквалифицированная обработка пораженного ртутью помещения лаборатории, где размещалась сложная электронная аппаратура. В результате такой «демеркуризации» помещение и дорогостоящее оборудование были приведены в полную негодность.

Между тем, достаточно разбить в помещении один ртутный термометр, как ПДК, т. е. санитарная норма, превышает в 15–20 раз и держится на этом уровне в течение года и более, если не принять экстренных профессиональных мер. При этом не помогают ни проветривание, ни влажные уборки, даже если проводить их по несколько раз ежедневно.

Часто, в подобных случаях, пытаются бороться с Hg и ее парами подручными средствами – хлорным железом, мыльно-содовым раствором, «марганцовкой», серой и другими абсолютно устаревшими способами. Такая обработка, как показывает практика, дает лишь кратковременный эффект: образующая при этом на ртутных каплях пленка («шуба») в течение короткого времени (2–4 недели) распадается, и ртуть начинает вновь испаряться [2]. Кроме того, испарившаяся до обработки ртуть уже успевает оседать (адсорбироваться) на стенах, потолке, на поверхности оборудования и инвентаря. Это особенно опасно на тех объектах, где есть цветные металлы и их соединения (проводка, пайка и т. п.), с которыми ртуть, как известно, легко вступает во взаимодействие даже при комнатной температуре. А на предприятиях электронной промышленности, как известно, изделий и коммуникаций из цветных металлов, более чем достаточно. Так, мы сталкивались со случаями, когда ртуть, пролившаяся в хвосте крупных пассажирских самолетов, в считанные минуты обнаруживалась в пилотской кабине, а еще через некоторое время влияла уже на работу электронных приборов лайнера. В нашей практике также были случаи, когда целые компьютерные классы в образовательных учреждениях выходили из строя из-за проливов в них ртути.

Нельзя не упомянуть и о другом, массовом источнике ртутных поражений – люминесцентных лампах, в которых содержится ртуть или амальгама, хотя и в меньших количествах, чем в термометрах. Бой люминесцентных ламп также может вызвать у персонала ртутное отравление.

У многих возникают вопросы: как действует ртуть на человека, каковы симптомы отравления, чем это чревато, как лечиться?

По современным представлениям, ртуть и, особенно, ртутно-органические соединения, относятся к ферментным ядам, которые, попадая в кровь и ткани даже в ничтожных количествах, проявляют там свое отравляющее действие. Токсичность ферментных ядов обусловлена их взаимодействием с тиоловыми сульфгидрильными группами (SH) клеточных протеинов. В результате такого взаимодействия нарушается активность основных ферментов, для нормального функционирования которых необходимо наличие свободных SH-групп. Пары ртути, попадая в кровь, циркулируют в начале в виде атомной ртути, но затем она подвергается ферментативному окислению и вступает в соединение с молекулами белка, взаимодействуя, прежде всего, с SH-группами. Если концентрация ионов ртути в организме оказывается сравнительно большой, то ртуть вступает также в реакцию с аминными и карбоксильными группами белков ткани.

Это приводит к образованию относительно прочных металлопротеидов, представляющих собою комплексные соединения ртути с белковыми молекулами. Ионы ртути поражают в первую очередь многочисленные ферменты, и, прежде всего, тиоловые энзимы, играющие в живом организме основную роль в обмене веществ, вследствие чего нарушаются многие функции, особенно центральной нервной системы (ЦНС).

Сдвиги в таких жизненно важных органах, как ЦНС, связаны с нарушением тканевого обмена, что в свою очередь приводит к нарушению функционирования многих органов и систем, проявляющемуся в разных клинических формах интоксикации.

Необходимо отметить, что диагностика поражения ртутью достаточно сложна, особенно, если достоверно неизвестно, что причиной той или иной болезни является ртуть или ее пары. И хотя в медицине существуют препараты, нейтрализующие ртуть в организме человека, выведение ртути и ее соединений из организма занимает длительное время.

Нами, при участии «Антиртутного центра» (г. Нальчик), разработан и запатентован ряд демеркуризирующих средств (способы и химические составы – d-составы), хорошо зарекомендовавшие себя на самых различных объектах, пораженных ртутью, в т. ч. на предприятиях авиационной, оборонной и электронной промышленности, а также в быту. Некоторые из этих средств директивно рекомендованы в последние годы МЧС РФ для применения на всей территории Российской Федерации [3].

В последнее время разработан специальный универсальный химический состав № 304, предназначенный для обработки помещений (лабораторий и цехов), где эксплуатируется или производится электронная аппаратура, в которой содержится обилие различных цветных металлов и их сплавов. На этот состав подана заявка на изобретение [4].

Вкратце, методика исследований состояла в следующем.

Вначале исследовались особенности взаимодействия ртути со всеми отобранными видами металлов и сплавов: механическое воздействие ртути, возможность образования интерметаллидов, смачивание [5, 6]. При этом использовались следующие методы: металлографический анализ, РСА, ДТА, электронно-микроскопический анализ и др. Этот материал был необходим для выбора направления следующего этапа работ, т. е. для оценки возможной степени эффективности удаления ртути.

Как известно, контакт и взаимодействие жидкостей с твердыми материалами, в первую очередь, происходит на поверхности фаз и в пределах границы их раздела. Поэтому на одно из первых мест при таком контакте выходят межфазные процессы, характеризующиеся поверхностным натяжением (σ), смачиванием (θ) и адгезией (W_a). Кроме того, определение и интерпретация этих параметров, особенно для случая, когда одним из объектов исследования является ртуть, представляют и самостоятельный научный интерес.

Что касается непосредственно прикладного аспекта вопроса, а именно взаимосвязи ртути, конструкционных материалов и демеркуризирующих составов, то он возник уже при разработке и исследовании свойств демеркуризаторов: как оказалось, степень демеркуризации коррелирует с видом конструкционных материалов, состоянием их поверхности, а также степенью их смачивания ртутью:

$$C_{Hg} \sim k \cos \theta,$$

где C_{Hg} – концентрация остаточной ртути на поверхности металла или сплава; k – коэффициент, зависящий от вида материала и его свойств; θ – угол смачивания ртутью данного материала.

Последнее обнаружено нами впервые, хотя, с теоретической точки зрения, это почти очевидно.

Выбор составов для удаления ртути основывался, с одной стороны, на выводах об их химической активности по отношению к ртути, т. е. эффективности демеркуризации, а с другой – на результатах исследования их коррозионного влияния на очищаемые от ртути материалы.

Объектами для испытаний были выбраны образцы из следующих материалов: Cu, Al, сплав Д16, сплав В95, Ст20, 30ХГСА, латунь, Pb, припой, Ag, ОТ4-0, Ni, Sn, Zn. Образцы по специальной методике обрабатывали ртутью от 5 до 45 и более суток. Далее проводился химический анализ на содержание ртути в образцах колориметрическим методом, чувствительность которого 0,2 мкг в пробе.

Образцы выдерживались в разрабатываемом d-составе и, для сравнения, – в традиционно применяемых составах: 0,1 % р-р KMnO_4 , 20 % р-р FeCl_3 , 10 % р-р Na_2S , ЭДТА+ТН, р-р $\text{KJ}+\text{J}_2$. Затем вновь проводился анализ на содержание ртути, и далее – «отбраковка» составов.

Следующим этапом в разработке d-состава являлось исследование коррозионной активности тех демеркуризаторов, которые успешно прошли испытания на эффективность удаления ртути.

В качестве испытательных сред использовали растворы различных d-оставов. Образцы заданных размеров готовили для воспроизведения условий, соответствующих или приближенных к условиям эксплуатации. Испытания проводились методами налива, переменного погружения и орошения. По ГОСТ 17.332-71 производили оценку коррозионной активности составов через 1, 5, 15 и 30 циклов. Если на поверхности образцов, до соответствующего времени, обнаруживались явные коррозионные поражения, то испытания прекращались.

Образец схемы, по которой проводились коррозионные испытания с каждым раствором, приведены в табл. 1. Полученные результаты были подтверждены также электрохимическим анализом, где выявлялась зависимость коррозионной устойчивости металлов и сплавов по анодной плотности тока (скорость коррозии) и потенциалу коррозии.

Таблица 1. Коррозионные испытания в одном из растворов

Метод испытания	Продолжитель- ность в циклах	Марка металла и сплава					
		B95	Д16	Ст20	30ХГСА	ВТ1-0	Cu
Налив	1	–	–	–	–	–	–
	5	–	–	+	–	–	–
	15	–	–	+	–	–	–
	30	+	–	+	+	–	+
Перемен- ное по- гружение	1	–	–	–	–	–	–
	5	–	–	–	–	–	–
	15	–	–	–	–	–	–
	30	+	+	+	–	–	+
Ороше- ние	1	–	–	+	–	–	–
	5	–	–	+	–	–	–
	15	–	–	+	–	–	–
	30	–	–	+	–	–	+

Примечания: «+» – изменение состояния поверхности;

«–» – без изменения состояния поверхности

Все разработанные нами демеркуризирующие средства, в отличие от известных [7, 8], не корродируют, нетоксичны и имеют высокую эффективность – их уже однократное применение позволяет довести концентрацию ртути до нормативных пределов [9–12].

В заключение приведем таблицу сравнительного анализа эффективности и коррозионной активности различных демеркуризаторов, в т. ч. и вновь разработанного (табл. 2).

Таблица 2. Эффективность удаления ртути различными d-составами

Вид d-состава	Проц. демеркуризации	Степень корр. поражения
0,1 % p-p KMnO ₄	36	Сильное
20% p-p FeCl ₃	78	Очень сильное
10 % p-p Na ₂ S	44	Слабое
ЭДТА+ТН	66	Среднее
P-p KJ+J ₂	72	Сильное
№102 (запатентован)	98	Очень слабое
№103 (запатентован)	95	Слабое
№102а (запатентован)	90	Слабое
№304 (патентуется)	97	Слабое

С применением названных средств, за последние несколько лет, в Кабардино-Балкарской республике и других регионах РФ, обследовано и ликвидировано более сотни ртутных очагов на самых различных объектах, начиная от частных домовладений и заканчивая крупными заводами и научными лабораториями.

Литература

1. Шапиев С.Т., Успажиев Р.Т., Мокаева Н.И., Шапиев Т.С. Проблема ртутных загрязнений на предприятиях электронной промышленности. / Материалы Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». Нальчик, 2009. С. 218–220.
2. Пугачевич П.П. Работа со ртутью в лабораторных и производственных условиях. М., изд. Химия, 1972. С. 320.
3. Шапиев С.Т., Ибрагимов Х.И., Никитин С.В. Методические рекомендации по организации и проведению демеркуризации. М., изд. МЧС РФ. С. 46.
4. Заявка № 22467832/06 на патент «Состав №304 для демеркуризации объектов, пораженных ртутью, и способ его применения». / Шапиев С.Т., Успажиев Р.Т., Мокаева Н.И. и др. 2010.
5. Гавзе М.Н. Взаимодействие ртути с металлами и сплавами. М.: Наука. 1969. С. 209.
6. Гавзе М.Н. Коррозия и смачиваемость металлов ртутью. М.: Наука. 1969. С. 206.
7. Санитарные правила при работе со ртутью. М., Минздрав СССР, 1988. С. 37.
8. Методические рекомендации по контролю за организацией текущей и заключительной демеркуризацией и оценке ее эффективности. М., Минздрав СССР, 1989. С. 16.
9. Патент № 51051108 (РФ), Состав 102 для демеркуризации объектов, пораженных ртутью. / Шапиев С.Т., Ибрагимов Х.И. и др. 2004.
10. Патент № 2185413 (РФ). Состав 103 для демеркуризации объектов, пораженных ртутью. / Шапиев С.Т., Успажиев Р.Т. и др. 2003.
11. Патент № 2276197 (РФ) Состав 102-а для демеркуризации объектов, пораженных ртутью. / Шапиев С.Т., Успажиев Р.Т. и др. 2006.
12. Заявка № 22432446/07 на патент «Состав №102-Б для демеркуризации объектов, пораженных ртутью, и способ его применения». / Шапиев С.Т., Успажиев Р.Т., Мокаева Н.И. и др. 2010.

О МЕТОДИКЕ РАСЧЕТА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
СТЕКОЛ ДЛЯ ПРИБОРОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Шомахов З.В., Дышекова М.Р., Кармоков Т.А., Шокаров Х.Б.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Определение различных физико-химических свойств стекол расчетными методами является важной частью теоретических исследований специалистов в этой области. К настоящему времени исследователями проведена большая работа с целью разработки новых высокоточных расчетных методов определения величин физико-химических свойств стекла по его составу и уточнения расчетных коэффициентов, отражающих влияние отдельных окислов на свойства стекла. При использовании этих методов в практических целях следует учитывать присущие им специфические недостатки: меньшая по сравнению с экспериментальными методами точность; ограничение применения расчетных методов определенными областями составов стекол.

Применение аддитивного метода расчета, разработанного Винкельманом и Шоттом, основано на предположении, что величина свойства стекла является суммой величин, зависящих от содержания в стекле компонентов. Исходный вариант аддитивного метода расчета, предложенный Винкельманом и Шоттом, основан на предположении о линейной и аддитивной зависимости свойств стекол от весового содержания окислов.

Предположим, что задан состав стекла, в котором содержание окислов в вес. % равно соответственно $P_1, P_2, P_3, \dots, P_i$. Тогда свойство стекла K может быть математически определено по следующей аддитивной формуле, иначе называемой формулой сложения:

$$K = P_1 k_1 + P_2 k_2 + P_3 k_3 + \dots + P_i k_i, \quad (1)$$

где $k_1, k_2, k_3, \dots, k_i$ – коэффициенты или факторы, соответствующие вкладу отдельного окисла на 1 вес. % его содержания. Безусловно, не следует думать, что эти величины могут быть равны величине этого свойства окислов в свободном состоянии.

Упругие свойства стекол характеризуются модулем упругости (модуль Юнга), коэффициентом Пуассона и модулем сдвига.

Модуль упругости E характеризует сопротивление материала деформации, поэтому является одной из важнейших констант. Предел прочности силикатных стекол лежит ниже предела пропорциональности, поэтому для стекол закон Гука применим при всех нагрузках вплоть до разрушения. Величина модуля E закаленных стекол на 8–10 % ниже, чем у отожженных. Химическая обработка (травление и покрытие пленками) не изменяет значения E .

Так как предел прочности стекол не превосходит предела пропорциональности, то отношение поперечной деформации к продольной является величиной постоянной и служит характеристикой упругих свойств стекла. Абсолютная величина этого отношения называется коэффициентом поперечной деформации или коэффициентом Пуассона μ .

Модуль сдвига σ характеризует способность стекол сопротивляться деформации сдвига (скола). Значение вычислили по формуле:

$$\sigma = \frac{E}{2(1 + \mu)}, \quad (2)$$

где σ и E в кгс/см².

Недавно на основе представлений физики твердого тела и теории упругости установлена связь между двумя важными характеристиками твердых тел – параметром Грюнайзена γ и коэффициентом Пуассона μ

$$\gamma = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \mu}{2 - 3\mu} \right), \quad (3)$$

где γ назван «упругим параметром Грюнайзена». Предварительные результаты указывают на наличие определенной взаимосвязи между параметром Грюнайзена и коэффициентом Пуассона для стеклообразных твердых тел.

Результаты теоретических расчетов некоторых физико-химических величин представлены в таблице.

Таблица. Значение упругих свойств стекол МКП

Стекло	Модуль Юнга, 10 ⁵ кгс/см ²	Коэффициент Пуассона	Модуль сдвига, 10 ⁵ кгс/см ²	Параметр Грюнайзена
6Ba4	6,519	0,2256	2,660	1,3891
X-230	6,970	0,2942	2,692	1,7375
Mo-34	7,217	0,1891	3,035	1,2449

Из полученных результатов следует, что окислы CaO и B₂O₃ повышают значение модуля упругости, щелочные окислы понижают его. Окислы MgO, ZnO, BaO, PbO, Al₂O₃ при замещении ими кремнезема увеличивают модуль упругости стекол, но они влияют меньше, чем CaO и B₂O₃.

Несмотря на все ограничения, присущие расчетным методам определения свойств стекла, применять их в исследовательской и технологической практике целесообразно, поскольку главное преимущество расчетных методов – быстрота получения результата.

Применение расчетных методов определения свойств стекла, разумеется, не исключает применения экспериментальных методов. Напротив, только совместное использование в ходе исследования расчетных и экспериментальных методов позволяет быстро прийти к правильным результатам.

ПРИБОРЫ И УСТРОЙСТВА МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ. МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

УДК 621.12

FLEXURAL VIBRATION TEST OF A CANTILEVER BEAM WITH FORCE SENSOR: FAST DETERMINATION OF YOUNG'S MODULUS

Digilov Rafael M.

Department of Education in Technology & Science,
Technion – Israel Institute of Technology, Haifa, Israel

Abstract

A simple and inexpensive dynamic method for fast determination of Young's modulus at moderate temperatures with the aid of a force sensor is presented. A strip-shaped specimen rigidly bolted to the force sensor forms a clamped-free cantilever beam. Placed in a furnace, it is subjected to free bending vibrations followed by a fast Fourier transform for identifying the resonant frequency, whereby Young's modulus is calculated from the Euler-Bernoulli beam model. Room temperature moduli obtained for a series of diverse industrial materials (stainless steel, copper, aluminum, Perspex, wood and getinax) are in excellent agreement with available literature data. The temperature dependence of Young's modulus for stainless steel measured over the 300–600 K interval is analyzed.

Keywords: Elastic modulus; Euler-Bernoulli beam model; Flexural vibration test; Force sensor

1. Introduction

Young's modulus of elasticity is a measure of the resistance of a material to *elastic* deformation. It is a fundamental mechanical property of material, and its determination is of scientific and technical importance and routine practice in physics and engineering laboratories [1–6]. For isotropic materials, it is usually determined from the stress-strain linear relation obtained in tensile or bending tests [7–9]. The accuracy of these static methods is limited by the loading rate and effects of plastic deformation of the specimen, particularly at higher temperatures. Moreover, the complexity of the experimental setup leads to difficulties in strain measurements. Alternative non-destructive dynamic methods [10–12] based on analysis of the transient vibrations induced by mechanical impact are relatively simpler and quicker and involve small elastic strains and high

strain rates, yielding accurate and precise data. However, most of them require a special setup for excitation and detection of the flexural vibrations.

In the present paper we describe a relatively simple, yet accurate dynamic method dispensing with the supplementary device. The method is based on the free bending vibrations of a stripe-type specimen attached at one end to a force sensor and free at the other (i. e., a cantilever). The frequency response through the Fast Fourier Transform (FFT) yields the fundamental frequency f_0 related to Young's modulus Y by the relationship [13–14]:

$$f_0 = \frac{3.516}{2\pi l^2} \sqrt{\frac{YI}{\rho S}} \quad (1)$$

Here, dimensionless factor 3.516 is a modal eigenvalue, l is the vibrating part of the cantilever span, S its cross section area, ρ the mass density of the cantilever material, and I its second moment of cross-sectional area equal to $\pi r^4/4$ for a rod of radius r , and to $bd^3/12$ for a rectangular beam with width b and depth d . Equation (1) originates from the elementary Euler-Bernoulli beam theory with fixed-free boundary conditions, which assumes that the vibrating length of a cantilever beam is larger than the lateral dimensions by a factor of at least ten. Knowing the resonance frequency of this type of specimen, its Young's modulus is directly calculated from Eq. (1) as follows:

$$Y = 3.1935 f_0^2 \rho S l^4 / I . \quad (2)$$

2. Experimental details

The experimental setup is shown in Fig. 1. A commercial force sensor with full scale $\pm 10N$ and precision $\pm 0.05N$, connected through a data acquisition system and data studio software to a computer, is rigidly mounted on a stand. The specimen, bolted to the sensor at one end and free at the other is placed with the sensor outside, in an electrically heated metallic tube of 80 mm diameter and 250 mm long closed at one end and thermally insulated. The temperature is maintained by a built-in thermocouple coupled to a controller with two temperature readouts, one for the setting point and one for the furnace temperature. The accuracy of the temperature reading is ± 1 °C. To maximize the sensitivity of the force sensor the weight of the specimen is counterbalanced by means of a 'tare bottom'. After that, using a swivel-level manipulator, the cantilever beam was subjected to free bending vibration by displacement and release of its free end from the resting position. The force sensor logs the detailed response and through the software-driven data acquisition system displays it as the restoring force $F_z(t)$ versus time (Fig. 2a). Analysis of the $F_z(t)$ data by FFT implemented in an interactive acquisition software system, gives the flexural resonance frequency f_0 that appears as a single peak in the spectrum (Fig. 2b). Since $F_z(t)$ is equivalent to the product of a spring constant k_0 and the beam deflec-

tion $z(l, t)$, the record data can be converted to the equivalent deflection, $z(l, t) = F_z(t)/k_0$ with

$$k_0 = m_{eq} (2\pi f_0)^2, \quad (3)$$

$m_{eq} = 0.2427m$ being the equivalent mass, and m the cantilever mass.

