

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

**МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИИ
В ЭЛЕКТРОНИКЕ**

**Материалы V Международной
научно-технической конференции**

21–27 мая 2012 г.

НАЛЬЧИК 2012

УДК 621: 531.91
ББК 31.21
М 33

Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы V Международной научно-технической конференции – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2012. – XXX с.

В сборнике публикуются материалы докладов, представленных на IV Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». Конференция проходила в Эльбрусском учебно-научном комплексе Кабардино-Балкарского государственного университета с 21 по 27 мая 2012 г.

Материалы докладов воспроизведены с электронных макетов в авторской редакции.

ISBN

Редакционная коллегия

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

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

Сопредседатели программного комитета

Карамурзов Б.С. – д.т.н., проф., академик РАО, ректор КБГУ, Нальчик

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

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

Зам. председателя

Кармоков А.М. – д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой МКТЭ КБГУ, Нальчик

ISBN

УДК 621: 531.91

ББК 31.21

© Кабардино-Балкарский

государственный университет, 2012

Содержание

Секция 1 Структурные и фазовые превращения на поверхности и в объеме материалов электронной техники 7

Размерная зависимость температурного коэффициента поверхностного натяжения твердой наночастицы сферической формы на границе с паром. <i>Шебзухова М.А.</i>	9
Экспериментальное исследование взаимосвязи проводимости фрактальных фаз и диэлектрической проницаемости композитов. <i>Соуков В.А., Забавин А.Н.</i>	16
О применимости метода компактных групп к расчету диэлектрической проницаемости металлизированных двухфазных смесей. <i>Соуков В.А., Денисенко В.А.</i>	20
Температурная зависимость фотоэмиссии в бинарных системах: натрий-цезий, натрий-калий и натрий-рубидий. <i>Шебзухов М.Д.</i>	25
Концентрационная зависимость работы выхода электрона двойных сплавов натрия с индием, свинцом и антимонидом индия. <i>Шебзухов М.Д.</i>	32
Фазовые равновесия и синтез порошков оксидных вольфрамовых бронз в расплавах системы Na,K/Cl,PO ₃ ,WO ₄ . <i>Шурдумов А.Б., Шурдумов Б.К., Шурдумов Г.К., Шурдумов М.Б.</i>	34
О молекулярно-динамическом моделировании плавления наночастиц на гибридном вычислительном кластере КБГУ. <i>Дышекова М.Р., Жемухов У.Х., Шомахов З.В.</i>	41

Секция 2 Структурные и фазовые превращения на поверхности и в объеме материалов электронной техники 45

Эффективные термоэлектрические материалы. <i>Кармоков А.М., Кармурзов Б.С., Молоканов О.А., Усаев А.А., Калмыков Р.М.</i>	45
Проблемы создания дисплеев на органических светодиодах. <i>Шубин Н.Е.</i>	51
Роль полимерных материалов в создании ЖК-дисплеев. <i>Шубин Н.Е.</i>	54
Управление технологическим процессом и обеспечение заданных характеристик приборных структур. <i>Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г.</i>	56
Совершенствование технологического процесса изготовления и формирование заданных свойств и параметров приборных структур. <i>Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г.</i>	58

Электронная эмиссия в процессе реактивного ионно-лучевого травления. Курочка А.С., Кузнецов Г.Д., Сергиенко А.А., Цибульник А.В., Каргин Н.А.	60
Закономерности роста микроканальных структур на основе пористого оксида алюминия при импульсной форме тока анодирования. Козырев Е.Н., Стратейчук Д.М., Юхно К.Н., Кцоев К.Ю., Латария М.М., Перепелицина А.С., Пицхелаури Г.В., Аскеров Р.О.	65
Наноструктурированные микроканальные структуры на основе анодированного пористого оксида алюминия. Козырев Е.Н., Стратейчук Д.М., Юхно К.Н., Кцоев К.Ю., Латария М.М., Перепелицина А.С., Пицхелаури Г.В., Аскеров Р.О.	67
Зарядовые процессы в щелочно-галлоидных кристаллах после снятия лазерного облучения. Савинцев А.П.	69
Влияние условий осаждения поликремния на характеристики приборов. Мустафаев Г.А., Уянаева М.М., Мустафаев А.Г.	72
Роль упорядочения дефектов в неупорядоченных наноструктурированных тонких пленках сложных оксидах вольфрама. Хуболов Б.М., Подлинов В.П.	75
Проблема ртутного поражения и новый демеркуризирующий состав, разработанный с применением нанотехнологий. Шапиев С.Т., Хоконнов Х.Б., Успажиев Р.Т., Мокаева Н.И., Шапиев Т.С., Лтивиненко Н.А. ...	78
Вязкость и синтез нанодисперсных порошков оксидных вольфрамовых бронз в расплавах вольфрамат-борат-оксидных систем. Шурдумов М.Б., Шурдумов Б.К., Шурдумов Г.К.	81
Секция 3 Синтез и диагностика наноматериалов.....	87
Наноструктурированные пленки SnO ₂ :ZrO ₂ для датчиков токсичных и взрывоопасных газов. Рембеза С.И., Кошелева Н.Н., Рембеза Е.С., Свистова Т.В.	89
Исследование люминесценции галогенидов серебра, сенсibilизированных ортохроматическими красителями. Азизов И.К., Ципинова А.Х., Карданова З.И.	91
Использование плазмонных возбуждений для анализа физических свойств поверхности. Бжухатлов К.Ч.	95
Исследование электрических и оптических свойств вольфрамата и молибдата меди и их твердых растворов. Карданова Ю.Л., Кармоков А.М., Шурдумов Г.К.	98
Оптические характеристики гетероструктур с многоуровневой квантовой ямой. Мустафаев Г.А., Панченко Д.А., Луева Б.Б., Мискарова А.Г.	103

Энергетические барьеры в суперпарамагнитных частицах. <i>Морченко А.Т., Тюлюмджиев Э.А.</i>	107
Использование универсального мультиметра в вибромагнитометрии нанокompозитов. <i>Костишин В.Г., Макухин Н.Н., Морченко А.Т., Нуриев А.В., Юданов Н.А.</i>	110
Магнитофазовые, рентгеновские и мёссбауэровские исследования железосодержащих нанокompозитов. <i>Костишин В.Г., Морченко А.Т., Нуриев А.В., Королев Ю.М., Похолок К.В.</i>	115
Влияние насыщенного кислородом пленок аморфного кремния на параметры планарных <i>p-n</i> -переходов. <i>Мустафаев Г.А., Уянаева М.М., Мустафаев А.Г., Хасанова Л.З.</i>	120
Электронные и оптические свойства тонких пленок аморфного кремния. <i>Мустафаев Г.А., Уянаева М.М., Мустафаев А.Г.</i>	123
Политермы поверхностного натяжения расплавов на основе олова и смачивание ими алюминия и алюминий-литиевого сплава. <i>Далакова Н.В., Елекоева К.М., Кашежеев А.З., Манукянц А.Р., Прохоренко А.Д., Понежеев М.Х., Созаев В.А.</i>	127
Работа выхода металлических нанонитей на границе с диэлектрической средой. <i>Гудиева О.В., Коротков П.К., Созаев В.А., Тхакахов Р.Б.</i>	136

Секция 4 Приборы и устройства микро- и наноэлектроники 141

Мемристор — память о прошлом или память будущего. <i>Гуляев А.М.</i>	143
ВАХ <i>b</i> -диода в магнитном поле. <i>Атаев А.К., Зуллеев А.М.</i>	151
Мультисенсорный микроэлектронный датчик газов. <i>Багнюков К.Н., Буслов В.А., Асесоров А.В.</i>	155
Металлооксидные тонкопленочные транзисторы для прозрачной и гибкой электроники. <i>Рембеза С.И., Рембеза Е.С., Плотникова Е.Ю.</i>	158
Моделирование параметров тонкопленочного полевого металлооксидного транзистора. <i>Рембеза С.И., Плотникова Е.Ю.</i>	161
Возможность улучшения селективности измерения полупроводниковых газоаналитических сенсоров. <i>Болтунов А.В., Харламов Н.А., Кузнецов Г.Д., Тешев Р.Ш.</i>	165
О единой природе ограничения усиления МКП. <i>Мерзлов В.С., Чеверда И.В.</i>	170
Высококчувствительный датчик нейтронов. <i>Анаев А.В.</i>	174
Распределение температуры в микроканальной пластине при прохождении электрического тока. <i>Молоканова О.О., Молоканов О.А., Кармоков А.М.</i>	178

Тонкопленочный планарный полевой транзистор. <i>Мустафаев Г.А., Уянаева М.М., Мустафаев А.Г., Исабекова М.С.</i>	184
Оценка возможностей сапр нового поколения Altium Designer. <i>Карякин А.Т.</i>	186
Разработка Verilog — программы поведенческой модели сумматора. <i>Карякин А.Т., Казаков О.Г.</i>	190
Методика фокусировки рентгеновского излучения с помощью микро-поликапиллярных полуплинз. <i>Кумахов А.А., Тешев Р.Ш., Кумахов А.М.</i> ...	194
О барьерности входных нанопокровтий микроканальных элементов применительно к проблеме долговечности фотокатодов электронных устройств. <i>Гринюк В.Н., Бужиева З.В., Хосаев Х.С.</i>	197
Указатели	201
Авторский указатель	201
Указатель организаций	202
Указатель городов	202

СЕКЦИЯ 1
СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
НА ПОВЕРХНОСТИ И В ОБЪЕМЕ
МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРНОГО
КОЭФФИЦИЕНТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ТВЕРДОЙ
НАНОЧАСТИЦЫ СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ НА ГРАНИЦЕ С ПАРОМ
Шебзухова М.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
sh-madina@mail.ru

В работах [1—10] нами рассмотрены зависимости поверхностного натяжения и поверхностной энергии наночастиц от размера и характера кривизны на различных границах раздела фаз (твердое — пар, жидкость — пар, твердое — жидкость). Настоящая работа, являющаяся продолжением этих работ, посвящена изучению зависимости от размера температурного коэффициента поверхностного натяжения твердой наночастицы сферической формы на границе с паром. В качестве характеристики размера наночастицы сферической формы принимается радиус поверхности натяжения $r_n = r$. В таком случае условия двухфазного равновесия твердой (S) наночастицы на границе с паром (V) позволяют записать соотношения

$$dP_S = dP_V + \frac{2}{r} d\sigma - \frac{2\sigma}{r^2} dr, \quad (1)$$

$$(S_S - S_\sigma) dT - (v_S - v_\sigma) dP_V - (v_S - \bar{\alpha} v_\sigma) d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) - \omega d\sigma = 0, \quad (2)$$

$$(S_V - S_S) dT - (v_V - v_S) dP_V + v_S d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) = 0, \quad (3)$$

где σ — поверхностное натяжение, S , v , ω — молярные значения энтропии, объема и поверхности, соответственно, $\bar{\alpha} = V_\sigma^{(S)} / V_\sigma$, $V_\sigma^{(S)}$ — объем части поверхностного слоя, располагающейся со стороны твердой фазы от поверхности натяжения, V_σ — объем поверхностного слоя, T — температура, P — давление.

Рассмотрим вначале зависимость поверхностного натяжения от температуры для твердой наночастицы с фиксированным радиусом кривизны $r = r_0 = const$. Проведем в пределах переходного слоя между фазами еще одну разделяющую поверхность, отвечающую условию равенства нулю абсолютной адсорбции в однокомпонентной системе (эквимолекулярная разделяющая поверхность), и введем в рассмотрение величину $\delta = r_e - r$, где r_e — радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности (δ -параметр Толмена). Из (1)—(3) получаем для искомой величины

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{r_0} = \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^* \left[1 + \frac{2\delta}{r_0} \left(1 + \frac{\delta}{r_0} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r_0^2}\right)\right]^{-1}, \quad (4)$$

где

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^* = \omega^{-1} \left[(S_V - S_S) \frac{v_\sigma - v_S}{v_V - v_S} - (S_\sigma - S_S) \right]. \quad (5)$$

Если, наряду с радиусом кривизны, зафиксировать давление в паровой фазе $P_V = const$ будем иметь

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{r_0, P_V} = \frac{S_S - S_\sigma}{\omega} \left\{ 1 + \frac{2}{r_0} \left[\delta \left(1 + \frac{\delta}{r_0} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r_0^2} \right) + \frac{v_S}{\omega} \frac{v_\sigma - v_S}{v_V - v_S} \right]^{-1} \right\}. \quad (6)$$

Выражения (4) и (6) будут давать практически совпадающие значения для $d\sigma/dT$, так как малы первое слагаемое в (5) и последнее слагаемое в квадратной скобке в (6). Из (4) при $r_0 \rightarrow \infty$ следует $(d\sigma/dT)_{r_0} \approx (d\sigma/dT)^*$ и если при любом (фиксированном) радиусе полагать $(d\sigma/dT)^* \approx (d\sigma/dT)_\infty$, где $(d\sigma/dT)_\infty$ относится к плоской поверхности, получаем

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{r_0} \approx \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_\infty \left[1 + \frac{2\delta}{r_0} \left(1 + \frac{\delta}{r_0} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r_0^2} \right) \right]^{-1}, \quad (7)$$

где для рассматриваемой системы с положительной кривизной $\delta > 0$ [1].

Из этого соотношения следует, что в области устойчивого существования макроскопической твердой фазы температурный коэффициент поверхностного натяжения твердой наночастицы, как для макроскопической твердой фазы, имеет отрицательное значение и уменьшается по абсолютной величине с уменьшением радиуса твердой наночастицы. При этом температурный коэффициент поверхностного натяжения и радиус поверхности натяжения одновременно достигают нулевые значения. Результаты наших расчетов по формуле (7), проведенных для сферических наночастиц Pb, Ag, Sn, Mo и W, подтверждают эти выводы (рис. 1). Значения параметра Толмена для твердого состояния рассчитывались из соотношения [7] $\delta_T = (1 - \Delta D/D)^{1/3} \delta_{ж}$, где $\Delta D/D$ — скачок плотности при плавлении, $\delta_{ж}$ — аналогичный параметр для жидкого состояния, который находился по методике [11]. Установлено, что для одного и того же металла с ростом значений параметра Толмена увеличивается влияние размера на зависимость поверхностного натяжения от температуры, и размерный эффект начинает проявляться при больших размерах наночастицы. Поверхностное натяжение твердой наночастицы сферической формы, как следует из таблицы, где приведены результаты наших расчетов для олова, уменьшаются с повышением температуры.

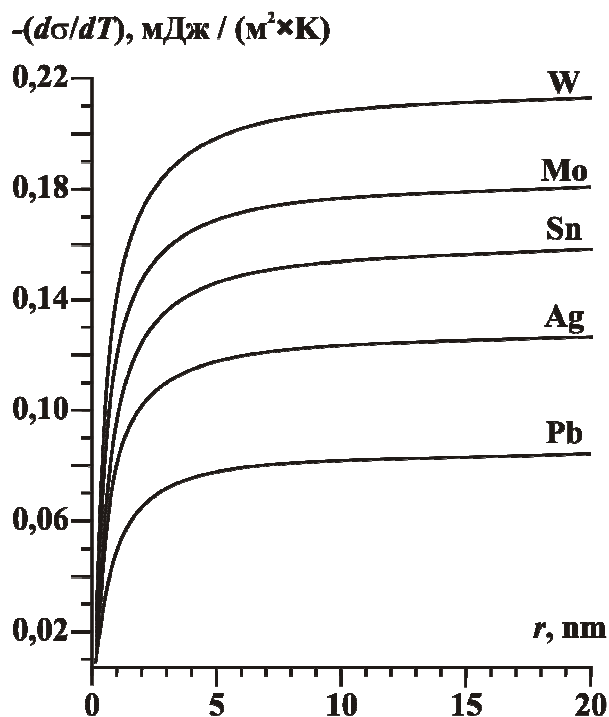


Рис. 1. Температурный коэффициент поверхностного натяжения в твердом состоянии на границе с паром для сферических наночастиц свинца, серебра, олова, молибдена и вольфрама с различными фиксированными радиусами поверхности натяжения

Таблица. Зависимость поверхностного натяжения и температурного коэффициента поверхностного натяжения сферических наночастиц олова в твердом состоянии от радиуса поверхности натяжения

$r, \text{ нм}$	$-\frac{d\sigma}{dT}, \text{ мДж}/(\text{м}^2\text{К})$	$\sigma, \text{ мДж}/\text{м}^2$					
		50 К	100 К	200 К	300 К	400 К	500 К
1	0,095	417,44	412,69	403,17	393,66	384,15	374,64
2	0,124	522,84	516,64	504,23	491,83	479,42	467,02
3	0,135	567,13	560,34	546,77	533,19	519,61	506,04
5	0,146	606,70	599,39	584,79	570,19	555,59	540,99
10	0,154	639,07	631,36	615,93	592,80	579,68	569,67
∞	0,163	673,99	665,85	649,56	633,26	616,97	600,68

В настоящей работе рассматривается система с положительной кривизной. Но для сравнения отметим, что в случае отрицательной кривизны (в данном случае сферический пузырек пара в массивном твердом теле), получаем

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{r_0} = \frac{\omega^{-1} \left[(S_v - S_s) \frac{v_\sigma - v_s}{v_v - v_s} - (S_\sigma - S_s) \right]}{1 - \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{\delta^2}{3r^2} \right)}. \quad (8)$$

Нетрудно видеть, что в этом случае зависимость $(d\sigma/dT)_{r_0}$ от r_0 не является монотонной и при приближении к $r_0 = r_0^*$ абсолютные значения $(d\sigma/dT)_{r_0}$ резко возрастают и стремятся к бесконечности ($r_0^* \approx 2,79995\delta$).

При дальнейшем увеличении размера температурный коэффициент поверхностного натяжения вначале резко уменьшается, а затем монотонно приближается сверху к предельному значению для плоской поверхности твердое тело – пар (см. рис. 1).

Рассмотрим теперь зависимость $d\sigma/dT$ от r при произвольных значениях радиуса кривизны $r \neq const$. Вначале рассмотрим случай, когда при этом давление в паровой фазе, которое намного меньше меняется с изменением кривизны по сравнению с давлением в наночастице P_s , поддерживается постоянным $P_s = const$. В таком случае, из системы уравнений (1)–(3) получаем

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{P_v} = \frac{\omega^{-1}(S_s - S_\sigma) + \frac{2\sigma}{r^2} \left[\delta \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{\delta^2}{3r^2} \right) + \frac{v_s v_\sigma - v_s}{\omega v_v - v_s} \right] \left(\frac{dr}{dT}\right)_{P_v}}{1 + \frac{2}{r} \left[\delta \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{\delta^2}{3r^2} \right) + \frac{v_s v_\sigma - v_s}{\omega v_v - v_s} \right]}. \quad (9)$$

Множитель $(dr/dT)_{P_v}$ второго слагаемого в числителе (9) может быть найден из тех же соотношений (1)–(3) и имеет вид

$$\left(\frac{dr}{dT}\right)_{P_v} = \frac{S_v - S_s}{v_s} \left[1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{\delta^2}{3r^2} \right) + \frac{2v_s}{r\omega} \left(\frac{v_\sigma - v_s}{v_v - v_s} - \frac{S_\sigma - S_s}{S_v - S_s} \right) \right]. \quad (10)$$

Из (9) и (10) получаем искомое выражение в рассматриваемом случае $P_s = const$.

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{P_v} = \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^* + \frac{S_v - S_s}{v_s} \delta \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{\delta^2}{3r^2} \right), \quad (11)$$

где первое слагаемое выражается в виде (5).

Отметим, что (10) характеризует влияние диспергирования твердой фазы в собственном паре на температуру равновесия твердой наночастицы с паром, когда поддерживается постоянной упругость пара и представляет самостоятельный интерес, в том числе при изучении размерных зависимостей калорических свойств наночастиц.

Обратимся теперь к наиболее общему случаю зависимости $d\sigma/dT$ от r для твердой наночастицы, находящейся в равновесии с паром. Из соотношений (1)–(3) получаем

$$\frac{d\sigma}{dT} = \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)^* + \frac{S_v - S_s}{v_s} \left(1 - \frac{v_v - v_s}{S_v - S_s} \frac{dP_v}{dT} \right) \delta \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right), \quad (12)$$

где производная dP_v/dT зависит от радиуса поверхности натяжения и температуры. При $r \rightarrow \infty$ первая скобка во втором слагаемом (12) обращается в нуль в соответствии с уравнением Клайперона–Клаузиуса. Если пренебречь значением производной dP_v/dT , то (12) переходит в (11).

Соотношения (1)–(3) позволяют также получить еще одно выраже-

ние для температурного коэффициента поверхностного натяжения наночастицы. Оно имеет вид

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{(S_V - S_S) \frac{v_\sigma - v_S}{v_V - v_S} - (S_\sigma - S_S)}{\omega \left[1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{\delta^2}{3r^2} \right) \right]} + \frac{2\sigma}{r^2} \cdot \frac{\delta \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{\delta^2}{3r^2} \right)}{1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{\delta^2}{3r^2} \right)} \left(\frac{dT}{dr} \right)^{-1}. \quad (13)$$

Нетрудно видеть, что в (13) первое слагаемое равно $d\sigma/dT$, а множитель перед $(dT/dr)^{-1}$ во втором слагаемом равен $d\sigma/dT$ [12].

Производная dT/dr в (13) может быть найдена из приведенных выше соотношений для двухфазного равновесия. В первом приближении при этом можно использовать допущения, аналогичные тем, которые принимаются при получении широко известной формулы Томсона для зависимости температуры плавления от размера. Тогда будем иметь

$$\frac{dr}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{SV\infty} \cdot r^2}{2\bar{\sigma}_{SV\infty} \bar{v}_{S\infty} \bar{T}_{SL\infty}}, \quad (14)$$

где $\bar{T}_{SL\infty}$ и $\Delta \bar{H}_{SV\infty}$ — температура плавления и теплота испарения массивного вещества при температуре плавления, соответственно, $\bar{\sigma}_{SV\infty}$ — поверхностное натяжение на плоской границе при температуре плавления, $\bar{v}_{S\infty}$ — молярный объем при температуре плавления массивной твердой фазы. При нахождении зависимости $T(r)$ можно учесть изменения σ_{SV} с размером в соответствии с [1].

Рассмотрим теперь размерную зависимость температурного коэффициента поверхностного натяжения наночастицы на границе с паром из условий трехфазного равновесия. Обратимся к условиям равновесия твердой наночастицы (S) сферической формы с паром (V) в присутствии собственной массивной жидкости (L). Рассматриваемая однокомпонентная система в таком случае содержит одну искривленную (SV) и одну плоскую границу (LV). В таком случае остаются справедливыми приведенные выше условия двухфазного равновесия (1)—(3) и к ним добавляется следующее условие равновесия объемных фаз L и V, разделенных плоской границей

$$(S_V - S_L) dT - (v_V - v_L) dP_V = 0. \quad (15)$$

Из совместного решения уравнений (1)—(3) и (15) получаем

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{(S_V - S_L) \frac{v_\sigma - v_S}{v_V - v_S} - (S_\sigma - S_S)}{\omega \left\{ 1 + \frac{2}{r} \left[\delta \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{\delta^2}{3r^2} \right) + \frac{v_S v_\sigma - v_S}{\omega v_V - v_S} \right] \right\}} + \frac{\delta \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{\delta^2}{3r^2} \right) + \frac{v_S v_\sigma - v_S}{\omega v_V - v_S}}{1 + \frac{2}{r} \left[\delta \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{\delta^2}{3r^2} \right) + \frac{v_S v_\sigma - v_S}{\omega v_V - v_S} \right]} \cdot \frac{2\sigma}{r^2} \frac{dr}{dT}. \quad (16)$$

Для множителя второго слагаемого в этом выражении имеет место соотношение

$$\frac{2\sigma}{r^2} \cdot \frac{dr}{dT} = \frac{2}{r} \frac{(S_V - S_S) \frac{v_\sigma - v_s}{v_V - v_s} - (S_\sigma - S_S)}{\omega} + \left[1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{\delta^2}{3r^2} \right) \left(\frac{S_V - S_S}{v_s} - \frac{S_V - S_L}{v_s} \cdot \frac{v_V - v_s}{v_V - v_L} \right) \right]. \quad (17)$$

Из (16) и (17) получаем выражение в случае трехфазного равновесия

$$\frac{d\sigma}{dT} = \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)^* + \frac{S_V - S_S}{v_s} (1 - A_+) \delta \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{\delta^2}{3r^2} \right), \quad (18)$$

где $A_+ = \frac{S_V - S_L}{S_V - S_S} \cdot \frac{v_V - v_s}{v_V - v_L}$, $\left(\frac{d\sigma}{dT} \right)^*$ выражается в виде (5).

Если учесть, что $v_s \ll v_v \gg v_L$, из (18) получаем

$$\frac{d\sigma}{dT} = \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)^* + \frac{S_L - S_S}{v_s} \delta \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{\delta^2}{3r^2} \right). \quad (19)$$

Второе слагаемое (19) имеет положительный знак. Это связано с тем, что множитель перед dr/dT во втором слагаемом (17), равный $(d\sigma/dT)_T$, больше нуля, а $dT/dr > 0$, что соответствует понижению температуры равновесия в рассматриваемом случае диспергирования твердой фазы в паре в присутствии собственной массивной жидкости [12].

$d\sigma/dT$, мДж / (м²×К)

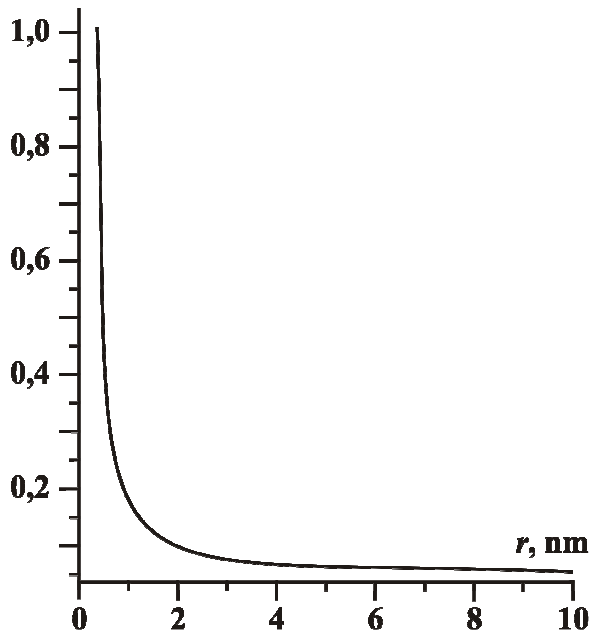


Рис. 2. Зависимость температурного коэффициента поверхностного натяжения сферических наночастиц индия в твердом состоянии на границе с паром от радиуса поверхности натяжения в случае трехфазного равновесия (в присутствии массивной жидкой фазы)

Расчеты по формуле (19), приведенные на рис. 2 показывают, что при учете условий трехфазного равновесия температурный коэффициент поверхностного натяжения твердых наночастиц сферической формы имеет положительные значения и уменьшается с ростом радиуса поверхности натяжения.

Библиография

1. Шебзухов З.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Поверхность. Синхротронные и нейтронные исследования. - 2009.- № 11.- С. 102-106.
2. Шебзухов З.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Поверхность. Синхротронные и нейтронные исследования. - 2009.- № 12. -С. 94-98.
3. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Известия РАН. Серия физическая.– 2007.- Т. 71.-№ 5.- С. 755-757.
4. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Известия РАН. Серия физическая.- 2008.-Т. 72.- № 10.- С. 1424-1426.
5. Shebzukhova M.A., Shebzukhov A.A. // Journal of physics: Conference series. - 2008. - 98, 062025.
6. Шебзухов З.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Известия РАН. Серия физическая. -2009.-Т. 73. - № 7 . - С. 983-986.
7. Шебзухова М.А., Шебзухов З.А., Шебзухов А.А. // Известия РАН. Серия физическая. - 2010. –Т. 74. - № 5. - С. 751-758.
8. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Известия РАН. Серия физическая.- 2010.–Т. 74. -№ 8.- С. 1238-1242.
9. Shebzukhova M.A., Shebzukhov A.A. // EPJ Web of conference. **15**, 01027 (2011).
10. Шебзухова М.А., Шебзухов З.А., Шебзухов А.А. // ФТТ. 2012.-Т. 54.- Вып. 1.- С. 173-181.
11. Vogelsberger W., Marx G. // Z. Phys. Chem. **257**(3). P. 580-586 (1976).
12. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. – 388 с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ВЗАИМОСВЯЗИ ПРОВОДИМОСТИ ФРАКТАЛЬНЫХ ФАЗ И
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КОМПОЗИТОВ

Соцков В.А., Забавин А.Н.

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

Изучение диэлектрических свойств гетерогенных систем является актуальной задачей для физики диэлектриков [1—4]. Одной из основных задач этих исследований является восстановление функциональной зависимости эффективной диэлектрической проницаемости системы ϵ от электрических параметров, отдельных компонентов. Если зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' от проводимости является неоспоримым фактом, то подобная зависимость для действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' является вопросом возможной дискуссии. В классических работах этот вопрос для макросистем достаточно ясно и однозначно не определен. В то же время имеются работы, где либо прямо, либо косвенно говорится о возможности зависимости ϵ' от удельного сопротивления ρ композита. Поскольку вопрос зависимости $\epsilon' = f(\rho)$ относится к числу фундаментальных основ строения и свойств вещества то, безусловно, актуален. Основной идеей исследования было создание исследование композитов, в которых можно было исследовать фрактальные цепи с разными сопротивлениями. Поскольку исследования производились от возможно минимальных сопротивлений, где ожидался наиболее интересные эффекты, то в качестве проводящей фазы использовались проводники с различными контактными сопротивлениями. В качестве проводников использовались частицы графита, железа и алюминия. В этом случае изменяя концентрацию проводника можно изменять сопротивление в широких пределах. Методика изготовления образцов достаточно подробно описана в [5]. Фактически образец представлял конденсатор, внутри которого находился застывший расплав парафин- наполнитель с необходимой концентрацией наполнителя. С увеличением концентрации проводящей фазы сопротивление композита уменьшалось. Технология изготовления образцов была разработана так, чтобы с одной стороны избежать значительного испарения парафина, который неизбежен при длительном перемешивании и высокой температуре расплава, а с другой — получить повторяющиеся электрофизические параметры для основного количества образцов при одной и той же концентрации. Измерения электрофизических параметров производились по стандартным методикам. Следует учитывать, что диэлектрическая проницаемость ϵ это комплексная величина:

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1)$$

Действительная часть диэлектрической проницаемости в настоящей работе определялась как отношение емкостей [7]:

$$\epsilon' = \frac{C_x}{C_0}, \quad (2)$$

где C_0 — емкость пустой ячейки (воздушное заполнение) [3, 7];

C_x — емкость образца при концентрации проводящей фазы x .

Мнимая часть диэлектрической проницаемости определялась как величина [5—7]:

$$\epsilon'' = \operatorname{tg} \delta \epsilon' = \frac{1}{Q} \epsilon', \quad (3)$$

где Q — добротность конденсатора.

Добротность конденсатора определялась для схемы параллельного соединения конденсатора и сопротивления по стандартной методике. Замеры емкости и добротности производились на частоте 1 кГц. Исходя из вышеизложенных соображений и отдавая приоритет простоте изготовления образцов, были выбраны: термографит — препарат коллоидно-графитовый сухой С-1 с основным размером частиц $4 \cdot 10^{-6}$ м, парафин нефтяной твердый П 1, железо «Ч» основной размер частиц $6 \cdot 10^{-6}$ м, алюминий «Ч» основной размер частиц $10 \cdot 10^{-6}$ м после просеивания. Оценка сопротивления оксидных оболочек на зернах алюминия и железа производилась из нижеследующих соображений. Как известно, оксидная пленка на поверхности железа имеет химический состав $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [8, 9] и может иметь различное сопротивление. В настоящей работе величина ρ окисла железа определялась экспериментально для порошкообразного Fe_2O_3 «Ч», которое хранилось в аналогичных условиях с железом $\rho = 1 \cdot 10^5$ Ом·м и принималось равной сопротивлению оболочки частицы железа. Алюминий на воздухе образует тонкую, но достаточно плотную, прочную и высокоомную пленку, которая находит широкое техническое применение [7]. Для порошкообразного оксида алюминия «ХЧ» было экспериментально определено $\rho = 1 \cdot 10^{9,5}$ Ом·м, что и принималось за оценку величину сопротивления оксидной оболочки. Удельное сопротивление парафина (матрицы) [5] $\rho = 1 \cdot 10^{10,5}$ Ом·м.

Основные результаты представлены на рис. 1—3. Как видно из этих рисунков с ростом сопротивления (уменьшением содержания проводящего компонента) величины ϵ' и ϵ'' уменьшаются. Причем, характер зависимости $\lg \epsilon = f(\lg \rho)$ весьма различен. Минимальные сопротивления образцов определялись возможностью получения монолитных образцов и контактным сопротивлением между частицами.