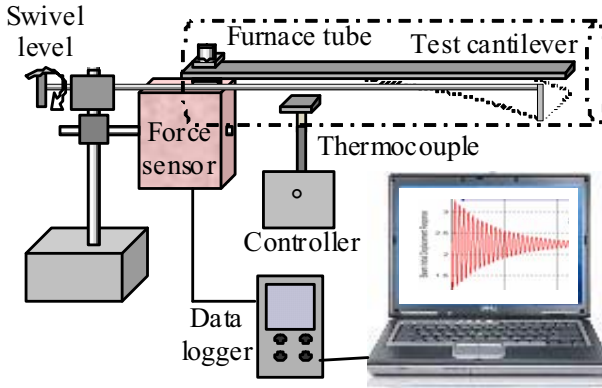


Fig. 1. Experimental setup

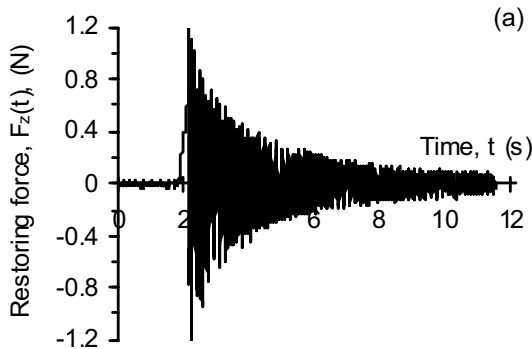


Fig. 2. Typical vibration test result for a 304 stainless steel cantilever beam of dimension: $l = 190$ mm; $b = 9$ mm; $d = 0.5$ mm; (a) – Transient (time) response from the force sensor. (b) – Flexural resonant mode after FFT

Knowing the resonance frequency of the test cantilever beam, its geometry and the mass density, Young's modulus can be calculated from Eq. (2), which for a cantilever beam with a rectangular cross section ($S = bd$) acquires the form:

$$Y = 38.32156 f_0^2 \rho l^4 / d^2 \quad (4)$$

The relative error in the Young's modulus value calculated by Eq. (4) arises from the uncertainties in the measurement of the magnitudes in this equation. In our case the relative error in the mass density determination, using Archimedes's method and distilled water as a standard, was $|d(\ln \rho)| \leq 0.75\%$. The uncertainty in specimen dimensions measured with calliper was $|d(\ln l)| \leq 0.3\%$. The uncertainty in the natural frequency was $|d(\ln f_0)| \leq 0.1\%$. Using the familiar error propagation formula,

$$|d(\ln Y)| \leq |d(\ln \rho)| + 4|d(\ln l)| + 2|d(\ln d)| + 2|d(\ln f_0)| \quad (5)$$

we find that the relative error in Young's modulus does not exceed $\pm 3\%$.

3. Results and discussion

3.1. Room temperature measurements

To assess the accuracy of the measurements, we studied the effect of geometrical dimensions of the test specimens on *both* the resonance frequency and Young's modulus. An industrial copper sheet of thickness $d = 1.0$ mm and density $\rho = 8980 \text{ kg m}^{-3}$ was cut into strips of different lengths l and widths b , satisfying the geometrical conditions of the Euler-Bernoulli beam theory ($l/d > 10$ and $l/b > 10$). Results are listed in Table 1.

Table 1. Fundamental frequencies measured with the force sensor for different lengths and widths of copper cantilever beam with thickness 1 mm and density $\rho = 8980 \text{ kg m}^{-3}$

l , mm	b , mm	f_0 , Hz	Y , GPa
224	8.3	11.01	105
209	6.5	12.42	101
202	11.5	13.4	102
192	10	14.67	101
184	10	15.92	100
151	6.5	23.9	101

Experimental data for the resonance frequency as a function of $1/l^2$ (Fig. 3) show that $f_0 \propto l^{-2}$, in excellent agreement with the Euler-Bernoulli beam theory. The Young's modulus value $\langle Y \rangle = 101.7 \pm 2.5 \text{ GPa}$, determined from the slope of the graph, lies within the experimental uncertainty in the interval of 97–120 GPa listed in handbooks for copper alloys [15].

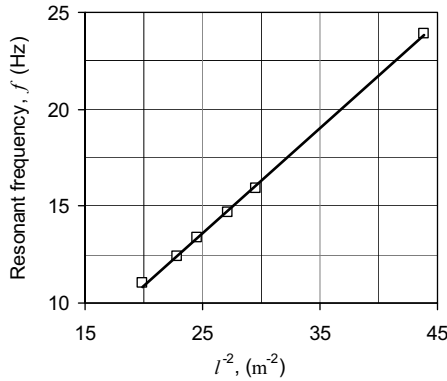


Fig. 3. Resonant frequency as a function of l^{-2} for copper cantilever beams at room temperature

To clarify the applicability of the present method for a wide class of industrial materials, measurements of the elastic modulus were performed at room temperature for aluminum, austenitic stainless steel, coated steel, Perspex, getinax and wood. Table 2 lists the material properties of the specimens, the determined fundamental frequencies and the calculated Young's modulus. In the cases of stainless steel, aluminum, Perspex and wood the modulus values are in excellent agreement with handbook data [16]. The value for coated steel lies in the interval 172–226 GPa listed in an extensive table for steels properties [17]. No literature data for getinax could be found, but the result is in keeping with that for wood.

Table 2. Room temperature Young's modulus Y in GPa calculated by Eq. (4) and Debye temperature Θ_D calculated by Eq. (18) and related specimen parameters. l : length in cm; d : thickness in mm; ρ : density in kg/m^3 ; σ : Poisson's ratio; f_0 : resonant frequency in Hz

Test materials	l	d	ρ	σ	f_0	Y	Y^{Lit}	Θ_D
Aluminum	19.3	0.5	2700	0.33	11.02	70	68–72	408
Copper	19.2	1.0	8980	0.32	14.67	101	97–120	304
Zn-coated Steel	18.7	0.5	7820	0.3	12.25	220	172–226	479
Stainless Steel-304	19	0.5	7970	0.29	11.21	198	199.6	454
Perspex	19.5	3.0	1190	0.35	20.6	3.1	2.4–3.3	47
Getinax	18.4	1.6	1394	–	23.7	13.4	–	–
Wood	25.5	3.5	720	–	31.71	9.6	6–15	–

3.2. Elastic modulus of stainless steel at moderate temperatures

The specimen, in the form of a thin strip $109 \times 9 \text{ mm}^2$, was cut from commercial stainless steel 304 of density $\rho = 7970 \text{ kg m}^{-3}$ and thick 0.5 mm. The vibration test was conducted in a furnace from room temperature to 600 K at heating rate 1 K min^{-1} . Before the test the specimen was held for a few minutes at close to furnace temperature. The temperature dependence of the frequency response appears in FFT analysis as a downward shift in the fundamental frequency and also in broadening and depression of the resonance peak. This can be attributed to the three factors: the temperature dependence of Young's modulus; thermal expansion of the specimen and the internal friction increasing with temperature. Let us consider each of these factors separately.

Figure 4 shows the experimental data for the resonance frequency squared versus temperature. The fit of these data to a linear function, gives the relative variation of the resonant frequency per degree Kelvin

$$\frac{\Delta f}{f_0} \Delta T^{-1} = -1.8 \times 10^{-4} \pm 10^{-6} \text{ K}^{-1}. \quad (6)$$

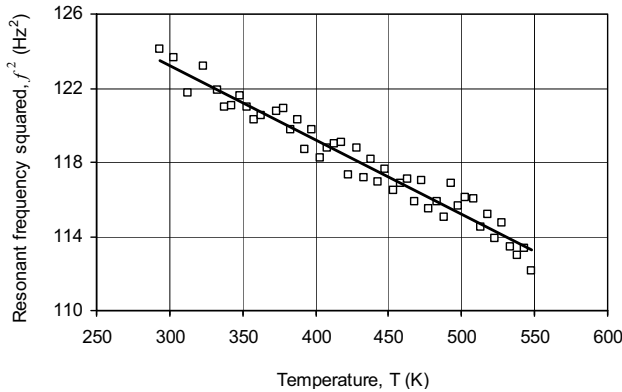


Fig. 4. Resonant frequency squared of 304-stainless steel as a function of temperature. Solid line is fit to a linear function $f^2 = 123.5 - 0.04(T - 293)$

The effect of thermal expansion represented in Eq. (1) by the factor $(1 + \alpha \Delta T)^{1/2}$ (where α is the coefficient of linear expansion) can be estimated in a first-order approximation as

$$\frac{\Delta f}{f_0} \Delta T^{-1} \approx \frac{\alpha}{2} = 8.65 \times 10^{-4} \pm 10^{-6} \text{ K}^{-1}, \quad (7)$$

where the value $\alpha = 17.3 \text{ ppm K}^{-1}$ was used for the 304 austenitic steel. The correction for thermal expansion amounts to about 5 % of the total change in the resonance frequency.

The broadening and depression of the resonance peak can be associated with the increase of the intrinsic damping [19] causing the decrease in the resonance frequency

$$f_r = f_0 \left(1 - \frac{1}{4Q^2} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

where $Q = f_0/(\delta f)$ is the quality factor, δf the full bandwidth at the $1/\sqrt{2}$ -nd maximum of the peak. A typical value of Q observed at 350 °C is not below than 10^2 . Clearly, even for the lowest Q the shift in the resonance frequency due to the finite intrinsic damping is rather small compared to the effect observed in the experiments, namely:

$$\frac{\Delta f}{f_0} \Delta T^{-1} \approx -\frac{1}{8Q^2} \Delta T^{-1} \cong -5 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}. \quad (9)$$

Thus, the negative shift in the resonance frequency is presumably governed by the temperature dependence of Young's modulus and the thermal expansion of the specimen. This means that for determination of the temperature dependence of the elastic modulus, the variation of $f_0(T)$ with the temperature and the effect of thermal expansion on the actual geometry and density of the specimen have to be represented in Eq. (4). Young's modulus at an elevated temperature $Y(T)$ can then be expressed in terms of the room temperature value $Y(T_r)$ and of the corresponding resonance frequencies $f_0(T)$ and $f_0(T_r)$ as follows:

$$Y(T) = Y(T_r) \left[\frac{f_0(T)}{f_0(T_r)} \right]^2 \frac{1}{1 + \alpha(T - T_r)}. \quad (10)$$

In Fig. 5, Young's modulus values obtained for the temperature interval 293 to 550 K are compared with handbook data [17] and good agreement is observed. Ignoring the elastic anomalies [18-20] observed in stainless steel 304 below 80 K, we fit the experimental data to the empirical relationship proposed by Wachtman *et al.* [21]:

$$Y(T) = Y_0 - \Lambda T \exp(T_0/T). \quad (11)$$

whereby Y tends to Y_0 at absolute zero with zero slope, as required by the Third Law of thermodynamics. The fitting parameters Λ and T_0 are characteristic constants of the material, related to the Debye temperature Θ_D and the Gruneisen parameters γ and δ_r (See Ref. [22]):

$$T_0 \cong \Theta_D/2 \text{ and } \Lambda = 3(1 - 2\sigma) \frac{3k_B \gamma \delta_r}{\Omega_0}. \quad (12)$$

Here, σ is Poisson's ratio, assumed to be independent of temperature, k_B Boltzmann's constant, $\Omega_0 = \mu/\rho_0 N_A$ the atomic volume at 0 K, $\mu = 0.05523 \text{ kg mol}^{-1}$ is the mean atomic weight of 304 stainless steel, $\rho_0 = 8091 \text{ kg m}^{-3}$ its mass density at 0 K and N_A Avogadro's number.

The Gruneisen parameter γ is calculated as

$$\gamma = \frac{3\alpha K_r}{\rho C_v} = \frac{\alpha}{\rho C_v} \frac{Y}{(1-2\sigma)}, \quad (13)$$

where K_r is the isothermal bulk modulus related to Young's modulus by the relationship $K_r = Y/3(1-2\sigma)$, C_v is the specific heat at constant volume. For room temperature values $Y(293) = 197.6$ GPa and $\rho = 7970$ kg m⁻³, taking $\sigma = 0.29$ [18] and $C_v \approx 3R/\mu = 452$ J kg⁻¹K⁻¹ where $R = 8.314$ J mol⁻¹K⁻¹ the gas constant, we obtain $K_r = 156.8$ GPa close to the value 158.2 GPa obtained in [18] and $\gamma = 2.3$. From Eq. (12) using the thermodynamic relationship

$$\delta_r = -\frac{1}{3\alpha K_r} \left(\frac{\partial K_r}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{3\alpha Y} \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right) \quad (14)$$

and Eq. (13), we find that

$$\Lambda = \left| \frac{dY}{dT} \right|. \quad (15)$$

With fitting parameters $Y_0 = 206$ GPa, $\Lambda = 0.071$ GPa K⁻¹ and $T_0 = 230$ K we find from Eq. (14) $\delta_T = 5.6$ and the corresponding Debye temperature $\Theta_D \approx 2T_0 = 460$ K. Young's modulus at 0 K, Y_0 , can be used to evaluate the Debye temperature at $T = 0$ K from the expression [23]:

$$\Theta_D = \left(\frac{h}{k_B} \right) \left(\frac{9}{4\pi\Omega_0} \right)^{1/3} \left(\frac{1}{x_l^3} + \frac{2}{x_t^3} \right)^{-1/3}. \quad (16)$$

Here, h is Planck's constant and v_l and v_t are respectively the longitudinal and transverse elastic wave velocities, determined as:

$$x_l = \sqrt{\frac{K_r + \frac{2}{3}G}{\rho_0}} = \sqrt{\frac{Y_0}{\rho_0} \frac{(1-\sigma)}{(1+\sigma)(1-2\sigma)}} \quad \text{and} \quad x_t = \sqrt{\frac{G}{\rho_0}} = \sqrt{\frac{Y_0}{\rho_0} \frac{1}{2(1+\sigma)}}. \quad (17)$$

G being the shear modulus. Substitution of Eq. (17) in Eq. (16) gives:

$$\Theta_D = \left(\frac{h}{k_B} \right) \left(\frac{9\Omega_0}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{1}{\xi(\sigma)} \sqrt{\frac{Y_0}{\rho_0}}; \quad \xi(\sigma) = \sqrt{1+\sigma} \left[\left(\frac{1-2\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} + 2^{5/2} \right]^{1/3} \quad (18)$$

For $Y_0 = 206$ GPa, Eq. (17) gives $v_l = 5776$ m s⁻¹ and $v_t = 3141$ m s⁻¹ compared with literature data [18] $v_l = 5762$ m s⁻¹ and $v_t = 3127$ m s⁻¹, and from Eq. (18) we obtain $\Theta_D = 463.5$ K, which is quite close to the value obtained from the fitting parameter T_0 and well agrees with literature data $\Theta_D = 468$ K [18].

4. Conclusion

An extremely simple yet reasonably precise and inexpensive flexural vibration test of a cantilever beam specimen with a force sensor was demonstrated for fast determination of Young's modulus. The advantage of this approach compared with most dynamic methods is absence of the additional experimental

setup for excitation and detection of the resonance frequency. At high repeatability it requires a minimal specimen preparation and permits fast measurements over heating and cooling cycles. The accuracy can be further improved by more precise determination of the specimen dimensions.

Room temperature values of Young's modulus and the Debye temperature found for a series of industrial materials (stainless steel, copper, aluminum, Perspex, wood and getinax) are in excellent agreement with literature data.

The effect of temperature on Young's modulus of stainless steel 304 was considered for the range between room temperature to 600 K, where Young's modulus decreases with the temperature roughly linearly.

The method is well suited for undergraduate laboratory projects. For example, an instructive project can be performed easily with a force sensor regarding the effect of humidity and heat treatment on the elastic properties of woods and composites, or that of an external magnetic field on the frequency response of ferromagnetic.

Use of the force sensor provides students with experience in application of modern equipment for diagnosis and analysis of mechanical systems. In this manner, students learn about the interaction of various quantities in physics such as Young's modulus and resonance frequency, Young's modulus and sound velocity, Young's modulus and the Debye temperature.

Acknowledgements

This work was carried under the auspices of the Israel Ministry of Absorption and Immigration through the CAMEA Science Foundation. The author is indebted to MS student B. Gurfinkel for assistance in testing the specimens.

References:

1. F. W. Sears, M. W. Zemansky, and R. D. Young. University Physics (Addison-Wesley, Reading, MA, 1978). P. 188.
2. F. Wilson and A. E. Lord, "Young's modulus via simple inexpensive static and dynamic measurements". // Am. J. Phys. 41, 653–656, (1973).
3. S. Tyagi and A. E. Lord. "Simple and inexpensive apparatus for Young's modulus measurement". // Am. J. Phys. 48, 205–206, (1980).
4. A. N. Niculescu and R. Shumaker, "Apparatus for measuring Young's modulus". // Phys. Teach. 41, 364–367, (2003).
5. K. Turvey, "An undergraduate experiment on the vibration of a cantilever and its application to the determination of Young's modulus". // Am. J. Phys. 58, 483–487, (1990).
6. Y. P. Hwu, "Time-average holographic method on the determination of Young's modulus". // Am. J. Phys. 59, 287, (1991).
7. E. R. Byars and R. D. Snyder, Engineering Mechanics of Deformable Bodies (International Textbook, Scranton, PA, 1963), Chap. 10.

8. A. Wolfenden "Dynamic Young's modulus measurements in Metallic Materials: Results of an Interlaboratory Testing Program". // J. Testing and Evaluation 2,13 (1989).
9. Modulus of elasticity: Available through.
http://www.nikhef.nl/~h73/knlc/praktikum/phywe/LEP/Experim/1_2_02.pdf
10. M. Barmatz and H. S. Chen, "Young's modulus and internal friction in metallic glass alloys from 1.5 to 300 K". // Phys. Rev. B 9, 4073, (1974).
11. D. S. Joshi, M. L. Bhatnagar and R. S. Shrivastava, A simple technique for the determination of Young's modulus". // Journal of Physics E: Scientific Instrument, 2, 831–834, (1969).
12. K. Page and J. S. Kallend, "The design and construction of a simple laboratory instrument to determine Young's modulus". // Journal of Physics E: Scientific Instrument, 10, 981–984, (1977).
13. P.M. Morse Vibration and Sound (McGraw-Hill, NY, 1936), pp. 119–120.
14. W.P. Mason in Electromechanical Transducers and Wave Filters (Van Nostrand, NY, 1942). P. 90.
15. Metals Handbook, 10th ed., vol. 1, ASM International Handbook Committee., ASM International, Materials Park, OH, (1990).
16. Handbook of Stainless Steels, Donald Peckner and I. M. Bernstein, McGraw-Hill Book Company, New York, NY, (1977).
17. Engineering Properties of Steels, Philip D. Harvey, editor, American Society for Metals, Metals Park, OH, (1982).
18. H. M. Ledbetter, "Stainless steels elastic constants at low temperatures". // J. Appl. Phys. 52, 1587–1589, (1981).
19. H. M. Ledbetter, N. V. Frederick, and M.W. "Elastic constant variability in stainless steel 304". // J. Appl. Phys. 51, 305–308, (1980).
20. H. M. Ledbetter, W. F. Weston, and E. R. Naimon "Low-temperature elastic properties of four austenitic stainless steels". // J. Appl. Phys. 46, 3855–3860, (1975).
21. J. B. Wachtman, Jr.W.E. Tefft, D. G. Lam Jr, C. S. Apstein, "Exponential Temperature Dependence of Young's Modulus for Several Oxides". // Phys. Rev. 122, 1754 (1966).
22. O.L. Anderson "Derivation of Wachtman's Equation for the temperature dependence of elastic moduli of oxide compounds". // Phys. Rev 144, 533–537 (1966).
23. V. Rajevac, M. Hoelzel, S. A. Danilkin, A. Hoser and H Fuess, "Lattice dynamics in austenitic stainless steels Fe-18Cr-12Ni-2Mo and Fe-18Cr-16Ni-10Mn". // J. Phys.: Condens. Mater. 16, 2609-2616 (2004).

УДК 539.1.074

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ С БАРЬЕРОМ ШОТТКИ

Диденко С.И.¹, Сиделев А.В.¹, Коновалов М.П.,¹

Дорофеев А.А.², Гладышева Н.Б.²

¹Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Национальный
исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

²Федеральное государственное унитарное предприятие
НПП «Пульсар», Москва

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

В работе исследовалась радиационная чувствительность арсенид-галлиевых полевых СВЧ транзисторов с барьером Шоттки (ПТБШ), легированных кремнием. Эти транзисторы являются малошумящими, коэффициент шума $F=3,5$ дБ, рабочая частота $f=10$ ГГц. Транзисторы выращены методом МОСVD – metal-organic chemical vapor deposition (химическое осаждение из паровой (газовой) фазы металлоорганических соединений). На рисунке 1 показано внутреннее строение.

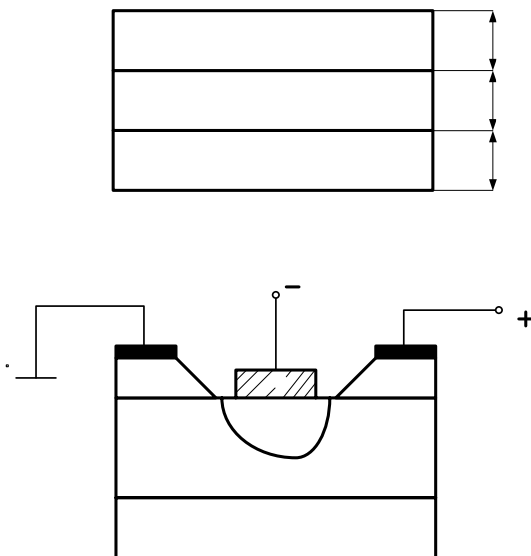


Рис. 1. Структура полевого транзистора с барьером Шоттки

Применение радиационно-термических процессов в производстве полупроводниковых приборов позволяет эффективно осуществлять регулирование усилительных и импульсных параметров полупроводниковых приборов, исключать малоуправляемую и дорогостоящую операцию диффузии золота, получать качественно новое сочетание параметров приборов (усилительных, импульсных, частотных), повышать их радиационную стойкость и стабильность параметров.

В качестве радиационного воздействия использовалось облучение быстрыми электронами с энергией 6 МэВ на установке ЭЛУ-6. Определение электрических параметров полупроводниковых приборов (вольтамперных и вольтфарадных характеристик) проводилось на анализаторе полупроводниковых устройств Agilent B1500A. Для определения коэффициентов усиления и шума использовался анализатор спектра Agilent E4446A.

Интегральный поток электронов составил величину $5 \cdot 10^{15}$ – $1,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, плотность потока облучения составила величину $5 \cdot 10^{11}$ – $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Облучение с такой плотностью приводит к разогреву образца до температур $T=(35\text{--}60)^\circ\text{C}$.

Термическая обработка облученных транзисторов проводилась способом изохронного отжига в течение 30 минут при температуре $280\text{--}300^\circ\text{C}$, которая выбиралась из данных о конструктивно-технологических особенностях исследуемых транзисторов и температурной стабильности основных типов радиационных центров в арсенид галлия.