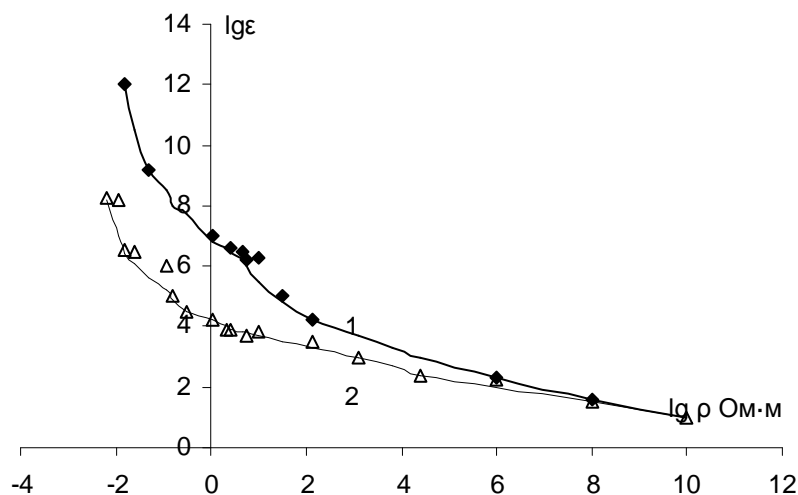


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от удельного объемного сопротивления для композита парафин — графит: 1 — ϵ'' ; 2 — ϵ'

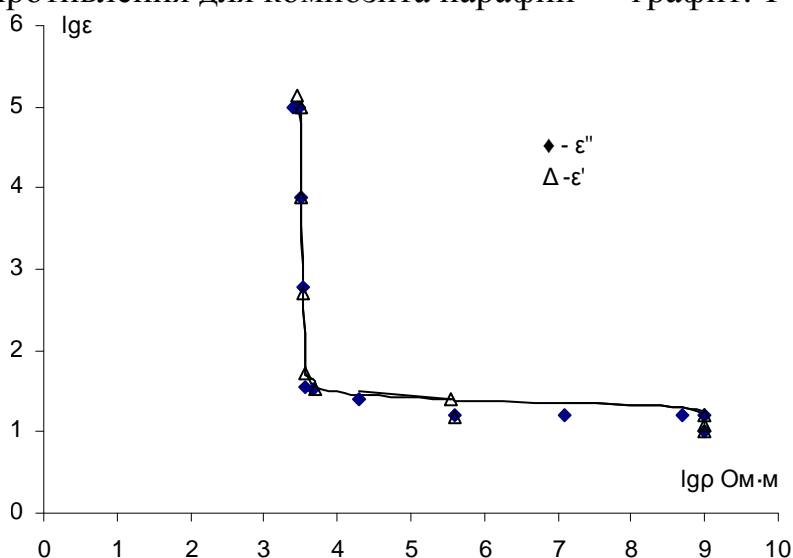


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости от удельного объемного сопротивления для композита

При введении понятия диэлектрической проницаемости обычно оговаривается понятие изотропности вещества [11] и малые возможные отклонения. Однако, при рассмотрении композитов, особенно содержащих проводящую фазу, это условие существенно нарушается. По сути дела мы имеем ярко выраженные анизотропные свойства в проводимости, теплопроводности и т.д. Причем учесть эту анизотропию, как, например, в кристаллах невозможно из-за хаотического расположения фрактальных структур, которые образуют различные фазы. Хорошо известным фактом является зависимость физических свойств вещества от его строения [12]. Если композит имеет фрактальное строение, то свойства его могут существенно отличаться от свойств статистических смесей, не имеющих фрактального строения [13]. В данном случае полученные эффекты можно объяснить эффектами перезаряда фрактальных образований под действием переменного электрического поля.

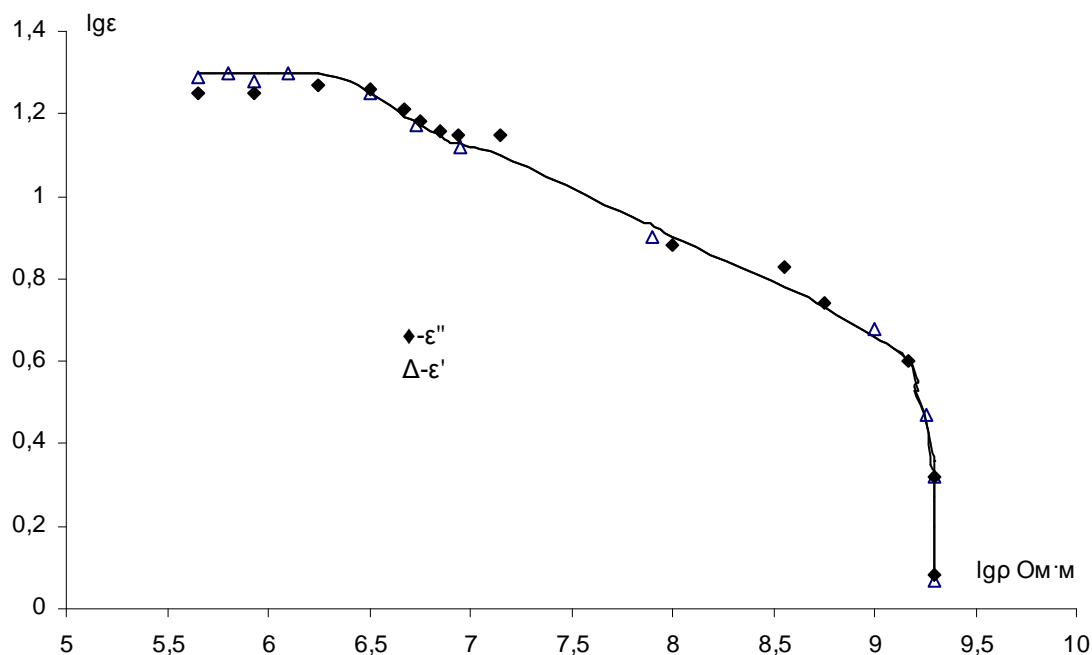


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости от удельного объемного сопротивления для композита

Литература

1. А.В.Турик, С.И.Гармашев. // ФТТ.2011.Т.53, В.6. С 1129-1132.
2. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. Пер. с англ. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. - 376 с.
3. Хиппель А.Р.Диэлектрики и волны. М.: ИИЛ,1960. 440 С.
4. Гуль В.Е., Шенфень Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия. 1984. С. 37.
5. В.А.Соцков. // ЖТФ. 2004. Т 74. В. 11. С 107—109.
6. Соцков В.А., Борисов В.А. // ЖТФ. 2007. Т. 77. В. 11. С. 103—107.
7. Пасынков В.В. Материалы электронной техники. М.: Высшая школа. 1980. С. 155—160.
8. Петров А.М., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. М.: Высшая школа. 1963. С. 63.
9. Химический энциклопедический словарь. М. Сов. энциклопедия. 1983. С. 200.
10. Таблицы физических величин. Справочник. / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат. 1976. С. 1005.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука. 1982. С. 58.
12. Соцков В.А. // ФТП. 2005. Т. 39. Вып. 2. С. 269.
13. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука. 1991. 136 с.

О ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА КОМПАКТНЫХ ГРУПП
К РАСЧЕТУ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ
МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ДВУХФАЗНЫХ СМЕСЕЙ

Соцков В.А., Денисенко В.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

sozkov_va@rambler.ru

Экспериментально исследована концентрационная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости для ряда гетерогенных систем и произведено сравнение результатов по теории компактных групп. Сделаны первоначальные выводы о границах применимости теории компактных групп.

Введение

Изучение диэлектрических свойств гетерогенных систем является актуальной задачей для физики диэлектриков [1—3]. Одной из основных задач этих исследований является восстановление функциональной зависимости эффективной диэлектрической проницаемости системы ϵ от диэлектрических параметров, геометрических размеров и концентрации отдельных компонентов. Несмотря на многочисленные усилия, строгое решение отсутствует даже для простейшей модели гетерогенной системы как совокупности неоднородностей с некоторой диэлектрической проницаемостью ϵ_i [4—6]. Одной из наиболее современных теорий при расчете диэлектрической проницаемости смесей является теория групп [7], в которой продемонстрирована эффективность метода компактных групп для расчета статической диэлектрической проницаемости макроскопических однородных и изотропных гетерогенных систем. Кроме того, весьма интересно сделать сравнение результатов для статической и низкочастотной диэлектрической проницаемости для данной теории.

Целью настоящей работы является экспериментальное определение концентрационной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости, расчет той же зависимости по методу теории групп, сравнение этих результатов и определение некоторых границ применимости теории групп.

Методика эксперимента

Методики изготовления образцов и измерения электрических параметров, которые использовались в работе, довольно подробно описаны [8—10]. Фактически исследовалась диэлектрическая проницаемость смеси залитой в плоский конденсатор. Следует учитывать, что диэлектрическая проницаемость ϵ это комплексная величина:

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1)$$

Добротность конденсатора определялась для схемы параллельного соединения конденсатора и сопротивления по стандартной методике [6]. Замеры емкости и добротности производились на частоте 1 кГц. Исследовалась двухкомпонентная система парафин — Fe₂O₃. Выбор компонентов детально обоснован в [9, 10].

Обычно для теоретического расчета используются формулы Максвелла-Гарнетта (Винера-Вагнера) [4—6]:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} = c_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_0}. \quad (2)$$

И формула Бругермана:

$$(1 - c_1) \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{\varepsilon_0 + 2\varepsilon} + c_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} = 0. \quad (3)$$

Определенный прогресс достигнут в недавней теоретической работе [7]. При рассмотрении диэлектрической проницаемости многокомпонентной смеси методом компактных групп получено выражение [7]:

$$\varepsilon' = \varepsilon_m \frac{1 + \frac{8\pi}{3} \sum_{a=1}^s n_a \alpha_a}{1 - \frac{4\pi}{3} \sum_{a=1}^s n_a \alpha_a}, \quad (4)$$

где ε_m — диэлектрическая проницаемость матрицы;

n_a — объемная концентрация a -компонента;

α_a — эффективная поляризуемость a -компонента.

Весьма интересным является применение теории групп к композитам диэлектрик — металл. При этом будем считать дисперсные частицы однородными эллипсоидами с проницаемостью ε_a и объемом v_a , тогда [7]:

$$\alpha_a = \frac{3}{4\pi} v_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 - \varepsilon_a}. \quad (5)$$

Для проводящих частиц железа величина ε_a принималась стремящейся к бесконечности [11]. Для расчетов для композита парафин — Fe₂O₃ использовались величины: для Fe₂O₃ $\varepsilon' = 10$, которая была получена в работе [10]; для парафина $\varepsilon' = 2,1$ [13].

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты исследования представлены на рис. 1 и 2.

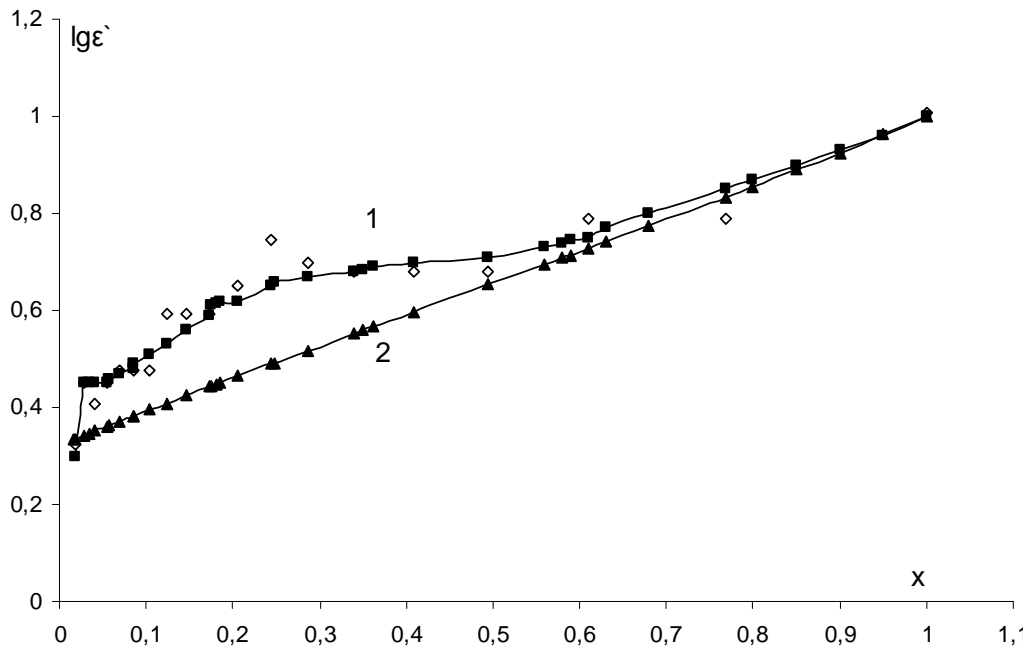


Рис. 1. Концентрационная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' : 1 — эксперимент парафин — Fe_2O_3 ; 2 — расчет по формулам (4) и (5)

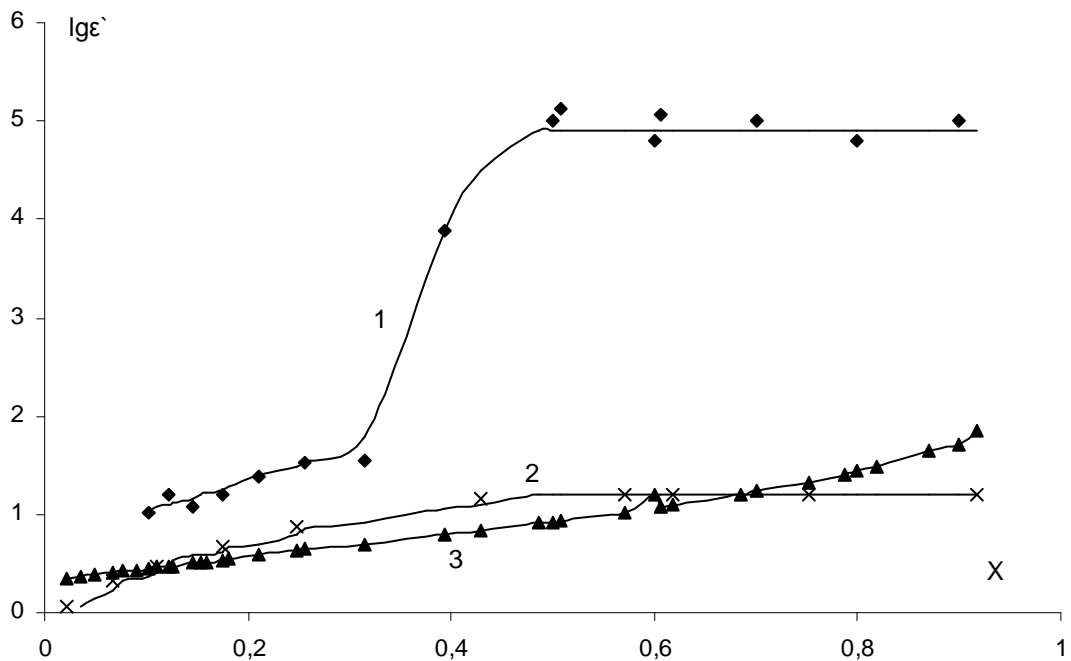


Рис. 2. Концентрационная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' : 1 — парафин — железо; 2 — парафин — алюминий; 3 — расчет по формулам (4) и (5) для системы парафин — металл

Как видно из рис. 1, имеется хорошее совпадение теоретических результатов (кривая 2) и экспериментальных (кривая 1) в диапазоне $x = 0,6 \div 1$. Начальные точки также совпадают. Однако в интервале $0,1—0,6$ совпадение результатов неудовлетворительное. В работе [12] показано, что это несовпадение может произойти из-за поверхностной поляризации (Максвелла-Вагнера). Поверхностная поляризация возникает тогда, когда граничащие диэлектрики, диэлектрики — полупроводники или подобные структуры имеют различную проводимость, поэтому для прохождения тока постоянной плотности необходимы различные градиенты напряжения [4, 5], и, как следствие, существует возможность накопления зарядов на границе, предположительно, частиц Fe_2O_3 или парафина.

Как видно из рис. 2, частичное совпадение существует между кривыми 2 и 3.

Кривая 1, как по форме, так и по значениям $lg \epsilon'$, не имеет ничего общего с расчетной кривой 3. Подобная ситуация может быть объяснена с точки зрения возможности образования проводящих цепей. Порошковый алюминий имеет поверхностный слой из Al_2O_3 , который служит хорошим изолятором и препятствует образованию проводящих цепей и снижению проводимости системы. В противоположность алюминию — железо способно образовывать проводящие цепи и резко снижать проводимость системы. Теоретическая зависимость ϵ' от проводимости для макросистем имеют лишь общий характер [14], но в экспериментальном плане [15] не вызывает сомнений.

Выводы

Произведено экспериментальное определение концентрационной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' и теоретический расчет этой зависимости. В результате исследования хорошее совпадение теоретических результатов (кривая 2) и экспериментальных (кривая 1) в диапазоне $x = 0,6—1$. Различия в показаниях в интервале $0,1—0,6$ определяется Максвелл-Вагнеровской поляризацией. Для композитов диэлектрик — металл относительное совпадение получено только для металла с окислом на поверхности частицы, для металлов не образующих устойчивой оксидной оболочки и способных к образованию фрактальных цепей рассматриваемый математический аппарат мало пригоден. Можно предположить, что теория групп может быть с успехом использована для определения диэлектрической проницаемости смесей без учета поверхностных поляризаций не только для статической, но и для низкочастотной диэлектрической проницаемости. Теория групп для композитов с проводящими частицами в качестве наполнителя, способными к образованию фрактальных цепей неприменима.

Литература

1. Харитонов Е.В. Диэлектрические материалы с неоднородной структурой. М.: Радио и связь. 1983. 128 с.
2. Чмутин И.А., Летагин С.В., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. Высокомолекулярные соединения. 1994. Т. 36. № 4. С. 699—713.
3. Гуль В.Е., Шенфень Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.:Химия. 1984. С. 37.
4. Хиппель А.Р. Диэлектрики и волны. М.: ИИЛ, 1960. 440 с.
5. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.:Физматгиз, 1963. С. 175.
6. Пасынков В.В. Материалы электронной техники. М.: Высшая школа. 1980. С. 155—160.
7. Сушко М.Я., Криськив С.К. Метод компактных групп в теории диэлектрической проницаемости гетерогенных систем. // ЖТФ. 2009. Т. 79. В. 3. С. 97—101.
8. Соцков В.А. Экспериментальное исследование цветной перколяции в неупорядоченных макросистемах. // ЖТФ. 2009. Т. 79. В. 6. С. 146—149.
9. Соцков В.А., Борисов В.А. Эволюция аттрактора макросистемы в зависимости от концентрации проводящей фазы и температуры // ЖТФ. 2007. Т. 77. В. 11. С. 103—107.
10. Соцков В.А. Экспериментальные электрофизические концентрационные характеристики макросистем диэлектрик — проводник, диэлектрик — полупроводник. // ФТП. 2005. Т. 39. Вып. 2. С. 269.
11. Сивухин В.Д. Общий курс физики. Т III. Электричество. С. 72.
12. Соцков В.А. Поверхностная поляризация в статистических смесях. // Поверхность. 2010. № 10. С. 83—85.
13. Таблицы физических величин. Справочник. / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат. 1976. С. 1005.
14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука. 1982. С. 367—371.
15. Соцков В.А. Экспериментальная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от проводимости в неупорядоченной макросистеме парафин — графит. // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 6. С. 134—135.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОЭМИССИИ
В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ: НАТРИЙ-ЦЕЗИЙ,
НАТРИЙ-КАЛИЙ И НАТРИЙ-РУБИДИЙ

Шебзухов М.Д.

Кабардино-Балкарский госуниверситет., Нальчик.

Известно, что из-за большой химической активности щелочные металлы в чистом виде в природе не встречаются. Эта активность и относительно большая упругость паров, уже при комнатной температуре, представляют некоторые трудности при изучении внешнего фотоэффекта щелочных металлов и их сплавов.

Натрий-цезий. В нашей работе [1] по определению работы выхода электрона бинарной системы натрий-цезий мы использовали простейший фотоэлемент (*а*, рис. 1). Упругость пара третьей концентрации (14,4 ат. % Cs) оказалась настолько значительной (гораздо больше чем у чистого цезия), что образовавшаяся металлическая пленка на стенке ячейки замкнула электроды при комнатной температуре. Такая картина наблюдается при приближении, по концентрации, с обеих сторон образования интерметаллида натрия с цезием. В [2] указано, что температура кипения цезия с улучшением вакуума быстро уменьшается. А в системах с образованием химических соединений упругость пара над сплавом с концентрацией изменяется скачкообразно [3]. Таковой и является система натрий-цезий. Испарение с поверхности может ускоряться во много раз при протекании на ней химических реакций [4]. Эти реакции приводят к изменению состава паров в приборах и переносу вещества. В дальнейшем для измерения фотоэмиссии с поверхности сплава и при температурах ниже комнатной мы пользовались ячейками типа *б* на рис. 1. Сплавы готовились из чистых компонентов, содержащих не менее 99,99 % основного элемента. Использовались металлы, обезгаженные и разлитые в предварительно термовакуумно обработанные стеклянные ампулы. В течение всего процесса заправки ячейка блокировалась от вакуумных насосов тремя азотными ловушками. Термовакуумная обработка ячейки с заправочными приставками (целыми ампулами со щелочным металлом) проводилась восемь часов при температуре $\sim 450^\circ\text{C}$. Отпаивали ячейку от вакуумной установки с исходными металлами при вакууме $2\div 3\cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Такой стартовый вакуум пришлось выбирать из-за того, что при более глубоком вакууме (с использованием гетероионного насоса) высокое давление собственного пара над щелочным металлом (цезий) даже ниже комнатной температуры не позволяет измерить фототок. Наблюдалось шунтирование электродов ячейки образовавшейся при конденсации пара металлической пленкой на стенке. Схема измерительного отсека использованной нами ячейки для изучения температурной зависимости фотоэмиссии приведена на рис. 1, *б*.

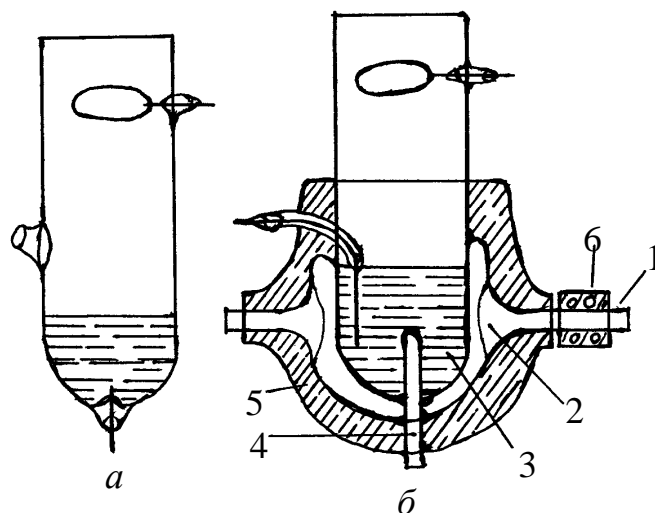


Рис. 1. Измерительные отсеки стеклянных приборов для измерения фотоэмиссии

Для того чтобы осуществить изучение зависимости величины фототока от температуры фотокатода патрубков 1 соединялся с Дьюаром, наполненным жидким азотом, в который погружалась миниатюрная печь сопротивления, с помощью которой достигалась регулировка потока азота, прошедшего через термостатную камеру 2 и охлаждавшего фотокатод 3 до определенной температуры. Измерение температуры осуществлялось с помощью термопары, вводимой (замурованной) в трубке 4. Наружная асбестовая рубашка 5 предохраняла охлаждающее вещество от нагревания, а стенки прибора от конденсации влаги, что имело большое значение для того, чтобы избежать токов утечки. Для нагревания сплава – фотокатода в измерительном отсеке использовалась печь б, через которую пропускали регулируемый поток (нагретого) сухого воздуха от компрессора.

При исследовании температурной зависимости мы не стремились к заранее определенной температуре, а с помощью регулятора напряжения на нагревателе в Дьюаре с азотом “выходили” на установившуюся температуру и выдерживали при этой температуре двадцать минут. Этот процесс фиксировали на диаграммной ленте (самописец ЭПП-09). Электросопротивление стекла между электродами ячейки в интервале температур этого эксперимента достаточно высокое и не влияет на достоверность полученных результатов.

На рис. 2 приведены графики температурной зависимости, характерные для фотоэлектронной эмиссии в системе натрий-цезий. Приводятся фототоки, не приведенные к одной интенсивности для разных длин волн.

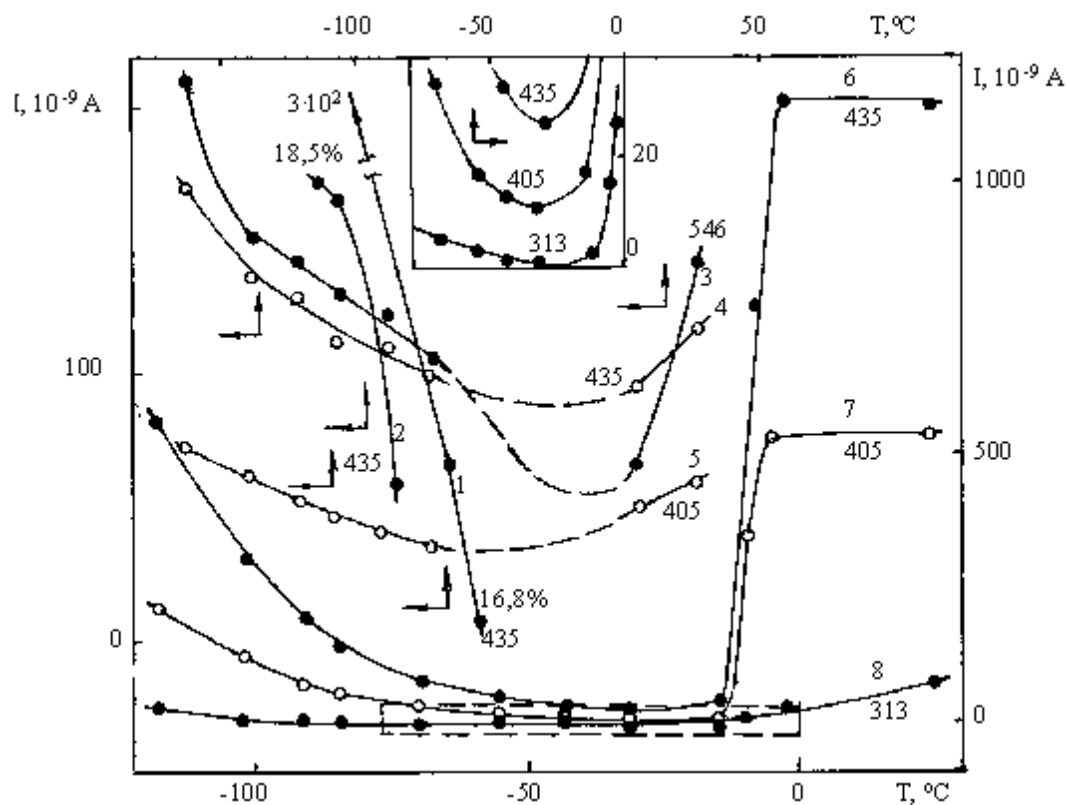


Рис. 2. Графики температурной зависимости фотоэмиссии некоторых сплавов бинарной системы натрий–цезий.

На рис. 2 видно, что фотоэмиссия с температурой изменяется для сплавов по-разному. Как выше было указано, в сплаве с содержанием 14,4 ат. % цезия при комнатной температуре не удалось измерить фототок. Для этого сплава при температурах меньше минус 30 °С фототоки измеряются достоверно. При нагревании выше этой температуры происходит резкое увеличение упругости паров над сплавом. Пары конденсируются на стенке прибора, и образуется токопроводящая металлическая пленка, которая шунтирует электроды. Для исследованных нами сплавов с содержанием цезия 16,8 (кривая 1) и 18,5 ат. % (кривая 2) этот процесс наступает еще раньше (при меньшей температуре). Это означает, что упругость пара растворов этих концентраций при таких температурах достаточно большая, порядка 10^{-2} мм рт. ст. При такой упругости пара обычно производится напыление металлических пленок. Для сплава с содержанием 21,3 ат. % цезия удалось достоверно измерить фототоки при комнатной температуре (кривые 3—5 на рис 2). Но и в этом сплаве в интервале около минус 50 ± 10 °С не было достоверной регистрации тока и не замыкало. Отсутствие фототока в этом температурном интервале, видимо, связано с взаимодействием облучающего света с парами металлов (возбуждением атомов) и, в основном, с фазовым переходом, при котором происходит почти полное рассеяние падающего света. Этот процесс может происходить с помощью резонансного возбуждения, когда излучения частично возникают в результате сложных соударений возбужденных атомов щелочных метал-

лов. Частично, “отсутствие” фототока в определенном температурном интервале, видимо, еще связано с фазовым переходом (флуктуацией), при которой коэффициент экстинкции может приближаться к единице. Для сплавов с содержанием 25,1 и 25,9 ат. % цезия фототоки достоверно регистрировались во всем интервале температур. На политермах фототоков этих сплавов наблюдаются резкие скачки вблизи фазового перехода (рис. 2, кривые 6, 7 и 8) для сплава с содержанием 25,9 ат. % цезия. Такая температурная зависимость фототока, по-видимому, связано частично с тем, что при появлении жидкой фазы происходит разрыхление поверхности (с резким изменением плотности, энтропии, сжимаемости) вещества. Такая шероховатая поверхность хорошо рассеивает свет. А при увеличении рассеяния света поверхностью, фотоэмиссия как результат взаимодействия (поглощения) света с поверхностью должна уменьшаться. И еще, возможно, минимумы на политермах фототоков связаны с существованием у натрия двух аллотропических модификаций, переход между которыми происходит в температурном интервале минус 20 до 20 градусов Цельсия [5].

Натрий-калий, натрий-рубидий. На рис. 3 приведены характерные температурные зависимости фототока для двух сплавов натрий-калий с содержанием 38,8 ат. % калия (кривые 1—3) при различных длинах волн (трехзначные числа на кривых) падающего света. Во вставке показаны минимумы для длин волн 366 и 435 нм. Кривые, соответственно, 1 и 2, а также кривая 4 для длины волны падающего пучка света 435 нм с содержанием 85,3 ат. % калия. Видно, что графики температурной зависимости фототока для всех использованных длин волн проходят через минимум.

Подобная же картина наблюдается и в системе натрий-рубидий (рис. 4). На этом рисунке приведены политермы выхода фототока для длины волны монохроматического света 435 нм сплавов натрий — рубидий с содержанием рубидия в атомных процентах; 1 — 28,7 и 2 — 33,9. Эти минимумы по диаграммам состояния находятся вблизи температуры солидуса этих сплавов. Такая температурная зависимость фототока, по-видимому, связана, частично, с тем, что при появлении жидкой фазы происходит разрыхление поверхности (с резким изменением плотности, энтропии, сжимаемости) вещества.

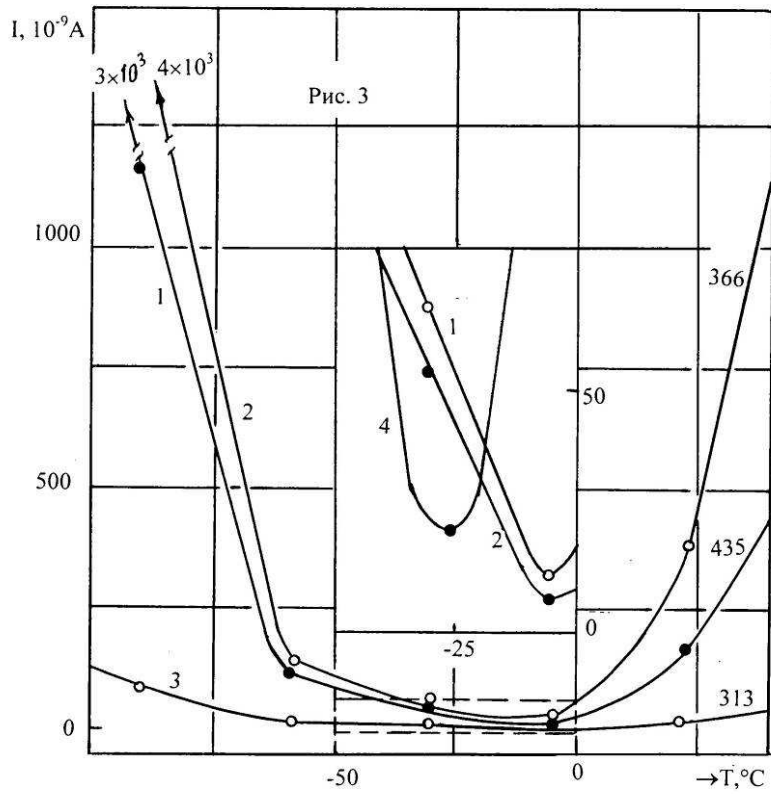


Рис. 3. Температурная зависимость фотоэмиссии некоторых сплавов бинарной системы натрия – калий

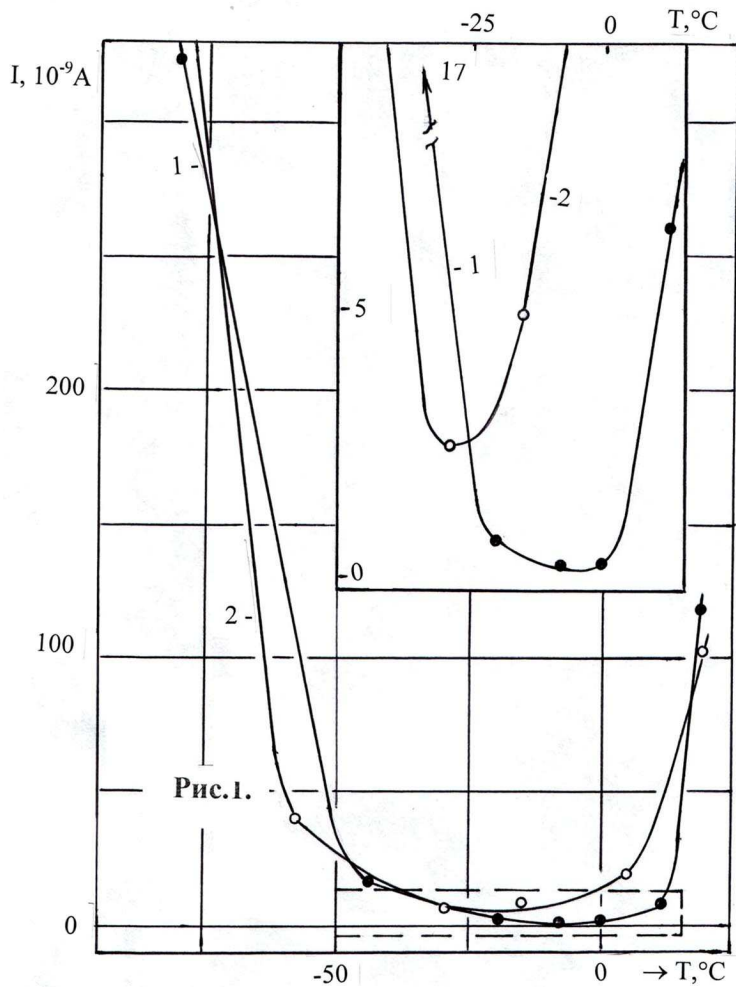


Рис. 4. Температурная зависимость фототока некоторых двойных сплавов системы натрия – рубидий

Температура плавления рубидия равна $+39\text{ }^{\circ}\text{C}$, и он при обычных лабораторных условиях имеет пастообразную (аморфную) консистенцию [2]; при охлаждении этот металл образует кристаллы кубической системы. Видимо, такой же процесс происходит и в сплаве рубидия с натрием. Этому процессу — фазовому превращению — соответствуют минимумы на графиках температурной зависимости фототока. В [7] отмечается, что имеют место явления после плавления и затвердевания металлов, состоящие в образовании и распаде структуры, характерной для жидкого состояния. Причем, промежуточным состоянием может быть хаотическое расположение атомов. Аномальное поведение физических свойств может быть обусловлено так же наличием различных ассоциаций, группировок атомов, т.е. двухфазным состоянием [8] или образованием виртуальной переходной несоизмеримой фазы. Интенсивность рассеяния света на молекулах, адсорбированных на металлах, в ряде случаев значительно выше, чем на тех же молекулах в объемной фазе. Это обусловлено усилением электромагнитного поля геометрическими неоднородностями поверхности, а также эффективной передачей энергии от поверхностных электронных возбуждений колебательным модам адсорбированных молекул [9].

На рассеяния света вблизи фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ кварца указано в [10], что независимо было подтверждено в работе [11], где обнаружено увеличение рассеяния света вблизи фазового перехода кварца в 10^4 раз. В работе [12] обнаружено, что сам $\alpha \leftrightarrow \beta$ -переход в кварце имеет весьма сложный характер и сопровождается появлением между α - и β -фазами промежуточной несоизмеримой фазы. Температурный интервал существования этой фазы составляет $1,3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Выводы

1. Резкие скачки на политермах фототока сплава с содержанием 25,9 ат. % цезия связаны с фазовыми превращениями.
2. Температурный интервал “отсутствия” фототока в сплаве с содержанием 21,3 ат. % цезия соответствует фазовому переходу. При температуре минус восемь градусов Цельсия происходит превращение этого сплава из двухфазного состояния в твердый.
3. Образование химического соединения натрия с цезием сопровождается скачкообразным изменением (увеличением на три порядка) упругости пара над сплавом в системе натрий-цезий.
4. Особенности на графиках температурной зависимости фототока связаны с изменением отражательной способности поверхностью образца падающего пучка света вблизи фазового перехода, фотоэмиссия как результат взаимодействия (поглощения, отражения) света с поверхностью будет изменяться аналогичным образом.

Литература.

1. Малов Ю.И., Шебзухов М.Д. Изучение фотоэмиссии сплавов бинарных систем натрий-рубидий, натрий-цезий, рубидий-калий и калий-цезий. // Электрохимия. 1973. Т. 3, № 6. С. 815.
2. Перельман Ф.М. Рубидий и цезий. Изд-во АН СССР. М.: 1960. 139 с.
3. Воронин Г.Ф., Мухамеджанова Н.М. Фотодесорбция и давление насыщенного пара цезия над сплавами цезия с оловом. // ЖФХ. 1980.Т. 54. В. 2. С. 486.
4. Ашкинази Л.А. Вакуум для науки и техники. М.: Наука, 1987. 128 с.
5. Иванова В.М., Семененко К.А., Прохорова Г.В., Симонов Е.Ф. Натрий. М.: Наука, 1986. 255 с.
6. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 1, Т. 2. М.: Металлургия, 1986. 1487 с.
7. Вилсон Д.В. Структура жидких металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1972. 247 с.
8. Дранкин М.Б., Кононенко В.К. Исследование упругих и релаксационных свойств металлов при плавлении и кристаллизации. // Изв. АН СССР, Металлы. 1981. № 5. С. 87.
9. Физическая энциклопедия. Т. 3. М.: БРЭ, 1992. 654 с.
10. Гинзбург В.Л. О рассеянии света вблизи температуры фазового перехода второго рода. // ДАН СССР. 1955. Т. 105. № 2. С. 240.
11. Яковлев И.А., Величкина Т.С., Михеева Л.Ф. Явление опалесценции при фазовом превращении в кварце. // ДАН СССР. 1956. 107, № 5. С. 675.
12. Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов. / Под ред. Камминза Г.К., Леванюка А.П. М.: Наука, 1990. 414 с.

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАБОТЫ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ НАТРИЯ С ИНДИЕМ, СВИНЦОМ И АНТИМОНИДОМ ИНДИЯ

Шебзухов М.Д.

Кабардино-Балкарский госуниверситет., Нальчик.

Для сравнения результатов измерения работы выхода электрона (РВЭ), полученных фотоэмиссионным методом Фаулера с получаемыми методом контактной разности потенциалов (КРП), нами проведены исследования РВЭ двойных металлических сплавов: индий – натрий, свинец – натрий и антимонид индия – натрий методом КРП.

Приготовление сплавов проводили сплавлением исходных компонентов в вакуумированных ампулах. КРП измеряли относительно золотого эталонного электрода на свежеприготовленной поверхности образца в атмосфере инертного газа по методике, описанной в [1].

Изучены сплавы в области сравнительно небольших (до 5 вес. %) концентраций натрия, так при большем его содержании сплавы довольно быстро окислялись даже в инертной среде. В указанных пределах концентраций сплавы были устойчивы в течение времени, необходимого для измерения КРП. Зачистка поверхности образца проводилась в инертной среде непосредственно перед измерением. Измерения ряда образцов проведены в двух инертных средах: спектрально чистом аргоне и в азоте. Качественно результаты похожи, но величины РВЭ для различных газов несколько отличаются, что может быть связано с различием в адсорбции этих газов на исследуемых поверхностях образцов. РВЭ исходных компонентов составляла: для индия — 4,00 эВ, для свинца — 4,05 эВ и для антимонида индия — 4,12 эВ.

Концентрационные зависимости РВЭ сплавов натрий – индий, натрий – свинец и натрий – антимонид индия приведены на рис. Измерения проведены при комнатной температуре. Графики 1 и 2, относящиеся к системе индий – натрий, показывают, что даже небольшие добавки натрия, как и в работе [2], резко снижают РВЭ индия, и в сплавах, содержащих более 1 % натрия, ее величина становится меньшей, чем у чистого натрия [3]. С дальнейшим ростом концентрации натрия величина РВЭ снижается до 1,9 эВ, причем, ход зависимостей в азоте и аргоне достаточно близки. Составляя ход изотерм РВЭ с диаграммой состояния системы натрий – индий, можно отнести малые значения РВЭ к свойству ближайшего химического соединения, а именно In_3Na [4].

Ход концентрационной зависимости РВЭ в системе натрий – свинец, измеренной в атмосфере азота, аналогичен предыдущей и изображен кривой 3. Величина РВЭ с увеличением концентрации натрия уменьшается до 2,05 эВ и, по-видимому, приближается к значению РВЭ соединения PbNa ,

для которого ранее методом фотоэмиссии [3] было получено значение 2,03 эВ. Сопоставление результатов, полученных методами фотоэмиссии и КРП, указывает на то, что методика измерения КРП в инертных средах вполне надежна и может быть применена даже к системам со щелочными металлами (Na, Li).

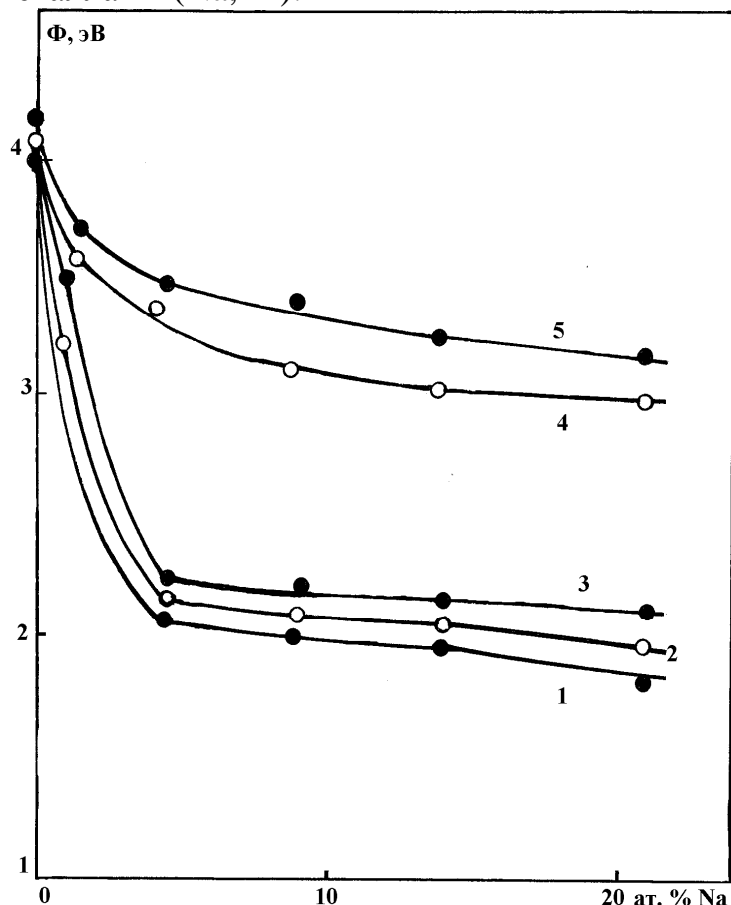


Рис. Концентрационные зависимости работы выхода электрона сплавов: натрия с индием в атмосфере азота — 1 и аргона — 2; натрия со свинцом в атмосфере азота — 3; натрия с антимонидом индия в атмосфере азота — 4 и аргона — 5

Кривые 4 и 5 показывают ход изменения РВЭ в сплавах натрия с антимонидом индия в атмосфере азота и аргона. Как и в выше разобранных исследованиях введения натрия существенно уменьшает РВЭ исходного соединения.

Проведенные исследования еще раз показывают, что в системах с поверхностноактивными компонентами ход изотерм РВЭ существенно отклоняется от линейной зависимости.

Литература

1. А.В. Онищенко, Ю.И. Малов, В.А. Корольков. // Метрология. № 5, 49. 1979.
2. С.Н. Задумкин, Ю.И. Малов, М.Д. Шебзухов. / В сб. К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах. Орджоникидзе. 48, (1974). В сб. трудов Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: Мецниереба. 200. (1977).
3. А.В. Онищенко, Ю.И. Малов, В. И. Лазарева. Физика металлов и металловедение. Т. 51. № 3, 659. (1981).
4. В.Б. Лазарев, Ю.И. Малов. Электрохимия. Т. 4, № 6. 662. (1968).

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ОКСИДНЫХ
ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Na,K/Cl,PO₃,WO₄

Шурдумов А.Б., Шурдумов Б.К., Шурдумов Г.К., Шурдумов М.Б.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Научно-технический прогресс в химии, медицине, электронике и в других областях науки и техники зависит от успешного применения новых материалов на основе редких металлов, в частности молибдена и вольфрама.

Молибден, вольфрам и их соединения обладают уникальными физическими и химическими свойствами и находят широкое применение в различных областях техники и технологии.

Такие соединения молибдена и вольфрама, как молибдаты и вольфраматы s, p и d элементов используются в производстве красителей, гальванопластике, аналитической химии, в качестве матричного лазерного материала и как индикатор для регистрации γ -излучения, керамического материала, люминофоров, для получения красного пигмента – свинцово-молибдатного крона, модуляторов света и катализаторов в органической химии.

Особый интерес представляют так называемые оксидные вольфрамые (молибденовые) бронзы, представляющие собой нестехиометрические соединения с общей формулой $Me_xW(Mo)O_3$ (Me-Li,Na и K; $0 < x < 1$), обладающие в зависимости от значения “x” металлическими, полупроводниковыми, электродными, электрохромными, каталитическими свойствами и устойчивые к воздействию кислот и щелочей.

Указанные уникальные физико-химические свойства оксидных вольфрамых бронз свидетельствуют о том, что они являются перспективными неорганическими материалами для создания новых технологий и являются объектом пристального внимания исследователей. В связи с этим нами в лаборатории физической химии ионных расплавов КБГУ проводятся систематические НИР по фундаментальной проблеме – «Теоретические и экспериментальные исследования по разработке физико-химических основ синтеза высокочистых и высокодисперсных неорганических соединений молибдена и вольфрама в растворах, ионных расплавах и в твердой фазе».

В рамках указанной проблемы за последние годы сотрудниками лаборатории Физической химии ионных расплавов разработаны новые электрохимические и химические способы синтеза порошков оксидных вольфрамых бронз с микро- и наноразмерами частиц в расплавах вольфрамат-фосфат-борат-оксидных систем.

Настоящая работа посвящена термическому фазовому анализу четверной взаимной системы Na,K//Cl,PO₃,WO₄ с целью разработки химического способа синтеза порошков ОБ в расплавах низкоплавких составов указанной системы

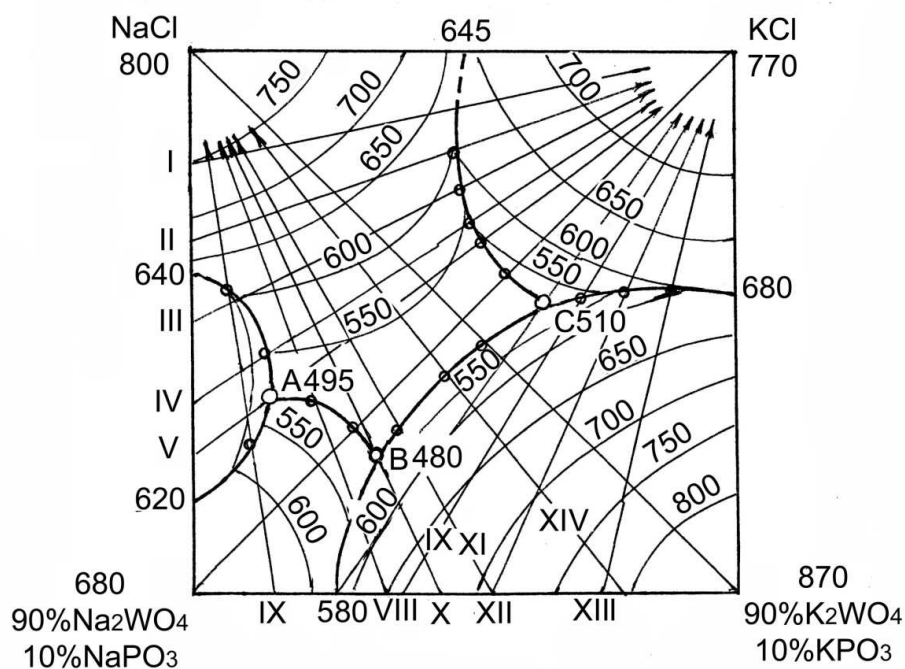


Рис. 2. Проекция поверхности кристаллизации сечения (I) NaCl – KCl-
(90%Na₂WO₄+10%KPO₃)-(90%K₂WO₄+10%KPO₃) на квадрат составов

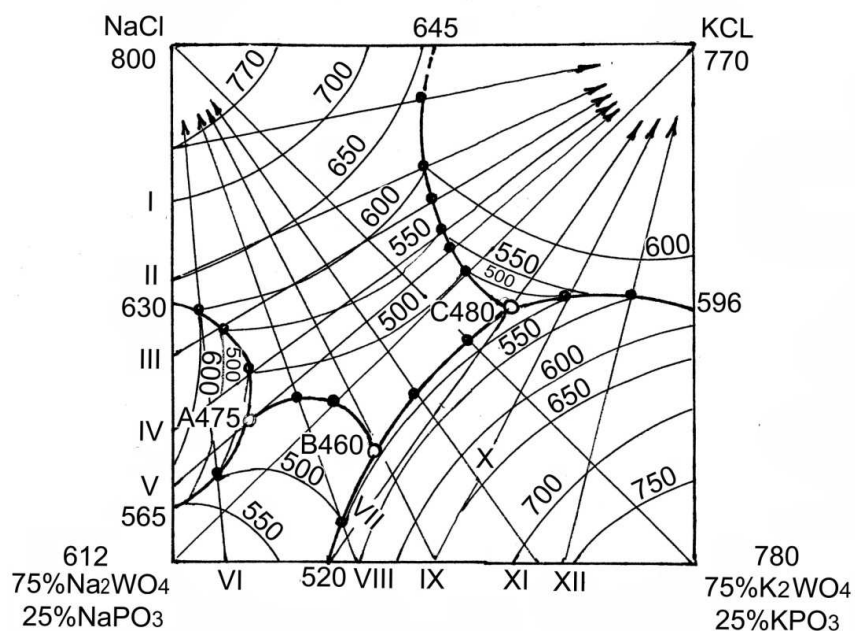


Рис. 3. Проекция поверхности кристаллизации сечения (II) NaCl-KCl-
(75%Na₂WO₄+25%NaPO₃)-(75%K₂WO₄ + 25%KPO₃)на квадрат составов сечения

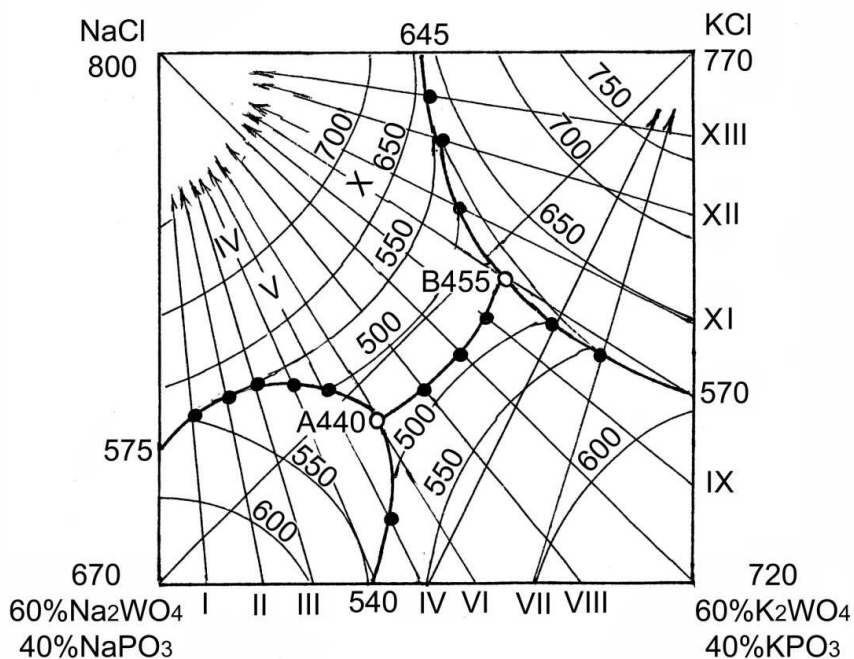


Рис. 4. Проекция поверхности кристаллизации сечения (III) NaCl-KCl-(60%Na₂WO₄+40%NaPO₃)-(60%K₂WO₄+40%KPO₃) на квадрат составов

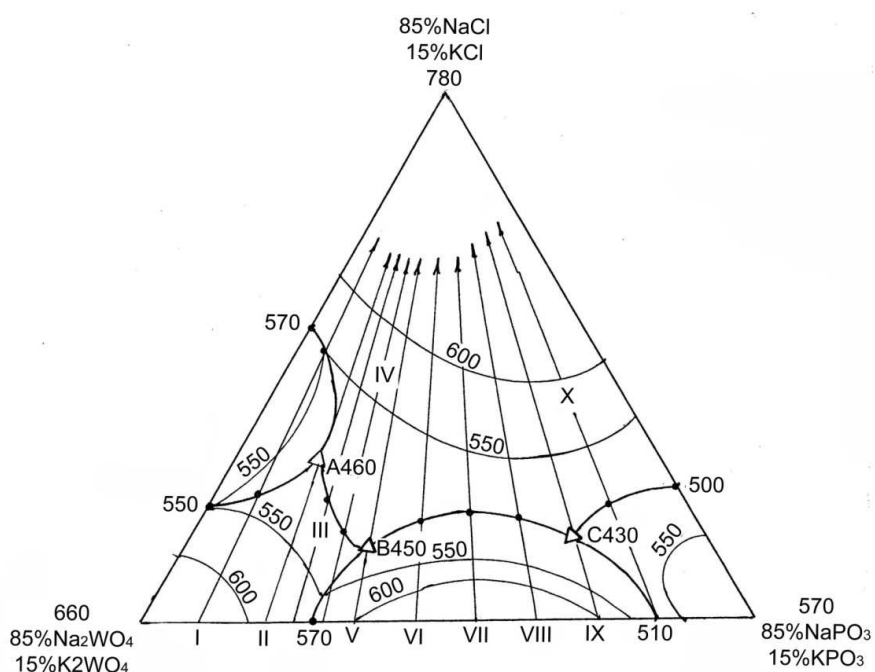


Рис. 5. Проекция поверхности кристаллизации сечения (IV) (85%Na₂WO₄+15%NaPO₃)-(85%K₂WO₄+15%KPO₃)-(85%NaCl+15%KCl) на треугольник составов

Таблица 1. Точки сосуществования трех твердых фаз и жидкости в сечении (I) NaCl-KCl - (90%Na₂WO₄+10%NaPO₃) – (90%K₂WO₄+10%KPO₃) системы Na,K||Cl,PO₃,WO₄

Точки	t, °C	Состав, мол. %						Твердые фазы
		Na ₂ WO ₄	NaPO ₃	K ₂ WO ₄	KPO ₃	NaCl	KCl	
А	495	45	5	13,5	1,5	35	---	Na ₂ WO ₄ ·NaCl, Na ₂ WO ₄ , NaCl
В	480	38,7	43	28,8	3,2	25	---	Na ₂ WO ₄ , NaCl, K ₂ WO ₄ ,
С	510	---	---	42,3	4,7	50	5,4	NaCl, KCl, K ₂ WO ₄

Таблица 2. Точки сосуществования трех твердых фаз и жидкости в сечении (II) NaCl-KCl- (75%Na₂WO₄+25% NaPO₃) – (75%K₂WO₄+25%KPO₃)

Точки	t, °C	Состав, мол. %						Твердые фазы
		Na ₂ WO ₄	NaPO ₃	K ₂ WO ₄	KPO ₃	NaCl	KCl	
А	475	43,5	14,5	11,25	3,75	27	---	Na ₂ WO ₄ ·NaCl, Na ₂ WO ₄ , NaCl
В	460	29,25	9,75	28,5	9,5	23	---	Na ₂ WO ₄ , NaCl, K ₂ WO ₄ ,
С	480	---	---	37,5	12,5	35	15	NaCl, KCl, K ₂ WO ₄

Таблица 3. Точки сосуществования трех твердых фаз и жидкости в сечении (IV) (85%Na₂WO₄+15%K₂WO₄) – (85%NaPO₃+15%KPO₃) – (85% NaCl + 15% KCl)

Точки	t, °C	Состав, мол. %						Твердые фазы
		Na ₂ WO ₄	K ₂ WO ₄	NaPO ₃	KPO ₃	NaCl	KCl	
А	460	46,75	8,25	12,75	2,25	25,5	4,5	NaCl·Na ₂ WO ₄ , NaCl, Na ₂ WO ₄ ,
В	450	46,75	8,25	25,5	4,5	12,7 5	2,25	Na ₂ WO ₄ , NaCl NaPO ₃ ·Na ₂ WO ₄
С	430	17	3	55,25	9,75	12,7 5	2,25	NaCl, NaPO ₃ , NaPO ₃ ·Na ₂ WO ₄

Таблица 4. Точки сосуществования трех твердых фаз и жидкости в сечении (III) NaCl-KCl-(60%Na₂WO₄+40%NaPO₃) – (60%K₂WO₄+40%KPO₃)

Точки	t, °C	Состав, мол. %						Твердые фазы
		Na ₂ WO ₄	NaPO ₃	K ₂ WO ₄	KPO ₃	NaCl	KCl	
А	440	18	12	24	16	30		Na ₂ WO ₄ , K ₂ WO ₄ , NaCl
В	455	-	-	24	16	35	25	NaCl, KCl K ₂ WO ₄

Из анализа полученных результатов таблицы 1-4 и рисунки 2-5 следует, что температуры плавления низкоплавких составов тройной взаимной системы Na, K/PO₃, WO₄, в которых химическим способом можно синтезировать порошки двущелочных ОББ [5], при введении хлорида натрия и калия снижаются в среднем на 40-120 °C, что значительно упрощает процесс синтеза порошков ОББ в этих составах. Нами с целью реализации полученных результатов в низкоплавких составах изученных системы химическим способом синтезированы порошки двущелочных ОББ (табл. 5).

Таблица 5. Результаты синтеза порошков натрий-калиевых оксидных вольфрамовых бронз в расплавах низкоплавких составов системы Na,K/Cl,PO₃,WO₄

Состав, мол. %						t, пл. °C	Состав бронз	Средний размер частиц, мкм.
Na ₂ WO 4	NaPO 3	K ₂ WO 4	KPO ₃	NaCl	KCl			
29,5	9,75	28,5	9,5	23	-	460	Na _{0,41} K _{0,22} W O ₃	0,5-3
38,7	43	28,8	3,2	25	-	480		
43,5	14,5	11,25	3,75	27	-	475	Na _{0,50} K _{0,20} W O ₃	
45	5	13,5	1,5	35	-	495	Na _{0,70} K _{0,18} W O ₃ Na _{0,80} K _{0,15} W O ₃	

Из анализа полученных результатов, можно сделать заключение, что синтез порошков одно- и двухщелочных оксидных вольфрамовых бронз при температурах ниже 500 °C значительно упрощает осуществление процесса химического способа их получения, повышает надежность и воспроизводимость результатов синтеза бронз по составу «х», что связано о стойкостью восстановителей иона WO₄²⁻ - порошка металлического вольфрамата и оксида вольфрама (IV) в атмосфере кислорода при 450 – 500 °C.

Литература

1. Шурдумов Б.К., Шурдумов Г.К. Кучукова М.А. Термический анализ систем Na/Cl,PO₃,WO₄ и K/Cl,PO₃,WO₄. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 8. С. 2107-2111.
2. Бухалова Г.А., Матейко З.А. Термический анализ тройной взаимной системы K,Na/Cl,WO₄. // Журн. общей химии 1956. Т. 26. с. 2110.
3. Шурдумов Б.К., Трунин А.С. Термический анализ тройной взаимной системы Na,K/PO₃, WO₄. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 6. С. 1013-1015.
4. Шурдумов Г.К., Ульбашева Р.Д., Барагунова Л.Х., Кодзоков Х.А., Шурдумов Б.К. Синтез и исследование электрохимически активных соединений на основе молибдена (VI) и вольфрама (VI). Отчет по НИР. КБГУ. Нальчик, 1982. № гос. рег. 770068. 30 с.
5. Шурдумов А.Б., Абазова Р.М. Синтез порошков натрий-литиевых оксидных вольфрамовых бронз в расплавах вольфрамат-фосфатных систем. // Труды 2-го Международного форума молодых ученых: Актуальные проблемы современной науки. Самара, 2006. Ч. II. С. 109 – 115.

О МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОМ
МОДЕЛИРОВАНИИ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ НА
ГИБРИДНОМ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОМ КЛАСТЕРЕ КБГУ

Дышекова М.Р.¹, Жемухов У.Х.², Шомахов З.В.¹

¹Кабардино-Балкарский государственный университет², Нальчик

²Московский государственный университет, Москва

Составляя уравнения движения механической системы в числе, равном числу степеней свободы, и интегрируя их, мы принципиально можем получить исчерпывающие сведения о движении системы. Однако если нам приходится иметь дело с системой, хотя и подчиняющейся законам классической механики, но обладающей колоссальным числом степеней свободы, то при практическом применении методов механики мы сталкиваемся с необходимостью составить и решить такое же число дифференциальных уравнений, что представляется, вообще говоря, практически неосуществимым [1]. С появлением современных вычислительных кластеров эта проблема упразднилась.

Методы моделирования физических свойств наноматериалов не отличается от методов моделирования других твердых тел, однако в данном случае имеются существенные особенности, препятствующие непосредственному применению этих методов [2]. К таким особенностям можно отнести аперриодичность структуры наноматериалов, сложность атомных конфигураций и вытекающую отсюда сложность описания межатомных взаимодействий. В рамках полуэмпирических моделей предполагается, что взаимодействие атомов в системе происходит в соответствии с некоторым потенциалом $\phi(r)$, зависящим, как правило, от расстояния между атомами или от каких-либо других внешних факторов. Следует с осторожностью применять полуэмпирические потенциалы для описания таких сложных систем как наноматериалы [3]. В частности, использование простых потенциалов, полученных для кристаллических материалов и дающих хорошие результаты для них, в большинстве случаев будет неприменимо к материалам со сложной структурой из-за различия атомного окружения и других свойств. В наших вычислениях мы пользовались подходом, основанным на идеях теории функционала плотности, т.е. методом «погруженного атома» (EAM) [4].

Фазовый переход плавления достаточно легко может быть смоделирован с помощью молекулярной динамики [5]. Алгоритм моделирования следующий. Строится исходная модель частицы с заданной формой и размером. Производится релаксация (минимизация энергии) при $T=0$ К. Затем производится релаксация системы при различных постоянных значениях температуры. После этого определяется полная энергия атомной системы,

равная сумме потенциальной и кинетической энергий всех атомов, которая представляет собой внутреннюю энергию малой частицы.

Проделав это для ряда значений температуры, строили калорическую кривую, анализ которой и позволяет найти температуру плавления. Моделирование проводилось с помощью программы Lammmps на ГВК КБГУ.

Литература

1. Ландау Л.Д, Лившиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. – М.: Наука, 1976. – 583 с.
2. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. – М.: Наука, 1990. – 176 с.
3. Мазуренко В.В., Руденко А.Н., Мазуренко В.Г. Моделирование физических свойств наноматериалов на базе параллельных алгоритмов. – Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2009. – 77 с.
4. Мансури Г.А. Принципы нанотехнологии. – М.: Научный мир, 2008. – 320 с.
5. Назаров А.А., Мулюков Р.Р. Атомистическое моделирование материалов, наноструктур и процессов нанотехнологии. – Уфа: РИО БашГУ, 2010. – 156 с.

СЕКЦИЯ 2

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
Кармоков А.М., Карамурзов Б.С., Молоканов О.А., Усаев А.А.,
Калмыков Р.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
Чеченский государственный университет, Грозный.