Вольтамперные характеристики нулевым смещении на затворе ($U_{зи}=0 \text{ В}$) в зависимости от интегрального потока облучения быстрыми электронами представлены на рисунке 2.

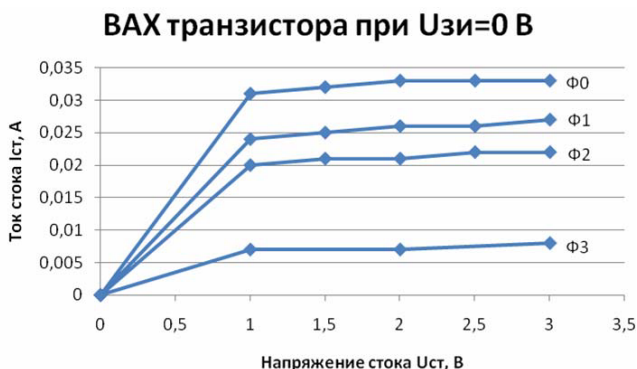


Рис. 15. ВАХ при $U_{зи}=0 \text{ В}$ в зависимости от интегрального потока Φ . $\Phi_0=0 \text{ см}^{-2}$; $\Phi_1=5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; $\Phi_2=8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; $\Phi_3=1,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

Как видно из рисунка 2 с увеличением интегрального потока «быстрых» электронов происходит уменьшение тока стока. По-видимому, это связано с уменьшением проводимости канала за счет снижения концентрации носителей заряда. Концентрация носителей заряда снижается за счет введения при облучении глубоких рекомбинационных центров.

Изменение крутизны стоко-затворной характеристики в зависимости от интегрального потока облучения быстрыми электронами представлено на рисунке 2.

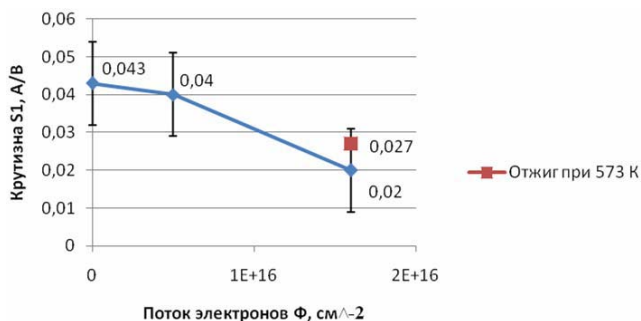


Рис. 2. Изменение крутизны S в зависимости от интегрального потока Φ

Заметное снижение крутизны стоко-затворной характеристики с увеличением интегрального потока быстрых электронов объясняется уменьшением подвижности и концентрации носителей заряда. Рост крутизны после термической обработке при температуре 300 °С объясняется выведением части введенных радиационных дефектов.

На рисунках 3 и 4 показаны зависимости $K_{ш}$ и K_p от интегрального потока.

Как видно из рисунка с увеличением интегрального потока растет коэффициент шума, что является следствием взаимодействия быстрых электронов с кристаллической решеткой кристалла, на котором сделан прибор и увеличением собственной мощности шума на выходе ($K_{ш} = P_{ш\text{вых}}/P_{ш\text{вых ист}}$). После отжига значение коэффициента шума оказалось на 8 % ниже исходного, а коэффициента усиления по мощности – на 12 % выше.

Таким образом, был разработан радиационно-технологический процесс для снижения коэффициента шума и увеличения коэффициента усиления мощности полевых транзисторов с барьером Шоттки:

- интегральный поток $\Phi = 1,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$;
- режим отжига $T = 300 \text{ °С}$ в течении 30 мин.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОТЖИГА ИЗДЕЛИЙ ВАКУУМНОЙ
ЭЛЕКТРОНИКИ НА ХРАКТЕРИСТИКИ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ
Кармоков А.М., Лосанов Х.Х., Молоканов Г.О., Молоканов О.А.

Кабардино-Балкарский госуниверситет, Нальчик

Данная работа посвящена исследованию влияния условий отжига образцов стеклоизделий с большой удельной поверхностью на парциальные потоки газовой выделения при обезгаживающем отжиге. Целью работы являлось определение влияния технологических факторов (режимов термических обработок, процесса металлизации и др.) на состав и общее количество газов, выделяющихся при нагреве образцов в вакууме.

Были исследованы образцы стеклоизделий из восстановленного отжигом в водороде свинцово-силикатного стекла С87-2. температура водородного восстановления составляла 450, 500 и 550 °С. После восстановления образцы подвергались нормализующему отжигу в атмосфере азота. Образцы для экспериментов были приготовлены во Владикавказском технологическом центре Баспик. До загрузки в исследовательскую камеру образцы хранились в вакуумированных пакетах. Исследованные образцы различаются по нескольким технологическим признакам.

В процессе экспериментов образцы ступенчато нагревали в вакууме от 150 до 550 °С и на температурных полках регистрировали парциальные газовые потоки g_i . По этим данным строили температурные и временные зависимости g_i и рассчитывали количество выделившегося газа Q_i . Серия опытов включала также измерение фонового газовой выделения камеры, которое проводилось без образца в измерительной ячейке. Нагрев образца производился ступенями по 20 °С со средней скоростью около 2 °С /мин.

Запись спектров газовой выделения проводили, начиная от температуры 150 °С, во время кратковременных выдержек при каждой температуре. Записывались восемь масс-пиков с массовыми числами 2, 14, 15, 16, 18, 28, 40, 44. Однако, пики с массовыми числами 14, 15 и 16, ввиду их относительно малой интенсивности и малого вклада в общий поток газовой выделения, не анализировались. Таким образом, рассматриваются температурные зависимости парциальных газовых потоков для 5-и масс-пиков с массовыми числами 2, 18, 28, 40 и 44. Наименования компонентов для этих пиков далее употребляются по наиболее вероятным ионам для каждого массового числа (как правило молекулярные ионы или ионы молекулярных фрагментов).

При исследованиях общее время нагрева было одинаковым для всех образцов и составляло 420 мин. Парциальные и интегральные количества выделившихся газов для каждого образца определялись путем интегрирования временных зависимостей парциальных газовых потоков, полученных в эксперименте.

Как видно из рис. 1, с повышением температуры водородного восстановления, наблюдается возрастание интенсивности потока водорода и при температуре 550 °С имеет максимальное значение, т.е. возрастает ~ 10 раз. В результате отжига образцов в среде азота после ТВВ изменяется интенсивность потока водорода (рис. 2.). Как видно из рисунка зависимость проходит через максимум при температуре 500 °С.

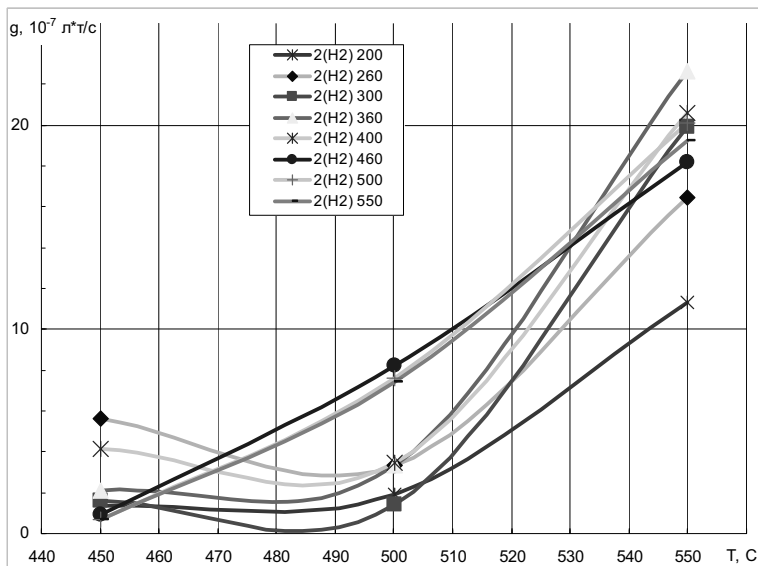


Рис. 1. Зависимость парциального потока H_2 от температуры водородного восстановления для различных температур в процессе обезгаживающего отжига

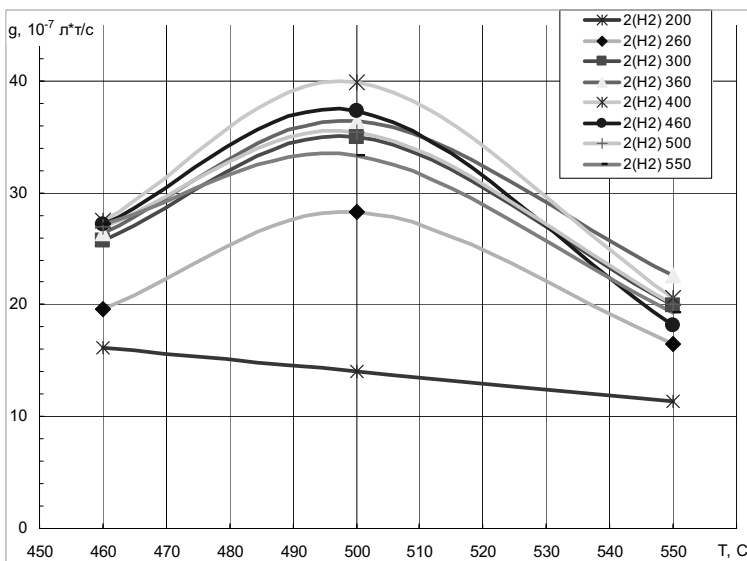


Рис. 2. Зависимость парциального потока H_2 от температуры отжига в азоте После водородного восстановления при 550 °С для различных температур в процессе обезгаживающего отжига

Для восстановленных образцов повышение температуры водородного восстановления приводит к повышению парциальных газовых потоков из образца во всем температурном интервале обезгаживания. Для температуры водородного восстановления 550 °С парциальные потоки водорода превосходят потоки остальных газовых компонентов в 2–3 раза. Температура отжига в среде азота, который проводится после водородного восстановления, влияет на парциальный поток водорода, и максимальное значение его во всем температурном интервале обезгаживания восстановленных образцов наблюдается для температуры азотного отжига 500 °С. Наиболее интенсивное выделение водорода из восстановленных образцов наблюдается при температуре обезгаживания 460 °С.

Для всех исследованных образцов парциальные потоки H_2O имеют максимумы на температурных зависимостях в интервале температур 170–220 °С.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

При проектировании МОП-транзисторов с двойной диффузией приходится решать проблему минимизации произведения сопротивления открытого канала транзистора на его площадь при сохранении заданной величины напряжения пробоя в закрытом состоянии. Эту проблему решают, используя так называемый *resurf*-метод снижения электрического поля на поверхности планарного *p-n*-перехода. В практической реализации такой структуры препятствует низкий процент выхода, обусловленный высокой чувствительностью напряжения пробоя к величине произведения концентрации примеси на толщину эпитаксиального слоя и к концентрации примеси в подложке. Между тем, использование ионно-легированного поверхностного слоя, концентрирующего значительную часть заряда эпитаксиального слоя, обеспечивает гораздо лучший контроль напряжения пробоя, а нанесение пленки полуизолирующего поли-Si между электродами затвора и стока способствует снижению электрического поля вблизи поверхности и препятствует накоплению электростатического заряда на поверхности транзистора.

В работе приводятся сравнительные результаты параметров трех типов структур горизонтальных ДМОП-транзисторов: 1) *resurf*-структуры с напряжением лавинного пробоя 600 В, имеющие концентрации примесей в эпитаксиальном слое и в подложке, соответственно, $N_D = 6,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $N_A = 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$; 2) структуры с имплантированным *n*-слоем и с той же геометрией, что у 1-й структуры и 3) 600 В-структуры на *p*⁺-подложке, с имплантированным *n*-слоем и пленкой полуизолирующего поли-Si, нанесенной поверх слоя окисла.

Результаты моделирования свидетельствуют о том, что в *resurf*-структуре обедненный слой достигает стока, и пробой происходит в объеме, тогда как в структуре с имплантированным *n*-слоем, где большая часть заряда сосредоточена у поверхности, электрическое поле под затвором и под диффузионной областью стока возрастает, достигая критического значения в одном из этих участков, и напряжение пробоя заметно уменьшается. Чем большую часть τ суммарного заряда эпитаксиального слоя составляет поверхностный заряд, тем меньше напряжение пробоя транзистора V_B , причем, чем ниже концентрация примеси в подложке, тем более резкой является зависимость $V_B(r)$. Так, если $N_A = 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, то при изменении τ от 0,12 до 0,8 напряжение пробоя снижается от 600 до 300 В.

Результаты для 3-й структуры свидетельствуют о равномерном распределении электрического поля у поверхности и, следовательно, о воз-

возможности использования более высокой концентрации примеси в имплантированном слое без ущерба для напряжения пробоя.

На рис. 1 показаны расчетные зависимости напряжения пробоя от концентрации примеси в подложке для обычной resurf-структуры и структуры без верхнего слоя поли-Si и с толщиной ионно-легированного слоя 2 мкм (2). Как видно из графика, в структуре 1 небольшое изменение N_A в ту или иную сторону от выбранного значения приводит к резкому снижению V_B , поскольку, при слишком большой величине заряда эпитаксиального слоя, пробой происходит под электродом затвора, а при малой величине заряда – под диффузионной областью стока. Аналогичное влияние на V_B может оказывать изменение величины заряда эпитаксиального слоя $t_x q N_D$, где t – толщина этого слоя. Между тем, напряжение пробоя структуры 2 при $N_A > 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ нечувствительно к колебаниям N_A , поскольку почти все приложенное напряжение падает в n -слое.

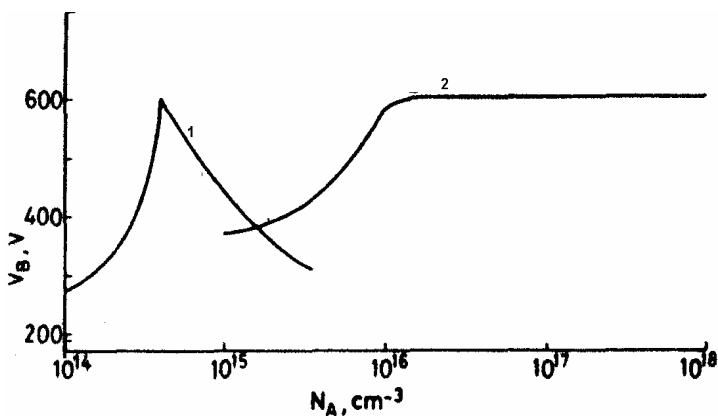


Рис. 1. Зависимости напряжения пробоя от концентрации примеси в подложке

На рис. 2 приведены зависимости величины удельного сопротивления в открытом состоянии от напряжения затвора для resurf-транзистора (1) и транзистора с ионно-легированным слоем (2). Сплошные кривые получены в предположении, что поверхностное сопротивление в каждой точке слоя обогатщения является функцией потенциала в этой точке (нелинейная модель), а пунктирная кривая рассчитывалась без учета этой зависимости (линейная модель). Использование ионно-легированного слоя с достаточно высокой концентрацией примеси в структуре 2 позволило снизить R_{on} на $\sim 75\%$, сохранив нужную величину напряжения пробоя.

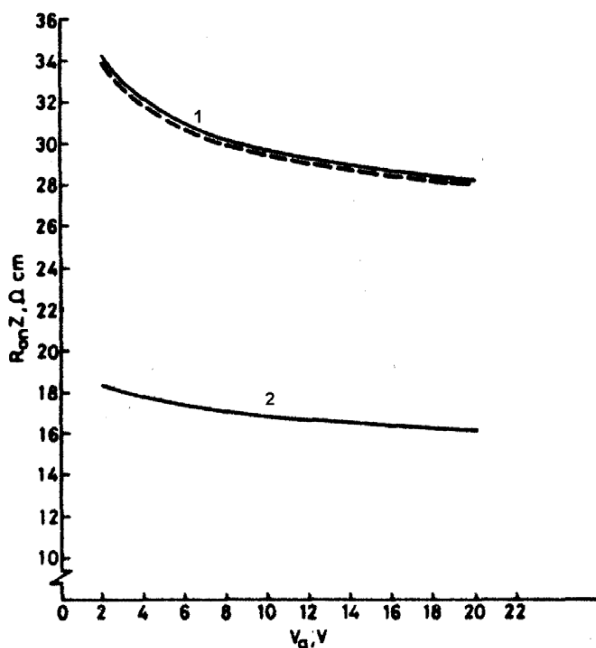


Рис. 2. Зависимости величины удельного сопротивления от напряжения затвора

Таким образом, горизонтальный ДМОП-транзистор с ионно-легированным поверхностным n -слоем и с покрытием из полуизолирующего поли-Si характеризуется малой величиной сопротивления в открытом состоянии при достаточно большом напряжении пробоя благодаря нечувствительности напряжения пробоя к флуктуациям уровня легирования подложки и обладает такими преимуществами, как стабильность и надежность, обусловленными присутствием на поверхности полуизолирующей пленки.

ВЛИЯНИЕ ЗАГЛУБЛЕННОЙ ОКИСНОЙ
ИЗОЛЯЦИИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ МОП-СБИС

Мустафаев Г.А., Уянаева М.М., Мустафаев А.Г., Шокаров Х.Б.

Кабардино-Калкарский государственный университет, Нальчик

Локальное окисление Si является одним из основных методов создания изоляции между активными приборами в ИС. Однако при окислении возникает так называемый «птичий клюв» (увеличение толщины пленки окисла под маской нитрида), а также наблюдается большая продольная диффузия примеси из области ограничения канала под локальным окислом. Все это приводит к сильному сужению канала МОП-ПТ. Другим недостатком изоляции локальным окислом является плохая планарность структуры, приводящая к обрывам металлизации. Степень проявления таких явлений зависит от свойств маски нитрида кремния Si_3N_4 . Отсутствие подслоного окисла при локальном окислении снижает негативные эффекты, но приводит к сильному дефектообразованию из-за высоких термических напряжений. В работе показана возможность использования заглубленного локального окисления для повышения надежности структуры.

Для исследования влияния заглубленного локального окисления (ЗЛО) на характеристики приборов были сформированы *n*-канальные МОП-ПТ с различной длиной канала. Токи утечки по периметру изолированных приборов мало отличались для обычного локального окисления и заглубленного локального окисления.

Энергия активация этого процесса в координатах Аррениуса составила для локального окисления 0,92 эВ, а для ЗЛО – 0,89 эВ. Некоторое уменьшение энергии активации для ЗЛО, по-видимому, связано с более совершенной структурой Si вблизи границы с окисной изоляцией. Определение подпороговых характеристик в ПТ с ЗЛО-изоляцией подтвердило ее высокие изолирующие свойства.

Наглядно преимущества ЗЛО для изоляции МОП-ПТ проявляются на ВАХ МОП-ПТ с микронными размерами затворов. Если снижение ширины канала при изоляции обычным локальным окислением до 3 мкм существенно снижает ток стока при тех же напряжениях на затворе, то при изоляции ЗЛО некоторое небольшое снижение тока стока начинает проявляться лишь при снижении длины каналов до 1 мкм.

Повышение проводимости канала при изоляции ЗЛО по сравнению с обычным локальным окислением объясняется гораздо меньшими потерями ширины за счет отсутствия «птичьего клюва» при ЗЛО. Из зависимости проводимости G_m ПТ от ширины канала были определены потери ширины канала при обоих видах изоляции. Для обычного локального окисления снижение ширины канала составляет 2,3 мкм, а для ПЗЛО всего 0,9 мкм, из

которых 0,3 мкм связано с «птичьим клювом», а оставшиеся 0,6 мкм с переэкспонированием позитивного фоторезиста и подтравок маскирующих покрытий SiO_2 и Si_3N_4 при плазменном травлении. При соответствующем подборе условий экспонирования и процессов анизотропного плазменного травления потери ширины канала могут быть снижены до 0,7 мкм.

На рис. 1 проведено сравнение влияния ширины канала на пороговое напряжение n -канальных МОП-ПТ с обычной изоляцией локальным окислением (Locos) и с изоляцией ЗЛО (Furox). Значение порогового напряжения определялось экстраполяцией линейного участка допороговой ВАХ на максимальное значение проводимости. Как видно из рис. 1, при снижении размеров ширины канала до 1,5 мкм изменения порогового напряжения при изоляции ЗЛО составили всего 0,04 В, тогда как при изоляции локальным окислом сдвиг порогового напряжения превышает 0,15 В. При подаче на подложку смещения -3 В этот сдвиг возрастает для ЗЛО изоляции незначительно (штриховая линия на рис. 1), тогда как для локального окисления сдвиг порогового напряжения достигает более 380 мВ.

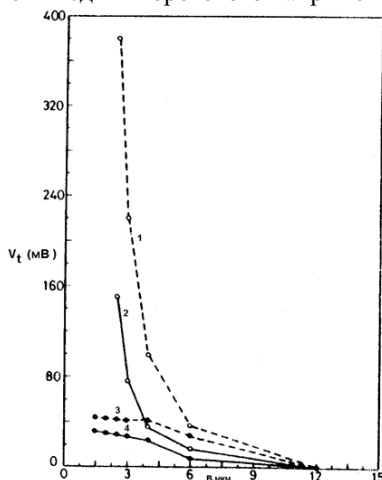


Рис. 1. Зависимость порогового напряжения n -МОП-ПТ от ширины канала; изоляция локальным окислением: 1 – $U_{\text{см}} = -3$ В; 2 – $U_{\text{см}} = 0$ В, изоляция ЗЛО; 3 – $U_{\text{см}} = -3$ В; 4 – $U_{\text{см}} = 0$ В

Таким образом, технологический процесс ЗЛО устраняет эффекты снижения ширины канала по сравнению с обычным локальным окислением и не требует проведения дополнительных операций фотолитографии. Ширина «птичьего клюва» при данной технологии не превышает 0,15 мкм. Одновременно обеспечивается высокая планарность поверхности структуры при толщине окисла 0,77 мкм. Благодаря планаризации поверхности практически устраняется эффект шейки, обусловленный переэкспонированием утоньшенных участков фоторезиста на перепадах рельефа. Анализ ВАХ переходов и МОП-ПТ с малыми размерами длины и ширины канала показал высокое качество изолирующих областей, низкие токи утечки и улучшение параметров МОП-ПТ.