В последние годы актуальным является поиск источников альтернативной энергии на смену традиционной тепло- гидро- и атомной энергетике. Одним из основных перспективных направлений является генерация электрической энергии на основе эффекта Зеебека, т.е. использование тепловой энергии, выбрасываемой различными энергетическими устройствами в окружающую среду. Поэтому направлению ведутся интенсивные поиски новых материалов с высоким показателем эффективности термоэлектрического преобразования и термоэлектрической добротности, которые определяются, соответственно, по формулам

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{k} \text{ и } ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{k} T,$$

где α — коэффициент термо-ЭДС; σ — проводимость; k — теплопроводность; $T=(T_1+T_2)/2$ — рабочая температура, т.е. средняя температура между холодным T_1 и горячим T_2 контактами.

Для термоэлектродгенераторов (ТЭГ) перспективными являются использование полупроводниковых термоэлектрических материалов, обеспечивающие наиболее высокий коэффициент преобразования тепла в электричество. Хотя, список веществ, имеющих термоэлектрические свойства, достаточно велик (тысячи сплавов и соединений), но лишь немногие из них позволяют в достаточной мере использоваться для преобразования тепловой энергии с высоким коэффициентом полезного действия (КПД).

Термоэлектрические материалы принято классифицировать как низкотемпературные, среднетемпературные и высокотемпературные [1].

Низкотемпературные — рабочий интервал температур 100÷600 К. Исходными компонентами низкотемпературных материалов являются Bi, Sb, Se и Te.

Среднетемпературные — рабочий интервал температур 600÷1000 К. К среднетемпературным материалам относятся PbTe, PbSe, GeTe.

Высокотемпературные — рабочий интервал температур 950÷2000 К. Высокотемпературные термоэлектрические материалы работают в очень жестких условиях. К ним относится наиболее изученная система Ge-Si с непрерывным рядом твердых растворов, имеющих температуру плавления от 1230 (Ge) до 1693 К (Si) [2, 3].

В настоящее время интенсивно ведутся поиски новых материалов с высоким значением показателя добротности. В работах [4, 5] представлены современное состояние теоретических и экспериментальных исследований

развития физических основ формирования и техники создания термоэлектрических материалов. На практике в качестве материалов для ТЭГ широко применяют следующие полупроводниковые соединения: теллуриды висмута, свинца, сурьмы и германия; селениды висмута, сурьмы и гадолиния; моносulfид самария; станид магния; силицид магния, марганца и др. На основе этих материалов создаются новые ТЭГ, однако, на сегодняшний день не существует материала удовлетворяющего своими свойствами потребность промышленности.

Наиболее перспективными в настоящее время можно считать термоэлектрическими материалами на основе теллурида висмута в низкотемпературной области, моносulfида самария и особенно теллурида свинца в среднетемпературной области. На рис. 1 представлены температурная зависимость термоэлектрической добротности наиболее широко применяемых на практике материалов.

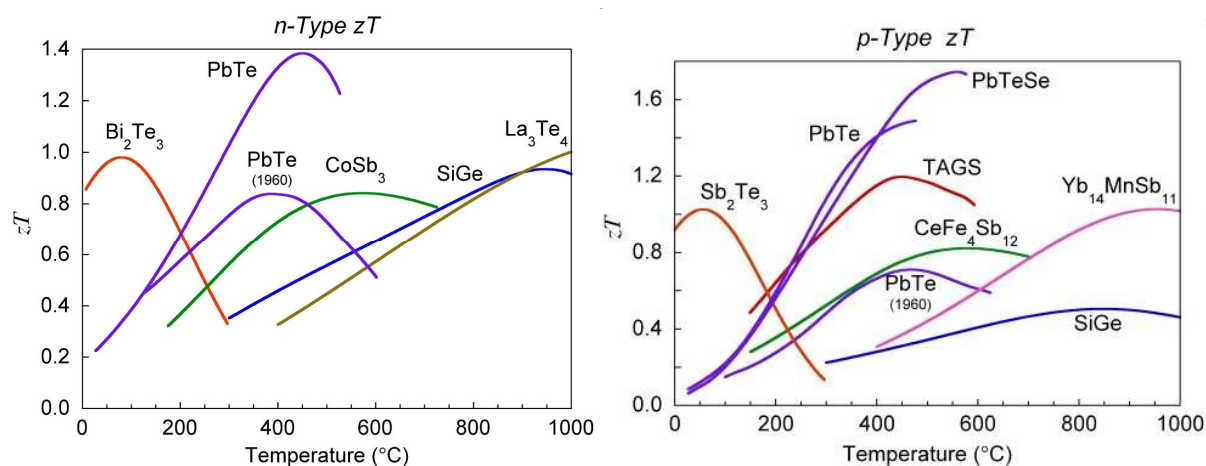


Рис.1. Термоэлектрическая добротность ZT n - и p -типов термоэлектрических материалов [6]

Теллурид висмута Bi_2Te_3 – широко известный узкозонный полупроводник: 0,13 эВ при 300 К [7], 0,16 эВ при 400 К [4, 5]; плавится при 585 °С; молярная масса и плотность — 800,761 г/моль и 7,7 г/см³, соответственно.

В рамках проекта NEDO «Разработка усовершенствованных систем термоэлектрического преобразования» компания Комацу (Komatsu) [5] занималась исследованиями и разработками Bi-Te , силицидов и каскадных модулей на их основе. Исследователи этой компании получили материал на основе Bi_2Te_3 с КПД до 12 %. В настоящее время ведутся разработки и планируется получить новый материал с КПД до 15 %. По проекту NEDO компания Комацу приступила к исследованиям силицидных материалов, а также изготовлению модулей.

На основе этих достижений с 2009 года компания Комацу объявила о промышленном производстве и продаже термоэлектрических генератор-

ных модулей с применением сплавов Bi-Te на дочерней компании Комацу — KELK Ltd.

Теллурид свинца PbTe – кристаллизуется в кубическую структуру типа NaCl. Узкозонный прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 0,32 эВ при 300 К. Известный термоэлектрический материал. Встречается в природе в виде минерала алтаита. Теллурид свинца имеет необычно высокую для полупроводников диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 410$ при 300 К), которая увеличивается до 3000 при охлаждении до 4,2 К. По этой причине теллурид свинца относится к виртуальным сегнетоэлектрикам [8].

В настоящее время широко используют в качестве термоэлектрогенератора PbTe, но это соединение привлекает ученых тем, что добавка примесей в виде наночастиц и создание нанокпозиционных материалов дает возможность значительного увеличения добротности ZT и соответственно увеличение КПД. Определенные успехи в этом направлении достигли ученые Калифорнийского технологического института в Пасадене [9].

Сплав теллурида свинца без примесей уже несколько десятков лет используется в качестве термоэлектрогенератора, например, на борту спутников, и имеет ZT около 0,8 с КПД равным 13 %. Для увеличения ZT обычно пытаются увеличить электропроводность материала насколько это возможно, удерживая его теплопроводность. В 2008 году под руководством Джеффри Снайдера (Jeffrey Snyder), увеличил ZT до 1,5 путем легирования PbTe примесями таллия. Они установили, что таллий изменяет электронную структуру кристалла и повышает его электропроводность [9]. В дальнейшем совместно с учеными из Китайской академии наук «Шанхайский институт керамики» авторы из-за токсичности таллия заменили его натрием и получили ZT до 1,4, а добавление селена и натрия позволило увеличить ZT до 1,8. Авторы утверждают, что селен не только улучшает электропроводность, но и снижает теплопроводность. В настоящее время исследователи сделали один из самых перспективных термоэлектрических материалов с $ZT=1,8$ при 850К, который соответствует КПД от 20 до 22 %. Последний вариант предложенный авторами представляет собой композит SrTe-PbTe. Они предложили новую методику равномерного распределения нанокристаллов теллурида стронция SrTe равномерно в толще теллурида свинца PbTe. Добавка SrTe повышает эффективность термоэлектрического преобразователя, так как она блокирует транспорт фононов (передача тепла), а транспорт электронов, наоборот, облегчается. [9].

Моносulfид самария SmS. Физические свойства: полупроводник с n -типом проводимости; удельный вес $5,7 \text{ г/см}^3$; коэффициент термо-ЭДС $\alpha = 200 \div 300 \text{ мкВ/К}$; теплопроводность $\lambda = 1,7 \text{ Вт/мК}$; теплоемкость $1,8 \text{ Дж/см}^3 \cdot \text{град}$; удельная электропроводность $\sigma = 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$; концентрация носителей заряда $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$; модуль Юнга $1,2 \cdot 10^6 \text{ кГ/см}^2$; предел

прочности 4000 кГ/см²; температура плавления 2300 °С; тип решетки – кубическая [10, 11].

В отличие от традиционных термоэлектрогенераторов на основе эффекта Зеебека, сотрудниками Тюменского государственного университета и компании «СМС-Тензо» создан оригинальный термоэлектропреобразователь (ТЭП) на моносulfиде самария. Генерация электродвижущей силы в SmS происходит в отсутствие градиента температуры, но при равномерном нагреве кристалла [12, 13]. В основе эффекта лежит коллективный процесс изменения валентности ионов редкоземельного металла (самария), сопровождающийся скачкообразным увеличением количества свободных электронов. Температурный профиль по толщине рабочего элемента существенной роли в процессе генерации не играет, т.к. эффект основан не на градиенте температуры, а на градиенте концентрации легирующей примеси. При наличии градиента концентрации примеси, образующей донорные уровни в запрещенной зоне, в полупроводнике при нагреве возникает ЭДС в направлении этого градиента. При этом напряженность электрического поля

$$E = K \text{grad} N_i, \quad (1)$$

где N_i – концентрация легирующей примеси, K – коэффициент пропорциональности, являющийся сложной функцией параметров данного полупроводника и зависящий от температуры [14]. Для SmS зависимость $K(T)$ имеет скачок при $T=400 \div 500$ К в сторону увеличения и возрастает на порядок и более.

Как отмечают авторы, изготовленный макет термоэлемента, осуществляющего преобразование тепловой энергии в электрическую в температурном интервале 150 ÷ 450 °С имеет коэффициент полезного действия равный ~ 47 % при $T=150$ °С и ~ 30 % при $T=450$ °С [15-17]. Генерируемое электрическое напряжение составило около 0,5 В. Вес макетного образца термоэлемента составлял всего 10 г. На рис. 2 представлены температурные зависимости коэффициента полезного действия макета термоэлектропреобразователя (сплошная линия) и одного из лучших существующих термоэлемента (пунктирная линия).

Таким образом, КПД термоэлектропреобразователя полученного на SmS превосходит существующие в несколько раз. В варианте, предложенном авторами, используют пластину из молибдена, которая имеет высокую термо-ЭДС (30 мкВ/К) и одновременно служит как коммутирующий элемент и как ветвь термоэлектрической батареи. В созданном термоэлектрическом генераторе используется пара моносulfид самария – молибденовая пластинка. Размер пластинок из моносulfид самария 5×5 мм, а молибденовая пластина — толщиной 100 мкм.

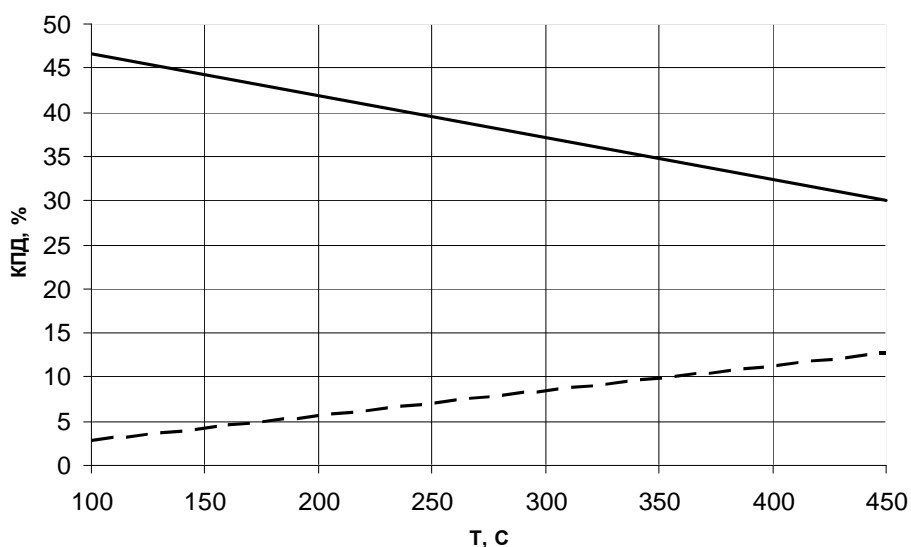


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента полезного действия макетного образца ТЭП: верхняя кривая — расчет по экспериментальным данным; нижняя кривая — один из лучших существующих термоэлементов; — температура горячего спая [13]

Литература

1. Магомедов, А. М. Нетрадиционные возобновляемые источники энергии. / Махачкала: ИПО Юпитер, 1996. 245 с.
2. Зайцев В.К., Федоров М.И. Особенности оптимизации параметров и энергетические возможности термоэлектрических материалов на основе соединений кремния. //Физика и техника полупроводников. 1995, т. 29, в. 5. С. 946-960.
3. Магомедов Я.Б., Гаджиев Г.Г., Омаров З.М. Влияние температуры на термоэлектрические параметры кремния. // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы
4. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов. // Успехи физических наук. 2010, т. 180, № 8, с. 821—838.
5. Хиромаса Т. Кайбе, Икуто Аояма, Сейджироу Сано. Компания Комацу и ее деятельность. // Термоэлектричество. № 1, 2009. С. 62-70.
6. G. Jeffrey Snyder and Eric S. Toberer. "Complex Thermoelectric Materials" Nature Materials. 2008, 7. P. 105-114.
7. Степанов Н.П., Калашн А.А. Особенности спектров отражения монокристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ в области плазменных эффектов. // Физика и техника полупроводников, 2010, том 44, вып. 9. С. 1165—1169.
8. G. Nimtz, B. Schlicht. Narrow-gap lead salts. In: Narrow-gap semiconductors. Springer Tracts in Modern Physics, vol. 98, p. 1-117 (1983).

9. Kanishka Biswas, Jiaqing He, Qichun Zhang, Guoyu Wang, Ctirad Uher, Vinayak P. Dravid & Mercouri G. Kanatzidis. Strained endotaxial nanostructures with high thermoelectric figure of merit. // *Nature Chemistry*. 2011, 3. P. 160–166.
10. Шаренкова Н.В. Влияние структурных особенностей на физические свойства редкоземельных полупроводников на основе сульфида самария. Автореферат канд. диссерт. Санкт-Петербург, 2010.
11. Соловьев С.М. Особенности электрических и термоэлектрических свойств моносульфида самария, связанные с переменной валентностью ионов самария. Автореферат канд. диссерт. Санкт-Петербург 2007.
12. Казанин М.М., Каминский В.В., Соловьев С.М.. Аномальная термоэдс в моносульфиде самария. // *ЖТФ*, 2000, т. 70, в. 5. С. 136-138.
13. Каминский В.В., Соловьев С.М.. Возникновение электродвижущей силы при изменении валентности ионов самария в процессе фазового перехода в монокристаллах SmS. // *ФТТ*, 2001, т. 43, в. 3. С. 423-426.
14. Каминский В.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н.. Дефектные ионы самария и эффект генерации электродвижущей силы в SmS. *ФТТ*, 2002, т. 44, вып. 8, С. 1501-1505.
15. Каминский В.В., Голубков А.В., Казанин М.М., Павлов И.В., Соловьев С.М., Шаренкова Н.В., Термоэлектрический генератор (варианты) и способ изготовления термоэлектрического генератора, – Заявка на изобретение № 2005120519/28 от 22.06.2005, положительное решение от 16.06.2006.
16. Высоких А.С., Миодушевский П.В., Андреев П.О. Изделия из SmS для электроники. // *Вестник Тюменского государственного университета*. – 2011. - № 5. – С. 179–185.
17. Миодушевский П.В. Высоких А.С., Андреев О.В. Термоэлемент на основе моносульфида самария и молибдена. // *Материалы VII Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии»*. Кисловодск. – 2007, 17-22 сентября. - С. 486-487.

ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ ДИСПЛЕЕВ
НА ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОДИОДАХШубин Н.Е.

Северо-Кавказский горнометаллургический институт (ГТУ), Владикавказ

Особенности применения полимеров в сборке дисплеев основаны, прежде всего, на их оптических свойствах. По воздействию на проходящий поток видимого света полимеры можно условно разделить на три группы. В первую группу входят такие материалы, как полиметилметакрилат, полистирол, поликарбонат, триацетат целлюлозы (входящий в конструкцию поляроидных пленок) и др. Характерной особенностью таких материалов является сочетание высокой прозрачности в видимой области спектра, способности окрашиваться в заданные цвета с отличной прочностью и высокими электроизоляционными свойствами. Полимерные цепи состоят из углеродных атомов с sp^3 - и sp^2 -гибридными орбиталями. Конформация макромолекул большей частью может относиться к форме клубка. Микроструктура таких полимеров состоит из глобул, обладающих более высокой плотностью, и менее плотного межглобулярного пространства. Вследствие того, что размеры глобул, как правило, значительно меньше длины волны видимого света, существенных потерь света на преломление и рассеяние не происходит. При отсутствии хромофорных или ауксохромных групп полимеры также еще и бесцветны. Благодаря высокой степени гомогенности среды светопропускание прозрачных изотропных полимеров приближается к 100 %, если не учитывать 8 % потерь, неизбежно возникающих за счет отражения падающего света от верхней и нижней поверхности образца. Благодаря этим качествам стало возможным создание гибких дисплеев с экраном из полиэфирных пленок. Прочность и стабильность свойств пленок в широком диапазоне температур и устойчивость к атмосферной влаге и кислороду позволили обеспечить надежную защиту от механических нагрузок, что позволило заменить прозрачные, но хрупкие минеральные стекла.

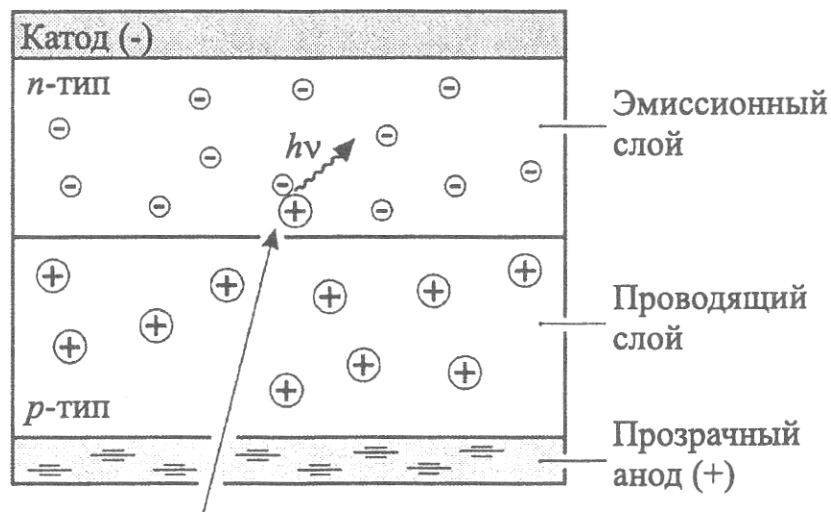
Вторая группа материалов отличается активным воздействием на формируемый в дисплее световой поток, проявляющийся в поляризации света анизотропными полимерами. Искусственной анизотропии достигают продольной одноосной или биаксиальной вытяжкой полимеров при температуре выше температуры стеклования. Под действием механического напряжения происходит переход от плотно свернутой структуры макромолекул к развернутой вытянутой цепи, показатель преломления вдоль оси или плоскости ориентации увеличивается и может значительно превышать первоначальное значение для полимера изотропной структуры. В то же время оптическая анизотропия и возникающая разница показателя преломления в одном из чередующихся слоев многослойных пленок создают поляризующий эффект (основанный на эффекте Столетова), позволяющий

управлять потоком света в жидко-кристаллическом (ЖК)-дисплее. Многократное отражение и преломление света при прохождении через слои с различными показателями преломления приводит к полной линейной поляризации света. Применение многослойных (количество слоев составляет от 600 до 2000, толщина пары слоев из двух разных полимеров соответствует полуволне видимого света) решает задачу равномерного распределения света по всей площади экрана и не менее, чем полторакратного снижения потребления энергии ЖК-дисплеем. Изготовление многослойных пленок производится соэкструзией полимерных слоев на сложном технологическом оборудовании с использованием специально подобранных по составу и реологическим параметрам полимеров.

В одноосно ориентированных поливинилидидных и винилсодержащих полимерах, которые наиболее широко используются в сборке цветных ЖК-дисплеев, возникает круговая поляризация света. Линейные цепи ненасыщенных полимеров содержат sp^2 -гибридизированные структуры, а в случае повышенной концентрации виниленовых групп происходит sp -гибридизация. Отсюда появляется дополнительная абсорбция света и цветовая окраска поляроидных пленок, различимая в обычном, неполяризованном свете. Данный вид световых потерь неизбежен, поэтому особенно важно оптимизировать прохождение светового потока в конструкции дисплея, что достигается возвратом рассеиваемого света в основной поток. От эффективности работы верхнего и нижнего поляризаторов и находящегося между ними слоя жидких кристаллов (обеспечивающих т.н. «твист-эффект») зависит контрастность и яркость формируемого на экране изображения.

Третья группа полимерных материалов включает в себя полициклические ароматические углеводороды и линейные sp -гибридизированные полимеры с сопряженной системой связей, эмитирующие свет. В сочетании с технологией струйной печати применение токопроводящих полимеров в «некремниевых» технологиях позволило создать промышленное производство OLED (органических светодиодов) и тонкопленочных транзисторов (TFT), наносимых на стеклянную или полимерную подложку.

Сравнительные данные показывают преимущество OLED-дисплеев (рис.) перед традиционными ЖК-панелями в гибкости (изгиб экрана возможен вокруг стержня 1 см), более широком углу обзора, толщине экрана (достигает 3 мм) и весе, контрастности и низком энергопотреблении. Значительно упрощение конструкции панели по сравнению с ЖК-дисплеями, отсутствие необходимости в использовании поляризаторов кардинально решает вопрос оптических потерь, выводя на первый план долговечность и КПД светоизлучения органических слоев. Наиболее важными направлениями применения OLED-технологий становятся уже сейчас широко востребованные светильники с большой поверхностью освещения и электронные книги (e-books), заметно изменяющие структуру мирового рынка в этом виде продукции.



Рекомбинация носителей заряда с электролюминесценцией

Рис. Устройство органического светоизлучающего диода (OLED) с проводящим и эмиссионным полимерными слоями

Отличительной особенностью третьей и второй группы полимеров стало применение наноразмерных структур, начиная с фрагментов макромолекул с заранее заданными свойствами, и завершая конструкцией готового изделия, элементы которого создаются с точностью несколько десятков нанометров.

Несмотря на лидирующую роль зарубежных компаний, перешедших к промышленному выпуску плоских и гибких OLED дисплеев, получить полимеры, приближающиеся к идеальной структуре и свойствам — задача достаточно долгого периода времени, что дает возможность создать в России конкурентоспособное направление современной отечественной электроники.

Северо-Кавказский горнометаллургический институт (ГТУ), Владикавказ

Современное состояние технологии позволяет получать практически любую ориентацию молекул ЖК на подложках. Над поверхностью стеклянной подложки и нанесенного на нее прозрачного электрода формируется тонкий (2-15 нм) полимерный слой. Получают его из разбавленных растворов методом центрифугирования. На гладкую поверхность образовавшегося полимерного слоя наносят (натирают специальной тканью) тонкие бороздки, что позволяет создать первоначально одинаковую ориентацию всех молекул жидких кристаллов вдоль пластины. Бороздки на обеих пластинах взаимно перпендикулярны, поэтому слой молекул жидких кристаллов между пластинами изменяет свою ориентацию на 90° . Получается, что ЖК-молекулы образуют скрученную по спирали структуру, из-за чего такие матрицы и получили название Twisted Nematic. Сигарообразные молекулы ЖК ориентируются вдоль оси приложения электрического поля.

Традиционно в качестве полимерного подслоя в стеклянных дисплеях и индикаторах используют полиимиды, для образования которых необходима высокотемпературная обработка — $180-250^\circ\text{C}$ в течение $1\div 1,5$ часа. Полиимиды — это полимеры, содержащие циклические имидные группировки.

Такие условия не подходят для ЖК-структур на гибкой пластиковой основе. Здесь нужен новый материал, которому будет достаточно значительно меньшей температуры термообработки и другой принцип ориентации ЖК-молекул. Суть технологии заключается в создании бесконтактного метода ориентирования жидкокристаллических молекул, который называется фото-ориентацией. Принцип связан с воздействием на «подложку» экрана света вместо так называемого контактного воздействия специальной натиральной машиной. Это позволяет полностью избежать деформаций на ориентирующей поверхности. Улучшение геометрических параметров поверхности повышает однородность ориентации на большой площади и значительно повышает качество изображения, в частности, улучшается контрастность. Взаимодействие с материалом во время этого процесса включает поглощение фотона. Это происходит на молекулярном уровне, но приводит к коллективному эффекту в макроскопически наблюдаемых параметрах. В анализе протекающих процессов распространены три типа механизмов индуцирования макроскопических параметров при фотоориентации ЖК. Это анизотропное разрушение химических связей (фотодеструкция), анизотропная фотополимеризация и статическая переориентация в результате фотоизомеризации. Недостаток первых двух механизмов — необратимость, которая не позволяет перезаписывать достигнутое направление ориентации жидкого кристалла. Анизотропные нанослои, функционирующие по механизму фотоизомеризации, позволяют ло-

кально менять и перезаписывать предварительно сформированное направление ориентации ЖК. Но при этом существует способность к тепловому движению молекул слоя, которая приводит к постепенной деградации и полной потере наведенного направления ориентации жидких кристаллов со временем. К тому же создание оптически управляемых устройств на основе мезогенных систем требует разработки новых оптически функциональных материалов, сочетающих стабильность и обратимость свойств фотоориентации. Если фотоориентант содержит функциональные концевые заместители, образующие обратимые межмолекулярные связи, то в результате в слое под действием поляризованного света формируются молекулярные цепочки, ориентирующие жидкие кристаллы в процессе изготовления и функционирования устройства.

Преимущества фотоориентации перед механическим способом проявляются в следующих отличиях.

1. Избавление от появления зарядов статического электричества, механических частиц и повреждения поверхности.

2. Возможность ориентирования молекул на отдельных участках ЖК-ячейки в другом направлении, отличном от главного. Такое разделение определяется необходимостью разделения пикселя для создания новых конструкций ЖК-дисплеев трансфлективного типа, многодоменного, 3D и других типов.

4. Возможность увеличения выхода годных изделий, особенно ЖК-дисплеев с активным экраном, в которых пиксели экрана высокого разрешения управляются TFT (тонкопленочными транзисторами) на кремниевой подложке.

5. Выход на технологии с оптоволоконным подключением и передачей информации по оптическим каналам связи, голографию и другие области применения. Для технологии, построенной на натирании ориентирующего слоя, нет возможности попасть в жестко ограниченные допуски в геометрии ЖК-ячейки, повысить разрешающую способность экрана.

6. Появляется принципиальная возможность эффективной ориентации ЖК-слоя в гибких подложках и неплоских поверхностях. Один из самых перспективных видов пластика для производства гибких дисплеев может стать полиэтилентерефталат (ПЭТФ). На основе такого дешевого пластика себестоимость гибких («flexible») и сгибаемых («bendable») дисплеев уменьшится до уровня, приемлемого массовым производством.

Преимущества фотоориентации позволят закрепить за ней главную роль в сборке ЖК-дисплеев по крайней мере на последующие 20 лет. Высокий уровень организации структуры полимерных жидких кристаллов в сочетании с азо-красителями имеет сходство с организацией полимерных слоев на уровне молекулярной инженерии, требующихся для создания OLED, солнечных батарей, устройств для записи оптической информации, голограмм.

УПРАВЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ И ОБЕСПЕЧЕНИЕ
ЗАДАННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИБОРНЫХ СТРУКТУР

Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Увеличение сложности и степени интеграции интегральных элементов (ИЭ) и применение групповых методов изготовления технологических процессов (ТП) приводит к определенным трудностям при управлении ТП [1]. Качество решения отдельных задач и проблемы технологии определяются в основном квалификацией технологов.

Основной целью управления ТП производства ИЭ является получение заданных электрических характеристик изготавливаемых приборов [2].

Управляющими переменными являются величины, которые можно выбирать при управлении. В качестве управлений, т.е. таких переменных, которые контролируются и могут целенаправленно изменяться в ходе процесса, берутся режимы выполнения операций.

Анализ показывает, что независимо от физических механизмов выполнения основных технологических операций существенными факторами структурообразования ТП являются способы формирования слоев ИЭ (рис. 1).

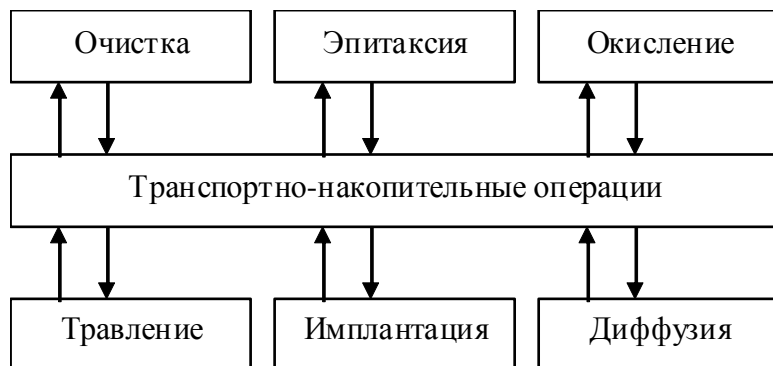


Рис. 1. Схема формирования структурных слоев

Перед проведением определенной операции при формировании структуры ИЭ функционал n -шагового подпроцесса оценивается величиной $f_n^0(C_{N+1}^0)$, а по ее окончании — $f_{n-1}^0(C_n^0)$.

Конечная оценка $f_n^0(C_n^0)$ зависит от погрешности определения конечного состояния ΔC_n

$$f_{n-1}^0(C_n^0) = f_{n-1}^0(\bar{C}_n^0 \pm \Delta C_n) = f_{n-1}^0(\bar{C}_n^0) \pm \left. \frac{\partial f_{n-1}}{\partial C_n} \right|_{C_n^0} \Delta C_n.$$

В этом случае отклонение реального процесса от цели при использовании рассчитанных с помощью моделей стратегий, можно построить процедуру уменьшения ошибки управления, называемую производственной адаптацией расчетных стратегий.

В качестве критерия процедуры производственной адаптации можно записать условие:

$$f_0^0(C_1^0) - f_N^0(C_{N+1}^0) \leq \Delta_{\text{макс}}.$$

Схема автоматизированного управления ТП, обеспечивающая номинальные выходные характеристики ИЭ включают управляемые и контролируемые входные параметры $\{x_i\}$, $i=1, \dots, k$, выходные параметры элементов, изделия $\{y_i\}$, $i=1, \dots, n$ и управляющие сигналы $\{\Delta x_i\}$, $i=1, \dots, k$, вырабатываемые системой на основании информации, полученной от контроля при измерении выходных параметров y_i .

Информация о параметрах управляющего процесса представляется в виде

$$\sum_{i=1}^k x_{i1}(t) \rightarrow \sum_{i=1}^n y_{i1}(t) \rightarrow \dots \rightarrow \sum_{i=1}^n y_{iN}(t),$$

где t – текущее значение параметра.

На основании текущих значений факторов $x_i(t)$ прогнозируется ожидаемое значение выходного параметра $y_i(t)$. Если $y_i(t)$ не соответствует заданному значению, то вырабатывается управляющее воздействие $\Delta x_i(t)$. В зависимости от величины и знака управляющего сигнала осуществляется изменение входных параметров $\sum_{i=1}^k x_{i1}(t)$ так, чтобы совокупность $x_i(t)$ определила $y_i(t)$, близкое к заданному значению y_i .

Управление ТП позволяет создать алгоритмы выбора и корректировки режимов технологических операций, направленные на повышение процента выхода и оптимизировать запуск технологических партий в производство с целью улучшения однородности характеристик приборов в партии.

Литература

1. Мустафаев Г.А., Мустафаев М.Г. Управление и регулирование технологической системы производства элементов и компонентов. // Приборы, 2007, №11. С. 44–47.
2. Мустафаев М.Г. Повышение качества функционирования технологических объектов и оптимизация производственных процессов. // Измерения, автоматизация и моделирование в промышленности и научных исследованиях: межвузовский сборник. Бийск, 2011, вып. 1. С. 70–72.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА
ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ ЗАДАННЫХ
СВОЙСТВ И ПАРАМЕТРОВ ПРИБОРНЫХ СТРУКТУР

Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Рассмотрены влияния некоторых технологических факторов на параметры приборных структур и возможность формирования их заданных свойств.