КРЕМНИЕВЫЙ ДАТЧИК ТЕМПЕРАТУРЫ
С МНОГОЯЧЕЕЧНОЙ СТРУКТУРОЙ
Леготин С.А., Мурашев В.Н., Корольченко А.С.

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Национальный
исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

Изготовлен датчик температуры, позволяющий измерять температуру с точностью $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ и обладающий высокой надежностью, так как использует принцип резервирования, а так же низким потреблением энергии (3 мкВт), поскольку ячейки, составляющие цепочку, включаются последовательно, а не одновременно.

Схема и принцип действия датчика

Датчик состоит из цепочки множества одинаковых последовательно соединенных элементов (ячеек), каждая из которых имеет в своем составе биполярный транзистор VT1 и конденсатор C1, а также резисторы R1 и R2. Электрическая схема сенсора показана на рис. 1. Выход каждой ячейки соединен с входом последующей ячейки цепочки. Пунктирной линией выделена одна ячейка датчика температуры.

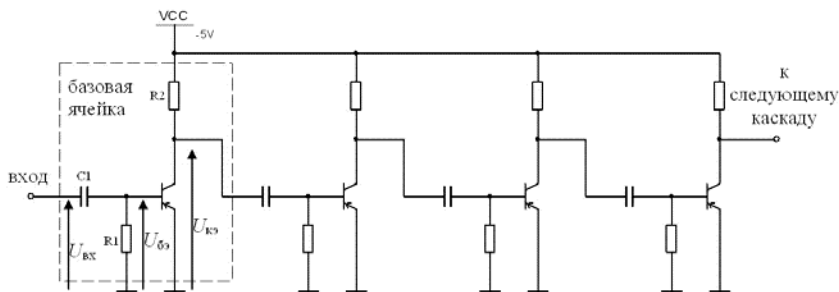


Рис. 1. Электрическая схема участка цепи датчика температуры

Датчик работает следующим образом: при поступлении отрицательного (или положительного) импульса на вход происходит его дифференцирование RC-цепочкой. В результате получаются два «коротких» импульса на базе первого транзистора. Положительный импульс открывает

биполярный транзистор VT1, находящийся до этого в закрытом состоянии. При этом время нахождения транзистора в открытом состоянии пропорционально времени жизни неосновных носителей заряда. Поступление выходного сигнала $U_{кз}$ с первой ячейки на вход следующей ячейки датчика, для которой он является входным, приводит к аналогичному процессу. Таким образом, импульс, поданный на первую ячейку, будет последовательно распространяться по всей цепочке датчика, а задержка (время переключения транзистора) распространения сигнала – расти от ячейки к ячейки. Задержка импульса пропорционально времени жизни неосновных носителей заряда, а, следовательно, и температуре. Задержка сигнала есть мера температуры. Поэтому чем больше ячеек (транзисторов) тем больше задержка, тем больше точность определения температуры (в нашем случае датчик содержал 180 ячеек, см. раздел Эксперимент).

Суммарная задержка $t_{сумм}$ равна:

$$t_{сумм} \approx n \cdot t_{нас}, \quad (1)$$

где $t_{сумм}$ – суммарная задержка сигнала; n – число ячеек (пиксел).

Эксперимент

Для проведения эксперимента в соответствии с электрической схемой (см. рис. 1) на печатной плате был собран датчик на основе дискретных электронных компонентов. Датчик содержал 180 каскадов, каждый из которых состоит из биполярного транзистора BC857, двух SMD-резисторов типоразмера 0805 и SMD-конденсатора типоразмера 0805. На рис. 2 фотография датчика температуры.



Рис. 2. Фотография термосенсора

Датчик подключался к цифровой измерительной схеме. Измерительная схема, собранная на базе КМОП-логических элементов, предназначалась для подачи на вход одиночного импульса, регистрации импульса после его прохождения через термосенсор и измерения времени задержки. Измерение температуры заключалось в измерении задержки, длительность которой соответствовала суммарной задержке $T = n\tau_{\text{нас}}$ относительно входного суммарного времени задержки. Суммарное время задержки измерялось методом заполнения временного интервала $t_{\text{сумм}}$ кварцевой частотой, которая поступала в двоично-десятичный счетчик датчика температуры.

Датчик исследовали в диапазоне от -50 до 150 °C с интервалом $0,5$ °C. При температурах выше 20 °C датчик нагревали в термостате, а при температурах ниже 20 °C – охлаждали в холодильной камере. В процессе эксперимента фиксировали суммарную задержку сигнала от температуры, т. е. $t_{\text{сумм}} = f(T)$.

Результаты эксперимента показаны на рис. 3. Как видно из рисунка, время задержки сигнала возрастает с температурой.

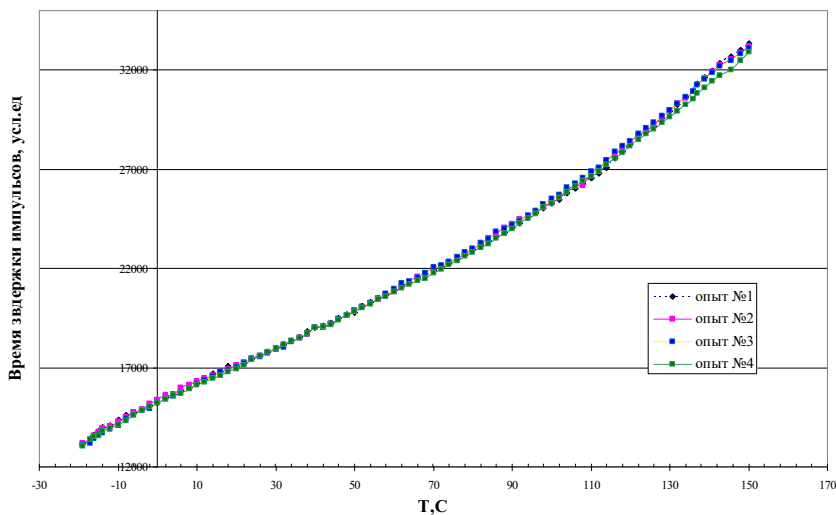


Рис. 3. Температурные зависимости времени задержки

Из наклона экспериментальной зависимости видно, что при увеличении температуры на 1 °C задержка возрастает на $100\text{--}120$ усл. ед. Это означает, что при точной градуировке прибор на основе данного датчика может измерять температуру с точностью порядка $0,01$ °C, причем точность можно варьировать путем изменения числа ячеек либо частоты модуляционного сигнала измерительной схемы.

При этом следует отметить, что данный датчик температуры отличается рекордно низким потреблением энергии (~ 3 мкВт). Это обусловлено тем, что в каждый момент времени работает не более одной ячейки, а транзисторы остальных, незадействованных, ячеек, находятся в закрытом состоянии.

Выводы

Рассмотренный кремниевый датчик температуры позволяет измерять температуру цифровым методом с точностью $0,01^\circ\text{C}$. При этом точность измерения температуры зависит от числа элементов в цепочке (при увеличении числа импульсов точность растет).

Датчик отличается рекордно низким потреблением энергии ~ 3 мкВт, поскольку в каждый момент времени работает не более одного пикселя.

МАЛОШУМЯЩИЙ УСИЛИТЕЛЬ С ЗАЩИТОЙ
ВХОДНЫХ КАСКАДОВ НА АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ

Платонов С.В.¹, Осипов А.М.², Козловский Э.Ю.², Селезнёв Б.И.¹

¹Новгородский государственный университет
имени Ярослава Мудрого, Великий Новгород

²ЗАО «НПП «Планета-Аргалл», Великий Новгород

I. Введение

Современное состояние электроники ставит перед разработчиком ряд требований, связанных не только с улучшением параметров изготавливаемых устройств, но и со снижением массогабаритных показателей и повышения надежности схем. При этом использование в разработках законченных функциональных блоков и модулей, а не дискретных приборов позволяет удовлетворить указанные требования и значительно упростить разработку сложных систем.

Разработчики современных систем радиолокации в качестве основного элемента приемных модулей радиопередающей аппаратуры используют малошумящие усилители, которые подвержены воздействиям электромагнитных импульсов передающих узлов радиолокационных станций и средств радиоэлектронной борьбы. Поэтому разработка и производство малошумящих усилителей, стойких к воздействию высоких уровней входной мощности является актуальной задачей.

II. Постановка задачи

В рамках данной работы была определена задача разработки и изготовления модуля малошумящего усилителя, стойкого к воздействию входной СВЧ мощности.

Основные требования к устройству:

- частотный диапазон 3...8 ГГц;
- максимальная входная мощность до 2 Вт;
- коэффициент усиления не менее 32 дБ;
- неравномерность коэффициента усиления не более 4 дБ;
- коэффициент шума не более 3 дБ.

III. Теория

При реализации поставленной задачи решались следующие ключевые вопросы: 1) выбор схемотехнического решения по реализации устройства и 2) разработка технологии изготовления отдельных элементов моду-

ля. Принимая во внимание сложность устройства и отсутствие готовых моделей элементов модуля, в качестве базовой выбрана квазимонолитная технология изготовления, при которой пассивная часть схемы реализуется на отдельной плате, а в качестве активных элементов выступают чипы транзисторов, получаемые в отдельном технологическом процессе.

Для реализации маломощного усилителя (МШУ) выбрана двухкаскадная схема с параллельным однополярным питанием. В качестве активных элементов использованы полевые транзисторы с барьером Шоттки на рНЕМТ структурах. Гетероэпитаксиальная структура рНЕМТ представляет собой систему слоев AlGaAs/InGaAs/GaAs, выращенную на подложке полужолирующего GaAs. Базовая конструкция рНЕМТ транзистора представлена на рис. 1.



Рис. 1. Базовая конструкция рНЕМТ-транзистора

Формирование омического контакта (ОК) выполняется с использованием “взрывной” фотолитографии. В качестве металлизации (ОК) используется система слоев Ge-Au-Ni с последующим высокотемпературным вжиганием.

T-образный затвор ($L_g=0,25\pm0,35$ мкм) формируется в результате последовательности операций осаждения нескольких диэлектрических слоев с последующим их травлением, получения субмикронной “щели”, коррекции токов и напыления затворной металлизации V-Mo-Au.

Исполнение затворной металлизации в виде гребенки позволяет уменьшить единичную ширину затвора, и за счет этого, коэффициент шума. Топология транзистора ($W=300$ мкм) представлена на рис. 2.

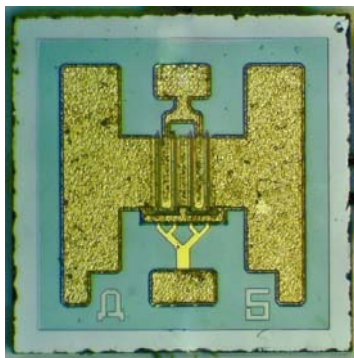


Рис. 2. Топология транзистора с шириной затвора 300 мкм

По результатам измерения S-параметров построены линейные и нелинейные модели транзисторов. В качестве линейной модели используется Field Effect Transistor Noise Model (шумовая модель полевого транзистора), а нелинейной модели – TOM1 FET Model. Значения элементов эквивалентной схемы линейной модели рассчитываются путем оптимизации параметров четырехполюсника до максимального совпадения с измеренными S-параметрами и шумовой матрицей реальных транзисторов. После измерения статических, динамических и СВЧ характеристик приборов с учетом параметров предварительно разработанной линейной модели СВЧ транзистора производится восстановление значений элементов эквивалентной схемы нелинейной модели транзистора.

Такой подход позволил рассчитать пассивную часть схемы МШУ на основе измеренных S-параметров транзисторов с шириной затвора 300 и 600 мкм, и построенных по результатам измерений моделей.

Пассивная часть схемы реализована на отдельной плате, на которую в дальнейшем были смонтированы транзисторы. В качестве пассивных компонентов схемы использованы тонкопленочные резисторы, конденсаторы и индуктивности, которые изготавливаются в едином технологическом цикле.

Для обеспечения стойкости разработанного усилительного модуля к воздействию входной СВЧ мощности, на входе модуля используется защитное устройство.

Защитное устройство представляет собой автономный ограничитель на основе встречно-параллельных каскадов диодов Шоттки. При низком уровне входной СВЧ-мощности, когда амплитуда сигнала меньше высоты барьера Шоттки, диодные матрицы практически не влияют на прохождение СВЧ-сигнала. Вносимые потери ограничителя мощности в режиме низкого уровня мощности малы. При высоком уровне мощности, когда

амплитуда сигнала превышает уровень барьера Шоттки, происходит шунтирование части сигнала, превышающей уровень барьера, и, соответственно, ограничение проходящей мощности.

В качестве исходной структуры для изготовления автономных ограничителей мощности на диодах Шоттки применяется структура со скрытым n^+ -слоем (рис. 3).

n-GaAs
n^+-GaAs
Буферный слой
Полуизолирующий GaAs

Рис. 3. Эпитаксиальная структура для создания диодов Шоттки

Защитное устройство реализовано в виде монолитной интегральной схемы и не требует дополнительных настроек, согласования и питания.

Прямые потери в режиме малого сигнала в рабочем диапазоне частот не превышают 0,5 дБ. Максимально допустимая входная непрерывная СВЧ мощность составляет не менее 2 Вт. Уровень просачивающейся мощности не превышает 20 мВт, и безопасен для транзисторов, используемых на входе МШУ.

Модуль состоит из 3-х функциональных устройств: защитного устройства и двух малошумящих усилителей. Его структурная схема представлена на рисунке 4.



Рис. 4. Структурная схема МШУ с защитой по входу

При расчете малошумящего усилителя предусмотрены элементы настройки, которые позволяют при изготовлении модуля настроить малошумящий усилитель на минимум шума (МШУ1), либо максимум усиления с заданной неравномерностью в рабочем диапазоне частот (МШУ2).

Каскадирование усилителей выполнено с целью обеспечения необходимого коэффициента усиления, коэффициента шума и требуемой неравномерности.

IV. Результаты экспериментов

Опытные образцы модулей МШУ с защитой входных каскадов от воздействия СВЧ мощности, были изготовлены в металлокерамических корпусах с 50-омными микрополосковыми выводами.

Габаритные размеры модуля $13,5 \times 7,5 \times 1,9$ мм (рис. 5).

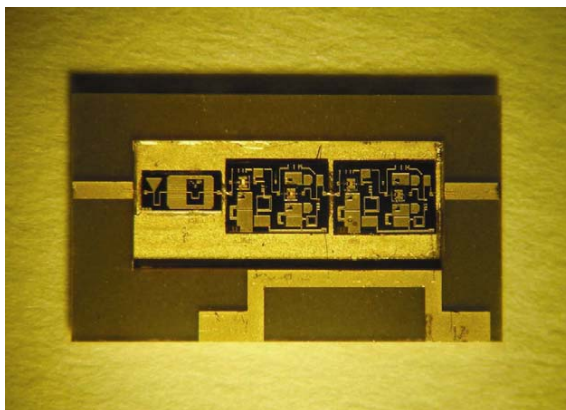


Рис. 5. Модуль МШУ с защитой входных каскадов

Измеренные и расчетные зависимости коэффициента усиления и коэффициента шума модуля приведены на рис. 6. Параметры модуля МШУ представлены в табл.

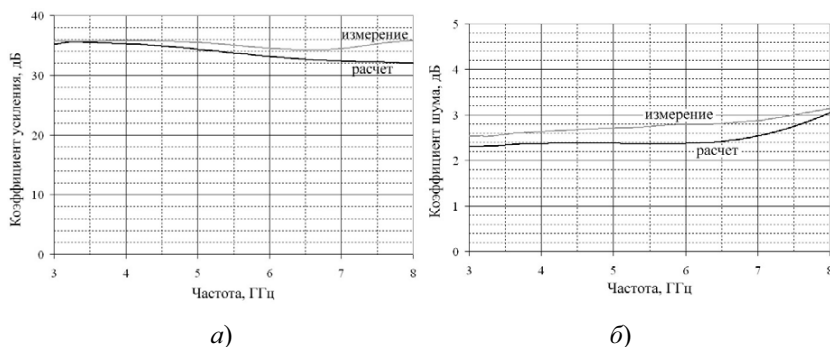


Рис. 6. Частотные зависимости коэффициента усиления (а) и шума (б)

Таблица. Параметры модуля усилителя с защитой по входу

Параметр	Значение
Диапазон частот, ГГц	3...8
Напряжение питания, В	6
Потребляемый ток, мА	не более 100
Коэффициент усиления, дБ	34...36
Коэффициента шума, дБ	не более 3
Максимальная допустимая входная непрерывная мощность, Вт	2

Были проведены испытания модулей на воздействие входной непрерывной СВЧ мощности 2 Вт. Результаты испытаний положительные, все модули выдержали данный уровень мощности без изменения своих характеристик. При воздействии на вход модуля непрерывной СВЧ мощности 7,5 Вт зафиксировано увеличение коэффициента шума модуля при одновременном уменьшении коэффициента усиления. Изменение характеристик модулей связано с отказом защитного устройства, произошедшим из-за превышения максимально допустимого уровня мощности. Отказ носит тепловой характер и связан с разрушением барьера Шоттки и деградацией его параметров.

V. Выводы

На базе предприятия ЗАО «НПП «Планета-Аргалл» реализован модуль МШУ, стойкий к воздействию входной непрерывной СВЧ мощности до 2 Вт.

В рамках проделанной работы разработана и опробована технология изготовления активных и пассивных элементов СВЧ-схем. Построена библиотека моделей применяемых элементов, которая может быть использована при последующих расчетах сложных функциональных устройств.

Измеренные характеристики модуля хорошо совпадают с расчетными значениями.

Результаты данной работы планируется использовать в последующих разработках сложно-функциональных модулей, что будет способствовать уменьшению массогабаритных параметров конечных изделий и унификации использования разработанного модуля в СВЧ узлах.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЛАЗЕРНЫХ И НЕКОГЕРЕНТНЫХ
ИСТОЧНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ СОЛНЕЧНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ, АВТОЭМИССИОННЫХ НАНОСТРУКТУР И
ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ

Светличный А.М., Кушнир В.В., Волков Е.Ю., Линец Л.Г.

Технологический институт Южного федерального университета
(ТТИ ЮФУ), Таганрог

В настоящее время неуклонно возрастает интерес к применению фотонностимулированных технологических процессов в микро- и нанoeлектронике. Они стали одним из приоритетных направлений исследований, а также постоянно находят новые области применения в промышленности [1].

На базе ТТИ ЮФУ накоплен значительный опыт по применению лазерных и некогерентных источников излучения в технологических процессах микро- и нанoeлектроники. Проводятся исследования возможности применения этих процессов при изготовлении таких приборов, как солнечные элементы на основе рекристаллизованных лазером слоев аморфного кремния на стеклянной подложке, автоэмиссионные наноструктуры, газочувствительные сенсоры на основе карбида кремния.

В настоящее время все более широко исследуются возможности создания солнечных элементов, технология изготовления которых подразумевает нанесение тонких пленок аморфного кремния на стеклянную подложку с их последующей рекристаллизацией лазерным излучением. Большой интерес к такой технологии связан, прежде всего, с прогнозируемой возможностью удешевления производства готовых элементов и снижения себестоимости производимой ими электроэнергии по сравнению с элементами, изготовленными по другим технологиям.

Сущность технологии изготовления таких солнечных элементов заключается в проведении операций лазерной рекристаллизации аморфных кремниевых слоев, нанесенных на стекло. В результате рекристаллизации слои становятся поликристаллическими, тем самым улучшаются их электрофизические характеристики и повышается эффективность работы готового солнечного элемента. По литературным данным, такие технологические процессы могут помочь созданию сравнительно эффективных солнечных элементов со значением КПД 12–16% [2].

Сдерживающим фактором в развитии лазерных технологий сканирующей обработки материалов (в частности, рекристаллизации аморфных слоев) является невозможность однократной обработки сравнительно больших площадей. Для подобного рода обработки, как правило, применяется построчное сканирование лазерным лучом круглого сечения, производящееся с перекрытием строк, что, как известно, приводит к ухудшению

характеристик обработанного материала в областях перекрытия [2]. Это ограничение можно устранить применением лазерных генераторов линии.

Примером такого лазера может служить универсальный лазерный комплекс LIMO 100-532/1064-4 (Германия). Данный лазерный комплекс предназначен для проведения процедур лазерной обработки полупроводниковых подложек, включая, в том числе, рекристаллизацию аморфных кремниевых слоев. Отличительной особенностью лазерного генератора является геометрия луча. Длина лазерной линии составляет 60 мм при ширине 10 мкм. Длительность импульса – 45 нс, рабочая длина волны – 532 нм, неоднородность излучения по длине линии – не более 1,5 %, пределы регулирования скорости сканирования – 1–100 мм/с.

Использование такого лазера позволяет получить слои поликристаллического кремния высокого качества, поскольку обеспечивается однородность лазерной обработки по подложке. Отработкой режимов можно добиться оптимального соотношения таких параметров лазерной обработки, как мощность излучения и скорость сканирования. В результате можно получить достаточно высокий КПД готовых солнечных элементов при довольно низкой их себестоимости.

Моделирование распределения температуры в структуре кремний/стекло при лазерной обработке показывает, что оптимальным значением скорости сканирования является 5 мм/с (при мощности лазерного излучения 80 Вт). В этом случае наблюдается минимальное воздействие излучения на стеклянную подложку.

В настоящее время наиболее перспективным путем развития вакуумных автоэмиссионных приборов является снижение рабочих напряжений вплоть до величин, сопоставимых с рабочими напряжениями полупроводниковых приборов. Т.е. необходимо чтобы при напряжении не более 10 В в приборах возникал автоэмиссионный ток (наблюдалась автоэлектронная эмиссия). Определяющими факторами в этом случае являются: коэффициент усиления поля, расстояние между катодом и анодом, работа выхода электронов. Первые два фактора являются размерными и зависят от технологического процесса. Чем меньше характеристические размеры элементов в конкретной технологии, тем меньше радиус эмитирующего острия и тем меньше расстояние между анодом и катодом.

Из уравнения Фаулера-Нордгейма следует, что чем меньше работа выхода электронов из материала автокатода, тем больше плотность тока автоэмиссии. Для снижения работы выхода электронов на поверхность эмитирующего острия различными методами наносят различные активирующие пленки, имеющие меньшую, по сравнению с материалом острия, работу выхода. Здесь также следует упомянуть, что работа выхода зависит и от кристаллографической ориентации, т.е. различные грани имеют различные значения работы выхода.

Рассмотрим автоэмиссионный катод на основе карбида кремния, для уменьшения работы выхода которого на поверхность острия нанесена пленка титана. Для уменьшения шероховатости поверхности и улучшения электрофизических параметров контакта титан-карбид кремния применяется быстрая термическая обработка некогерентными источниками излучения. Подбирая режимы быстрой термической обработки (температура обработки, время обработки, скорость нагрева и др.) можно добиться оптимальной морфологии и электрофизических параметров структуры титан-карбид кремния.

Согласно исследованиям, проведенным в [3], оптимальным режимом БТО является обработка при 600 °С в течение 30 с. Следовательно, быстрая термическая обработка некогерентными источниками излучения позволяет эффективно управлять как структурными, так и электрофизическими параметрами структур металл-карбид кремния.

В настоящее время достаточно широко распространено применение некогерентного излучения в производстве газочувствительных сенсоров. На газочувствительные способности сенсора оказывают влияние такие факторы, как структура морфологии чувствительного материала и реакционная способность оксидов металлов на его поверхности. Немаловажную составляющую в правильность измерения вносит качество контактов. Нами исследована зависимость морфологии поверхности SiC от режимов анодирования и свойств материала. Для исследования были использованы пластины *n*-6H-SiC, легированные азотом в пределах концентрации $(1-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Формирование пористого слоя осуществлялось в результате анодного травления в спиртовом растворе плавиковой кислоты $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1$ при изменении плотности тока анодирования от 10 до 40 mA/cm^2 . Результаты микроскопических исследований показывают, что наиболее развитую поверхность имеют образцы, полученные при плотности тока 40 mA/cm^2 , при этом поры имеют четкую ориентацию по глубине травления, а каналы травления имеют структуру «елочки».

В работе [4] рассматривалось влияние БТО на свойства слоев пористого карбида кремния, поры которого легировались титаном. Диффузия атомов титана в поры карбида кремния осуществлялась в процессе отжига образцов в вакууме. Пористый карбид кремния получали анодным травлением в водно-спиртовом растворе плавиковой кислоты пластины карбида кремния 6H-SiC, при плотности тока 20 mA/cm^2 и времени травления 5 минут. После вскрытия пор на поверхность пористого карбида кремния с помощью термического метода напыления наносилась пленка титана. Затем, образцы пористого SiC с внедренным Ti были подвергнуты отжигу в вакууме при температуре 1350 °С в течении 8 минут. Затем образцы были подвергнуты БТО в атмосфере сухого кислорода при температурах 700, 900 и 1000 °С, время БТО во всех случаях составляло 30 секунд.

Результаты проведения исследований морфологии поверхности, фазового состава и спектров фотолюминесценции (ФЛ) исходного образца карбида кремния, а также образцов пористого карбида кремния с введенным титаном до и после БТО показали, что на начальном этапе происходит заполнение пор карбида кремния титаном и поверхность структуры пористый SiC/Ti состоит преимущественно из плотно упакованных зерен (без пор) неправильной формы, без четко выраженных границ, размер зерен 20–30 нм. После отжига в вакууме на поверхности образца наряду с зернистой структурой появляются поры. БТО при 700 °C приводит к увеличению размера зерен до 30–40 нм, однако пор на поверхности в этом случае не видно. При увеличении температуры БТО до 900 и 1000 °C размер зерна продолжает увеличиваться до 70–100 нм и, соответственно, появляются поры.

Изменения морфологии поверхности образцов при высокотемпературном отжиге сопровождаются фазовыми превращениями приповерхностных областей структуры por-SiC/Ti , а именно, образованием силицидов титана, о чем свидетельствует появление следов силицида титана в дифрактограммах образцов, подвергнутых высокотемпературной обработке. БТО в потоке сухого кислорода при температурах 700 и 900 °C не оказывают существенного влияния на форму и положение максимума полосы ФЛ с максимумом в области 2,8 эВ. При увеличении температуры БТО до 1000 °C наблюдается уширение полосы ФЛ, что скорее всего связано с тем, что при таких температурах вновь начинают образовываться структурные дефекты.

Таким образом, можно сделать вывод, что БТО приводит к изменению структуры пористого карбида кремния легированного титаном и, меняя режимы БТО, можно модифицировать свойства структуры газочувствительного сенсора. Среди исследованных образцов наиболее развитой поверхностью обладают слои пористого карбида кремния, легированного титаном, прошедшие БТО при температуре 900 и 1000 °C. Отжиг при температуре 1000 °C приводит к образованию структурных дефектов [4].

Помимо использования БТО для осуществления процесса легирования пористого карбида кремния, БТО используют и для получения оксидных пленок редкоземельных металлов (РЗМ), которые определяют газочувствительные свойства SiC [5].

При изготовлении приборов на основе пористого карбида кремния, в том числе и газочувствительных сенсоров, необходимо учитывать, что на показания прибора могут оказывать влияние контакты. Для устранения этого влияния, в большинстве работ [6] применяется отжиг, после которого сопротивление контактов становится много меньше сопротивления материала, и его вкладом можно пренебрегать.

Полученные результаты [5–7] показывают, что на пористом слое 6H-SiC можно получать омические контакты с низким удельным сопро-

тивлением. Проведение операций БТО позволяют значительно улучшить характеристики контактов.

Таким образом, варьируя режимы БТО, можно добиваться снижения его удельного сопротивления, что необходимо учитывать при создании газочувствительных структур на основе этого материала.

Использование лазерных и некогерентных источников излучения позволяет производить модификацию свойств материалов микро- и нанoeлектроники, тем самым увеличивая степень их структурного совершенства.

Литература

1. Гукетлев Ю.Х., Васенков А.А., Гарицын А.Г., Федоренко В.В. Лазерная технология интегральных схем – М.: Радио и связь, 1991. – 320 с.
2. Мейтин М. Фотовольтаика: материалы, технологии, перспективы. // Электроника: наука, технология, бизнес, 2000, № 6. С. 40–46.
3. Агеев О.А., Растегаев В.П., Родников Р.М. Влияние режимов быстрой термообработки некогерентным ИК-излучением на параметры контактов к р-6Н-SiC. / «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». Кисловодск-Ставрополь: СевКавГТУ, 2005. 368 с.
4. Светличный А.М., Конакова Р.В., Московченко Н.Н. и др. Морфологические и оптические свойства слоев пористого карбида кремния, легированного титаном. // Письма в ЖТФ, 2006, том 32, вып. 4.
5. Бачериков Ю.Ю., Дмитрук Н.Л., Конакова Р.В. и др. Влияние быстрого термического отжига на свойства тонких диэлектрических пленок оксидов гадолиния, титана и эрбия на поверхности карбида кремния. // Журнал технической физики, т. 77, № 2, 2007. С. 107–112.
6. Агеев О.А. Быстрая термообработка некогерентным ИК-излучением контактов к карбиду кремния. Монография – Таганрог: ТРТУ, 2003. – 128 с.
7. Московченко Н.Н., Светличный А.М., Варзарев Ю.Н. Влияние БТО на характеристики омических контактов Ti/por SiC. // Известия ТРТУ, 2005, № 9. С. 96.

МЕТОДЫ ПРЕПАРИРОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ
МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ ДЛЯ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Лучинин В.В., Усикова М.А., Гасников А.О.

Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический Университет
«ЛЭТИ», Санкт-Петербург

Методы и технологии препарирования интегральной схемы (ИС) можно разделить на две основные группы: разрушающие и неразрушающие.

Разрушающие методы используются, главным образом, для определения физической структуры, послойной топологии, а также технологии изготовления ИС.

Неразрушающие методы, в пределах своих возможностей используются для определения алгоритмов и параметров работы ИС, и могут обеспечивать считывание информации из памяти ИС.

В процессе препарирования кристалла ИС можно выделить три основные стадии:

- на первой стадии проводится вскрытие корпуса устройства, то есть освобождение лицевой поверхности кристалла;

- на второй стадии для наблюдения и последовательной регистрации топологии всех слоев кристалла-чипа осуществляется послойное и фрагментарно-локальное прецизионное их удаление, включая защитные и изолирующие слои, металлические и поликремнивые шины коммутации;

- на заключительной стадии может проводиться окрашивание (декорирование) очищенной поверхности кремниевого кристалла для выявления типа и уровня легирования полупроводниковых областей, сформированных разными методами (диффузия, имплантация).

1. Методы препарирования корпусов ИС

В настоящее время кристаллы ИС преимущественно размещаются в металлокерамических и пластмассовых корпусах, причем пластмассовые корпуса используются наиболее широко.

Операции «вскрытия» микросхем определяются типом и конструкцией их корпуса. В процессе препарирования, исходя из конструкции корпуса, может механически, с учетом способа герметизации, удаляться керамическая или пластмассовая крышки.

В случае необходимости сохранения работоспособности микросхемы пластмасса должна быть удалена локально над интересующим участком кристалла, а удаление верхнего пассивирующего покрытия не должно приводить к разрушению нижележащей металлизации и транзисторов.

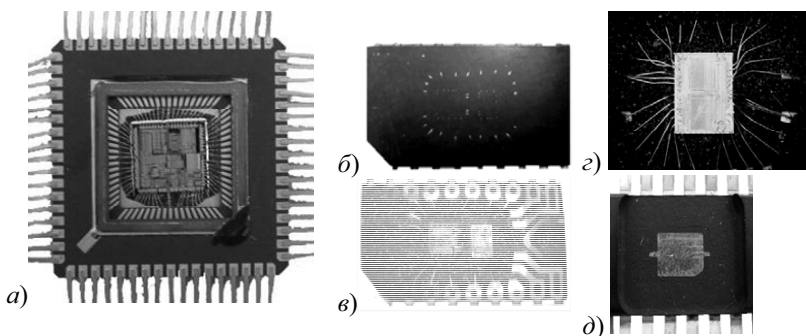


Рис. 1. Примеры фотографий микросхем: *а* – в керамическом корпусе после удаления крышки; *б, в* – в пластмассовом корпусе после разрушающей механической шлифовки до появления золотых проволочек, соединяющих контактные площадки с траверсами, с последующим химическим до травливанием пластмассы; *г, д* – после локального удаления пластмассы над кристаллом с лицевой и обратной сторон, соответственно

2. Методы послойного препарирования защитно-изолирующих и коммутационных слоев токопроводки ИС

Многослойная металлическая разводка интегральных схем (2–8 слоев), как правило, выполняется из пленок алюминия ($0,5 \div 1,0$ мкм) и композиций на его основе. Для пассивации поверхности кристаллов ИС применяют диэлектрические пленки (SiO_2 , Si_3N_4), защищающие поверхность и выполняющие роль изолятора между слоями металлической разводки. Толщина защитно-изолирующих покрытий обычно составляет $0,7 \div 2,0$ мкм.

Поскольку, для получения послойного изображения топологии, необходимо оптическое или электрофизическое взаимодействие микроскопической зондовой системы с поверхностью металлической или полукремневой разводки, производится последовательное удаление защитных и проводящих слоев методами жидкостного химического и реактивного ионно-плазменного травления в среде галогеносодержащих газов.

Жидкостное травление в большинстве случаев является оптимальным способом удаления слоев металлизации. Однако, при удалении пленок пассивации и межслойной изоляции (SiO_2 , Si_3N_4) в кристаллах ИС с субмикронными размерами традиционный жидкостный метод может приводить к повреждению нижележащей металлической разводки (отслоению тонких металлических шин) за счет бокового подтрав, обусловленного изотропным характером жидкостного травления пленки диэлектрика.

Одним из направлений повышения избирательности травления защитно-изолирующих покрытий является применение ионно-плазменных методов обработки.

Степень селективности реактивного ионно-плазменного травления (РИПТ) характеризуется соотношением скоростей травления различных материалов в определенной газовой среде. Например, при использовании фторсодержащей плазмы (SF_6 , CF_4 , CHF_3) скорости травления пленок SiO_2 , Si_3N_4 более чем на два порядка выше скорости травления алюминиевой металлизации.

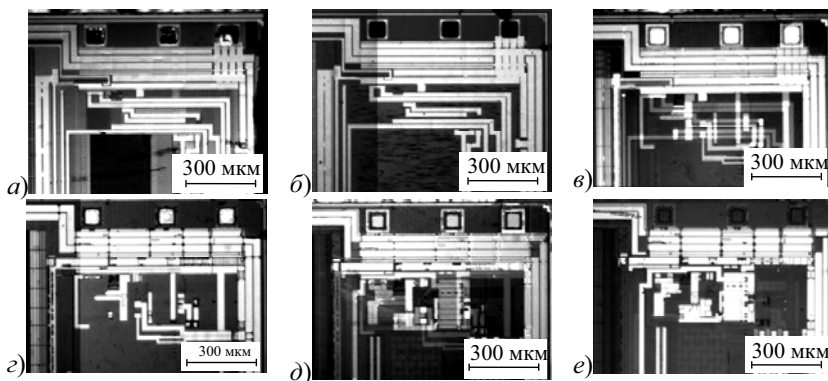


Рис. 2. Фрагменты кристалла ИС: *а* – после удаления пластмассового корпуса; *б* – после удаления первого слоя изоляции; *в* – после удаления первого слоя металлизации; *г* – после удаления второго слоя изоляции (между слоями первой и второй металлизации); *д* – после удаления второго слоя металлизации; *е* – после удаления третьего слоя изоляции (вид на третий слой металлизации)

3. Локальное препарирование кристалла ИС

3.1. Локальное ионно-лучевое препарирование кристаллов интегральных схем

При анализе образцов часто возникает необходимость получить данные не только о морфолого-топологических характеристиках, но и о внутренней структуре исследуемого объекта. В этом случае эффективна методика создания кросс-секций (поперечных сечений – разрезов). Анализ поперечного сечения позволяет идентифицировать слои металлизации и изоляции, границы раздела между материалами, полученными на разных этапах технологического цикла создания изделия. Это обеспечивает получе-

ние достоверной информации о внутренней физической структуре, технологических решениях и используемых топологических нормах.

В настоящее время для решения вышеуказанных задач специально развита технология острогофокусированного ионного пучка.

В рассматриваемом случае процесс препарирования включает в себя: выбор интересующего участка на поверхности, получение поперечного сечения методом локального ионно-лучевого «жесткого» или ионно-стимулированного химического «мягкого» травления, съемку в режиме растровой ионной и электронной микроскопии интересующего фрагмента с оптимальным увеличением (рис. 3).

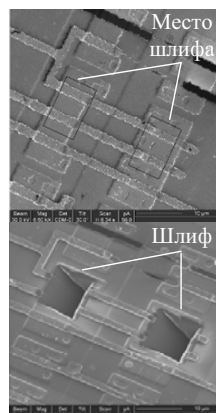


Рис. 3.

3.2. Декорирование поверхности кристаллов ИС

После удаления всех защитно-изолирующих и коммутирующих слоев для проведения дальнейшего анализа кристалла ИС эффективны методы обработки, основанные на декорировании поверхности (рис. 4).

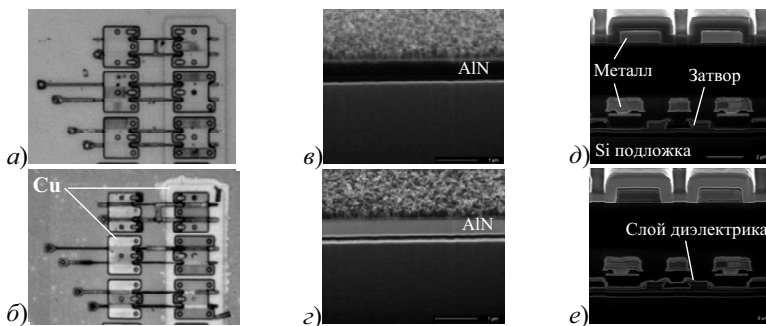


Рис. 4. Пример декорирования кристаллов ИС: *а, б* – поверхность кристалла до и после электрохимического осаждения меди; *в, г* – поперечное сечение пленок нитрида алюминия до и после модификации поверхности ионной имплантацией Ga^+ ; *д, е* – сечение ИС до и после ионно-стимулированного газового декорирования (травления) XeF_2 , морфологически проявляющего скрытые слои

Жидкостное химическое декорирование. Для идентификации типа проводимости полупроводниковых микрообластей и измерения глубины залегания *p-n*-переходов используются различные способы химического

окрашивания (декорирования), основанные на селективности действия проявления областей с различным типом проводимости.

Однако появление сверхпрецизионных ионно-лучевых методов препарирования открывает новые возможности в области декорирования, направленные на выявление сверхтонких областей и границ раздела между не полупроводниковыми материалами.

Декорирование поверхности имплантацией Ga. Улучшение контраста изображения происходит благодаря имплантации галлия в поверхность, что стимулирует повышение ее проводимости.

Ионно-стимулированное травление (в режиме декорирования) с использованием XeF_2 . Для проведения сверхлокального селективного декорирования поперечных сечений с целью выявления технологических слоев различного химического состава, а также для повышения качества изображения при препарировании, возможно использование метода ионно-стимулированного химического травления.

4. Препарирование кристалла ИС с «тыльной» (обратной) стороны

В связи с увеличением числа слоев металлической и поликремневой разводки существенно возрастает сложность традиционного анализа топологии и схемотехнических решений. В значительной степени это связано с тем, что крайне затруднен доступ к наиболее информативным, нижним слоям поликремневой и металлической разводки, которые непосредственно участвуют в формировании функциональных элементов.

Поэтому, весьма актуальной, является задача неразрушающего контроля кристаллов при их препарировании когда, например, «записанная» в изделия информация может сохраняться.

Одним из возможных приемов препарирования кристалла с сохранением работоспособности является вскрытие его с обратной стороны (рис. 5).

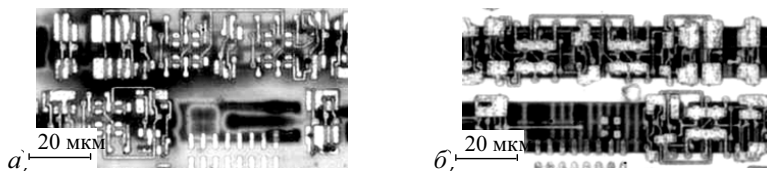


Рис. 5. Фрагмент топологии кристалла: *а* – после удаления структурообразующих слоев; *б* – после удаления Si с обратной стороны

Процесс препарирования микросхемы с обратной («тыльной») стороны с возможностью сохранения ее работоспособности заключается в удалении части корпуса ИС, а также утонении самого кристалла механиче-

скими методами, жидкостным химическим или реактивно ионно-плазменным травлением.

Данная научно-исследовательская работа проводится в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Литература

1. Лучинин В.В., Сазанов А.П., Серкова М.Н., Усикова М.А. Препарирование кристаллов интегральных схем. // Петербургский журнал электроники, 2009. № 3–4. С. 5–27.
2. Положительное решение о патентной заявке №2009114282 от 23.12.2009.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ
СВЕТОДИОДОВ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ Харламов Н.А.¹, Сушков В.П.¹, Кузнецов Г.Д.¹, Билалов Б.А.²¹Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», Москва²Дагестанский государственный университет, Махачкала

Развитие полупроводниковой электроники требует исследований различных полупроводниковых материалов практически по всем направлениям. В настоящее время существует потребность в полупроводниковых приборах стойких к воздействию высокой температуры, радиации, в приборах, работающих в коротковолновой области оптического диапазона. Это связано с различными применениями данных приборов в микроэлектронике, медицине, военной технике и пр. Такие приборы не могут быть созданы на основе широко используемых в твердотельной электронике классических полупроводниковых материалов (Si , Ge , A^3B^5 , A^2B^6) из-за недостаточной тепловой, барической и радиационной стойкости. Важное значение в этой связи приобретает использование карбида кремния и твердых растворов на его основе, т. к. в силу удачного сочетания полупроводниковых и физико-химических свойств, приборы на их основе обеспечивают высокую надежность и стабильность параметров при экспериментальных условиях эксплуатации.

Наиболее перспективными в этом отношении являются твердые растворы карбида кремния с нитридом алюминия $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$. Благодаря большой ширине запрещенной зоны ($3 \leq E_g \leq 6,2$ эВ) твердые растворы $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ найдут применение особенно в тех областях, где требуется анализ ультрафиолетового (УФ) излучения при наличии мощного видимого или инфракрасного фона. Среди возможных применений можно назвать: датчики пламени и нагрева, приборы для измерения биодоз УФ (мониторы загара), диагностики плазмы, детектирования следов от двигателей ракет и т. д. [1].

Актуальной является разработка модельных представлений для формирования наноразмерных гетерокомпозиций на основе твердых растворов в системе AlN-SiC .

Использование средств компьютерного моделирования позволяет овладеть новым, намного более глубоким уровнем понимания физических процессов, происходящих в приборах, и, на основе этих знаний, возможно осуществить оптимизацию их конструкций.

Существует большое количество средств моделирования полупроводниковых электронных приборов и интегральных схем. Перечень средств моделирования с краткими описаниями приведен на Интернет-сайте. Каждая программа имеет как свои преимущества, так и недостатки.

В качестве такой оптимальной программы была выбрана программа SimWindows (SW), версия 1.5, разработанная в Центре Оптоэлектронных Систем при Колорадском Университете в г. Боулдер, США.

Результаты расчета зависимости ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ представлены на рисунке 1.