Постоянный рост сложности радиоэлектронной аппаратуры, расширение выполняемых ею управляющих функций выдвигают все более жесткие требования по надежности к комплектующим изделиям [1]. Обеспечение высокой надежности функционирования приборов связано с воздействием на технологические процессы посредством обоснованных корректирующих действий. Уменьшение геометрических размеров интегральных структур делает острой проблему качества исходных материалов и совершенства технологических процессов изготовления [2]. Разработка и осуществление необходимых мероприятий по обеспечению надежности позволяют совершенствовать технологию в условиях производства приборных структур и правила применения их в условиях эксплуатации.

Рост сложности приборов и уменьшение размеров элементов приводят к появлению новых механизмов отказов, не свойственных менее сложным приборам с большими геометрическими размерами активных и пассивных областей [3]. Уменьшение размеров структурных элементов вызывает возрастание электрических полей, плотности токов в активных областях и токоведущих дорожках металлизации. Это приводит к повышению мощности рассеивания, возрастанию температуры и ведет к снижению надежности. Дефекты в исходном материале повышают деградиационные процессы, которые оказывают влияние на надежность приборных структур.

Применение оксидной изоляции при многослойной металлизации приводит к повышению вероятности отказов из-за пробоя диэлектрика. Это связано с низким качеством межслойной изоляции. Увеличение плотности тока и повышение температуры усиливает процессы деградации контактов и металлизации за счет взаимной диффузии контактирующих материалов и электромиграции. Это обуславливает проблему выбора материала для металлизации и создания стабильных контактов в ЭИЭ.

Уменьшение размеров интегральных элементов приводит к повышению плотности тока в дорожках металлизации, что увеличивает вероятность возникновения процесса электромиграции. На всех этапах производства интегральные элементы подвергаются воздействию технологического процесса с использованием разнообразного оборудования и при участии оперативного персонала.

В процессе изготовления исходные материалы, конструктивные элементы и приборы обрабатываются в различных агрессивных средах и подвергаются интенсивным механическим и тепловым воздействиям. В результате формируются заданные свойства и параметры приборов, и, вместе с этим, усиливаются или усугубляются несовершенства, имевшиеся в исходных материалах и конструктивных элементах, а также вносятся новые несовершенства и дефекты, которые прямо или косвенно влияют на выходные параметры приборов и на их надежность характеристики.

В технологии изготовления интегральных структур слои диоксида кремния оказывают существенное влияние на их характеристики. Поэтому качество пленок диоксида кремния во многом определяет совершенство и надежность характеристики приборных структур. Из-за действия напряжений сжатия или растяжения в оксиде и прилегающем объеме кремния образуются многочисленные дислокации, которые способствуют образованию гранулированной структуры оксида.

Отклонение от стехиометрического состава вызывает появление аномальной толщины пленки, ухудшает адгезию, увеличивает механические напряжения в пленках, приводит к повышенной гигроскопичности. Остаточные механические напряжения приводят к образованию трещин в диэлектрических пленках.

Дефекты в оксиде при осаждении металлических пленок на его поверхности могут приводить к коротким замыканиям активных областей в полупроводниковом кристалле и к закорачиванию проводников при многослойной металлизации

Проведенные исследования и анализ показывают, что отказы происходят из-за дефектов металлизации и контактов, посадки кристалла, а также из-за изменения электрических характеристик приборов. При производстве интегральных структур имеется большое количество источников загрязнения поверхности кристалла ионами примеси. Это загрязнения, попадающие в результате обработки пластин, атмосфера, в которой проводится герметизация, конструкционные детали корпуса, клеевые составы для посадки кристалла и пластмасса для герметизации приборов.

Осуществление мероприятий по совершенствованию технологии производства и улучшению конструкции элементов интегральной электроники позволяет существенно повысить их качество и обеспечить надежность в технологическом процессе производства и в процессе эксплуатации в составе аппаратуры.

Литература

3. Пасынков В.В., Чиркин Л.К. Полупроводниковые приборы. СПб: Лань, 2002.
4. Черняев В.Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров. М: Радио и связь, 1987.
5. Козырь И.Я. Качество и надежность интегральных микросхем. М: ВШ, 1987.

ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ В ПРОЦЕССЕ
РЕАКТИВНОГО ИОННО-ЛУЧЕВОГО ТРАВЛЕНИЯ

Куручка А.С.¹, Кузнецов Г.Д.¹,
Сергиенко А.А.¹, Цибульник А.В.²,
Каргин Н.А.²

¹Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», Москва

²Национальный исследовательский ядерный университет
«МИФИ», Москва

Широкое применение в области создания тонкопленочных устройств нашли ионно-плазменные методы обработки, в том числе реактивное ионно-лучевое травление (РИЛТ). В процессе РИЛТ необходимо иметь информацию о переходе процесса травления от одного слоя к другому и об окончании процесса травления.

В настоящей работе приведены экспериментальные данные по эмиссии электронов при травлении различных металлических материалов ионными пучками следующих газов: Ar, CF₄, Ar+CF₄. Рассматриваются физико-технологические особенности изменения тока вторичных электронов металлических пленок при их травлении в реактивной среде: 80 % Ar+20 % CF₄.

В качестве объектов исследований использовались заготовки массивных металлов и металлические тонкие пленки, полученные методом магнетронного распыления, толщиной $d \approx 100$ нм.

Сравнительные результаты экспериментов по регистрации тока вторичных электронов при реактивном ионно-лучевом травлении металлических массивных материалов представлен в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1. Значения тока вторичных электронов (ВЭ) для различных материалов при травлении в аргоне, фреоне, смеси газов 80 % Ar+20 % CF₄

Параметры процесса	Al	Ti	V	Cu	Zr	Nb	Mo	Ta	W
	Обозначение на рис. 1								
	◆	■	▲	●	□	△	○	×	◇
Z ₂	13	22	23	29	40	41	42	73	74
Ar	70	62	55	35	15	48	45	36	37
Ar (80 %) и CF ₄ (20 %)	41	19	17	16	14	25	24	14	19
CF ₄	29	14	13	14	13	17	16	11	12

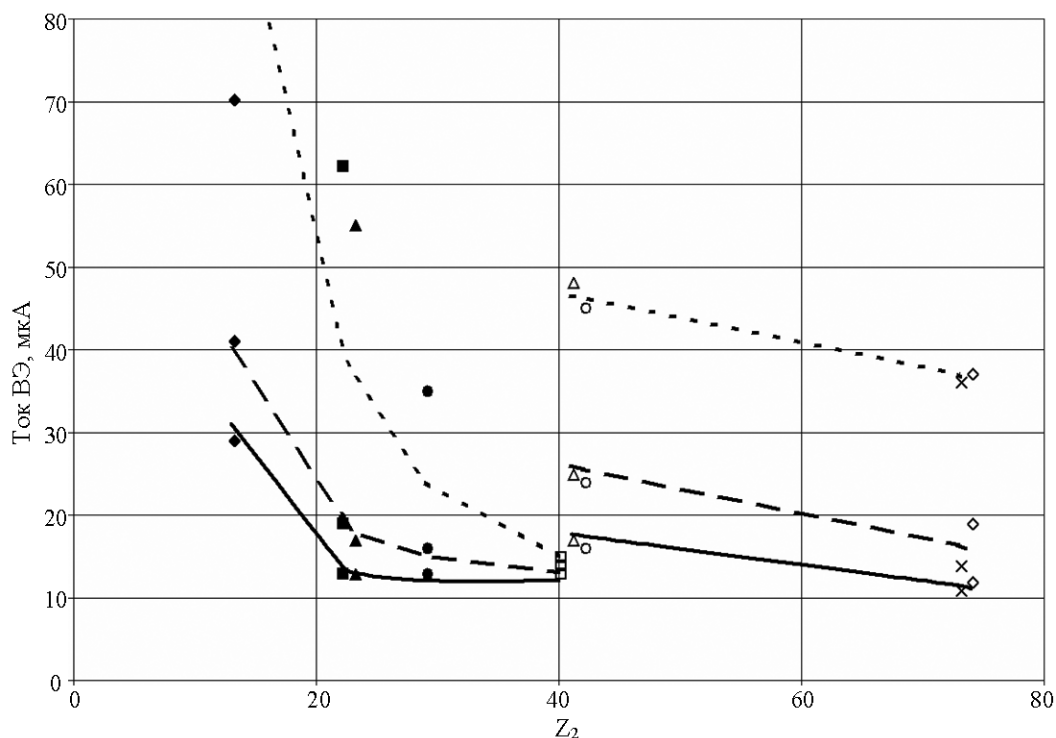


Рис. 1. Зависимость тока вторичных электронов от атомного номера материала мишени (Z_2): - - - в Ar, — — — в смеси газов 80 % Ar+20 % CF₄, ————— в CF₄

Предварительный анализ полученных результатов дает основание полагать, что в процессе РИЛТ металлов изменяется химический состав поверхности, определяющий величину тока ВЭ $I_{ВЭ}$. Была проведена оценка состава поверхности подложек после травления в смеси 80 % Ar+20 % CF₄ методом вторичной ионной масс-спектрометрии. В качестве подложек исследовались пленки титана и алюминия. Выбор подложек был обусловлен различной летучестью их фторидов при комнатной температуре. Предполагалось, что в случае низкой летучести фторидов должен наблюдаться более четкий пик наличия фтора на поверхности титана после травления. Это предположение нашло качественное подтверждение по результатам ВИМС после травления Ti и Al в среде CF₄ (табл. 2). Можно отметить, что содержание фтора в приповерхностном слое титанового образца существенно больше, чем в алюминиевом.

Отмечается также наличие углерода на поверхности в обоих случаях.

Анализ масс-спектров от поверхности титана после реактивного ионно-лучевого травления в среде 80 % Ar+20 % CF₄ показал примерно одинаковую концентрацию фтора и углерода. Это можно связать с тем, что поверхность подложек достаточно интенсивно бомбардируется ионами аргона, обеспечивая распыление выделяющегося углерода.

Результаты оже-спектроскопии также показывают наличие углерода и фтора в приповерхностном слое подложек после травления (рис. 2).

Таблица 2. Послойный состав поверхности, мольн. %

Элемент	Ti			Al		
	Глубина анализа, нм					
	2÷7	10÷20	30÷40	2÷7	20÷30	35÷45
C	22,230	27,989	24,084	56,295	22,757	18,278
F	22,779	6,465	0,932	3,316	2,045	0,726
Al	-	-	-	21,271	60,444	61,088
Ti	30,676	49,205	60,468	-	-	-

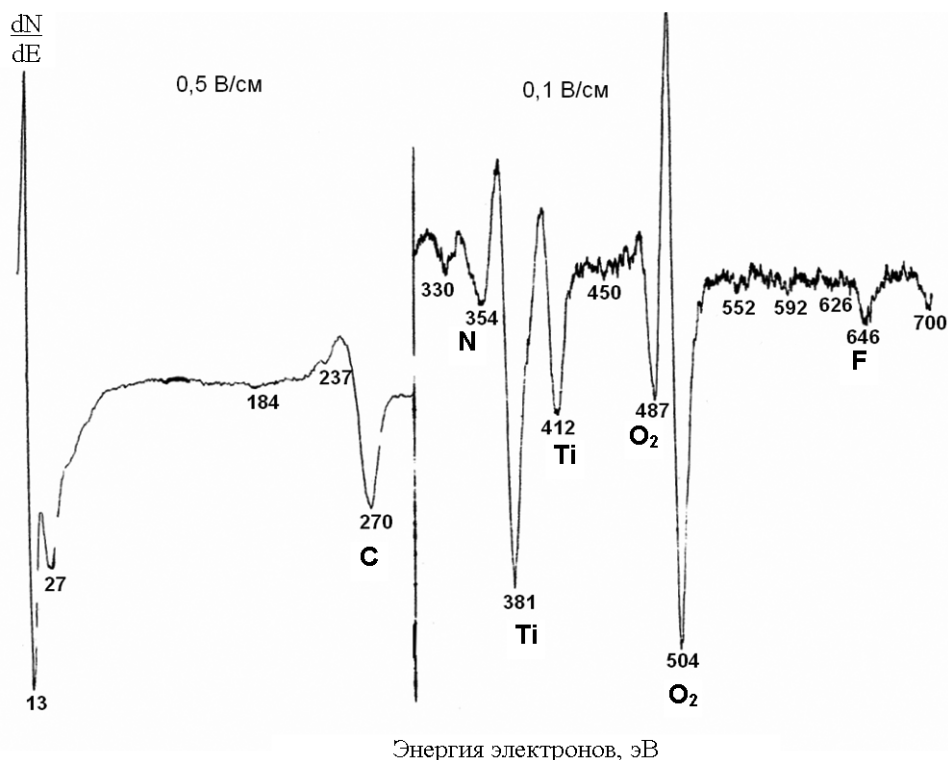


Рис. 2. Результаты оже-спектроскопии подложки Ti

Таким образом, можно сделать предположение об изменении химического состава приповерхностной области подложек в процессе реактивного ионно-лучевого травления по сравнению с ионно-лучевым. Наиболее вероятной причиной снижения уровня тока вторичных электронов можно предположительно считать изменение химического состава приповерхностной области подложек в результате внедрения атомов фтора и углерода.

Спад или рост тока ВЭ не удастся описать полностью, если попытаться связать их только с изменениями работы выхода системы.

В таблице 3 представлены значения тока ВЭ для различных материалов при РИЛТ в Ar и в смеси 80 % Ar+20 % CF₄, соответствующие значения работы выхода материалов и плотности массивных и пленочных материалов.

В полученных экспериментальных результатах не просматривается какая-либо определенная закономерность, связывающая величину работы выхода и значение тока ВЭ для соответствующего материала.

Таблица 3. Ток вторичных электронов, работа выхода и плотность металлических массивных образцов и тонких пленок

Материал	Z_2	Ток вторичных электронов, мкА				ϕ , эВ	Плотность, г/см ³	
		Массивный образец		Металлическая пленка			Массивный образец	Металлическая пленка
		Ar	Ar+CF ₄	Ar	Ar+CF ₄			
Al	13	70	41	154	175	4,25	2,7	1,6
Ti	22	62	19	82	31	3,95	4,2	2,8
Cu	29	35	16	55	24	4,4	8,92	6,1
Mo	42	45	24	61	29	4,3	10,2	8,6
Ta	73	36	14	50	23	4,12	16,6	14,6
W	74	37	19	51	23	4,54	19,3	17,3

Известно, что работа выхода представляет собой сумму двух компонентов: объемного и поверхностного, причем обменно-корреляционное взаимодействие дает вклад как в химический потенциал объема металла, так и в поверхностный барьер. В настоящее время отсутствуют экспериментальные данные по изменению работы выхода системы в результате каких-либо химических превращений в поверхностном слое.

К изменению величины тока ВЭ могут приводить покрытия, не только снижающие работу выхода металла (адсорбция атомов щелочных металлов), но и увеличивающие ее (окислы вольфрама, титана).

Можно предполагать, что причины этих изменений эмиссии в первую очередь связаны с сильной зависимостью вероятности возбуждения электронов от индивидуальных свойств соударяющихся частиц и электронных свойств образующихся соединений (оболочечная структура, сродство к электрону, потенциал ионизации, энергия связи).

Из анализа экспериментальных результатов следует, что уровень тока вторичных электронов при РИЛТ массивных материалов меньше аналогичного сигнала тонкопленочных материалов.

Уточненная модель выхода вторичных электронов предполагает наличие прямо пропорциональной зависимости тока вторичных электронов от площади обрабатываемой поверхности. Известно, что площадь поверхности и плотность массивных и тонкопленочных материалов значительно отличаются по абсолютному значению, что не было учтено в более ранних работах.

Минимум полной энергии в пленке достигается в том случае, если площадь ее поверхности поддерживается минимально возможной, т. е. если поверхность представляет собой идеальную плоскость. Однако на практике пленок с идеально гладкими поверхностями не существует. Из-за того, что процесс осаждения носит случайный характер, следует ожидать появления на поверхности некоторой шероховатости, т. е. увеличения площади поверхности. Если предположить, что поверхностной диффузии нет,

и атомы закрепляются в том месте, где они упали на подложку, то локальная толщина пленки будет испытывать статистические флуктуации. Среднее отклонение Δd от средней толщины пленки d дается распределением Пуассона для вероятностей случайных величин и сводится к соотношению $\Delta d = \sqrt{d}$

Таким образом, шероховатость поверхности a , следовательно, площадь поверхности такой пленки увеличивается как квадратный корень из толщины пленки.

В действительности, после столкновения атомов пленки с подложкой возможна их некоторая поверхностная диффузия. Миграция по поверхности из-за заполнения впадин и выравнивания бугорков может привести к уменьшению площади поверхности и к уменьшению поверхностной энергии. Таким образом, экспериментальное определение площади реальной пленки представляется затруднительным.

Если осаждение происходит в системе, в которой остаточное давление газа достаточно велико, то следует ожидать появления очень пористой структуры с очень большой площадью внутренней поверхности, так как частицы на поверхности будут упакованы неплотно, оставляя много пор. Наличие пор увеличивает площадь поверхности и уменьшает плотность материала пленки относительно плотности массивного материала. В этой связи представляется целесообразным ввести в уточненную модель ионно-электронной эмиссии поправочный коэффициент, учитывающий увеличение реальной поверхности тонкопленочного материала по отношению к геометрической поверхности массивного образца через отношение ρ_m/ρ_p , где ρ_m и ρ_p — плотности материалов массивного образца и металлической пленки, соответственно.

Значение тока вторичных электронов металлических поверхностей массивных и тонкопленочных образцов, величины работы выхода и их плотности представлены выше (см. табл. 3).

Анализ полученных результатов показывает, что значение тока вторичных электронов уменьшается с увеличением атомного порядкового номера материала мишени Z_2 и концентрации CF_4 . Темп уменьшения значения тока ВЭ с возрастанием Z_2 уменьшается с увеличением содержания CF_4 в исходной плазмообразующей среде. Наблюдается две области уменьшения $I_{ВЭ}$ с возрастанием Z_2 : 1) с 13 (Al) до 40 мкА (Zr) и 2) с 41 (Nb) до 74 мкА (W). Во 2-ой области закономерность изменения $I_{ВЭ} = f(Z_2)$ менее очевидна и даже неопределенна. Слабо просматривается зависимость $I_{ВЭ}$ от работы выхода электрона ϕ материала исходной подложки.

Предлагаемая уточненная модель ионно-электронной эмиссии с поправочным коэффициентом, учитывающим изменение поверхности тонкопленочного материала по отношению к геометрической поверхности массивного образца, хорошо согласуется с экспериментальными данными.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РОСТА МИКРОКАНАЛЬНЫХ
СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
ПРИ ИМПУЛЬСНОЙ ФОРМЕ ТОКА АНОДИРОВАНИЯ

Козырев Е.Н., Стратейчук Д.М., Юхно К.Н., Кцоев К.Ю.,
Латария М.М., Перепелицина А.С., Пицхелаури Г.В., Аскеров Р.О.

Северо-Кавказский горнометаллургический институт (ГТУ), Владикавказ

В настоящее время актуальной научно-технической задачей является синтез самоорганизующихся наноструктурированных материалов с периодическим расположением пор на микроскопические площади поверхности, эффективными и технологически несложными методами. Высокоплотный гексагональный массив нанопористых структур может быть получен методом электрохимического анодирования алюминия.

Анодные пленки Al_2O_3 , изготовленные на основе электрохимического окисления, имеют ценные физико-химические свойства. В частности, на их основе можно формировать периодически упорядоченные структуры (микросканальные структуры (МКС), нанопоры и др.) с периодичностью 100-200 нм. Однако преимущества этого метода могут быть реализованы только при решении ряда синтетических и технологических проблем, касающихся выбора режимов анодирования, управляемого формирования пленок требуемого состава и структуры. Поэтому целью работы являлась выявление закономерностей электрохимического роста пористого оксида алюминия с регулярной морфологией при анодировании переменной и импульсной формами тока.

Экспериментальные пленки Al_2O_3 изготавливались на основе щавелевой и малоновой кислот из алюминия А-99 толщиной 100-500 мкм. Исследования роста оксидных пленок проводили на образцах, соответствующих различным по времени моментам анодирования пленок. Предварительная подготовка поверхности образцов включала: обезжиривание пластин, термическую обработку, механическую обработку поверхности абразивными материалами, химическую полировку, электрохимическую полировку.

Диагностика подложек алюминия и готовых пленок проводилась на микроскопе Ergaval Carl Zeiss Jena, Germany, атомно-силовом микроскопе SOLVER-NEXT и сканирующем микроскопе Phenom G2 pure.

Зарождение пористой структуры происходит при увеличении анодного потенциала одновременно с ростом барьерного слоя. Выявлено влияние анионов кислот, их миграция в барьерный слой на границе оксид-металл АОП на формирование оксидных пленок в зависимости от электрического поля. Анодирование в растворах более сильных кислот с большой растворяющей способностью формирует первый барьерный слой, который оказывается тоньше наиболее развитых путей проникновения, что приводит к более плотному расположению пор на поверхности барьерного

слоя. Структура барьерного слоя имеет неоднородный многослойный характер. Каждый подслой имеет при этом определенную скорость растворения за счет различной восприимчивости электролита. Толщины барьерного слоя АОП зависят от параметров и типа электролита, диаметра поры, межпорового расстояния и пористости.

Установлено, что при импульсном процессе анодирование для получения самоупорядоченных анодных пленок необходимо проводить при комбинированном процессе анодирования, сочетающем «мягкое» и «жесткое» импульсное анодирование при высоких потенциалах анодирования и плотностях тока (до $50 \div 200$ В и до $130 \div 150$ мА/см², соответственно).

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МИКРОКАНАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ АНОДИРОВАННОГО ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Козырев Е.Н., Стратейчук Д.М., Юхно К.Н., Кцоев К.Ю.,
Латария М.М., Перепелицина А.С., Пицхелаури Г.В., Аскеров Р.О.

Северо-Кавказский горнометаллургический институт (ГТУ), Владикавказ

В течение последних лет анодирование алюминия, используемого для синтеза упорядоченных структур, представляет значительный как теоретический, так и практический интерес. Одним из перспективных технологических направлений является получение микроканальных структур (МКС) на основе наноструктурированного оксид алюминия с диаметром пор (каналов) до 1,0 мкм и выше.

В качестве образцов использовали алюминиевую (99,99 %) фольгу толщиной 100 и 500 мкм, осуществляя электрохимическое окисление на всю ее толщину в гальваностатическом режиме в интервале плотностей тока $17,0 \div 34,0$ мА/см². Электролиты анодирования – водный раствор малоновой кислоты, щавелевой кислоты, фосфорной кислоты, серной кислоты концентрация хелатообразующего комплексообразователя составляла $4,0 \cdot 10^{-3} \div 4,0$ г/л. В ходе анодирования регистрировали зависимость напряжения от времени (кинетику анодирования). Предварительная подготовка поверхности образцов включала следующие операции: обезжиривание пластин (промывка в ацетоне); термическая обработка при 823 К в течение 5 часов; механическая обработка поверхности абразивными материалами; химическая полировка; электрохимическая полировка. После электрохимической полировки пленки алюминия подвергались двухступенчатому анодированию.

Оценка чистоты и состояния поверхности подложек алюминия после каждой стадии обработки проводилась на микроскопе Ergaval Carl Zeiss Jena, Germany. Диагностика подложек алюминия и готовых пленок проводилась на атомно-силовом микроскопе SOLVER-NEXT сканирующим микроскопе Phenom G2 pure и дифрактометре ДРОН-3.

Выявлено, что степень упорядоченности структуры оксида алюминия возрастает с течением времени процесса анодного окисления, средний диаметр ячейки линейно зависит от температуры анодирования и типа электролита и рН раствора. С понижением температуры анодирования диаметр ячейки увеличивается.

Добавка в электролит анодирования, представляющий собой водный раствор малоновой кислоты, комплексообразующего реагента, обра-

зующего с ионом Al^{3+} устойчивые водорастворимые комплексы, приводит к изменению характера процесса анодирования алюминия, выражающееся в изменении кинетики анодирования, увеличению его растворения и существенному росту коэффициента объемного роста его анодного оксида, зависящим от концентрации добавки. Показано, что содержание примеси углерода в пленках превышает количество основных элементов материала — алюминия и кислорода.

ЗАРЯДОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ
КРИСТАЛЛАХ ПОСЛЕ СНЯТИЯ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Савинцев А.П.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В работе было продолжено исследование влияния лазерного облучения на электрические характеристики щелочно-галоидных кристаллов, начатое в [1, 2].

В силикатном стекле, согласно [3], имеют место два вида поляризации: поляризация электронного упругого смещения и ионно-релаксационная (прыжковая) поляризация. Первая вносит вклад в диэлектрическую проницаемость вещества в виде члена $\epsilon_{\text{опт}} = n^2$ (где n — показатель преломления), а вторая дает добавку в виде $\epsilon_{\text{рел}}$. При этом вещественная часть комплексной диэлектрической проницаемости (регистрируемая в экспериментах) определяется суммой: $\epsilon' = \epsilon_{\text{опт}} + \epsilon_{\text{рел}}$.

Для щелочно-галоидных кристаллов, согласно [3, 4], характерны два вида поляризации: электронного упругого смещения и ионного упругого смещения. Для кристаллов со структурными дефектами может иметь место и ионно-релаксационная поляризация.

Если, например, у бромида калия $\epsilon_{\text{опт}} = 2,33$, а у иодида калия $\epsilon_{\text{опт}} = 2,69$, то у этих же материалов $\epsilon' = 4,78$ и $4,94$, соответственно [4].

В щелочно-галоидных кристаллах атомы связаны гетерополярной связью, и эти диэлектрики фактически построены из противоположно заряженных ионов [5]. Щелочно-галоидные кристаллы являются анизотропными оптическими средами, оптические свойства которых в разных направлениях неодинаковы.

Если к щелочно-галоидному кристаллу приложить напряжение $0,1 \div 0,5$ МВ/см, а затем снять его и замкнуть электроды образца через источник тока, то в цепи будет течь ток, обусловленный слабым полем поляризации кристалла и спадающий по мере разрушения объемного заряда [6].

Излучение, насквозь просвечивающее щелочно-галоидный кристалл, ощутимо меняет распределение электронного пространственного заряда на вакансиях и других дефектах.

В опытах изучались бромид и иодид калия. Образцы имели форму брусков: бромид калия – размером $2,0 \times 2,0 \times 0,35$ см, а иодид калия – размером $2,0 \times 2,0 \times 0,25$ см.

Для лазерного воздействия использовался гелий-неоновый лазер ЛГН-105 ($\lambda = 632,8$ нм). Лазерный пучок направлялся на образец напрямую. Мощность излучения гелий-неонового лазера в пучке достигала $3,3$ мВт. Световое пятно диаметром 6 мм в течение 30 минут облучало через торец рассеянным излучением весь объем кристалла.

Использовался цифровой измеритель емкости E7-12. Данные снимались непрерывно во время облучения и спустя 2 часа после лазерного воздействия.

Как оказалось, само воздействие не влияло на емкость кристаллов C , однако, после облучения она снижалась. Результаты измерений емкости (в относительных единицах) показаны на рис. 1.

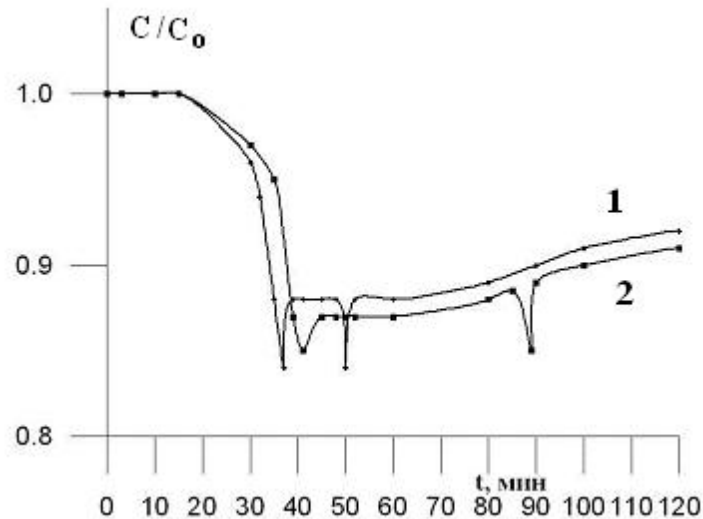


Рис. 1. Изменение емкости бромида калия (1) и йодида калия (2) после воздействия на образцы излучения гелий-неонового лазера

Выяснилось, что характер поведения C щелочно-галогидных кристаллов после воздействия гелий-неоновым лазером имеет много общего с картинкой, наблюдаемой после схожего облучения неорганического стекла (рис. 2).

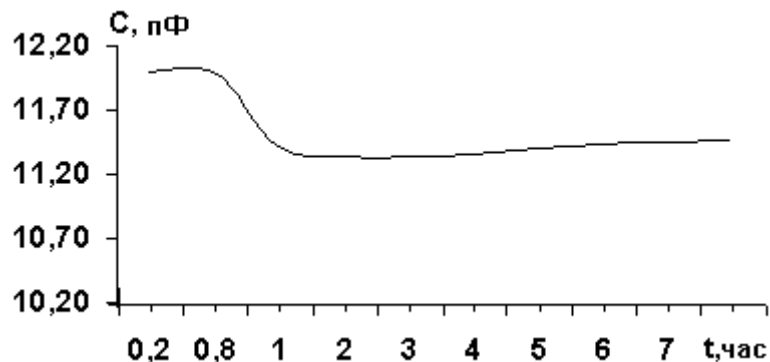


Рис. 2. Изменение емкости силикатного стекла после облучения среды 10 мин гелий-неоновым лазером (момент облучения – 0,8 часа)

Также после облучения наблюдается спад в 1,1 раза, а потом некоторая стабилизация значений. У кристаллов точные промеры показали на характерной кривой по два очень коротких обратимых спада. Мы можем связать их с быстрыми зарядовыми явлениями.

Выводы

1. В неорганических диэлектриках лазерное облучение является источником зарядовых явлений в лазерном поле без дополнительного изменения состояния среды.

2. После лазерного облучения щелочно-галлоидные кристаллы и неорганическое силикатное стекло ведут себя схожим образом, в основе чего лежат близкие физические процессы влияния излучения видимого участка спектра на концентрацию слабосвязанных электронов на вакансиях, неоднородностях, включениях и других дефектах.

Литература

1. Савинцев А.П., Темроков А.И. Действие лазерного излучения на электрические параметры диэлектриков. // Вестник КБГУ. Серия: Физические науки. Вып. 3, 1999. С. 22-24.
2. Савинцев А.П. Действие лазерной засветки на силикатное стекло и бромид калия. / Физика экстремальных состояний вещества — 2004: Сборник статей. / Под ред. акад. В.Е. Фортова и др. Черноголовка, 2004. С. 125-126.
3. Воробьев Г.А. Свойства диэлектриков: Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та систем управления и радиоэлектроники, 2002. 127 с.
4. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Физматгиз, 1963. 696 с.
5. Киржниц Д.А. Лекции по физике. М.: Наука, 2006. 244 с.
6. Конорова Е.А., Сорокина Л.А. Фотопроводимость неокрашенных щелочно-галлоидных кристаллов, стимулированная сильным электромагнитным полем. / Физика щелочно-галлоидных кристаллов: Тр. II Всесоюз. совещания. Рига: Изд-во Латвийского ун-та, 1962. С. 377-380.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ ПОЛИКРЕМНИЯ
НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИБОРОВ

Мустафаев Г.А., Уянаева М.М., Мустафаев А.Г.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Поликремний широко используется в технологии самосовмещенных приборов благодаря возможности создания мелких переходов и уменьшению паразитных параметров приборов. Формирование поликремниевых эмиттеров в биполярных приборах с мелкими переходами эмиттер/база позволяет значительно улучшить параметры приборов, в частности, повысить эффективность эмиттера. Механизм проводимости в таких структурах связывают с характеристиками поверхности раздела поликремний/монокристаллический Si. Поэтому исследование влияния режима формирования поликремния на поверхности раздела поликремний/монокристаллический Si на диффузионные профили и электрические характеристики биполярных приборов представляет значительный интерес.

Поликремниевые пленки осаждали на Si подложки *p*- или *n*-типов проводимости ориентации (100). Перед осаждением поликремния подложки обрабатывали в буферном травителе HF. Применяли 2 режима осаждения пленок. По 1-му режиму подложки помещали в печь с температурой 630 °С в атмосфере воздуха, продували реактор сухим азотом и осаждали поликремниевые пленки толщиной 0,25 мкм при пониженном давлении методом термического разложения моносилана при температуре 630 °С. По 2-му режиму подложки загружали в реактор при комнатной температуре в атмосфере воздуха, продували реактор азотом, нагревали подложки до температуры 630 °С и осаждали поликремний. В пленки поликремния осуществляли ионную имплантацию мышьяка или бора с дозой $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Энергию ионов выбирали такой, чтобы максимум концентрации примеси приходился на глубину 50 нм от поверхности пленки. Затем проводили отжиг в течение 15 мин в сухом N₂ при температуре 850÷1000 °С. Поверхностное сопротивление пленок измеряли четырехзондовым методом, а профили распределения примеси методом масс-спектропии вторичных ионов. Для определения наличия окисла на границе раздела поликремний/монокристаллический Si применяли метод ожэ-спектропии.