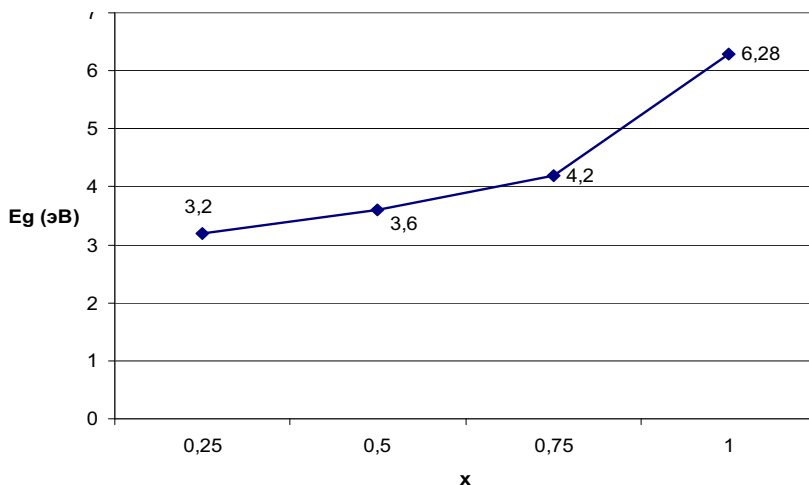


Рис. 1. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$

На основе этих данных были составлены файлы приборов и файл материала, которые позволили провести моделирование различных полупроводниковых приборов на основе твердого раствора $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$. На рисунке 2 показана зонная диаграмма гетероструктуры на основе твердого раствора $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ с тремя квантовыми ямами. Количество квантовых ям задавалось в файле прибора. Для сравнения была также смоделирована структура с четырьмя квантовыми ямами. Зонная диаграмма такой структуры показана на рисунке 3.

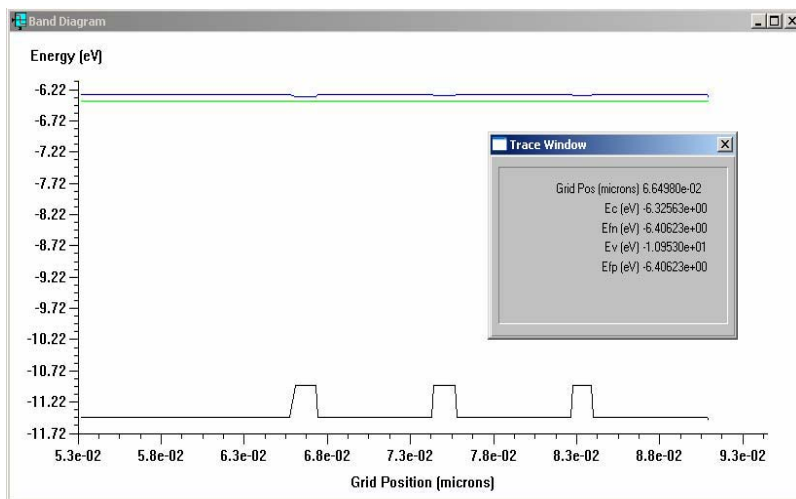


Рис. 2. Зонная диаграмма гетероструктуры ультрафиолетового светодиода на основе твердого раствора $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ с тремя квантовыми ямами

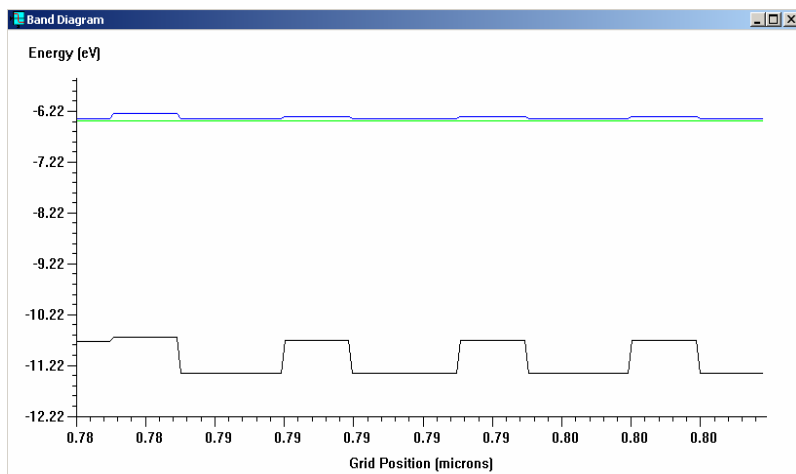


Рис. 3. Зонная диаграмма гетероструктуры ультрафиолетового светодиода на основе твердого раствора $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ с тремя квантовыми ямами

Если бы рекомбинация неравновесных электронов и дырок, вводимых в выпрямляющий электрический переход или в прилегающие к нему области при прохождении прямого тока, происходила только с излучением фотонов, то внутренний квантовый выход (отношение излученных фотонов к числу рекомбиниовавших пар носителей) был бы равен 100 %. Од-

нако значительная часть актов рекомбинации может заканчиваться выделением энергии в виде элементарных квантов тепловых колебаний - фононов. Такие переходы электронов между энергетическими уровнями называют безызлучательными. Соотношение между излучательными и безызлучательными переходами зависит от ряда причин, в частности от структуры энергетических зон полупроводника, наличия примесей, которые могут увеличивать или уменьшать вероятность излучательных переходов [2]. Уровни безызлучательной и излучательной рекомбинации, полученные при моделировании, представлены на рисунке 4.

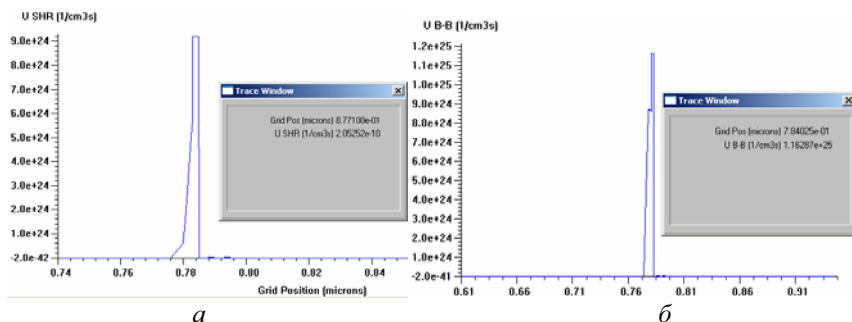


Рис. 4. Уровни безызлучательной (а) и излучательной (б) рекомбинации

Как видно из рисунка, рекомбинация проходит только в одной квантовой яме. Это подтверждает график распределения заряда, показанный на рисунке 5.

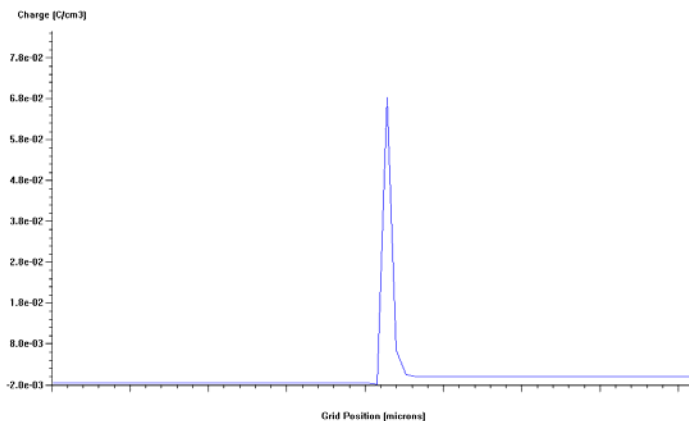


Рис. 5. Полный заряд

На основе полученных при моделировании данных был рассчитан внутренний квантовый выход светодиода на основе твердого раствора $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$.

На основе полученных при моделировании данных был рассчитан внутренний квантовый выход светодиода на основе твердого раствора $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$.

Квантовый выход – это число излученных квантов света на одну рекомбинировавшую электронно-дырочную пару. Различают внутренний и внешний квантовый выход. Внутренний – в самом p - n -переходе, внешний – для прибора в целом. Внутренний квантовый выход для хороших кристаллов с хорошим теплоотводом достигает почти 100 %, рекорд внешнего квантового выхода для красных светодиодов составляет 55 %, а для синих – 35 %. Внешний квантовый выход – одна из основных характеристик эффективности светодиода.

Внутренний квантовый выход для светодиодов с тремя и четырьмя квантовыми ямами составил 55,6 и 56,2 %, соответственно, что является отличным показателем для ультрафиолетового светодиода.

Литература

1. Сафаралиев Г.К., Билалов Б.А. Абилова Н.А., Кардашова Г.Д., Гитикчиев М.А., Рашидов И.Х. Твердые растворы на основе карбида кремния. / материалы для экстремальной электроники. 5-я Международная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии», Кисловодск, 2005. С. 368.
2. Zangvil A., Ruh R. Phase relationships in the silicon carbide-aluminum nitride system. // J. Amer. Ceram. Soc., 1988, v. 71, № 10.

ПАРАМЕТРЫ ГЛУБОКИХ РАДИАЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ
В ДЕТЕКТОРНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ GaAs

Черных А.В., Черных С.В., Диденко С.И., Кольцов Г.И.,
Лагов П.Б., Роговский Е.С., Мусалитин А.М., Коновалов М.П.

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Национальный
исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

В полупроводниковых структурах и приборах на основе GaAs обычно наблюдаются эффекты захвата носителей, обусловленные наличием глубоких уровней и дефектов. Такие явления характерны для этих материалов в большей степени, чем для Si и Ge. Эффекты захвата проявляются при переходных процессах во всех типах транзисторов, диодов и источниках света на основе GaAs, и поэтому их характеристики часто имеют гистерезис. Указанные явления могут стать доминирующими при температурах намного ниже 300 К. В GaAs они выражены более резко, чем в приборах на основе Si и Ge, поскольку GaAs является более широкозонным и, кроме того, бинарным полупроводником.

Настоящая работа направлена на изучение влияния кинетики накопления глубоких центров на параметры детекторных структур на основе VPE GaAs с целью создания радиационно-стойких детекторов.

Для получения 50 мкм высокоомных рабочих слоев арсенида галлия использовалась хлоридная технология. Обычно уровень фонового легирования в хлоридном методе составляет $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$, что недостаточно для получения требуемых характеристик структур, поэтому при выращивании были использованы специальные приемы, позволяющие понизить фон неконтролируемого легирования. Так, для уменьшения вхождения в растущий слой донорных микропримесей VI группы (в первую очередь, серы и селена) повышалась температура роста и снижалась скорость роста эпитаксиального слоя. Для «борьбы» с вхождением кремния – основной фоновой примеси IV группы – использовалось добавление в газовую фазу над источником галлия микроколичеств воды. Приведенная технология позволила получить слои с концентрацией носителей заряда менее $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

Далее создавали структуры с потенциальными барьерами типа контакта Шоттки или *p-i-n* структуры. Конструкция слоев представлена в таблице 1. Структуры детекторов с контактом Шоттки и *p-i-n* показаны, соответственно, на рисунках 1 и 2.

Таблица 1. Конструкция слоев

Выпрямляющий контакт	<i>i</i> -слой	n^+ -буфер	n^{++} -подложка
p^+ -слой, $1,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ 0,3 мкм	$<10^{12} \text{ см}^{-3}$ 42 мкм	$7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ 4,5 мкм	$2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ 500 мкм (легир. Si)
Pt или Ti БШ	$<10^{12} \text{ см}^{-3}$ 42 мкм	$7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ 4,5 мкм	$2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ 500 мкм (легир. Si)

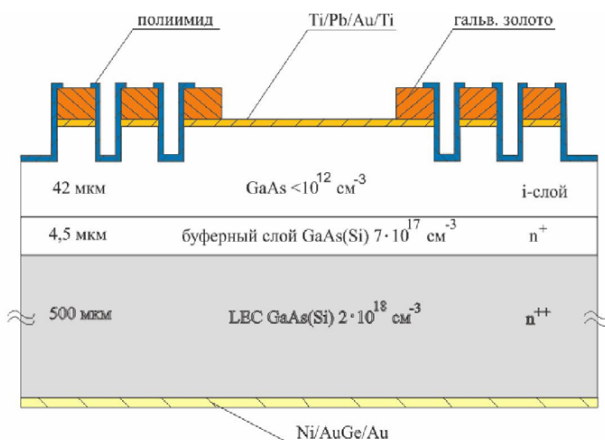


Рис. 1. Структура детектора с контактом Шоттки

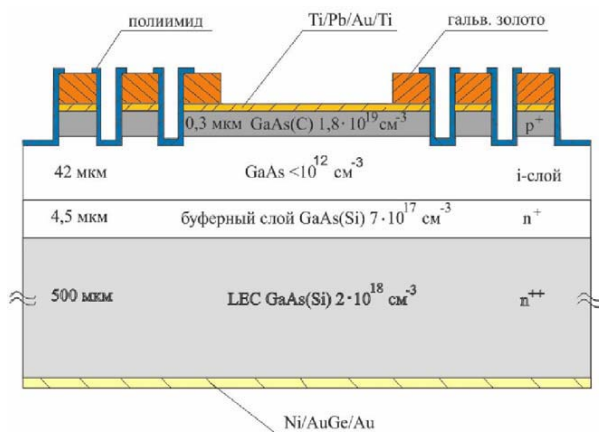


Рис. 2. Структура детектора с $p-i-n$ структурой

Для исследования «родных» и введенных в процессе облучения дефектов в детекторные структуры использовали метод емкостной релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ). Спектр образца с Ti БШ при подаче обратного смещения 10 В без облучения представлен на рисунке 3.

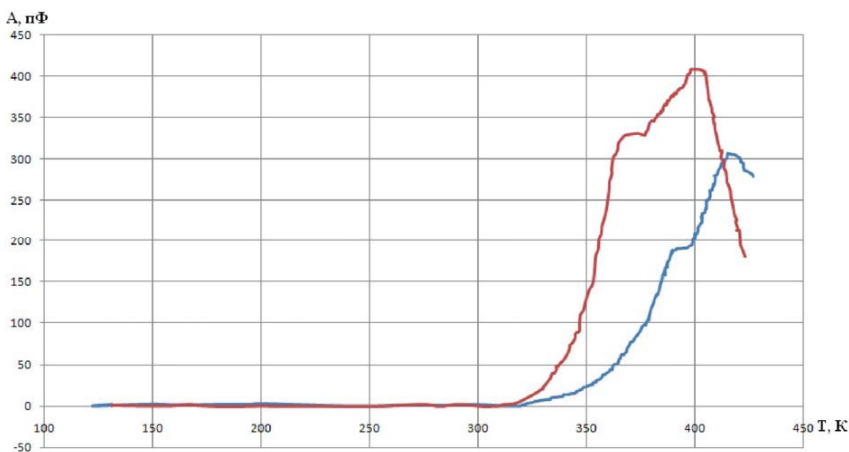


Рис. 3. Спектр образца с Ti БШ при подаче обратного смещения 10 В (без облучения)

На установке ЭЛУ-6 образец с БШ Ti облучался потоком электронов с энергией 6 МэВ и флюенсом Φ $1 \cdot 10^{13}$ и $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Результаты расчета основных параметров до и после облучения представлены в таблице 2.

Таблица 2. Основные параметры обнаруженных глубоких центров

Барьер	$\Phi, \text{см}^{-2}$	$U_{\text{вн}}, \text{В}$	$T_1, \text{К}$	$T_2, \text{К}$	$N, \text{см}^{-3}$	$\sigma, \text{см}^2$	$E_{\text{ГУ}}, \text{эВ}$
Ti БШ	0	-10	373	393	$5 \cdot 10^{13}$	$2,1 \cdot 10^{-15}$	0,62
	0	-10	400	413	$7,2 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{-11}$	1,08
	0	0,5	400	423	$3,7 \cdot 10^{14}$	$1,2 \cdot 10^{-16}$	0,62
	$1 \cdot 10^{13}$	-10	199	209	$6,6 \cdot 10^{13}$	$2,9 \cdot 10^{-14}$	0,33
	$2 \cdot 10^{13}$	-10	218	232	$1,3 \cdot 10^{14}$	$1,1 \cdot 10^{-15}$	0,31
Pt БШ	0	-5	358	376	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{-14}$	0,64
	0	-5	383	398	$6,8 \cdot 10^{11}$	$5,5 \cdot 10^{-12}$	0,86
	0	0,5	361	375	$6,6 \cdot 10^{12}$	$3,5 \cdot 10^{-12}$	0,84
p-i-n	0	-10	369	389	$7,6 \cdot 10^{13}$	$8,6 \cdot 10^{-15}$	0,62
	0	-10	395	411	$1,8 \cdot 10^{14}$	$2,2 \cdot 10^{-12}$	0,86
	0	0,5	382	402	$4,5 \cdot 10^{14}$	$3,9 \cdot 10^{-15}$	0,66

После облучения образца с БШ Ti на установке ЭЛУ-6 был обнаружен глубокий уровень с энергией 0,32 эВ. Возможно, данный уровень возник в результате образования вакансии галлия при облучении (V_{Ga}). При увеличении потока электронов в два раза увеличивается концентрация этих центров от $6,6 \cdot 10^{13}$ до $1,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. При дальнейшем увеличении потока электронов сигнал данного уровня не наблюдается. Это возможно связано как с аппаратным несовершенством, так и с возможностью преобразования уровня в EL2-центр.

Спектр образца с Ti БШ при подаче прямого смещения 0,5 В без облучения представлен на рисунке 4.

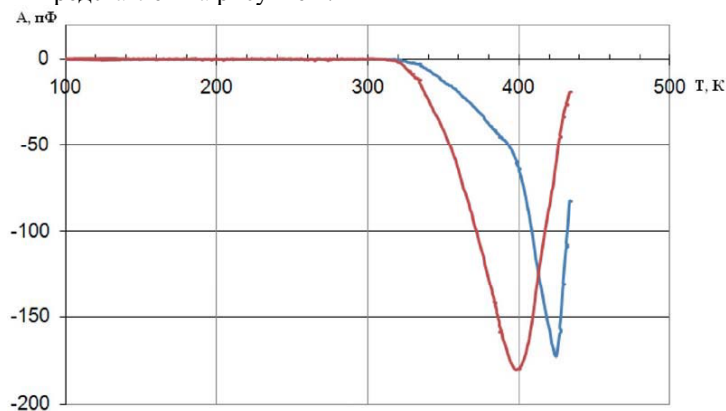


Рис. 4. Спектр образца с Ti БШ при подаче прямого смещения 0,5 В (без облучения)

Закключение

В работе показаны результаты исследования детекторов ядерного излучения, полученных по различным технологическим схемам, на наличие глубоких уровней. Результаты анализа релаксационной спектроскопии глубоких уровней показали наличие двух глубоких центров в каждом из образцов при обратном смещении и одного при прямом смещении.

Оценена радиационная чувствительность исследуемых детекторов, выявлена связь между конкретными глубокими центрами и параметрами детекторов, даны рекомендации по их использованию в условиях ионизирующего излучения.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ *p-i-n*-ДЕТЕКТОРОВ
ЯДЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ GaAs

Черных А.В., Черных С.В., Диденко С.И.,
Кольцов Г.И., Орлова М.Н., Богушевская В.А.

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Национальный
исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

Исследовались спектральные характеристики *p-i-n*-детекторов излучений на VPE-GaAs, для чего измеряли амплитудные спектры детекторов от источников α -, γ -излучений. Амплитудные спектры снимались по стандартной методике с использованием 1024-канального амплитудного анализатора при комнатной температуре, образцы и источники располагались в темновой камере, все спектры набирались в течение 1 часа. Для оценки шумов исследуемых образцов и спектрометрического тракта снимался также сигнал, подаваемый с генератора. Энергетический эквивалент шума определялся как ширина пика генератора в килоэлектрон-вольтах на половине высоты (FWHM).

Для изготовления рабочих слоев детекторов нами был выбран GaAs, получаемый хлоридной эпитаксией, который является на данный момент самым «чистым» и качественным GaAs материалом [1, 2]. Для получения сравнительно толстых (~ 45 мкм) высокоомных ($n < 10^{12} \text{ см}^{-3}$) слабокомпенсированных эпитаксиальных слоев арсенида галлия использовалась хлоридная технология – известная система Ga-AsCl₃-H₂.

Изготовление p^+ -слоев проводили эпитаксиальным выращиванием или ионной имплантацией. Процессы по «доращиванию» структур эпитаксиальными слоями p^+ -типа проводили МОС-гидридным методом (система Ga(CH₃)₃ – AsH₃-H₂) на установке с реактором горизонтального типа и с резистивным нагревом подложек. Это позволило получать слои GaAs с концентрацией дырок до $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и толщиной 0,3 мкм. Имплантированные p^+ -слои создавали ионным легированием Be с энергией 30 кэВ и дозой $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, после чего структуру защищали SiO₂ и отжигали при 750 °С в течение 30 мин.

Использовали омический контакт Ti/Pd/Au к слоям p -типа, а Ni/AuGe/Au – к слоям n -типа.

После формирования контактов к обеим сторонам подложки, на рабочей стороне создавали контактные площадки и систему охранных колец. Детекторы на *p-i-n* структурах изготавливали как по планарной, так и ме-

затехнологии. Для упрощения сравнения и анализа характеристик все структуры создавали с одинаковой топологией и размерами: площадь активной области $2,3 \text{ мм}^2$, площадь входного окна $1,8 \text{ мм}^2$. Исследуемые детекторы, изготовленные по обоим вариантам технологий, представлены на рисунке 1. Поверхность детекторов пассивировали полиимидом.

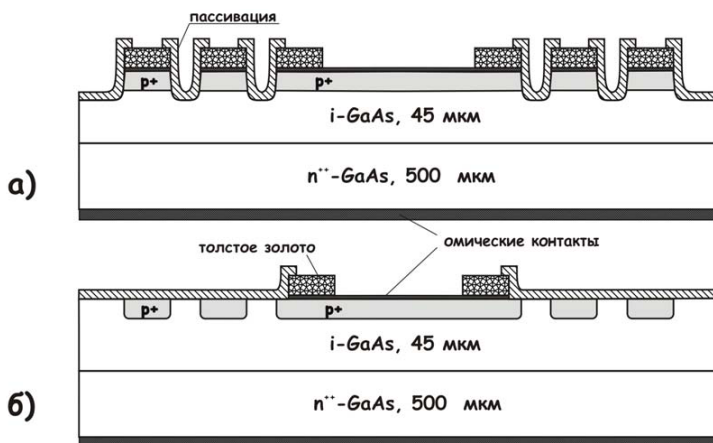


Рис. 1. Принципиальные конструкции исследуемых детекторов: *а* – мезоструктура, *б* – планарная технология

Детекторы облучались от радиоактивных гамма-источников ^{241}Am и ^{57}Co активностью 130 и 26,5 кБк, соответственно. Использовались стандартные источники типа ОСГИ, активная часть которых диаметром 3 мм загерметизирована между двумя полиимидными пленками, фиксирующимися плоским алюминиевым кольцом диаметром 25 мм.

Источники располагались непосредственно на корпусе детектора, центр активной области источника совпадал с центром приемного окна детектора, расстояние до детектора составляло 2,2 мм. Пучок, соответственно, не коллимировался.

В таблице представлены энергии, испускаемых квантов, и соответствующие им абсолютные интенсивности в спектрах источников, выраженные в процентах, (доля распадов с испусканием кванта определенной энергии в общем количестве распадов) для использованных изотопов.

На рисунке 2 представлен спектр от обоих источников $^{241}\text{Am} + ^{57}\text{Co}$, полученный с помощью эпитаксиальной $p\text{-}i\text{-}n$ -структуры при обратном смещении 30 В и комнатной температуре. В спектре отчетливо видны все восемь линий источников 6,5, 14,4, 17,6, 21,0, 26,3, 59,5, 122,06 и 136,47 кэВ (на рисунке, соответственно, пики 1–5, 7, 9 и 10).

Таблица. Параметры используемых гамма-источников

^{241}Am (432,6 y)			^{57}Co (271,8 d)		
Линия	E_γ , кэВ	Эфф., %	Линия	E_γ , кэВ	Эфф., %
$N_p L_\alpha$	<13,975>	<13,3>	$\text{Fe } K_{\alpha 2}$	<6,469>	<54,7>
$N_p L_\eta$			$\text{Fe } K_{\alpha 1}$		
$N_p L_\beta$			$\text{Fe } K_{\beta 1}$		
$N_p L_\gamma$	17,611	20,2	$\gamma \text{ M1}$	14,4119	9,54
γE_1	20,997	5,2	$\gamma \text{ M1+1,4\%E2}$	122,0612	85,5
γE_1	26,3445	2,4	$\gamma \text{ E2}$	136,4730	10,69
γE_1	59,5364	37,5	$\gamma [\text{M1+E2}]$	691,982	0,158

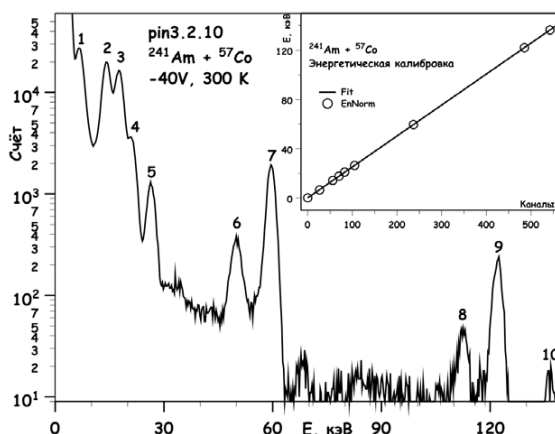


Рис. 2. Гамма-спектр, полученный с помощью *p-i-n* структур

Детекторы позволили получить в высшей степени линейный отклик во всем диапазоне исследуемых энергий от 6 до 140 кэВ (рисунок 2, вставка), отношение отклонения аппроксимирующей прямой от экспериментальных точек к соответствующей энергии $[(E_{\text{peak}} - E_{\text{fit}})/E_{\text{peak}}] \cdot 100\%$ составляет менее 1 % (E_{fit} – значение аппроксимирующей прямой, E_{peak} – экспериментальное значение). Пики с энергиями 49,9 и 112,4 кэВ (6 и 8) обусловлены вылетом фотонов характеристического излучения материала детектора, их энергия меньше, чем для соответствующих пиков полного поглощения 59,54 (^{241}Am) и 122,1 кэВ (^{57}Co) на 9,6 кэВ что находится между значениями энергий фотонов K_α -серии Ga и As (9,2 и 10,5 кэВ) Присутствие пиков вылета в спектре связано с относительно невысокой для γ -излучения толщиной рабочего слоя детектора (42–46 мкм), однако относительный вклад вылета резко уменьшается с ростом толщины рабочего слоя, так для 42 мкм образцов он 25–30 %, а для 46 мкм уже 16–18 %. Поэтому данный эффект возможно сильно уменьшить, например, увеличить чувствительную область до 100 мкм.

На линии 59,54 кэВ (^{241}Am) все типы структур показали практически одинаковое энергетическое разрешение при ширине пика генератора 2,3 кэВ примерно 2,4 кэВ. Лучшее разрешение которое было получено – это 2,23 кэВ (15,6 %) на линии 14,41 (^{57}Co) и 2,3 кэВ (менее 2 %) для 122,1 кэВ (^{57}Co), что для температуры эксперимента в 300 К является достаточно высоким результатом.

Измеренная эффективность сбора заряда для γ -квантов показала что уже при 20 В обратного смещения сбор для всех типов детекторов близок к 100 %, однако, с увеличением смещения вплоть до 40 В энергетическое разрешение продолжает несколько улучшаться (примерно на 10 %).

На рисунке 3 представлены спектральные характеристики источника ^{241}Am для p - i - n детекторов в сравнении с поверхностно-барьерными детекторами при нулевом смещении. Все спектры имеют характерную форму, связанную с низким сбором дырочной составляющей сигнала, однако наилучший сбор, примерно 50–60 % имеют p - i - n структуры.

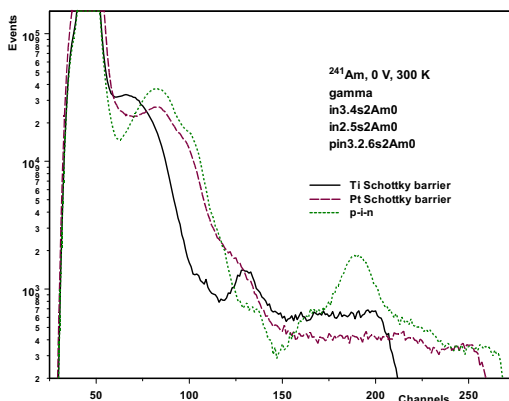


Рис. 3. Гамма-спектры ^{241}Am различных типов детекторов при нулевом смещении (логарифмический масштаб)

Для сравнения на рисунке 4 приведена форма спектра при –40 В для p - i - n -детектора. Поскольку, гамма-кванты наводят ионизацию (практически равномерно) во всем объеме i -слоя детектора, то эффективность сбора определяется обоими типами носителей и при отсутствии сбора дырок линии в спектре будут размываться в «хвосты». Это, четко видно на примере линии 59,54 кэВ, на рисунке 3 эта линия размыта в «хвосты» (для p - i - n детектора от 100 до 260 канала), тогда как при полном сборе (спектр p - i - n детектора на рисунке 4) линии в 59,54 соответствует пик полного поглощения в 270 канале. По той же причине в спектрах на рисунке 3 мы наблюдаем слияние линий 14 и 17,6 кэВ.

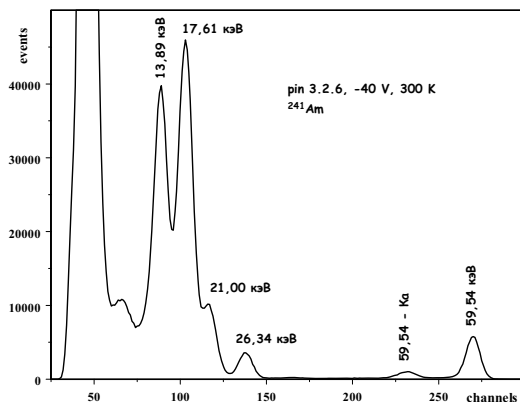


Рис. 4. Амплитудный спектр ^{241}Am , полученный от p - i - n -детектора при обратном смещении -40 В (линейный масштаб)

При снятии α -спектров детекторов применяли источники: «триплет» ($^{233}\text{U} + ^{239}\text{Pu} + ^{238}\text{Pu}$), ^{238}Pu , ^{226}Ra . Для уменьшения потерь энергии альфа-частиц в мертвом слое детекторов и воздушном зазоре источник располагали на расстоянии $40\text{--}70$ мм и облучение проводили в вакууме при остаточном давлении 10^{-2} мм рт. ст. Все структуры во время измерения находились при комнатной температуре. Для линии $5,499$ МэВ источника ^{238}Pu для детекторов с p - i - n -структурой составило в среднем $25,5$ кэВ, при шуме около $13,0$ кэВ. Детекторы позволили отчетливо разрешить пики от α -частиц с энергиями $5,56$ и $5,499$ МэВ.

Эффективность сбора заряда детектора (CCE) на α -частицах определяли относительно максимальной по центрам тяжести распределений при различных смещениях на детекторе. При максимально возможном сборе положение пика не меняется, при неполном сборе уменьшение смещения вызывает дрейф канала пика в сторону каналов с меньшими номерами. CCE для ^{238}Pu составило $70\text{--}80\%$ при нулевом смещении, а при обратном смещении в 20 В сбор приближался к 100% .

Детекторы на p - i - n структурах продемонстрировали высокое энергетическое разрешение при комнатных температурах для всех типов исследуемых частиц. Оба типа детекторов показали высокую линейность отклика для γ -квантов в диапазоне от 6 до 140 кэВ и α -частиц от 4 до 8 МэВ.

Литература

1. В.А. Беспалов, А.В. Воронцов, А.А. Горбацевич и др. // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74. № 3. – С. 28–36.
2. High resolution X-ray spectroscopy using a GaAs pixel detector / Alan Owens, M. Bavdaza, A. Peacock et al. // Nucl. Instrum. and Methods. – 2002. – A479. – P. 531–534.

ВЫБОР КОНТАКТА ШОТТКИ К VPE-GaAs ДЛЯ
СОЗДАНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-БАРЬЕРНЫХ
ДЕТЕКТОРОВ ЯДЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Черных А.В., Черных С.В., Диденко С.И., Кольцов Г.И., Сиделев А.В.

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Национальный
исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

Простейшим способом изготовления детекторов, обладающих всеми необходимыми свойствами, является нанесение выпрямляющего контакта – барьера Шоттки, позволяющего получать малые обратные токи при заданных напряжениях смещения и создавать, таким образом, широкие чувствительные области пространственного заряда без опасения получить высокий уровень шумов самого детектора. Основное его преимущество – технологичность изготовления и простота управления параметрами детектора, которая сводится, в основном, к выбору металла и режима его нанесения на поверхность полупроводника, тогда как формирование p^+ слоя достаточно трудоемко и требует использования процессов эпитаксии или ионного легирования.

Данная работа посвящена изучению характеристик барьеров Шоттки, созданных на полуизолирующих эпитаксиальных пленках VPE арсенида галлия с помощью нанесения титановых и платиновых контактов.

В качестве исходных образцов использовали полуизолирующий GaAs n -типа с концентрацией носителей менее 10^{12} см^{-3} и толщиной 40 мкм, выращенный хлоридным методом, на подложке n^+ -GaAs, легированной кремнием до концентрации $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Холловские измерения проведенные на специально легированных до $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ слоях, дают подвижность электронов μ_n порядка 7400 и $1,5 \cdot 10^5 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 300 и 77 К, соответственно, что говорит о низкой компенсации данного материала.

В качестве материала выпрямляющего контакта были выбраны наиболее технологичные металлы, имеющие высокую работу выхода и обладающие хорошей адгезией к GaAs – титан и платина.

Нанесение титана на поверхность эпитаксиального слоя производилось методом магнетронного распыления в вакууме на предварительно отожженную при 200 °С в течение 20 минут подложку. Формирование платинового контакта проводилось катодным распылением также на предварительно отожженную подложку при температуре 300 °С в течение 20 минут. Непосредственно перед напылением контактов рабочая поверхность

пластин обрабатывалась в 50 % водном растворе HCl для удаления поверхностного окисла. Для формирования барьерного слоя и контактных межсоединений в приборе использовались системы металлов Pd/Au и TiN/Au для первого и второго вариантов соответственно. Затем проводилось формирование меза структуры с последующей ее пассивацией. Площадь барьера Шоттки при этом составила $2,3 \text{ мм}^2$. Приборы с Pt контактом затем отжигались при температуре 450°C 1 минуту. В качестве омического контакта к обратной стороне использовалась система металлизации Ni/AuGe/Au.

Для оценки толщины эпитаксиального слоя и контактной разности потенциалов снимались вольт-фарадные характеристики (ВФХ) детекторов. Характерной особенностью ВФХ разработанных структур является постоянство емкости от обратного смещения, что указывает на то, что уже при нулевом смещении, область пространственного заряда занимает практически всю толщину рабочей области полуизолирующего GaAs. Рассчитанное из емкости значение области пространственного заряда составляет примерно 36 мкм, что несколько меньше значения толщин эпитаксиальных слоев и, по всей видимости, связано с распространением поля в бока. Из перестроенной зависимости $C^{-2} = f(U)$ для прямого смещения следует, что концентрация в рабочем слое n_b составляет величину $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, а контактный потенциал ϕ_K для обеих структур порядка 0,65 В.

Для расчета характеристик барьеров Шоттки и определения таких параметров как коэффициент идеальности n , высота потенциального барьера ϕ_B , а также механизмов прохождения тока через потенциальный барьер измеряли прямую ветвь ВАХ при различных температурах в интервале $22\text{--}95^\circ\text{C}$. Вольтамперные характеристики платиновых структур для различных температур приведены на рисунке 1.

Для расчета параметров барьеров оценивали применимость теории термоэлектронной эмиссии и диффузионной теории прохождения носителей заряда через потенциальный барьер для данных структур. Критерием применимости того или иного случая служит соотношение между величинами тепловой и дрейфовой скорости. Расчет показывает, что при комнатной температуре значение тепловой скорости для GaAs с эффективной массой электронов $0,068 \cdot m_0$, составляет величину, равную $1,45 \cdot 10^5 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Дрейфовая скорость электронов при нулевом смещении определяется контактным потенциалом и, принимая его равным 0,65 В, получаем дрейфовую скорость в максимуме электрического поля равную $1,5 \cdot 10^4 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. То есть соблюдается условие применимости диффузионной теории Шоттки $v_T \gg v_D$. Выражение плотности тока согласно теории термоэлектронной эмиссии и в диффузионной теории практически не отличаются друг от друга, однако плотность тока насыщения в диффузионной теории слабо зависит от температуры и определяется приложенным смещением.

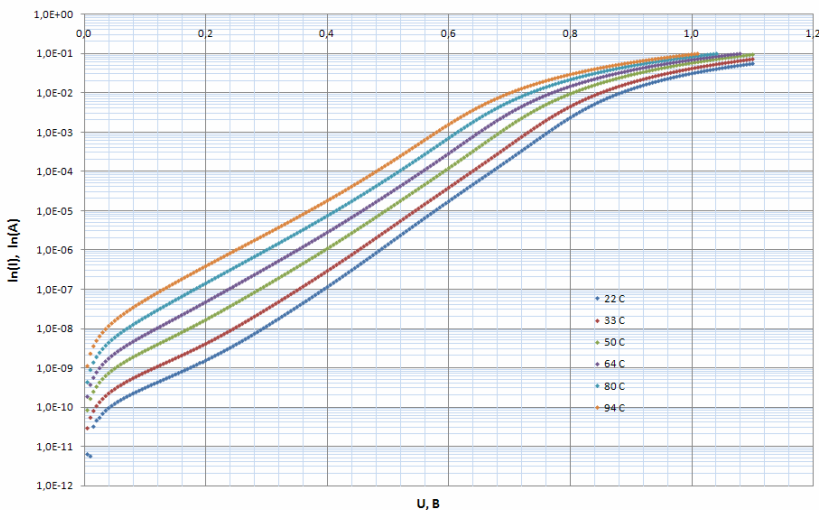


Рис. 1. Вольтамперные характеристики платиновых структур для различных температур

Согласно диффузионной теории ток диода определяется соотношением

$$I_d = S \cdot q \cdot \mu_n \cdot N_C \cdot \left[\frac{2 \cdot q \cdot n_b}{\epsilon_s} \cdot (U_{bi} - \Phi_K) \right]^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{-q \cdot \Phi_b}{k \cdot T}\right) \cdot \left[\exp\left(\frac{q \cdot U_{bi}}{k \cdot T}\right) - 1 \right],$$

где S – площадь барьера Шоттки; N_C – плотность состояний в зоне проводимости.

Спрямляя прямую вольтамперную характеристику детектора, в координатах $\ln(I_d / \sqrt{U_{bi} - \Phi_K})$ от приложенного смещения в интервале $k \cdot T / q \ll U_{bi} \ll I_d \cdot R_s$ находим наклон линии b_1 и отрезок b_0 , отсекаемый ею на оси абсцисс. Тогда коэффициент идеальности n и высота барьера Φ_b , соответственно, равны

$$n = \frac{q}{b_1 \cdot k \cdot T};$$

$$\Phi_b = \frac{k \cdot T}{q} \cdot \left\{ \ln \left[S \cdot q \cdot \mu_n \cdot N_C \cdot \left(\frac{2 \cdot q \cdot n_b}{\epsilon_s} \right)^{1/2} \right] - b_0 \right\}.$$

Таким образом, используя значения параметров определенных из измерений, описанных выше, для комнатной температуры находим высоты барьеров 0,82 и 0,85 эВ и коэффициенты неидеальности 1,7 и 1,5, соответственно, для титанового и платинового барьеров.

Строя температурную зависимость $b_0(1/T)$ из наклона прямой, также получаем значения высот барьеров равные 0,84 и 0,87 эВ, соответственно, для титанового и платинового контактов (рисунок 2).

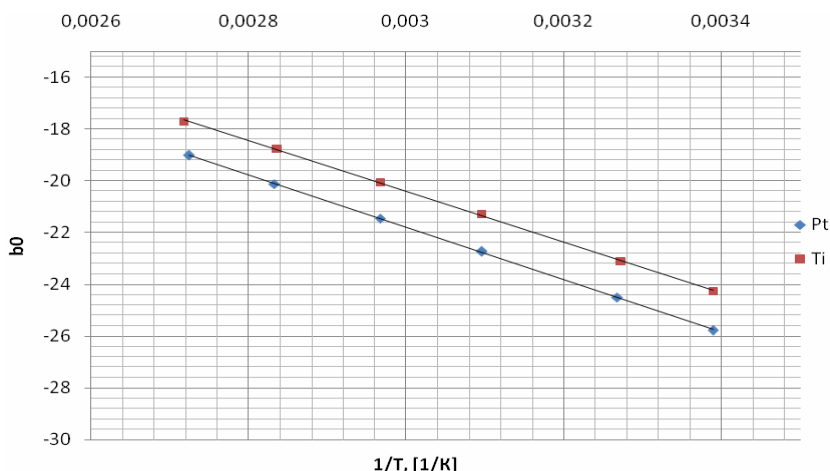


Рис. 2. Зависимость $b_0(1/T)$ для титанового и платинового контактов

При измерении спектральных характеристик исследуемых образцов поверхностно-барьерных детекторов от α -источников ^{238}Pu , ^{226}Ra (рис. 3.) детекторы показали очень высокое энергетическое разрешение и эффективность сбора заряда (ССЕ), а также линейный отклик в исследуемом диапазоне от 4 до 8 МэВ, что подтверждает качество выбранной технологии и правильность выбора материалов контактов. Так для линии 5,499 МэВ источника ^{238}Pu , в среднем для детекторов с контактом Шоттки, ширина пика на полувысоте (FWHM) составила 20,7 кэВ при энергетическом эквиваленте шума 10,0 кэВ. Лучшее разрешение, которое наблюдали на структурах с барьером Шоттки, – это 17,5 кэВ (0,3 %) при уровне шума 9,6 кэВ. ССЕ для ^{238}Pu составило 70–80 % при нулевом смещении, а при обратном смещении в 20 В сбор носителей заряда приближался к 100 %.

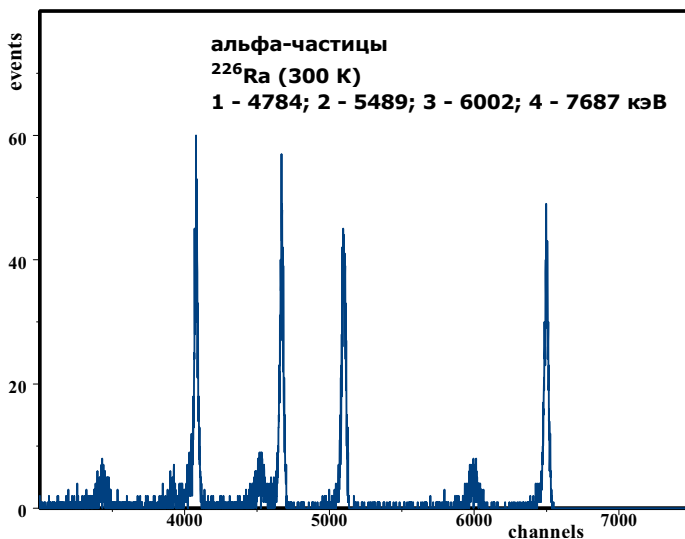


Рис. 3. Спектр ^{226}Ra , измеренный на детекторе с контактом Шоттки

Заключение

В работе показано, что для расчета параметров барьеров Шоттки на сравнительно толстых полуизолирующих слоях необходимо использовать диффузионную теорию прохождения носителей заряда через потенциальный барьер. Изготовленные контакты Шоттки к полуизолирующему VPE GaAs показали близкие к табличным значения высоты барьера и достаточно хорошие значения коэффициентов идеальности, что говорит о высоком качестве полученных контактов. Качество выбранной технологии и правильность выбора материалов контактов подтверждается также спектральными характеристиками, полученными на данных структурах.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЭЛЕКТРОМАССОПЕРЕНОС СВИНЦОВО-СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА, ПРИМЕНЯЕМОГО В ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯХ

Шомахов З.В., Кармоков А.М., Молоканов О.А.,
Нагоев Б.Н., Шухостанов А.К.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Свинцово-силикатные стекла широко используются в электронной технике, в частности, в качестве вторично-эмиссионных эмиттеров. Формирование качественного вторично-эмиссионного слоя существенно зависит от термодинамических параметров и характеристик технологических процессов формирования эмиссионного слоя. В настоящей работе изучено поведение удельной электропроводности σ свинцово-силикатного стекла С87-2, используемого для изготовления микроканальных пластин.