Для исследования влияния параметров процесса осаждения поликремниевых пленок на электрические характеристики приборов были изготовлены биполярные транзисторы с мелкими эмиттерами. На Si подложке *p*-типа со скрытым *n*⁺-слоем наращивали эпитаксиальный слой *n*-типа толщиной 0,8 мкм. Базовую область создавали ионной имплантацией бора при энергии 10 кэВ с дозой $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ с последующим отжигом в течение 10 мин при температуре 900 °С. Затем осаждали пленку поликремния толщиной 0,25 мкм по 1-му или 2-му режимам и ионной имплантацией As че-

рез поликремний при энергии 80 кэВ и дозе $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ с последующим отжигом в течение 15 мин при температуре 950 °С формировали эмиттерную область. Затем напыляли Al электроды коллектора, базы и эмиттера.

Зависимость поверхностного сопротивления пленок поликремния, легированных мышьяком и бором, на Si подложках от температуры отжига приведены на рис. 1. Поверхностное сопротивление пленок, осажденных по 2-му режиму, на 10 % ниже, чем поверхностное сопротивление пленок, полученных по 1-му режиму, для всего температурного диапазона, следовательно, диффузионные профили этих пленок различны. Отличие градиента поверхностного сопротивления для пленок с равной легирующей примесью объясняется наличием обратного отжига после ионной имплантации B^+ в температурном диапазоне 900–950 °С.

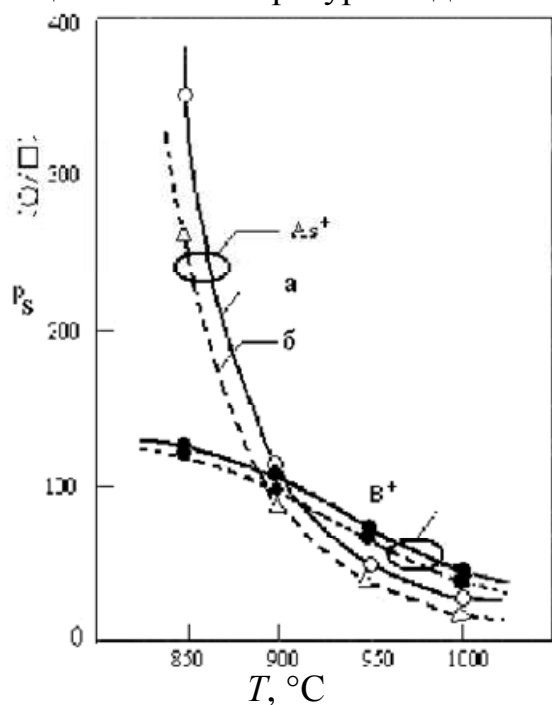


Рис. 1 Зависимость поверхностного сопротивления пленок поликремния от температуры отжига, *а* — первый режим осаждения поликремния, *б* — второй режим осаждения поликремния

Для определения наличия окисла на поверхности раздела поликремний/монокристаллический Si измерялся профиль распределения кислорода по глубине структуры методом оже-спектроскопии. Пик кислорода обнаружен только для пленок поликремния, осажденных по 1-му режиму. Толщина окисла, измеренная методом эллипсометрии, была равна 1 нм. Глубина диффузии As для концентрации 10^{18} см^{-3} на 10 нм меньше для пленок поликремния, осажденных по 1-му режиму, следовательно, диффузия в кремний через пленку поликремния затруднена наличием окисла на поверхности раздела поликремний/монокристаллический кремний.

Коэффициент диффузии примесей в SiO_2 значительно меньше, чем в Si подложке. Однако, окисел толщиной менее 6 нм не может служить диффузионным барьером, а толщина окисла на границе раздела составляла 1 нм. Следовательно, рассчитывая перераспределение примесей в системе трех материалов поликремний– SiO_2 –Si подложка, и, принимая во внима-

ние окисел на границе раздела только в виде граничных условий, можно определить концентрацию примеси на поверхности кремния. Эта величина для 1-го и 2-го режимов осаждения поликремния составляет $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, соответственно, хотя концентрация примеси на поверхности поликремния равна $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Рассчитанная величина коэффициента сегрегации примеси, равного отношению поверхностных концентраций примеси в Si подложке и поликремнии, для 1-го и 2-го режимов осаждения составляет 0,4 и 0,6 соответственно. Поскольку при отсутствии окисла на границе раздела коэффициент сегрегации равен 0,24; 0,41 и 0,75 для 800, 850 и 1000 °С, соответственно, можно заключить, что окисел на границе раздела влияет на сегрегацию примесей и диффузионный профиль. На рис. 2 показана зависимость коэффициента усиления по току $h_{21э}$ в схеме с общим эмиттером от коллекторного тока для 1-го (а) и 2-го (б) режимов осаждения. Максимальная величина коэффициента усиления для 2-го режима осаждения поликремния приблизительно в 2 раза выше по сравнению с 1-м режимом. На рис. 3 показаны вольт-амперные характеристики коллекторного и базового токов. Из результатов исследования следует, что условия осаждения поликремния влияют на коэффициент сегрегации, изменяют глубину перехода эмиттер/база и коэффициент усиления транзистора по току.

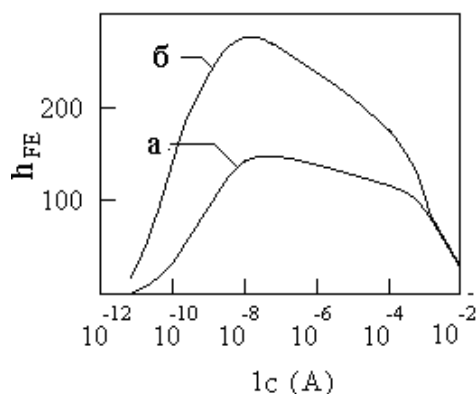


Рис. 2. Зависимость коэффициента усиления по току от тока коллектора

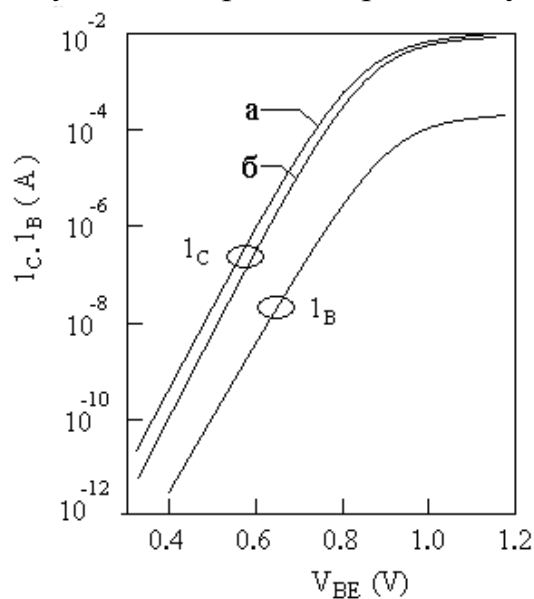


Рис. 3. ВАХ коллекторного и базового токов

Таким образом, коэффициент усиления биполярного транзистора с поликремниевым эмиттером по току очень чувствителен к изменению коэффициента сегрегации m для мелких эмиттеров и определяется режимами осаждения поликремния.

РОЛЬ УПОРЯДОЧЕНИЯ ДЕФЕКТОВ В
НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
ТОНКИХ ПЛЕНКАХ СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ ВОЛЬФРАМА

Хуболов Б.М., Подлинов В.П.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Представление об абсолютной неупорядоченности аморфных твердотельных систем под давлением значительного числа экспериментальных и теоретических работ все более уступает место ясному пониманию, что отсутствие трансляционной симметрии в атомной решетке аморфного твердого тела не исключает наличия упорядоченных субструктур электронов, дырок, катионов, спинов и любых иных элементарных возбуждений или иных образований, порождающих те или иные процессы в аморфном твердом теле (α -ТТ) или влияющих на них.

В монокристалле в силу трансляционной симметрии – многократного повторения ячейки, без каких либо изменений – мы имеем сплошной массив (континуум) частиц, находящихся в одинаковых условиях и с одинаковыми свойствами, т.е. никакой микрообъем ничем не выделен. Дальний порядок это многократно повторенный ближний порядок. Поэтому, что бы получить в монокристалле нанообъект, т.е. часть монокристалла имеющего наноразмер (1÷50 нм) по одной, двум или трем координатам, мы это делаем искусственно, т.е. ограничиваем одну координату и получаем монокристаллическую тонкую пленку с наноразмерными толщинами. Ограничиваем две координаты и получаем монокристаллическую нить, имеющую нано размеры по двум направлениям. Ограничиваем три координаты и получаем нанокластер, совокупность, из нескольких сотен или тысяч атомов расположенных как в идеальном монокристалле рассматриваемого вещества. То есть, лишь искусственно ограничив геометрически монокристалл мы получаем наноразмер по одной, двум или трем координатам и соответственный наноразмерный эффект, проявляющийся уже в тех или иных физических свойствах. В массивном образце монокристалла мы таких наноразмерных эффектов наблюдать не будем.

В аморфном же твердом теле мы не имеем трансляционной симметрии, в α -ТТ нет повторения неискаженной ячейки бесчисленное множество раз по всем трем координатам. В аморфном теле мы получаем сразу совокупность искаженных областей ближнего порядка стыкующихся также не трансляционно симметрично. Но это множество атомов и следовательно это тоже континуум и следовательно он тоже упорядочен, но не в рамках трансляционной симметрии. И упорядочены не элементарные ячейки, а упорядочены нанокластеры атомов (гомо- или гетеро-). Поэтому массив α -ТТ изначально уже содержит нанообъекты. И поэтому физические свойства аморфного материала даже при массивном образце несут в себе физи-

ческие свойства, определяемые наноразмерным эффектом, т.к. свойства эти в большей степени уже определяются ближним порядком — нанокластерами и протяженными совокупностями нанокластеров — резонансными путями проводимости и т.д.

Описание локальной структуры упорядоченного двухкомпонентного окисла перовскитной структуры VO_3 менее сложен, чем процесс описания многокомпонентного сложного окисла ABO_3 , еще сложнее описание окисла. Задача описания неупорядоченной (аморфной) твердотельной системы того же состава сложнее многократно. Но именно топология локальной структуры, топология ближнего порядка определяет многие электрофизические свойства неупорядоченной твердотельной системы. Это подтверждается экспериментальными исследованиями, это все более определенно вытекает из теоретических исследований. Безусловен факт подтвержденный многочисленными экспериментами, что неупорядоченные твердотельные системы, имеющие одинаковое структурное строение по данным рентгенодифрактограмм, обладают значительно отличающимися физическими свойствами: проводимостью, фото- и электрохромной чувствительностью и т.д.

Общепринятая модель образования вольфрамовых бронз в ходе электрохромного окрашивания оксидов переходных металлов сама по себе не приводит к пониманию важности примесных и структурных дефектов в электрохромном процессе. Известно, что скорость электрохромного окрашивания отличается порядками величин, зависящих от режимов получения пленок оксидов переходных металлов. При этом, как уже говорилось выше, структура по данным рентгено- или электроннограмм остается одинаковой для исследуемых образцов. Так же как и кристаллы, аморфные полупроводники классифицируются по типу химической связи, которая ответственна за энергию когезии, т.е. за первое координационное число. Но, так как механические напряжения в аморфных твердых телах и кристаллах имеют один и тот же порядок, что определяется сравнимостью сил связи в кристалле и аморфном твердом теле, то расположение атомов в первой координационной сфере практически совпадает в этих материалах. Иными словами равенство внутренних энергий аморфного материала и кристаллического определяет и примерную одинаковость координационного числа K атома переходного металла в том и другом случае. Если координационное число $K > 2$, то сетка связей жесткая. Если $K \leq 2$, то связь гибкая. В самом деле, связь через кислород октаэдра WO_3 , имеющего две связи – гибкая (W-O-W), что ведет к возможности получения гекса- и пента- туннелей и т.д. Поэтому в жесткой структуре искажения при формировании аморфной структуры могут вести к обрыву связей, в мягкой структуре с кислородом, обрыва связей не происходит, а происходит изгиб связей с их искажением, т.е. в оксидах легче реализуется модель непрерывной сетки искаженных связей.

За процессы переноса отвечает дальний порядок, если процесс переноса идет за счет электронов проводимости. Если же перенос идет за счет прыжковой проводимости из одного локализованного состояния в другое, что имеет место в аморфных материалах, и что требует энергии активации, то такой перенос определяется ближним порядком, т.е. пространственно-энергетической структурой электронных связей в элементе ближнего порядка, которым является нанокластер.

При оптических и электронномикроскопических исследованиях аморфных тонких пленок (α -ТП) при поперечном разрезе образцов мы наблюдаем следующую картину: α -ТП состоит из столбчатых структур с толщиной δ и высотой h . На изломе наша α -ТП дает картину столбчатых структур со следующими характеристиками: $\delta=1\div 3$ нм (100°C); $3\div 5$ нм (200°C); $5\div 10$ нм (300°C) и $h=30\div 50$ нм (100°C); $50\div 100$ нм (200°C); ≈ 200 нм (300°C). Но в измерениях физических свойств это проявляется не значительно. Это видно из исходных величин удельной проводимости σ_{\approx} и $\sigma_{=}$ для 100 , 200 и 300°C и слабо проявляется на рентгено дифракционных и электронно дифракционных картинках, т.е. картина остается характерной для аморфного состояния, мы не наблюдаем даже перехода к поликристаллическому состоянию. При отжиге в вакууме до кристаллизации мы получаем σ_{\approx} и $\sigma_{=}$ очень схожие по характеру и энергии активации (энергию активации дает наклон кривых). Но самое интересное сходство это при отжиге в кислороде, когда мы приходим во всех трех группах пленок к одной и той же σ_{\approx} и $\sigma_{=}$, характерное для стоградусной пленки. При измерениях на переменном токе (\approx) мы не чувствуем границ, как в конденсаторе, который пропускает переменный ток. При измерениях на постоянном токе ($=$) мы чувствуем границы, как в конденсаторе, который постоянный ток не пропускает, т.е. если в тонкой пленке есть области, которые мы рассматриваем как границу, то эти области ведут себя как конденсатор. Поэтому на переменном токе мы мерим проводимость объема, а на постоянном токе мы в проводимости имеем большую составляющую от границ. И если σ_{\approx} и $\sigma_{=}$ совпадают, то это говорит о том, что мы мерим только объемные свойства, т.е. объемную проводимость.

В аморфных материалах так же как и в кристаллах дефекты играют существенную и часто определяющую роль. Но отличие в том, что неупорядоченные дефекты в упорядоченном монокристалле придают ему те свойства, что отличают его от идеального монокристалла. В неупорядоченном аморфном теле свойства последнего определяют именно упорядоченные дефекты.

ПРОБЛЕМА РТУТНОГО ПОРАЖЕНИЯ И НОВЫЙ
ДЕМЕРКУРИЗИРУЮЩИЙ СОСТАВ, РАЗРАБОТАННЫЙ С
ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Шапиев С.Т., Хоконов Х.Б., Успажиев Р.Т., Мокаева Н.И., Шапиев Т.С.,
Лтивиненко Н.А.

Комплексный НИИ РАН, Грозный
Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
НИИВП «Антиртутный центр», Нальчик
shapiev@rambler.ru

Исходя из анализа статистики МЧС, санитарных служб, а также собственного многолетнего опыта проведения исследовательских и практических демеркуризационных работ, можно констатировать, что среди экологических задач проблема ртутного загрязнения стоит и в РФ, и в СНГ на одном из первых мест. Особенно это касается крупных мегаполисов, где сосредоточено огромное количество потенциально опасных источников и очагов ртутной интоксикации даже вековой давности [1].

Так, как мы сообщали в предыдущих публикациях, в 90-х годах, в Подмосковье, 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 (предельная концентрация паров ртути, принятая в РФ и равная 0,0003 мг/м³) [1-3].

В других случаях, в 2004-2005 г.г., также в системе электронной промышленности грубо нарушались правила техники безопасности при работе с ртутью, в результате чего персонал 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.

На фоне такой тревожной картины, сразу надо указать на недостаточность усилий профилактического характера со стороны администраций и санитарно-медицинских служб регионов и городов. Речь идет о готовности к ликвидации этого опаснейшего техногенного явления — наличия в регионах и городах хоть какого-то запаса эффективных демеркуризирующих средств, планов профилактических мероприятий или просветительской работы среди населения об особой опасности ртути и ее соединений.

Традиционно используемые средства обнаружения и ликвидации ртутных загрязнений (аппаратура контроля и демеркуризирующие препараты) оказались неэффективными: чувствительность к измеряемому параметру (как правило, к концентрации ртути на поверхностях объектов или ее пара в воздухе) и воспроизводимость этих параметров контролирующей аппаратурой оставляют желать лучшего.

Что касается главного вопроса данного исследования — препаратов для демеркуризации (очистки от ртути), традиционно используемых различными госслужбами, то они, как показывает их многолетнее применение, имеют ряд весьма негативных сторон. Основной их недостаток — препараты, хотя частично и ликвидируют ртуть, но подвергают чрезвычайно сильной коррозии все металлические конструкции и их фрагменты, находящиеся вблизи от обрабатываемого объекта. Примерами этого служат растворы хлорного железа, сульфиды и полисульфиды натрия, перманганаты, хлорная известь, соли йода и др.

Предложенный же нами «Состав № 102», использовавшийся в последние годы на самых разнообразных объектах, рекомендован МЧС РФ для применения на всей территории Российской Федерации. Состав сертифицирован и может быть применен для демеркуризации производственных и жилых помещений, транспортных средств, технологических участков заводов, научных лабораторий, медицинских, школьных и дошкольных учреждений [4].

Состав нашел широкое применение на ряде больших и малых объектов, пораженных ртутью, в самых различных регионах России, начиная от Кавказского региона до Дальнего Востока, а за пределами РФ — на Украине, в Казахстане, Узбекистане. Результат везде однозначный — полное удаление ртути после однократного применения.

Запатентованы также «Состав № 103», предназначенный для демеркуризации неметаллических материалов (бетона, кирпича, резины, дерева, пластмасс и др.) и «Состав 102-А» — для объектов, сильно загрязненных ртутью, например, подвалов. Эти составы также применяются в различных регионах России и СНГ [5].

Все разработанные нами демеркуризирующие средства, в отличие от известных, слабо корродируют, нетоксичны и имеют высокую эффективность — их уже однократное применение позволяет довести концентрацию ртути до нормативных пределов [2-3].

Данная работа была продолжена: разработан, с применением нанотехнологий, способ и состав, предназначенный для специфических объектов электронной промышленности, а также и универсальные, пригодные для очистки сложных объектов, состоящих из разнородных конструктивных материалов, которые, с точки зрения коррозионной поражаемости по-разному ведут себя в отношении ртути. Разработанные способ и состав, помимо перечисленных достоинств, имеют еще одно: применение нано

технологии позволило существенно увеличить площадь демеркуризации при одном и том же весе ингредиентов демеркуризатора.

В заключение приведем таблицу сравнительного анализа эффективности и коррозионной активности различных демеркуризаторов, в т.ч. и разработанного нового марки 102М.

Таблица. Эффективность удаления ртути различными d-составами и их коррозионная активность

Вид d-состава	Процент де-меркуризации	Степень коррозионного поражения
0,1 % р-р KMnO_4	36	Сильное
20% р-р FeCl_3	78	Очень сильное
10 % р-р Na_2S	44	Слабое
ЭДТА+ГН	66	Среднее
Р-р $\text{KJ}+\text{J}_2$	72	Сильное
№102 (запатентован)	98	Очень слабое
№103 (запатентован)	95	Слабое
№102а (запатентов.)	90	Слабое
№304(запатетов.)	97	Очень слабое
№102М (патен-ся)	98	Очень слабое

Литература

1. Шапиев С.Т., Муртазов З.М., Литвиненко Н.А. и др. Проблема ртутного загрязнения в больших городах и способы ее решения. // Сб. материалов Всероссийской конференции «Безопасность больших городов». Москва, изд. МЧС РФ. 1997.
2. Санитарные правила при работе со ртутью, ее соединениями и приборами с ртутным заполнением. М., изд. Минздрава СССР, 1988.
3. Шапиев С.Т., Ибрагимов Х.И., Никитин С.В. Методические рекомендации по организации и проведению демеркуризации. М., изд. «Центр» ГОЧС, 1998.
4. Шапиев С.Т, Ибрагимов Х.И., Успажиев Р.Т. Патент РФ № 2185413 «Состав 102-А для демеркуризации объектов, пораженных ртутью, и способ его применения».
5. Шапиев С.Т, Хоконов Х.Б., Ибрагимов Х.И., Успажиев Р.Т. Патент РФ № 2185413 «Состав 103 для демеркуризации объектов, пораженных ртутью, и способ его применения».

ВЯЗКОСТЬ И СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ
ОКСИДНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ В РАСПЛАВАХ
ВОЛЬФРАМАТ-БОРАТ-ОКСИДНЫХ СИСТЕМ
Шурдумов М.Б., Шурдумов Б.К., Шурдумов Г.К.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В работах [1-3] авторы разработали химический способ синтеза порошков оксидных вольфрамовых бронз в среде высоковязких расплавов вольфрамат-фосфат-оксидных систем. В этих работах математически установлена связь между скоростью роста кристаллов вольфрамовых бронз и вязкостью расплава, позволяющая производить расчеты в реальных условиях. Из результатов этих исследований следует, что с увеличением вязкости расплава скорость роста кристаллов бронз понижается, дисперсность порошков возрастает, а длительность процесса синтеза увеличивается, что согласуется с выводами из результатов экспериментальных исследований по синтезу порошков ОББ в среде высоковязких расплавов.

В связи с этим в настоящей работе проведены исследования вязкости расплавов вольфрамат-борат-оксидных систем — $\text{Li (Na, K)/W}_4\text{O}_7, \text{WO}_4 — \text{WO}_3$ с целью установления возможности синтеза нанодисперсных порошков оксидных вольфрамовых бронз в среде высоковязких расплавов этих систем.

В системах $\text{Li(Na, K)/W}_4\text{O}_7, \text{WO}_4 — \text{WO}_3$ вязкость расплавов изучена электровибрационным методом [4]. По полученным данным вязкости шести внутренних разрезов и двойных ограничивающих систем — вольфрамат — тетраборат щелочного металла и вольфрамат щелочного металла — оксид вольфрама (VI) при 850 °С и содержаниях до 70 мол. % тетрабората щелочного металла (табл. 1—3) построены изотермы вязкости изученных систем (рис. 1—3).

Из полученных результатов следует, что вязкость расплавов систем $\text{Li(Na, K)/W}_4\text{O}_7, \text{WO}_4\text{-WO}_3$ возрастает с увеличением концентрации как тетрабората щелочного металла, так и оксида вольфрама (VI).

В изученных системах нами проведены исследования по синтезу порошков ОББ (табл. 4, 5) с использованием в качестве восстановителя вольфрамат иона до бронзы порошок металлического вольфрама или оксида вольфрама (IV).

Таблица 1. Вязкость $\eta 10^{-1}$, Па·с расплавов системы Li//B₄O₇, WO₄ — WO₃

Содержание Li ₂ B ₄ O ₇ , мол. %	Разрез I, 10 мол. % WO ₃	Разрез II, 20 мол. % WO ₃	Разрез III, 30 мол. % WO ₃	Разрез IV, 40 мол. % WO ₃	Разрез V, 50 мол. % WO ₃	Разрез VI, 60 мол. % WO ₃
0	0,82	0,90	1,0	1,10	1,18	1,15
5	0,90	1,00	1,1	1,15	1,20	
10	1,00	1,10	1,15	1,2	1,23	
15	1,10	1,15	1,20	1,23	1,25	
20	1,15	1,20	1,22	1,25	1,32	
25	1,20	1,23	1,25	1,33	1,4	
30	1,22	1,25	1,40	1,40	1,50	
35	1,25	1,32	1,45	1,55	1,70	
40	1,32	1,40	1,55	1,70	1,75	
45	1,40	1,55	1,70	1,75	1,80	
50	1,55	1,70	1,9	1,98	2,05	
55	1,70	1,90	1,93	2,0	—	
60	1,9	1,95	1,96	—	—	

Таблица 2. Вязкость $\eta 10^{-1}$, Па·с расплавов системы Na//B₄O₇, WO₄ — WO₃

Содержание Na ₂ B ₄ O ₇ , мол. %	Разрез I, 10 мол. % WO ₃	Разрез II, 20 мол. % WO ₃	Разрез III, 30 мол. % WO ₃	Разрез IV, 40 мол. % WO ₃	Разрез V, 50 мол. % WO ₃	Разрез VI, 65 мол. % WO ₃
0	0,75	0,85	0,95	1,0	1,05	1,12
5	0,8	0,90	0,98	1,05	1,08	1,20
10	0,92	0,95	1,00	1,10	1,20	1,25
15	0,93	0,98	1,08	1,20	1,25	1,30
20	0,95	1,03	1,15	1,18	1,34	1,38
25	1,0	1,10	1,20	1,33	1,42	1,49
30	1,05	1,20	1,30	1,40	1,50	1,60
35	1,10	1,25	1,38	1,46	1,55	1,70
40	1,2	1,35	1,45	1,64	1,73	1,80
45	1,3	1,43	1,60	1,72	1,82	1,85
50	1,4	1,62	1,70	1,78	1,90	1,97
55	1,61	1,65	1,75	1,80	1,95	—
60	1,7	1,75	1,80	1,87	2,0	—

Таблица 3. Вязкость $\eta 10^{-1}$, Па·с расплавов K//B₄O₇, WO₄ — WO₃

Содержание K ₂ B ₄ O ₇ , мол. %	Вязкость, $\eta 10^{-1}$, Па·с					
	Разрез I, 10 мол. % WO ₃	Разрез II, 20 мол. % WO ₃	Разрез III, 30 мол. % WO ₃	Разрез IV, 40 мол. % WO ₃	Разрез V, 50 мол. % WO ₃	Разрез VI, 60 мол. % WO ₃
0	0,60	0,70	0,82	0,86	0,90	0,88
5	0,75	0,84	0,90	0,95	1,0	1,00
10	0,80	0,90	0,96	1,00	1,05	1,09
15	0,90	0,98	1,03	1,08	1,10	1,14
20	0,98	1,05	1,10	1,14	1,18	1,20
25	1,03	1,10	1,15	1,20	1,24	1,35
30	1,10	1,15	1,20	1,24	1,26	1,42
35	1,15	1,20	1,35	1,38	1,40	1,53
40	1,20	1,35	1,40	1,44	1,52	1,57
45	1,30	1,40	1,45	1,51	1,58	1,62
50	1,40	1,46	1,51	1,57	1,65	1,71
55	1,45	1,51	1,59	1,65	1,72	1,78
60	1,55	1,62	1,68	1,75	1,82	1,90
70	1,60	1,70	1,90	-	-	-

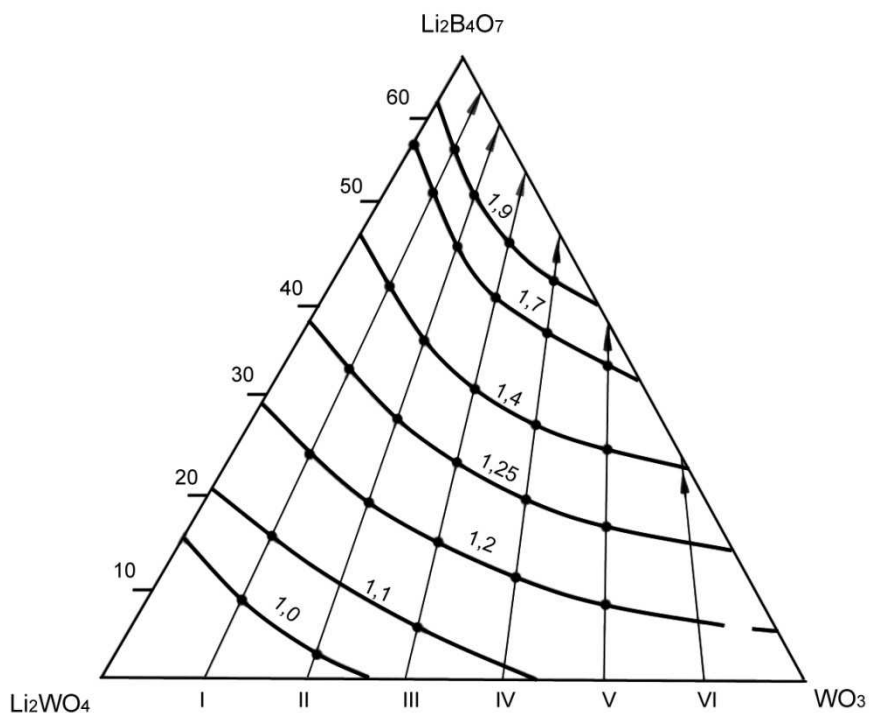


Рис. 1. Изотермы вязкости $\eta 10^{-1}$, Па·с расплавов системы Li//B₄O₇, WO₄ – WO₃

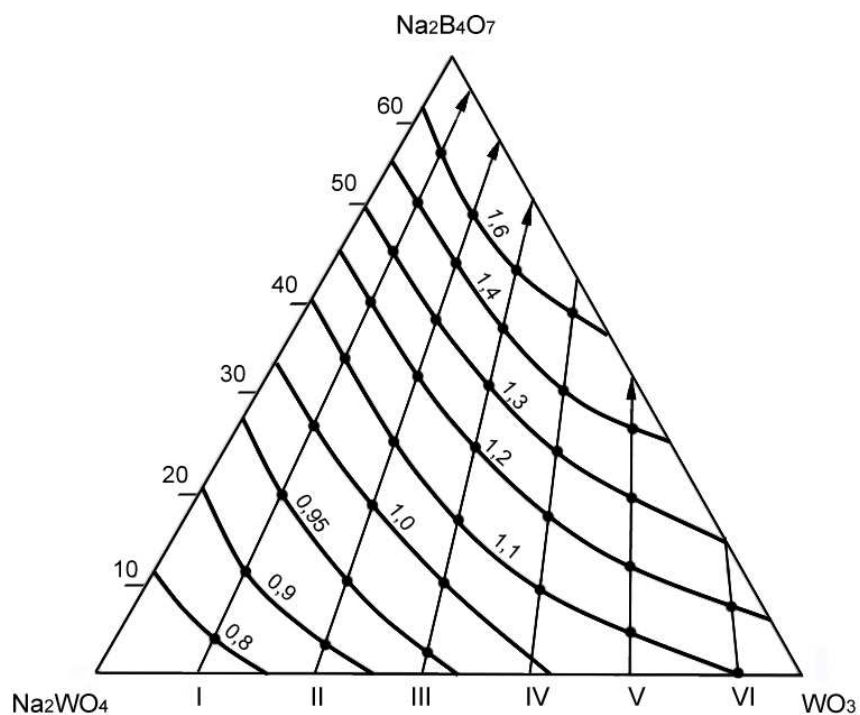


Рис. 2. Изотермы вязкости $\eta 10^{-1}$, Па·с расплавов системы $\text{Na}/\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{WO}_4 - \text{WO}_3$

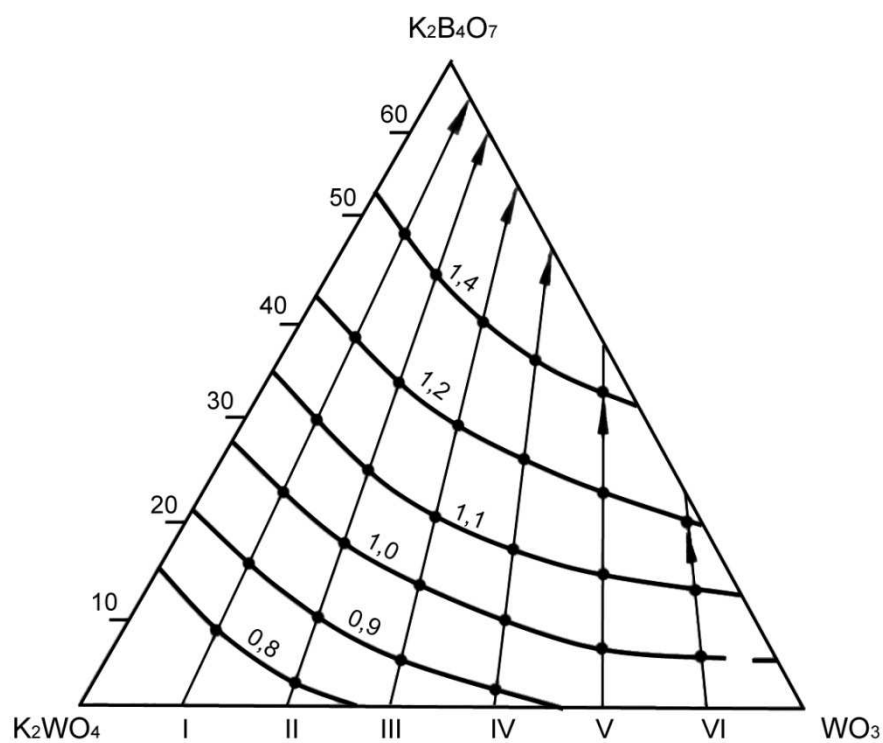


Рис. 3. Изотермы вязкости $\eta 10^{-1}$, Па·с расплавов системы $\text{K}/\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{WO}_4 - \text{WO}_3$

Таблица 4. Результаты синтеза порошков ОББ в расплавах
эвтектических составов системы Na//B₄O₇, WO₄-WO₃

№ п/п	Состав, мол. %			t _{пл.} , °C	Состав ОББ	Цвет ОББ	Средний размер частиц, мкм
	Na ₂ WO ₄	WO ₃	Na ₂ B ₄ O ₇				
1	66	17	17	510	Na _{0,92} WO ₃	желтый	0,5 ÷ 3
2	43	20	37	565	Na _{0,82} WO ₃	оранжевый	0,5 ÷ 2
3	25	30	45	560	Na _{0,76} WO ₃	оранжевый	0,3 ÷ 1

Таблица 5. Результаты синтеза порошков ОББ в расплавах
эвтектических составов системы K//B₄O₇, WO₄-WO₃

№ п/п	Состав, мол. %			t _{пл.} , °C	Состав ОББ	Цвет ОББ	Средний размер частиц, мкм
	K ₂ WO ₄	WO ₃	K ₂ B ₄ O ₇				
1	55	15	10	580	K _{0,52} WO ₃	красный	1,5 ÷ 3,0
2	35	30	35	570	K _{0,48} WO ₃	красно-фиолет.	1,0 ÷ 3,0
3	22	33	45	550	K _{0,45} WO ₃	красно-фиолет.	0,5 ÷ 2,5

Из полученных результатов следует, что в расплавах изученных систем можно синтезировать порошки ОББ со средними размерами частиц 0,3÷3 мкм. При этом с повышением концентрации высоковязкого компонента — тетрабората щелочного металла дисперсность порошков возрастает.