Образцы представляли собой специально приготовленные диски диаметром 24,8 мм и толщиной 0,42 мм. На торцовых поверхностях дисков методом вакуумного напыления были нанесены хромовые электроды. Измерения электропроводности проводились в вакууме не хуже 10^{-5} мм рт. ст.

На рис. 1 представлены температурные зависимости удельной электропроводности σ стекла С87-2, полученные при трех последовательных нагревах.

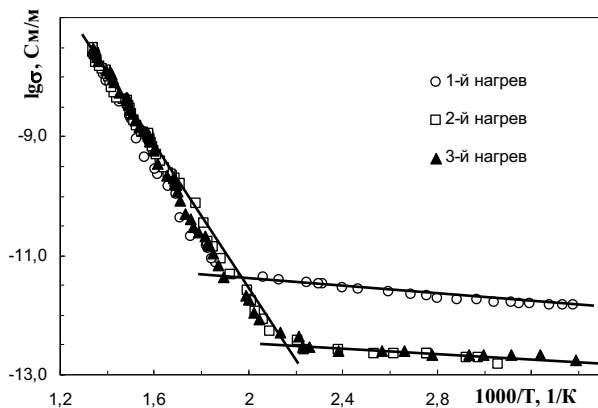


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности стекла С87-2 в процессе трех последовательных нагревов от комнатной температуры до 450 °С

На графике для каждого нагрева выделяются две линейные области. При повторных нагревах, по сравнению с первым, электропроводность в низкотемпературном участке уменьшается, при этом наблюдается, также, уменьшение наклона аппроксимирующей линии, который характеризует энергию активации электропроводности. При первом нагреве в низкотемпературной области энергия активации составляет 0,047 эВ, а при повторных – снижается до 0,036 эВ. В высокотемпературной области энергия активации во всех случаях практически совпадает и составляет 1,49 эВ.

В работах [1, 2] методом рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа установлены образование и рост наноразмерных кристаллических фаз в стекле С87-2. В данной работе проводилось исследование влияния структурных изменений на проводимость стекла. Опыты проводились при пропускании постоянного и знакопеременного электрического тока через образец.

На рис. 2 представлены кинетические кривые электропроводности стекла С87-2, полученные при изотермическом отжиге в вакууме при температурах 350, 400, 450 и 500 °С. Как видно из рисунка, при постоянном пропускании электрического тока проводимость стекла при всех температурах отжига со временем уменьшается.

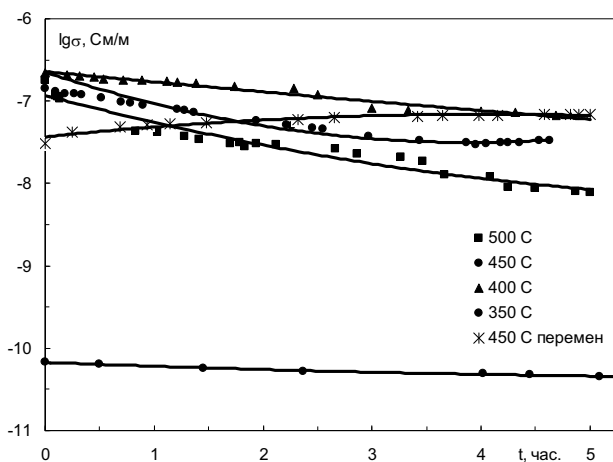


Рис. 2. Зависимость электропроводности от времени отжига в вакууме для образцов невосстановленного стекла С87-2 при различных температурах и непрерывном пропускании тока, а также при знакопеременном токе и температуре 450 °С

Полученные экспериментальные зависимости $\sigma(t)$ для указанных температур изотермической выдержки стекла с хорошей достоверностью аппроксимируются квадратичной зависимостью:

$$\sigma = 7 \cdot 10^{-9} t^2 - 5 \cdot 10^{-8} t + 1 \cdot 10^{-7} \text{ для } 500^\circ \text{C}, \quad (1)$$

$$\sigma = 6,6 \cdot 10^{-9} t^2 - 5,3 \cdot 10^{-8} t + 1 \cdot 10^{-7} \text{ для } 450^\circ \text{C}, \quad (2)$$

$$\sigma = 4 \cdot 10^{-9} t^2 - 5 \cdot 10^{-8} t + 2 \cdot 10^{-7} \text{ для } 400^\circ \text{C}, \quad (3)$$

$$\sigma = 6 \cdot 10^{-13} t^2 - 7 \cdot 10^{-12} t + 7 \cdot 10^{-11} \text{ для } 350^\circ \text{C}, \quad (4)$$

где в уравнениях (1)–(4) и далее в подобных σ в сименсах на метр, а t в часах.

При знакопеременном пропускании тока через стекло проводимость от времени отжига, наоборот, монотонно возрастает, и уравнение аппроксимации кривой в этом случае имеет вид:

$$\sigma = -2 \cdot 10^{-9} t^2 + 1 \cdot 10^{-8} t + 4 \cdot 10^{-8} \text{ для } 450^\circ \text{C}. \quad (5)$$

Сравнение двух кривых, полученных при температуре 450°C для постоянного и знакопеременного тока, показывает, что в процессе нагрева до температуры отжига с непрерывным пропусканием тока проводимость стекла возрастает, причем на один порядок величины больше, чем соответствующее возрастание для случая знакопеременного тока. В процессе отжига при постоянном пропускании тока проводимость уменьшается на $\sim 1,5$ порядка величины, а при знакопеременном пропускании тока наоборот увеличивается на $\sim 0,5$ порядка. При постоянном пропускании тока количество электричество прошедший через образец составляло $5,6 \times 10^{-2}$ Кл. Этот факт указывает на то, что при постоянном пропускании электрического тока электромассоперенос оказывает существенно влияние на проводимость и на структуру стекла. Рентгеноструктурные исследования, также подтверждают этот факт.

В процессе изотермического отжига удельная проводимость стекла увеличивается, тем интенсивнее, чем выше температура отжига (см. рис. 2). Уровень проводимости стекла при высокой температуре (500°C) стремится к $\sim 10^{-8}$ См/м. Обращает на себя внимание тот факт, что проводимость кристаллического кварца при 400°C составляет $\sim 10^{-8}$ См/м. Возможно, что именно растущие наноразмерные кристаллы диоксида кремния, зафиксированные на рентгенограммах, определяют конечный уровень проводимости.

Используя уравнения аппроксимации (1)–(5) определены времена отжига, при которых проводимость со временем больше не изменяется. Это означает, что структура стекла приходит в равновесное состояние. Для этого дифференцируя уравнения (1)–(4) по времени и минимизирую получим соотношение в виде:

$$d\sigma/dt = 2at - b = 0,$$

откуда

$$t = b/2a. \quad (6)$$

Таким образом, подставляя в последнее значения коэффициентов a и b из уравнений (1)–(4) получим время установления равновесия в структуре стекла С87-02 в зависимости от температуры отжига (рис. 4).

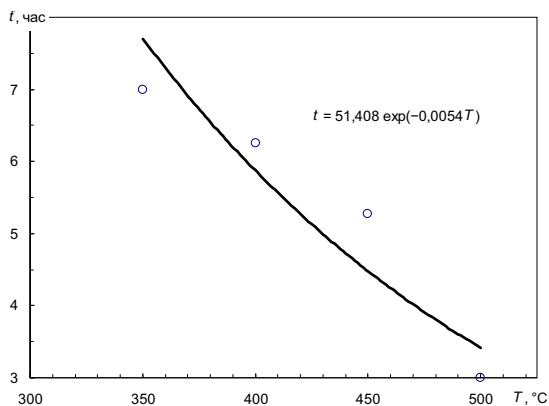


Рис. 4. Зависимость времени достижения фазового равновесия (релаксации) в стекле С87-2 от температуры отжига

Как видно из рисунка время установления равновесия в структуре стекла сильно зависит от температуры отжига, и эта зависимость для стекла С87-2 аппроксимируется уравнением:

$$t = 51 \exp(-0,0054 T).$$

Подставляя в это уравнение значение температуры изотермического отжига можно найти оптимальное время, необходимое для полной релаксации стекла при данной температуре при постоянном пропускании тока через образец.

На рис. 5. представлена зависимость $d\sigma/dt$ от времени отжига при различных температурах.

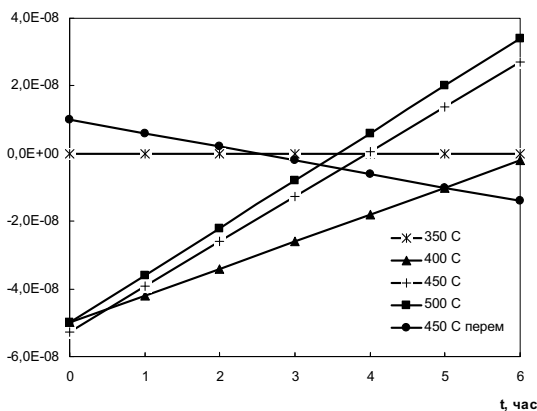


Рис. 5. Скорость изменения проводимости стекла С 87-2 в процессе изотермического отжига при различных температурах и непрерывном пропускании тока, а также при температуре 450 °С и знакопеременном токе

Как видно из рисунка, при непрерывном пропускании тока с повышением температуры отжига скорость изменения проводимости возрастает, и, как и следовало ожидать, $d\sigma/dt$ имеет максимальное значение при температуре 500 °С. При знакопеременном пропускании тока наоборот, скорость изменения проводимости уменьшается.

Наклон полученных линий показывает интенсивность изменения скорости (рис. 6). Как видно из рисунка при температурах 450 и 500 °С интенсивность изменения скорости выравниваются, т.е. в интервале этих температур изменения проводимости имеет максимальное значение и мало отличаются.

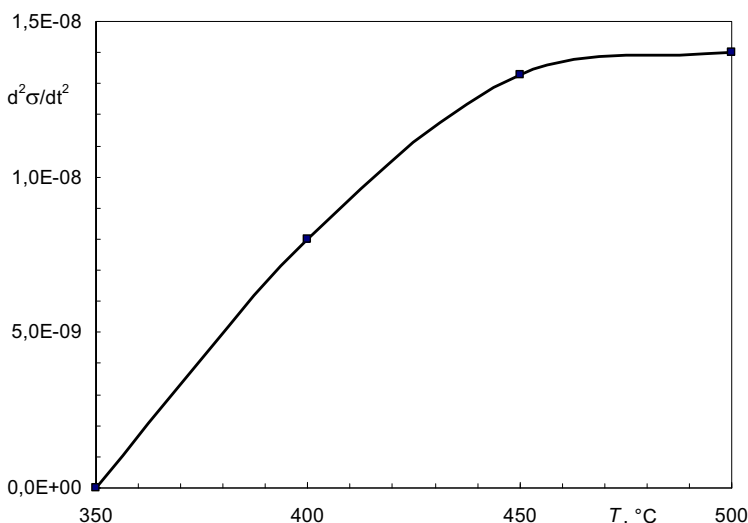


Рис. 6. Изменение интенсивности увеличения проводимости с повышением температуры отжига стекла С87-2

Сравнивая изменение энергии активации проводимости стекол со временем релаксации при различных температурах отжига можно предположить, что энергия активации проводимости будет изменяться со временем по такому же закону.

Зависимость проводимости стекол от температуры описывается формулой

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + \sigma_2 \exp\left(\frac{E_2}{kT}\right),$$

где σ_1 и σ_2 – предэкспоненциальные множители для высокотемпературной и низкотемпературной областей, соответственно, а E_1 и E_2 – соответствующие энергии активации проводимости. При низких температурах первое слагаемое этого уравнения много меньше второго, поэтому для низко-

температурной части зависимости можем пренебрегать его вкладом в общую электропроводность и переписать в виде:

$$\sigma = \sigma_2 \exp\left(\frac{E_2}{kT}\right).$$

Тогда подставляя значения σ из уравнений (1)–(4) можно оценить влияние релаксационных процессов в стеклах на энергию активации проводимости при различных изотермических отжигах. Из последнего уравнения имеем

$$E_2 = kT \ln \frac{\sigma}{\sigma_2}.$$

Это уравнение позволит рассчитать изменение энергии активации проводимости в процессе изотермического отжига стекла.

Из рисунков видно, что в данных условиях отжига (с непрерывным пропусканием тока) свинцовосиликатные стекла С87-2 и С78-4 обнаруживают похожее поведение. При низких температурах отжига (350–400 °С) скорости изменения проводимости близки к нулю. С течением времени изотермического отжига удельная проводимость этих стекол уменьшается, тем интенсивнее, чем выше температура отжига. Уровень проводимости обоих этих стекол при высокой температуре (500 °С) стремится к $\sim 10^{-8}$ См/м.

Обращает на себя внимание тот факт, что удельная проводимость кри-сталлического кварца при 400 °С составляет 10^{-8} См/м. Возможно, что именно растущие наноразмерные кристаллы диоксида кремния, зафиксированные на рентгенограммах, определяют конечный уровень проводимости.

Литература

1. Кармоков А. М., Молоканов О. А., Кулов С. К., Самканашвили Д. Г., Ахполов К. Ю. Фазовые превращения в стеклах микроканальных пластин. / Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии. VIII Международная конференция. Кисловодск – Ставрополь: СевКав-ГТУ, 2008. С. 179–181.
2. Наноразмерные неоднородности на поверхности свинцово-силикатного стекла для МКП С. К. Кулов, А. М. Кармоков, О. А. Молоканов Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2009. Т. 73. № 11. С. 1649–1651.

УКАЗАТЕЛИ

Авторский указатель

Д		Дорожкин С.И.	92
Digilov R.M.	19, 235	Дорофеев А.А.	245
А		Дышекова А.Х.	47, 51
Адамокова М.Н.	199	Дышекова М.Р.	232
Азизов И.К.	144	Е	
Аксенов А.И.	164	Евсеев В.А.	54, 153
Аленков В.В.	153	Елекоева К.М.	173
Афанасьев А.В.	9	Ж	
Ахкубеков А.А.	147	Жалнин Б.В.	69, 164, 191
Ачеева Э.А.	147	З	
Ашурбекова К.С.	202	Забавин А.Н.	115
Б		Зухова И.А.	40
Багов А.М.	147	И	
Белимготов Б.А.	144	Ильичев Э.А.	14
Беляева А.О.	153	Ионов А.С.	118
Билалов Б.А.	54, 61, 277	К	
Богушевская В.А.	286	Кагазежев А.У.	35
Бойко А.Н.	122	Калмыков Ш.А.	176
Бондаренко Г.Н.	212	Канчукоев В.З.	57
Бондаренко Е.А.	61, 160	Карамурзов Б.С.	35
Бондаренко С.А.	160	Каргин Н.И.	61, 160
Борщевский З.В.	164	Карданова З.И.	144
В		Кармоков А.М.	35, 47, 51, 211, 248, 296
Волков Е.Ю.	266	Кармоков Т.А.	232
Г		Карпачева Г.П.	212
Гавашели Д.Ш.	97, 157	Катханов Б.С.	176
Гавашели Ю.О.	97, 157	Кашежев А.З.	63, 66
Гаев Д.С.	122, 169	Кобелева С.П.	69
Гапова М.А.	40	Кожитов Л.В.	180
Гасников А.О.	271	Козлитин И.А.	14
Гладышева Н.Б.	245	Козлов В.В.	180, 212
Гольтеков А.В.	92	Козловский Э.Ю.	260
Гонов С.Ж.	42	Козырев Е.Н.	173
Горский Е.К.	180	Кольцов Г.И.	282, 286, 291
Гудиева О.В.	45	Коновалов М.П.	185, 245, 282
Гусев А.С.	61, 160	Корольченко А.С.	191, 256
Д		Коротков П.К.	45, 63, 66
Диденко С.И.	164, 185, 245, 282, 286, 291	Костишин В.Г.	83, 180

Кузнецов Г.Д.	54, 110, 277	Орлова М.Н.	286
Кузьмин Д.А.	69	Осипов А.М.	260
Кумахов А.А.	196	Осипов Ю.В.	89
Кумахов А.М.	74, 196	П	
Кумыков В.К.	63	Панов М.Ф.	92
Купченко Л.Л.	14	Панченко В.А.	202, 206
Курочка А.С.	110	Панченко Д.В.	202, 206
Кушнир В.В.	266	Петрухин Г.Н.	14
Кушхов А.Р.	169	Платонов С.В.	260
Кушхов Х.Б.	199	Полторацкий Э.А.	14
Л		Пунис В.С.	57
Лагов П.Б.	191, 282	Р	
Леготин С.А.	191, 256	Роговский Е.С.	282
Леднев О.Б.	199	Романов А.А.	9
Лесев В.Н.	57	Рындя С.М.	61
Линец Л.Г.	266	Рябинин Д.Г.	153
Логунов С.А.	180	С	
Лосанов Х.Х.	248	Савинцев А.П.	97, 157, 217
Лучинин В.В.	271	Светличный А.М.	266
М		Светлов Р.Е.	191
Макаева Л.М.	100	Селезнёв Б.И.	118, 260
Манукянц А.Р.	63	Сергеев И.Н.	63, 100, 105
Махиев Д.И.	105	Сергиенко А.А.	110
Мискарова А.Г.	42, 78	Сиделев А.В.	245, 291
Михнев Л.В.	160	Симакин С.Б.	110
Мокаева Н.И.	226	Созаев В.А.	40, 45, 63, 66, 173
Молоканов Г.О.	248	Сонмез М.С.	199
Молоканов О.А.	35, 42, 47, 51, 78, 211, 248, 296	Соцков В.А.	115
Морченко А.Т.	83, 180	Сушков В.П.	277
Муратов Д.Г.	180	Т	
Мурашев В.Н.	191, 256	Тешев Р.Ш.	110, 221
Мусалитин А.М.	282	Тимофеев Г.О.	118
Мустафаев А.Г.	251, 254	Тимошенков С.П.	122
Мустафаев Г.А.	202, 206, 251, 254	Трахтенберг Л.И.	160
Мустафаев М.Г.	251	Трушлякова В.В.	9
Н		Тхакахов Р.Б.	40, 66
Нагаплежева Р.Р.	211	У	
Нагоев Б.Н.	296	Усикова М.А.	271
Неверов И.В.	83	Успажиев Р.Т.	226
Нуриев А.В.	180	Уянаева М.М.	202, 206, 251, 254
О		Ф	
Озкан С.Ж.	212	Фролова В.А.	221

Х

Хамдатов А.З.	126, 221
Хамдатов З.М.	126
Хамдатов Э.З.	126, 221
Харламов Н.А.	54, 110, 277
Хуболов Б.М.	128, 131, 223

Ч

Чернова С.С.	221
Черных А.В.	282, 286, 291
Черных С.В.	282, 286, 291

Ш

Шапиев С.Т.	226
Шапиев Т.С.	226
Шипко М.Н.	83
Шокаров Х.Б.	232, 254
Шомахов З.В.	232, 296
Шухостанов А.К.	296

Щ

Щемеров И.В.	69
--------------	----

Ю

Юрчук С.Ю.	69
------------	----

Указатель организаций

Technion	19, 235	МИФИ	61, 160, 221
Антирутный центр.....	226	МИЭТ	122
ДГУ	54, 61, 277	НГУ им. Я. Мудрого	118, 260
ИНХС РАН.....	212	НИИ ПМА КБНЦ РАН.....	97, 157
КБГУ	35, 40, 42, 45, 47, 51, 57, 63, 66, 74, 78, 97, 100, 105, 110, 115, 122, 126, 128, 131, 144, 147, 157, 169, 176, 196, 199, 202, 206, 211, 217, 221, 223, 226, 248, 251, 254, 296	НИИВТ им. Векшинского	110
Комплексный НИИ РАН.....	226	НИИФП им. Лукина.....	14
ЛЭТИ	9, 92, 271	НИФХИ им. Карпова.....	61, 160
МГТУ им. Баумана.....	153	НПО Кристалл	153
МИСиС	54, 69, 83, 89, 110, 153, 164, 169, 180, 185, 191, 245, 256, 277, 282, 286, 291	НПП Планета-Аргалл	260
		НПП Пульсар.....	245
		ОКБ-Планета	118
		СКГМИ	45, 63, 173
		СКГТУ	160
		ТТИ ЮФУ	266

Указатель городов

Naifa	19, 235	Нальчик	35, 40, 42, 45, 47, 51, 57, 63, 66, 74, 78, 97, 100, 105, 110, 115, 122, 126, 128, 131, 144, 147, 157, 169, 176, 196, 199, 202, 206, 211, 217, 221, 223, 226, 248, 251, 254, 296
Великий Новгород.....	118, 260	Санкт-Петербург	9, 92, 271
Владикавказ.....	45, 63, 173	Ставрополь.....	160
Грозный	226	Таганрог	266
Зеленоград.....	14		
Махачкала	54, 61, 277		
Москва	54, 61, 69, 83, 89, 110, 122, 153, 160, 164, 169, 180, 185, 191, 212, 221, 245, 256, 277, 282, 286, 291		

Подписано к печати 08.10.2010 г.
Формат 30 х 42. 1/4. Усл. печ. л. 18,9 Бумага офсетная
Заказ №19 Тираж 150 экз.

Ч.П. «Полиграфия. Лицензия № 15 от 22.01.2003 г.
КБР, г.Нальчик, ул. Чернышевского, 131.