Седиментационным методом из полученных порошков можно выделить нанодисперстные порошки со средними размерами частиц 1·10² нм.

Литература

1. Шурдумов Б.К. Физико-химические основы оптимизации синтеза порошков оксидных вольфрамовых бронз в ионных расплавах. Дис. ... д-ра хим. наук. – Нальчик. 2003. – 270 с.
2. Патент № 2138445 РФ. С 01 G 41/100. Расплав для получения порошков оксидных вольфрамовых бронз. // Шурдумов Г.К., Шурдумов Б.К., Кучукова М.А. – Заявл. 24.10.2005, опубл. 10.12.2007. Бюл. № 34.
3. Шурдумов Б.К., Жекамухов М.К., Трунин А.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология – 2002. – Т. 45. - № 6. – С. 32—36.
4. Штангельмеер С.В. Электровибрационный вискозиметр.// Заводская лаборатория. – 1964. - № 2. – С. 238 – 243.

СЕКЦИЯ 3

СИНТЕЗ И ДИАГНОСТИКА НАНОМАТЕРИАЛОВ

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$ ДЛЯ
ДАТЧИКОВ ТОКСИЧНЫХ И ВЗРЫВООПАСНЫХ ГАЗОВ

Рембеза С.И., Кошелева Н.Н., Рембеза Е.С., Свистова Т.В.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Ранее [1] нами было показано, что при синтезе нанокомпозитов на основе SnO_2 с примесями SiO_2 и Y_2O_3 удается изготовить пленки с размерами зерен 5—10 нм, что повышает эффективность применения металлооксидных композитов в качестве сенсорных слоев датчика газов.

Цель данной работы – выяснение влияния количества примеси Zr в пленках композита $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$ на размер зерен, концентрацию и подвижность носителей заряда пленок с различным содержанием Zr.

Пленки-композиты $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$ изготавливались методом реактивного ионно-лучевого распыления в атмосфере $\text{Ar}+\text{O}_2$ составной мишени. Напылительная высокочастотная установка изготовлена на основе вакуумного напылительного поста УВН-2М. Распыление составной мишени производилось на стеклянные и кремниевые подложки.

Сразу после напыления пленки имеют аморфную структуру, для кристаллизации применялся изотермический отжиг образцов на воздухе в течение 8 часов при температурах 400 и 500 °С. Отжиг осуществлялся до полной стабилизации электросопротивления образцов.

С помощью микроанализатора JEOL JXA-840 определена концентрация Zr в ряде образцов, которая составила от 0,5 до 4,6 ат. %. С помощью атомно-силового микроскопа Femtoscan-001 исследовалась поверхность пленки-композита с различным содержанием циркония. Высота рельефа поверхности изменяется от 40 нм (0,5 ат. % Zr) до 10 нм (4,6 ат. % Zr), то есть увеличение доли ZrO_2 в составе композита $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$ приводит к уменьшению размеров зерен в пленке. Морфология поверхности пленок с содержанием Zr 4,6 ат. % представлена на рис. 1 и 2.

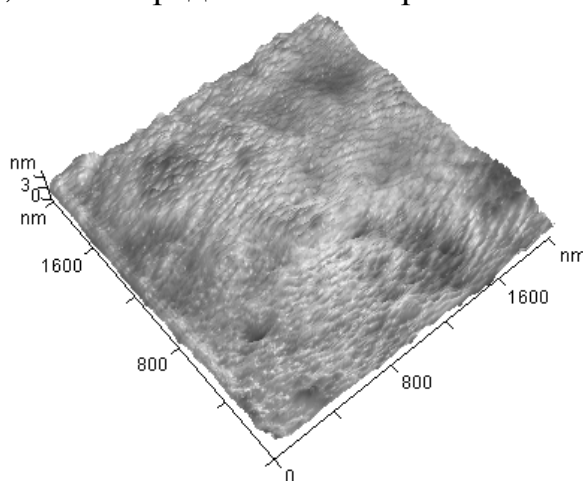


Рис. 1. АСМ изображение поверхности пленки-композита Sn-4,6 ат. % Zr-O

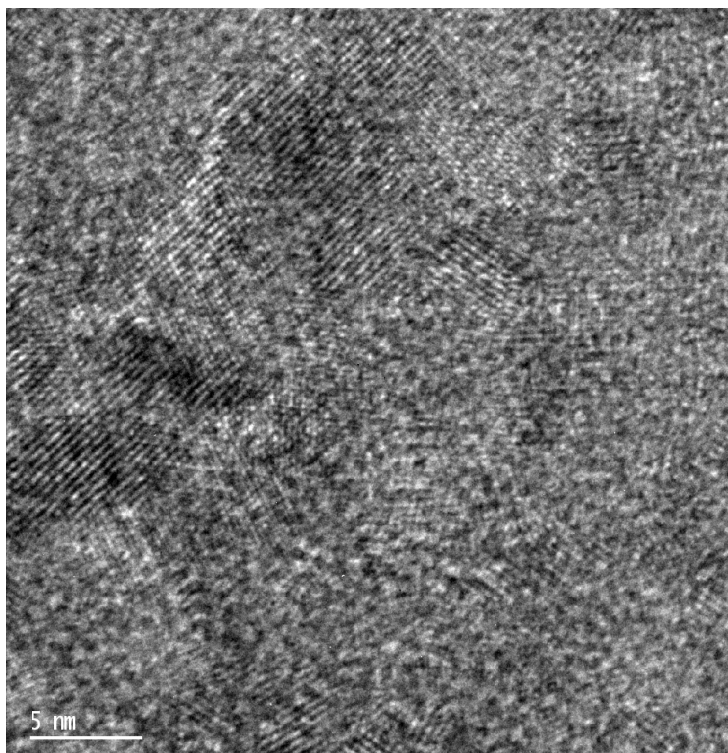


Рис. 2. Микроструктура Sn-4,6 ат. % Zr-O, полученная с помощью электронного микроскопа HRTEM Philips Tecnai F-300. Видны микрозерна с рядами атомов в плоскости (001)

Измерения концентрации и подвижности носителей зарядов на образцах всей партии показали, что при увеличении концентрации Zr от 0,5 до 4,6 ат. % концентрация электронов уменьшается почти на 4 порядка (от $8 \cdot 10^{18}$ до 10^{15} см^{-3}), а подвижность увеличивается почти в 9 раз от 8,9 до $80 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Таким образом, увеличение слоевого сопротивления пленок с увеличением концентрации Zr является следствием уменьшения концентрации свободных носителей в образцах.

Таким образом, пленки SnO_2 с добавками ZrO_2 (содержание Zr менялось от 0,5 до 4,6 % ат.) изготавливались методом реактивного ионно-лучевого распыления металлических мишеней разного состава в контролируемой атмосфере $\text{Ar} + \text{O}_2$. С помощью просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения экспериментально показано, что при увеличении содержания Zr в составе пленки $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$ размер зерен поликристаллов уменьшается от 45 до 10 нм, концентрация свободных носителей зарядов уменьшается почти на 4 порядка, а подвижность увеличивается примерно в 9 раз.

Литература

1. Synthesis and Properties of Thin Films Nanocomposites Sn-Y-O for Gas Sensors. / S. Rembeza, E. Rembeza, E. Russkih, N. Kosheleva. // Sensors & Transducer.s Vol. 109, Issue 10, October 2009, pp. 71—77.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГАЛОГЕНИДОВ
СЕРЕБРА, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ
ОРТОХРОМАТИЧЕСКИМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Азизов И.К., Ципинова А.Х., Карданова З.И.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
kosev.isuf@mail.ru

Основным методом изменения светочувствительности галогенидов серебра является спектральная сенсibilизация (СС) красителями (Кр). При СС у галогенида серебра появляется фоточувствительность в области адсорбированного на нем Кр. В настоящее время по степени сенсibilизации фотоматериалы классифицируются следующим образом (таб. 1, и рис. 1) [1].

Таблица 1. Классификация фотоматериалов по степени сенсibilизации

Тип материала	Область добавочной чувств., нм	Примечания
Ортохроматический	500-600	Ортохроматич. мат., добавочная чувств. которых в указанных пределах равномерно распределена по спектру, называются изоортохроматическими
Панхроматический	500-700	Панхроматич. материалы, с равномерно распределенной по спектру добавочной чувств., называются изо-панхроматическими. Если чувств. равномерна, но ограничена длиной волны ~ 650 нм — изохроматическими
Инфра-хроматический	500-600, от 700 до 800-1050	Длинноволновая граница зависит от природы сенсibilизатора

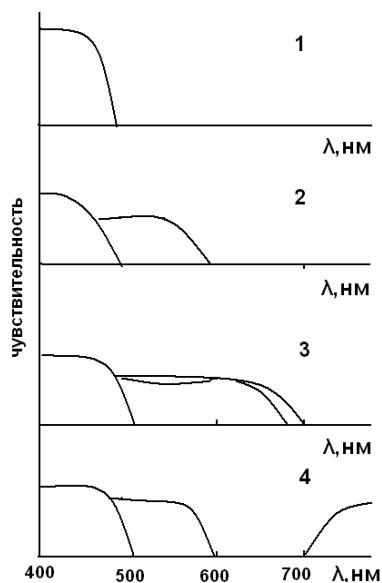


Рис. 1. Схема классификации материалов по степени их спектральной сенсibilизации; толстой линией показаны кривые собственной чувствительности, тонкой линией – добавочной: 1 — несенсibilизированный материал; 2 — ортохроматический; 3 — панхроматический; 4 — инфрахроматический.

При СС происходит либо перенос электронов, либо резонансная передача энергии от Кр к галогениду серебра. Механизм передачи электронов от панхроматических Кр к галогениду серебра рассмотрен нами в работах [2]. В данной серии опытов мы исследовали люминесцентные свойства ортохроматических красителей (ОКр) адсорбированных на микрокристаллах (МК) галогенида серебра. Для опытов была синтезирована полидисперсная AgBr(I)- фотоэмульсия содержащая 6 мол. % Ag; средняя площадь ее МК составляет $0,6 \text{ мкм}^2$. Эмульсия подверглась сернисто-золотой сенсibilизации. Кр вводили в эмульсию на 40 мин. до полива.

Спектры люминесценции эмульсионных слоев с Кр были получены на автоматическом спектральном комплексе КСВУ-23 (рис. 2, 3). Результаты опытов приведены на рис. 1, где показаны полоса свечения примесных центров возникших при сернисто-золотой сенсibilизации (кривая 1), ее тушение при СС и одновременное появление полосы в области свечения ОКр (кривая 2). Кроме того, из рис. 1 следует, что облучение светом из области поглощения ОКр не оказывает существенного влияния на интенсивность флуоресценции Кр (кривая 3)

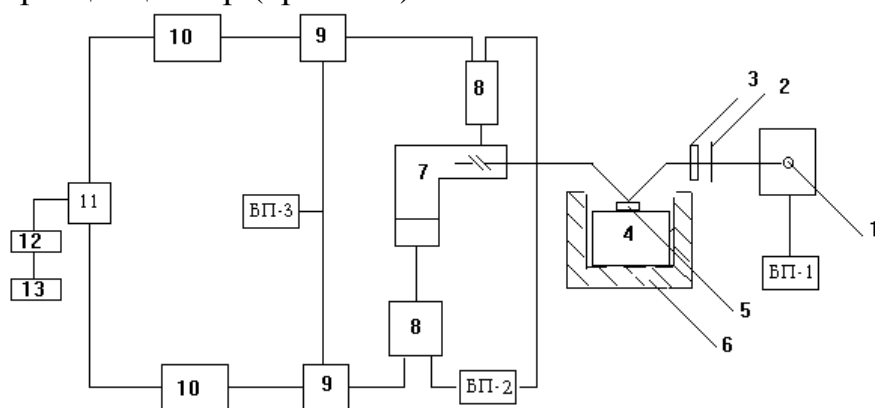


Рис. 2. Установка, для получения спектров люминесценции: 1 – источник излучения; 2 – светофильтр; 3 – монохроматор, выделяющий возбуждающее излучение; 4 – криостат; 5 – образец; 6 – терморегулятор; 7 – монохроматор для анализа спектра излучения; 8 – фотоумножители; 9 – усилители постоянного тока; 10 – цифровой вольтметр; 11 – устройство ввода-вывода; 12 – вычислительное устройство; 13 – графопостроитель

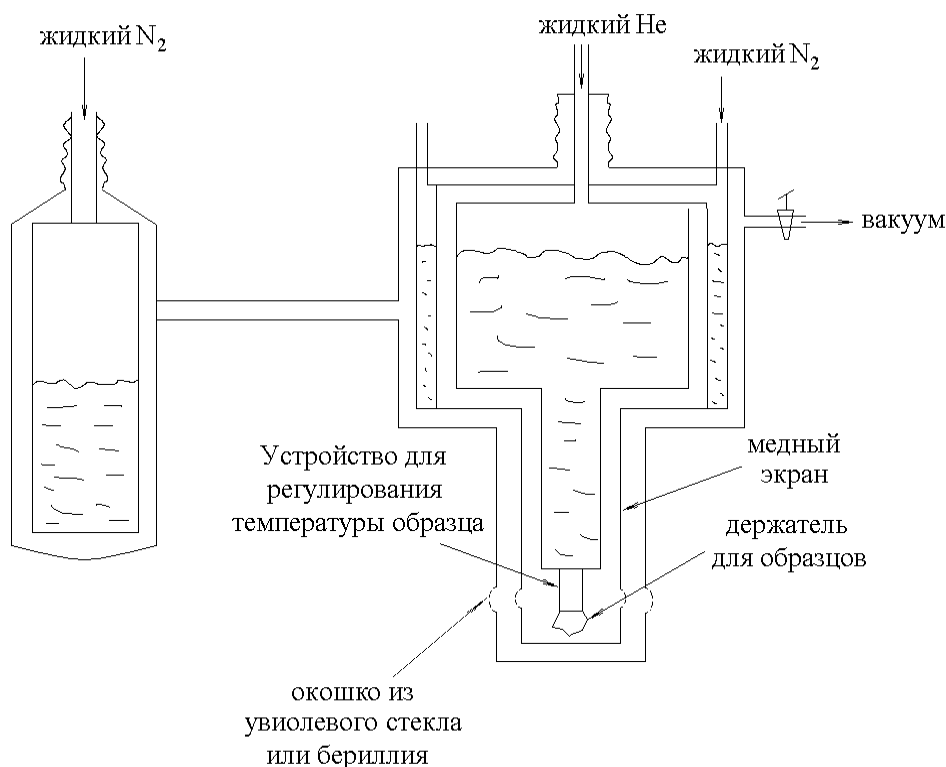
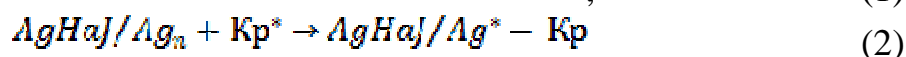
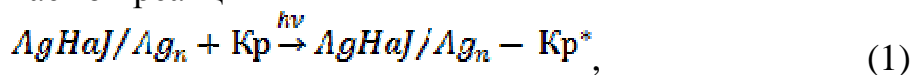


Рис. 3. Схема криостата ячейки — 4, 5, 6 на рис. 2

Таким образом, в ОКр наблюдается, только незначительное падение интенсивности флуоресценции ОКр под действием света из области поглощения Кр, т.е. нет ни накопления дырок на агрегатах Кр, ни окисления Кр. Такая ситуация возможна лишь при резонансной передаче энергии от Кр^* к AgNaI , описываемой реакциями



При этом Кр возвращается из возбужденного состояния в основное без ионизации или иного отщепления заряда. Поглощение квантов вызывает генерацию электронно-дырочных пар в объеме AgNaI и ведет к формированию частиц Ag (за счет e^-), с одной стороны, выделение NaI из объема на поверхность (за счет p^+), с другой. Последнее должно вызвать деструкцию Кр и тушение его флуоресценции без последующего восстановления ее интенсивности.

Для аргументации в пользу резонансного переноса энергии от ОКр к AgNaI без промежуточного испускания кванта путем диполь-дипольного взаимодействия существенна, на наш взгляд, оценка одной из важнейших характеристик такого переноса – ферстеровского радиуса, т.е. того расстояния между донором (ОКр) и акцептором (Ag -центр), на котором константа скорости переноса энергии равна константе скорости затухания флуоресценции донора. Этот радиус дается формулой [3].

$$R_0 = [8.8 \cdot 10^{-25} K^2 n^{-4} \Phi_d \int_0^\infty F_d(\nu) \varepsilon_A(\nu) \nu^{-4} d\nu]^{1/4} [\text{см}]. \quad (3)$$

В данном случае полоса свечения ОКр полностью перекрывается с полосой поглощения атомно-кластерных центров Ag; для таких ситуаций интеграл, входящий в формулу, имеет величину порядка 10 см/моль. Средой между ОКр и центрами служит AgBr(I), для которого $n=2,3$. При беспорядочной ориентации донора и акцептора, что в данном случае наиболее вероятно, $K=2/3$, а для Φ_d можно принять значение 0,5. Тогда ферстеровский радиус между ОКр и Ag в системе AgNaI/Кр составит 40 Å, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными [4].

Литература

1. Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса. Л. Химия, 1980.
2. Азизов И.К., Ципинова А.Х. Люминесцентные свойства галогенидов серебра сенсibilизированных панхроматическими красителями. / Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии. V Международная научная конференция. Кисловодск. 2005.
3. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенсibilизированный фотоэффект. –М.: Наука, 1980. 384 с.
4. Ермолов В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безизлучательный перенос энергии электронного возбуждения. – М.: Наука, 1977.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЛАЗМОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ ДЛЯ АНАЛИЗА ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ

Бжихатлов К.Ч.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Такой метод анализа, как спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) широко применяется для исследования поверхности твердых тел. В частности температурная и энергетическая зависимости коллективных электронных возбуждений (плазмонов) позволяют строить распределение электронной плотности по глубине, регистрировать структурные фазовые переходы, определять толщину поверхностного слоя. Кроме того, появились новые методики, в которых характеристические потери энергии быстрых электронов, прошедших через образец (СХПЭЭ «на прострел»), используются для описания локальных физико-химических свойств поверхности. В данной работе эти методы применены для СХПЭЭ на отражение.

Из уравнения Бома-Пайнса [1]:

$$E_b = \hbar\omega_b = \hbar\sqrt{\frac{e^2 N}{m\epsilon_0}}, \quad (1)$$

можно получить плотность электронов:

$$N = \frac{m_e \cdot \epsilon_0 \cdot E_b^2}{e^2 \cdot \hbar^2}, \quad (2)$$

где \hbar — постоянная Планка; ω_b — частота объемного плазмона; e и m — заряд и масса электрона, соответственно; N — количество валентных электронов в единице объема; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума. То есть плотность электронов, которая связана с множеством физических свойств материала, пропорциональна энергии плазмона, что позволяет рассчитывать на корреляцию этих свойств с E_p . Стоит отметить, что некоторые свойства (например, механические) тонкого поверхностного слоя крайне сложно, а иногда невозможно, определить классическими методами. А метод СХПЭЭ позволяет проводить неразрушающие, локальные по глубине исследования поверхности.

Авторы статьи [2] рассматривают зависимости между объемными плазмонами (полученными методом СХПЭЭ на прострел) и механическими свойствами различных материалов. На основе систематических оценок авторы работы обнаружили корреляции между энергией объемного плазмона E_p , модулем Юнга E , объемным модулем B_m , модулем сдвига G и микротвердостью H_μ . Из этого можно сделать вывод, что энергию плазмона можно использовать для расчета локальных механических свойств материалов на наноразмерном уровне. На основе этих корреляций получены формулы, связывающие механические модули и энергию плазмона:

$$B_m = 8,44 \left(\frac{me}{h^2} \right)^2 E_p^2, \quad (3)$$

$$E = 3(1 - 2\mu) B_m = 25,32(1 - 2\mu) \left(\frac{me}{h^2} \right)^2 E_p^2, \quad (4)$$

$$G = E / [2(1 + \mu)] = 12,56 [(1 + 2\mu) / (1 + \mu)] \left(\frac{me}{h^2} \right)^2 E_p^2, \quad (5)$$

где μ — коэффициент Пуассона, который описывает сопротивление материала поперечной деформации. Таким же образом получена оценочная формула для микротвердости:

$$H_\mu = 134,61 \cdot \ln(E_p) - 342,69. \quad (6)$$

Эти зависимости отражают доминирующую роль плотности валентных электронов как основного внутреннего фактора влияющего на механические свойства вещества. Но присутствует ряд факторов, таких как зонная структура, кристаллическая симметрия, тип связи, наличие фаз, примеси и дефекты, которые могут существенно влиять на зависимости между модулями и E_p .

Так же можно получить зависимости других свойств от энергии плазмона, например работы выхода электронов [3]. Причем наблюдается линейная связь работы выхода с энергией плазмона, которую можно представить аналитически как:

$$\varphi = 1,8 + \frac{1}{9} E_p, \quad (7)$$

наблюдаемая зависимость говорит о том, что в этом случае основным фактором, определяющим работу выхода является эффективная концентрация электронов, участвующих в коллективных колебаниях.

Статья [4] посвящена изучению адгезии в рамках диэлектрического формализма. В ней авторы предложили оценочную зависимость для приближенного вычисления поверхностной энергии:

$$\sigma = 14,7 \cdot E_p^{5/3}, \quad (8)$$

где σ — поверхностная энергия. Авторы отмечают, что при увеличении температуры растет и поверхностная энергия металлов, но температурный коэффициент изменения $d\sigma/dT$ незначителен, что позволяет пользоваться формулой (8) не только при $T=0$ К, но и при комнатных температурах.

Описанные выше методы были применены для материалов, изученных методом СХПЭЭ на отражение. В таблице 1 представлены данные по механическим свойствам для некоторых материалов, изученных нами. В правой колонке – расчетные данные, а в левой – литературные. В таблице 2 представлены данные для поверхностной энергии и работы выхода электронов. Из таблиц видно, что большинство результатов достаточно близки к литературным. Точность измерения механических параметров выше, чем физических. Определить ошибку метода сложно из-за расхождения в литературных данных (особенно для поверхностного натяжения твердых тел).

Таблица 1. Локальные механические свойства поверхностного слоя некоторых веществ, рассчитанные по характеристической энергии объемного плазмона в сравнении со справочными данными

Материал	E_b , эВ	Расчет по энергии плазмона				Литературные данные [5]			
		E , ГПа	B_m , ГПа	G , ГПа	H_μ , ГПа	E , ГПа	B_m , ГПа	G , ГПа	H_μ , ГПа
Cu (111)	18,7	117	124	43	0,54	110-130	136	41,5-44	0,5-0,8
Mn	21	245	157	98	0,7	200	—	—	—
Ge	16,4	109	95	41	0,33	82	—	—	—
Ni	26	217	241	80	0,95	200-220	—	73-77	—
Fe	22	172	228	89	0,73	195-205	—	77-80	—

Таблица 2. Локальные физические свойства поверхностного слоя некоторых веществ, рассчитанные по характеристической энергии объемного плазмона в сравнении со справочными данными

Материал	E_b , эВ	Расчет по энергии плазмона		Литературные данные [5]	
		ϕ , эВ	σ , мДж/м ²	ϕ , эВ	σ , мДж/м ²
Cu (111)	18,7	3,87	1937	4,4	1720
Ni	26	4,68	3354	4,5	1820-1860
Fe	22	4,22	2539	4,3	1910-2320

Этот метод измерения характеристик вещества можно применять и для сплавов. Как пример, была измерена работа выхода электронов для сплава Fe₆₀Ni₄₀, плазмон которого (при комнатной температуре) равен 24,2 эВ, получено значение $\phi=4,48$ эВ, а значение ϕ , рассчитанное в аддитивном приближении, составило 4,38 эВ.

Литература

1. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах. М.: Мир, 1965. 382 с.
2. V.P. Oleshko, M. Murayama, and J. M. Howe Use of Plasmon Spectroscopy to Evaluate the Mechanical Properties of Materials at the Nanoscale Microsc. // Microanal. 8, (2002) 350–364.
3. Е. А. Бакулин, М. М. Бредов Энергия плазмона и работа выхода металлов. // Физика твердого тела, 1977. Т. 19, № 3. С. 891-893
4. В.К. Неволин, Ф.Р. Фазылов. К теории адгезии твердых тел в рамках диэлектрического формализма. // Физика твердого тела. – 2011 Т.53. № 3. С. 590-592.
5. А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский, под ред. И.С. Григорьева Физические величины: справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОЛЬФРАМАТА И МОЛИБДАТА МЕДИ И ИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Карданова Ю.Л., Кармоков А.М., Шурдумов Г.К.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Молибдаты и вольфраматы двухвалентных элементов, а также их твердые растворы находят широкое применение в современной технике [1,2]. Двойные молибдаты (в числе которых молибдат меди (II)), активированные ионами редкоземельных элементов, представляют интерес в связи с их применением в качестве эффективных люминофоров с высокой цветопередачей [2]. Подобные молибдатные люминофоры известны как материалы для люминесцентных ламп, активных сред лазеров и люминесцентных экранов. Вольфрамат меди (II) обладает рядом ценных свойств: катализатор в неорганической и органической химии, низкоразмерный антиферромагнетик, полупроводник, реагент в аналитической химии, материал для получения оксидных вольфрамовых бронз меди и ряда составов типа Cu-WO_2 и Cu-W , имеющих значение для металлокерамической технологии др. [3-10]. Кроме того, соединения с общей формулой MMoO_4 , где М — 3d переходный металл, охарактеризованы как катодные материалы для перезаряжаемых Li-батарей методами гальванического заряда-разряда и ЦВА [11]. Несмотря на перспективные направления использования этих соединений, к настоящему времени их физико-химические, и электрофизические свойства относительно мало изучены.

В связи с этим, исследование электрофизических и физико-химических свойств этих материалов, а также их твердых растворов является важной задачей.

В настоящей работе исследованы электрические и оптические свойства молибдата и вольфрамата меди и их твердых растворов. Объектами исследований были химически чистые CuMoO_4 , CuWO_4 и их твердые растворы с молярными концентрациями 80 % CuWO_4 — 20 % CuMoO_4 , 50 % CuWO_4 — 50 % CuMoO_4 , 20 % CuWO_4 — 80 % CuMoO_4 .

Образцы для исследования и методика их получения

Образцы молибдата и вольфрамата меди для исследований получали в расплаве эвтектик $(\text{Li}_2\text{Mo(W)O}_4\text{-Na}_2\text{Mo(W)O}_4)_{\text{эвт}}\text{-CuSO}_4$. Идентификация стехиометрии синтезированных препаратов проводилась методами химического, количественного рентгенофлуорисцентного элементного и рентгенофазового анализов. Твердые растворы различной молярной концентрации получали из смеси CuMoO_4 , CuWO_4 заданной массы, которая вносится в тигель, куда для ее гомогенизации добавляется ацетон чистотой 99,8 %, удаляемый в последующем полностью до начала процесса. Затем

тигель с реагентами ставится в печь при температуре 650°C (точность $\pm 10^{\circ}\text{C}$) и выдерживается в ней 6-7 часов.

Результаты измерения электропроводности и оптических свойств и их обсуждение

Измерение электропроводности производились на образцах в виде таблеток диаметром 10 мм и высотой 5 мм, спрессованных под давлением 500 кг/см^2 . При этом в образцы впрессовывались платиновые электроды таким образом, чтобы расстояния между ними оставалось неизменной. После этого образцы помещались в печь, температура которой контролировалась, и поддерживалась с точностью $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Измерение сопротивления проводили мостом переменного тока Н-568 при частоте 1000 Hz. Результаты измерения представлены на рисунке 1.

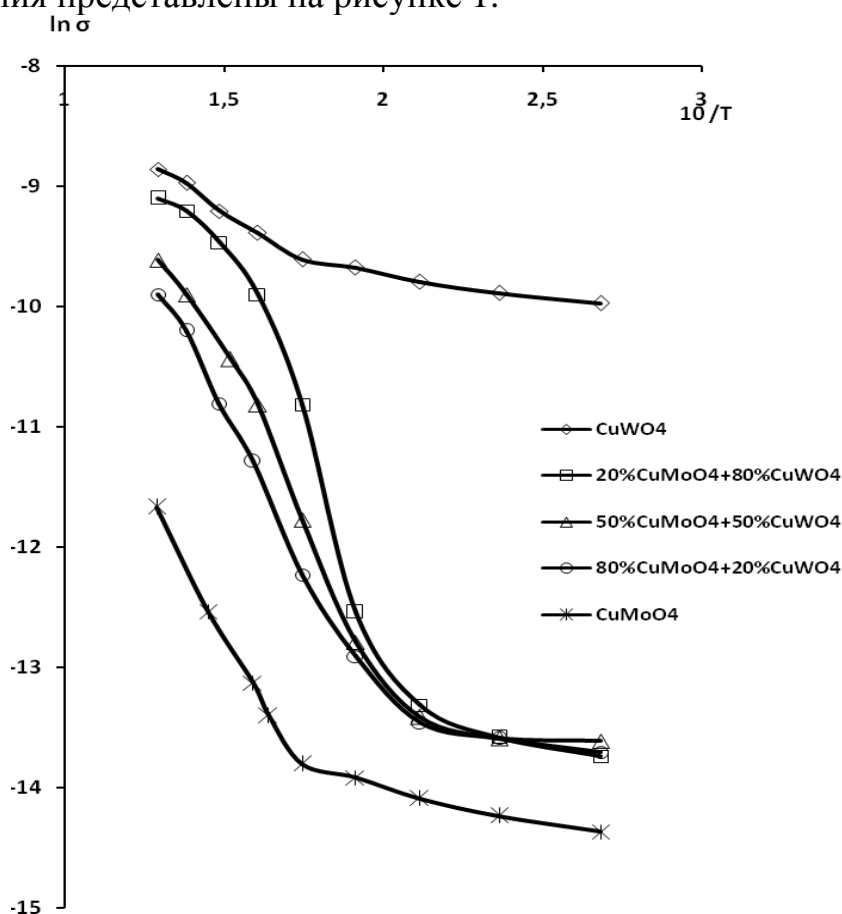


Рис.1. Зависимость логарифма электропроводности молибдата (вольфрамата) меди и их твердых растворов от обратной температуры

Из рисунка видно, что зависимость логарифма электропроводности исследованных образцов твердых растворов 80 % CuWO_4 — 20 % CuMoO_4 , 50 % CuWO_4 — 50 % CuMoO_4 , 20 % CuWO_4 — 80 % CuMoO_4 от обратной температуры, что с повышением температуры проводимость возрастает линейно и имеет изгиб при температуре 200°C , а при температурах выше, имеют линейную зависимость. Эти зависимости аппроксимируются ли-

нейным уравнением

$$\ln \sigma = aT - b. \quad (1)$$

По форме полученных зависимостей можно предположить, что исследованные материалы имеют полупроводниковый характер.

Кроме того построены концентрационные зависимости проводимости исследованных твердых растворов (рис. 2).

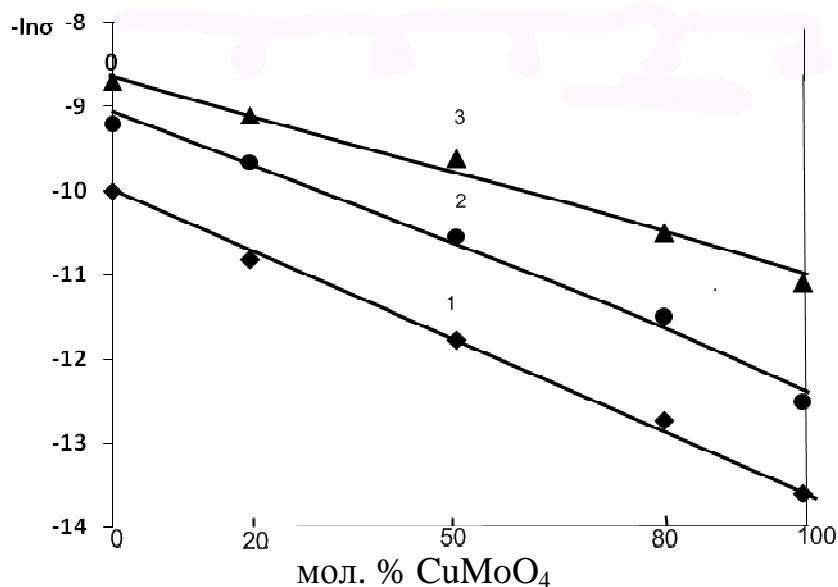


Рис. 2 Зависимости электропроводности от состава твердых растворов системы CuWO_4 — CuMoO_4 при температурах: 1 — 300; 2 — 400; 3 — 500 °C

Оптические свойства образцов измерены на спектрофотометре СФ-26 и фотометре отражения ФО-1. Измерялись коэффициенты пропускания, коэффициенты отражения, чистых CuWO_4 , CuMoO_4 , а также их твердых растворов 80 % CuWO_4 — 20 % CuMoO_4 , 50 % CuWO_4 — 50 % CuMoO_4 , 20 % CuWO_4 — 80 % CuMoO_4 . Измерения проводились при длинах волн от 200 до 1100 нм. Исходя из этих данных, рассчитывался коэффициент поглощения образцов. Зависимость фундаментального поглощения исследованных образцов от энергии кванта электромагнитного излучения фотона представлены на рисунке 3 в координатах Тауца.

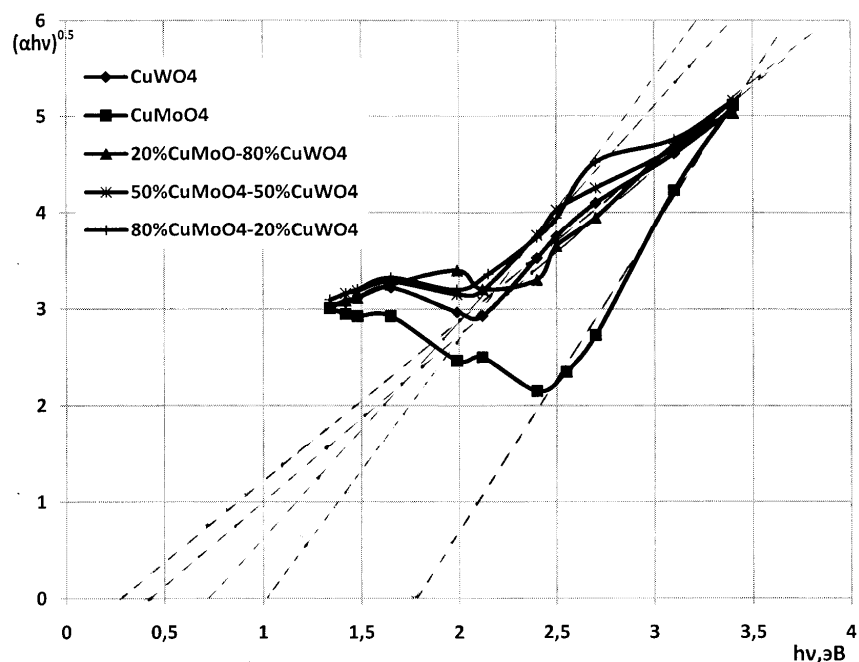


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона CuMoO_4 и CuWO_4 и их твердых растворов

Из рисунка видно, что интерполяция этих линейных участков зависимости до пересечения с осью абсцисс дает возможность определить ширину запрещенной зоны исследованных образцов. В зависимости от содержания CuMoO_4 в CuWO_4 ширина запрещенной зоны возрастает от 0,34 до 1,78 эВ для полученных твердых растворов, т.е. эти значения попадают в область характерную для полупроводниковых материалов. Указанные зависимости показывают, что с увеличением содержания CuMoO_4 в CuWO_4 , ширина запрещенной зоны возрастает.

Кроме того, в исследованных образцах наблюдается люминесцентное излучение в видимой области спектра. С увеличением содержания CuMoO_4 в CuWO_4 длина волны излучения возрастает приблизительно от 370 до 700 нм.

Выводы

1. Изучена электропроводность чистых молибдата и вольфрамата меди (II) и их твердых растворов составов 80 % CuWO_4 — 20 % CuMoO_4 ; 50 % CuWO_4 — 50 % CuMoO_4 ; 20 % CuWO_4 — 80 % CuMoO_4 .

2. Исследование фундаментального оптического поглощения показывает, что ширина запрещенной зоны увеличивается линейно с увеличением концентрации CuMoO_4 в CuWO_4 .

3. Характер изменения проводимости и полученные значения ширины запрещенной зоны исследованных образцов свидетельствуют, что они имеют полупроводниковые свойства.

Литература

1. Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. Энциклопедия, 1983. 792 с.
2. Каминский А.А. Лазерные кристаллы. М.: Наука. 1975. 256 с.
3. Андерс А.Г., Звянена А.И. // Тр. Физико-химического института низких температур АН УССР. 1973. Вып. 73. С. 79.
4. Близнаков Г., Попов Т., Клисурски Д. // Изв. ИОНХ БАН. 1966. Т. 4. С. 83.
5. Prashant K., Bhave N.S., harat R.B. // Mater. Lett. 2005. V. 59. № 24-25. P. 3149.
6. Li Zu-bi, Wang Jia-Lin, Xu Qi-heng, Jin Li-feng. // J. Junnam Univ. Natur. Sci. 2000. V. 22. № 1. P. 44.
7. Basu A.H., Sale F. R. // J. Mater. Sci. 1978. V. 13. № 12. P. 2703.
8. Ткаченко Е.В., Жуковский В. М., Тельных Т.С. // Журн. физ. химии, 1975. Т. 49. № 3. С. 809.
9. Ткаченко Е.В., Жуковский В.М., Тельных А.С. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 6. С. 1433.
10. Vondra J. K. // Chem. Listy. 1976. V. 70. № 8. P. 226.
11. Leyzerovich N.N., Bramnik K. G., Buhmester T., Ehrenberg H., Fuess H. Электрохимическая интеркаляция в тройные молибдаты MMoO_4 (M — Cu, Zn, Ni, Fe). // J. Power Sourcer. 2004. № 1-2. P. 76-84.

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОСТРУКТУР С
МНОГОУРОВНЕВОЙ КВАНТОВОЙ ЯМОЙ

Мустафаев Г.А., Панченко Д.А., Луева Б.Б., Мискарова А.Г.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Для расширения области применения приборов на основе гетероструктур необходимо повысить выходную мощность.

Одним из перспективных путей увеличения выходной мощности светоизлучающих устройств является формирование многослойных последовательно интегрированных структур. Он реализуется путем создания прибора в виде монолитной каскадной гетероструктуры (ГС) с несколькими излучающими областями, выращенной в едином эпитаксиальном процессе. Интеграция отдельных структур осуществляется посредством туннельных переходов[1].

Эпитаксиальная интеграция ГС позволяет увеличить дифференциальную квантовую эффективность светодиода пропорционально количеству излучающих областей, обеспечить параллельность пучков излучения, существенно сократить расстояние между излучающими областями, снизить последовательное сопротивление приборов. Данный подход обеспечивает увеличение тепловыделения близко расположенных излучающих областей по сравнению с традиционными приборами с одной излучающей областью[2-3].

В работе проведены расчеты оптических свойств многослойной гетероструктуры на основе широкозонных полупроводников AlN/GaN для оценки возможности создания прибора, излучающего несколько длин волн, совокупность которых может позволить увеличить дифференциальную квантовую эффективность светодиода в ультрафиолетовой области спектра. На подложке из AlN методом молекулярно-лучевой эпитаксии последовательно формируются слой GaN и AlN (рис. 1). В результате получается симметричная структура, состоящая из трех ям, разделенных барьерами AlN. Толщина барьерных слоев составляет 1,8 нм, а толщина слоев GaN составляет 2,1; 4,2; 2,1 нм.

Исходные данные (эффективные массы носителей, ширина запрещенной зоны материалов и др.) для расчетов брались из тематической базы данных института им. А.Ф. Иоффе [4]. При расчете учитывалось, что в системе AlN/GaN разрыв зоны проводимости составляет около 2 эВ, а разрыв валентной зоны – около 0,7 эВ.

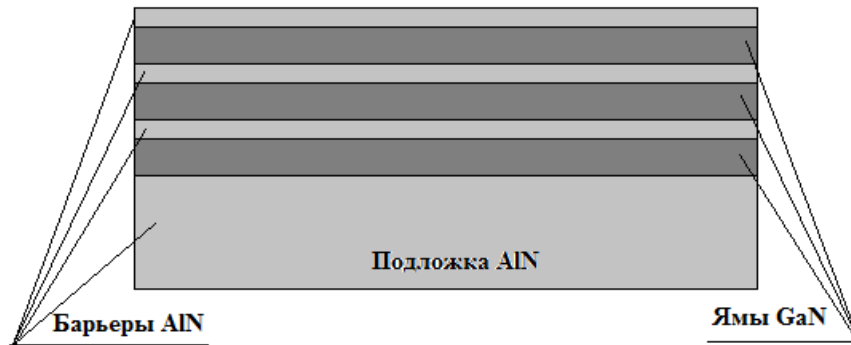


Рис. 1. Структура, состоящая из ям на основе GaN разделенных узкими барьерами из AlN

Как видно на рис. 1 профиль потенциальной энергии изменяется вдоль координаты перпендикулярной поверхности структуры. Разобьем интересующий нас диапазон координат на малые интервалы, в пределах которых будем считать потенциал постоянным. Волновую функцию электрона запишем в виде суперпозиции плоских волн, распространяющихся в противоположных направлениях:

$$\psi(z) = A_i e^{jk_i(z-z_i)} + B_i e^{-jk_i(z-z_i)},$$

где $k_i = \sqrt{2m_i[E_n - U(z_i)]}/\hbar$ — волновой вектор электрона. Амплитуды падающей A_i и отраженной B_i волн первого слоя примем за +1 и -1, соответственно и вычислим амплитуды во всех последующих слоях с помощью матрицы переноса. В результате можно получить уравнение для волновой функции электрона на выходе структуры, по которому можно вычислить значения энергии уровней квантования в квантовых ямах. На рис. 2 приведена зависимость квадрата модуля волновой функции электрона от координаты для рассматриваемой структуры.

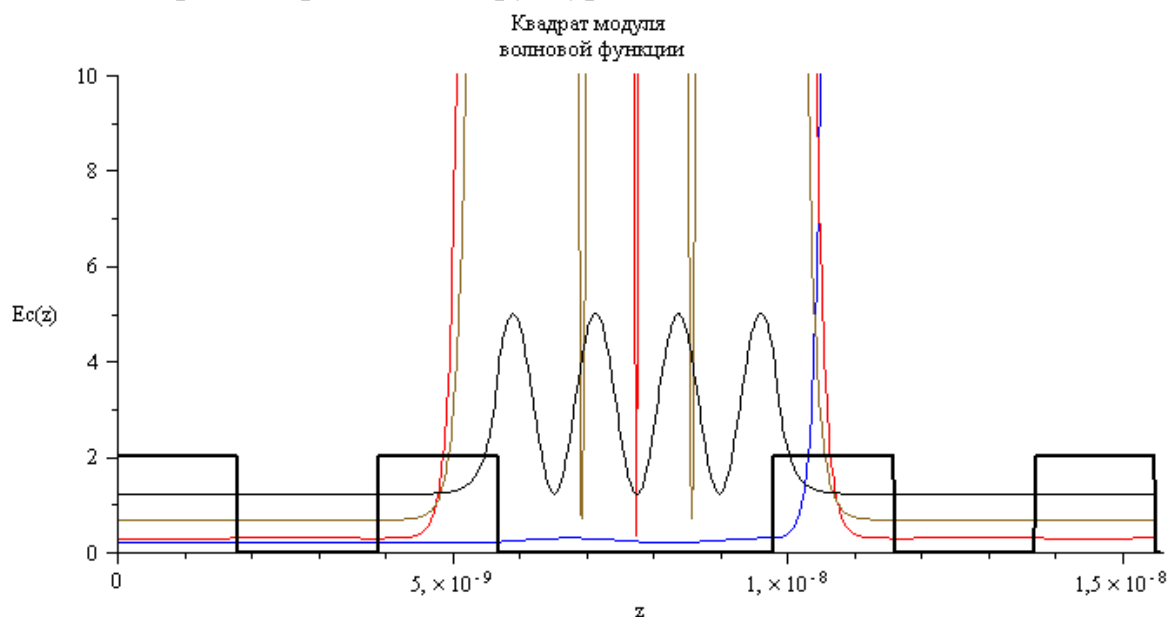


Рис. 2. Квадрат модуля волновой функции электрона в структуре

Расчеты показывают, что энергия первых четырех уровней квантования структуры комплексная величина и имеет следующие значения:

$$E_1 = 0,214 - 1,201 \cdot 10^{-11} i;$$

$$E_2 = 0,306 + 2,124 \cdot 10^{-12} i;$$

$$E_3 = 0,693 - 4,188 \cdot 10^{-12} i;$$

$$E_4 = 1,235 + 1,935 \cdot 10^{-20} i.$$

Отсчет ведется от дна ямы. Из предыдущего рисунка видно, что частицы, имеющие энергии соответствующие уровням квантования локализируются в центральной яме.

Квадрат модуля энергии уровня квантования пропорционален концентрации носителей на данном уровне. По вычисленным значениям энергии были оценены относительные концентрации носителей, на соответствующих уровнях квантования. Расчеты показывают, что в структуре электронами преимущественно будут заселены 3 и 4 уровень энергии в яме.

Аналогичные расчеты были проведены при движении дырок в валентной зоне данной структуры. В этом случае локализация дырок наблюдается также в области центральной ямы, а энергии первых четырех уровней квантования имеют следующие значения:

$$E_1 = 0,018 - 8,320 \cdot 10^{-13} i;$$

$$E_2 = 0,015 - 1,901 \cdot 10^{-14} i;$$

$$E_3 = 0,168 + 1,268 \cdot 10^{-12} i;$$

$$E_4 = 0,307 + 2,849 \cdot 10^{-11} i.$$

Отсчет, как и в случае электронов, ведется от дна ямы. Расчет относительной концентрации носителей на уровнях показывает, что дырки преимущественно заселяют первый и второй уровень квантования.

Далее был проведен расчет энергии фотонов при рекомбинации электронов и дырок в области центральной ямы структуры. Вычисленные значения уровней энергии в зоне проводимости и валентной зоне, а также длины волн излучения при возможных оптических переходах приведены на рис. 3.

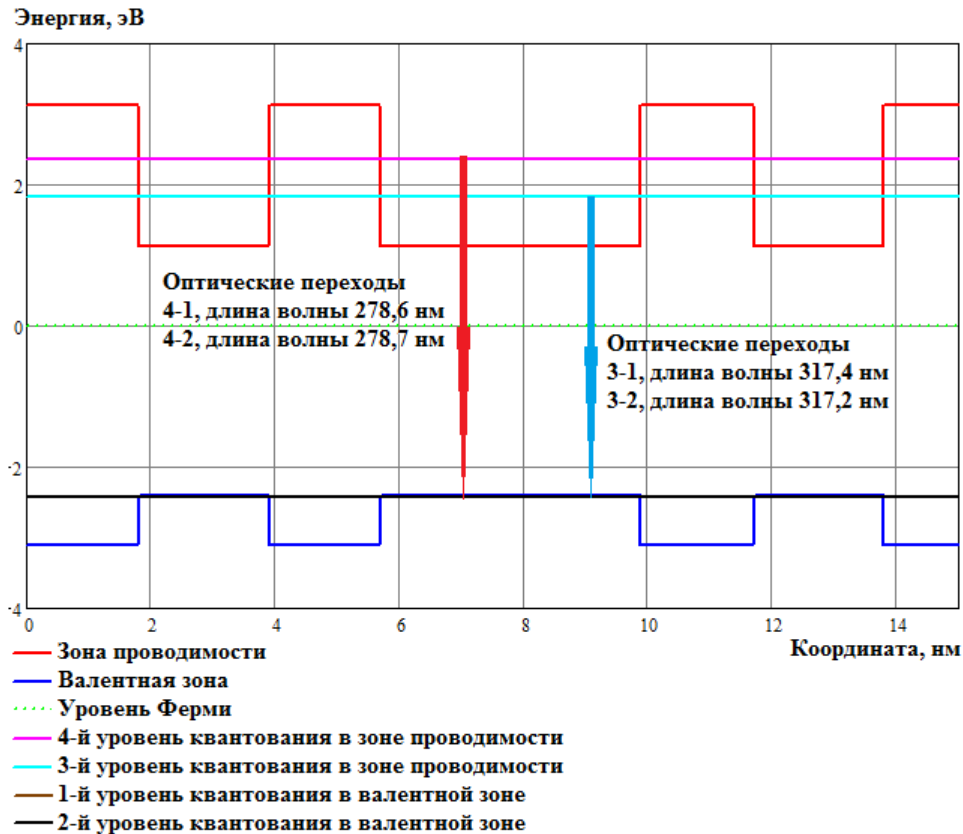


Рис. 3. Вероятные оптические переходы в структуре AlN/GaN

Проведенные расчеты показывают, что предложенная структура является потенциальным источником излучения в окрестностях 278 и 317 нм и может быть использована при формировании высокоэффективных светоизлучающих устройств ультрафиолетового диапазона.

Литература

1. М.В. Зверков, В.П. Коняев, В.В. Кричевский, М.А. Ладугин, А.А. Мармалюк, А.А. Падалица, В.А. Симаков, А.В. Сухарев. Квантовая электроника, М; 38, 989, (2008).
2. С.О. Слипченко, Д.А. Винокуров, Н.А. Пихтин, З.Н. Соколова, А.Л. Станкевич, И.С. Тарасов, Ж.И. Алферов. ФТП, 38 (12), 1477 (2004).
3. П.Б. Булаев, А.А. Мармалюк, А.А. Падалица, Д.Б. Никитин, А.В. Петровский, И.Д. Залевский, В.П. Коняев, В.В. Оськин, М.В. Зверков, В.А. Симаков, Г.М. Зверев. Квантовая электроника, Санкт-Петербург; 32, 213 (2002).
4. <http://www.ioffe.ru/index.php?row=14&subrow=0#>

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ В СУПЕРПАРАМАГНИТНЫХ ЧАСТИЦАХ

Морченко А.Т., Тюлюмджиев Э.А.

¹Национальный исследовательский технологический университет МИСиС,
Москва

В мире нанообъектов одно из центральных мест занимают Системы пониженной размерности являются одними из наиболее интересных объектов для изучения как с точки зрения фундаментальной науки так и ее приложений. Таковы ультрамалые частицы и кластеры, состоящие из небольшого числа атомов, отличающиеся по своим свойствам от массивных материалов такого же состава. Особенно интересны магнитные наночастицы, так как наличие магнитного момента придает разнообразие их свойствам и позволяет управлять их состоянием.

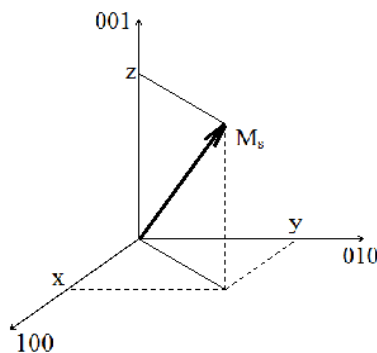
Существует критический размер образца, ниже которого его разбиение на домены энергетически невыгодно, и он лежит в нанометровом диапазоне. Перемагничивание однодоменных частиц происходит за счет процессов вращения намагниченности, а не за счет смещения доменных стенок, требующих преодоления энергетических барьеров, связанных с потенциальным рельефом кристаллической структуры. В случае перемагничивания за счет процессов вращения оно может происходить когерентно – изменением ориентации вектора однородной намагниченности всего образца как целого. При этом энергия образца связана с направлением его магнитного момента относительно кристаллографических осей или осей, определяемых направлениями легкого и трудного намагничивания с учетом параметров магнитной анизотропии и анизотропии формы образца.

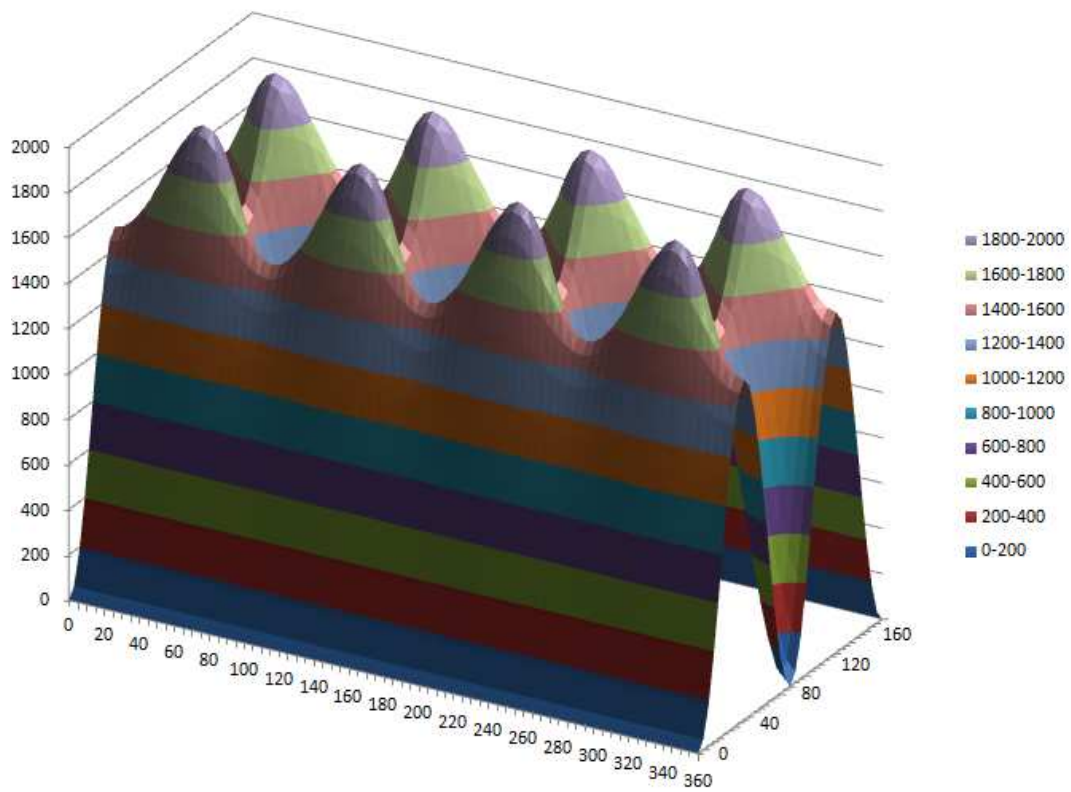
В однодоменных частицах с размером ниже определенного порога возможно появление суперпарамагнитного состояния, когда магнитный момент частицы ведет себя подобно магнитному моменту атома в парамагнетике. Однако переброс направления магнитного момента (переключение намагниченности под действием тепловых или квантовых флуктуаций) происходит в этом случае между направлениями, определяемыми минимумом энергии, включая анизотропию формы, а тж составляющие магнитокристаллической и наведенной анизотропии. Для перескока из одного состояния локального минимума в другое необходимо преодолеть энергетический барьер, разделяющий два таких состояния. Зачастую в качестве такового используют значение константы анизотропии или разницы между энергией тела, намагниченного вдоль осей легкого и трудного намагничивания, и для случая одноосной анизотропии (являющейся естественной кристаллографической анизотропией, как в случае кобальта и гексаферритов, или наведенной за счет других факторов, или за счет вытянутой формы частицы) это оправданно. Однако в общем случае в пространстве энер-

гий могут существовать траектории, обеспечивающие переход с преодолением более низкого энергетического барьера (перевал). В материалах со сложной структурой анизотропии может реализоваться ситуация, когда для перехода из одного состояния минимальной энергии в другое и в обратном направлении необходимо преодолевать барьер различной высоты. В таком случае перемагничивание суперпарамагнитной частицы под действием тепловых колебаний будет совершаться с различной вероятностью в зависимости от сорта того состояния минимума энергии, в котором находится частица.

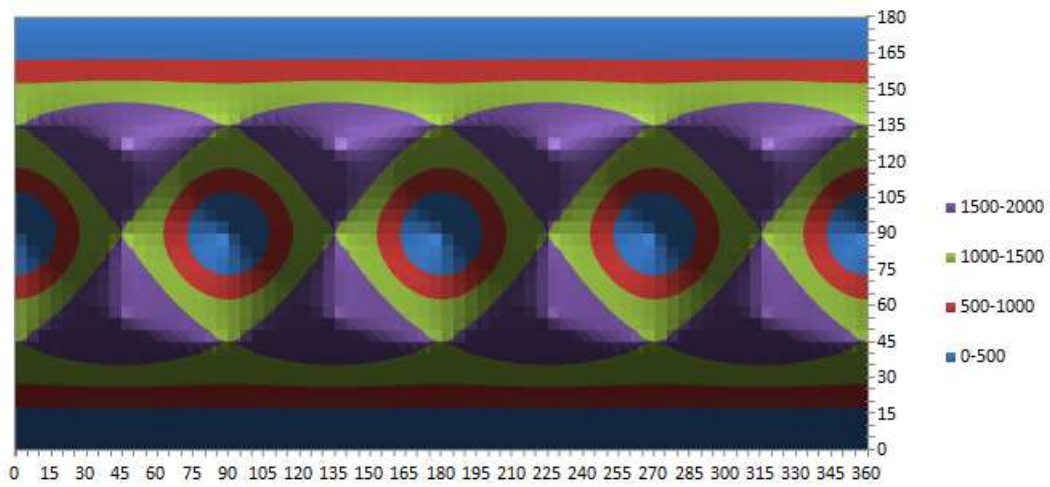
В работе предпринята попытка рассчитать высоту энергетического барьера, соответствующую пороговой энергии перехода между устойчивыми состояниями намагниченности для различных типов магнитных материалов и формы частицы.

В качестве иллюстрации приведем картину распределения энергии потенциального рельефа на плоскости с координатами (θ, φ) , являющимися полярным и азимутальным углами для направления вектора намагниченности, для случая, когда первая константа кубической анизотропии положительна, и направлениями легкого намагничивания являются кристаллографические оси типа $\langle 100 \rangle$. Геометрия перехода от декартовой системы координат к сферической приведена на рисунке: угол θ – между \mathbf{M}_s и z , а φ отсчитывается в плоскости (x, y) от положительного направления оси x в сторону проекции намагниченности против часовой стрелки.





Вид сбоку



Вид сверху

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УНИВЕРСАЛЬНОГО МУЛЬТИМЕТРА В ВИБРОМАГНИТОМЕТРИИ НАНОКОМПОЗИТОВ

Костишин В.Г.¹, Макухин Н.Н.²,
Морченко А.Т.¹, Нуриев А.В.¹, Юданов Н.А.^{1,2}

¹Национальный исследовательский технологический университет МИСиС,
Москва

²ОАО Российские космические системы, Москва

Разработка новых магнитных материалов электроники, наноэлектроники и микросистемной техники требует развития новых и модернизации существующих средств измерений магнитных характеристик. При этом в исследовательских установках последних поколений широко используются автоматизированные системы сбора и регистрации информации на базе ЭВМ. Достоинством таких систем является возможность мониторинга как высокоскоростных процессов, когда требуется контролировать десятки параметров в течение долей микросекунд, так и процессов, длящихся сотни или тысячи часов. Задача сопряжения оборудования прошлых лет выпуска, работающего с сигналами в аналоговой форме, и устройств, осуществляющих обработку данных в дискретном представлении, решается с помощью универсального мультиметра (УМ). К устройствам такого типа предъявляется большое количество требований: компактность, высокая производительность, надёжность, точность, безопасность, а главное – мультифункциональность, что в основном и отличает их от других устройств подобного рода. Требование мультифункциональности выполняется за счет использования в основе устройства однокристалльной микроЭВМ со специальной программой-шаблоном и дополнительными модулями электронной обвязки, благодаря чему получается гибкая платформа, не требующая перепайки даже при смене конфигурации.

В данном случае разработанное в НИТУ МИСиС устройство было применено для использования в составе вибромагнитометра МВ-07, связывая его с персональным компьютером (ПК) через стандартный порт СОМ или USB. УМ выполнен в виде компактного устройства, позволяющего заменять или подключать дополнительные модули. Такое конструктивное решение делает аналогово-цифровой блок гибким и многозадачным, а также обеспечивает его низкую себестоимость.

Модернизируемый в данной работе вибромагнитометр МВ-07 [1] имеет аналоговые выходы для вывода информации, а также ручные регулировки температуры, напряженности магнитного поля и полезного сигнала, снимаемого с исследуемого образца. Указанные конструктивные особенности обуславливают низкую точность и скорость обработки данных, которые в свою очередь определяют класс прибора и область его применения.

С целью упрощения схемы разрабатываемого устройства производилась развязка блоков предварительной обработки сигнала, включая усилители, делители, фильтры (для подавления помех), реле и переключатели, поток информации из которых поступает в УМ. Сбор и регистрация информации в данном случае производится по следующим каналам: температура образца, напряженность магнитного поля, амплитуда вибраций, полезный сигнал (ЭДС индукции регистрирующих катушек, характеризующая магнитное состояние образца). Программа сбора и регистрации данных позволяет не только отображать, но и производить обработку информации по определённому алгоритму. При этом значения аппаратной функции задаются в настройках программы вручную один раз и затем сохраняются в её памяти до тех пор, пока не возникнет необходимость смены схемы эксперимента.

Для обработки сигнала напряженности магнитного поля используется переключатель с двумя режимами измерения: слабые поля (до 3-4 кЭ) с напряжением на электромагните до 50 В и током до 10 А и сильные поля (до 15-18 кЭ) с напряжением до 300 В и током до 50 А.

В случае необходимости с помощью кнопки «Запись» можно сохранить отчет о мгновенном состоянии системы (или параметрах контролируемого процесса). В этой точке процесса измерений программа будет записывать получаемую по всем каналам информацию с указанием времени в виде текстового файла, который содержит параметры системы и позволяет более детально проанализировать результаты проведённого эксперимента. Кроме того, можно зафиксировать снимок экрана монитора в текущий момент времени, нажав виртуальную клавишу «Скриншот» графического интерфейса устройства.

В основе устройства лежит материнская плата, работающая на микроконтроллере фирмы Microchip pic16f877 [2] с тактовой частотой 25 МГц, имеющая порт для ПК. Программное обеспечение, «прошивка» микроконтроллера написаны на языке С, включают в себя алгоритмы обработки аналоговых и цифровых данных их преобразование в коды дисплея и в коды СОМ-порта. Аналоги микроконтроллера данной фирмы описаны в [3, 4]. АЦП материнской платы проводит до 200 измерений в секунду, обрабатывая их и передавая результат на ПК. При необходимости для получения необходимой конфигурации УМ на материнскую плату устанавливаются дополнительные модули.

Блок-схема работы мультиметра в составе магнитометрической установки приведена на рис.1. Сигнал с измерительных катушек поступает на первый селективный усилитель, который выделяет нужную частоту сигнала, зависящую от частоты вибраций в виброблоке, отсекая тем самым шумы, затем передается в селективный усилитель с точной настройкой, содержащий обратную связь с виброблоком и определяющий знак сигнала

в зависимости от направления поля. Сигнал с датчика Холла подается на усилитель, а затем в УМ.

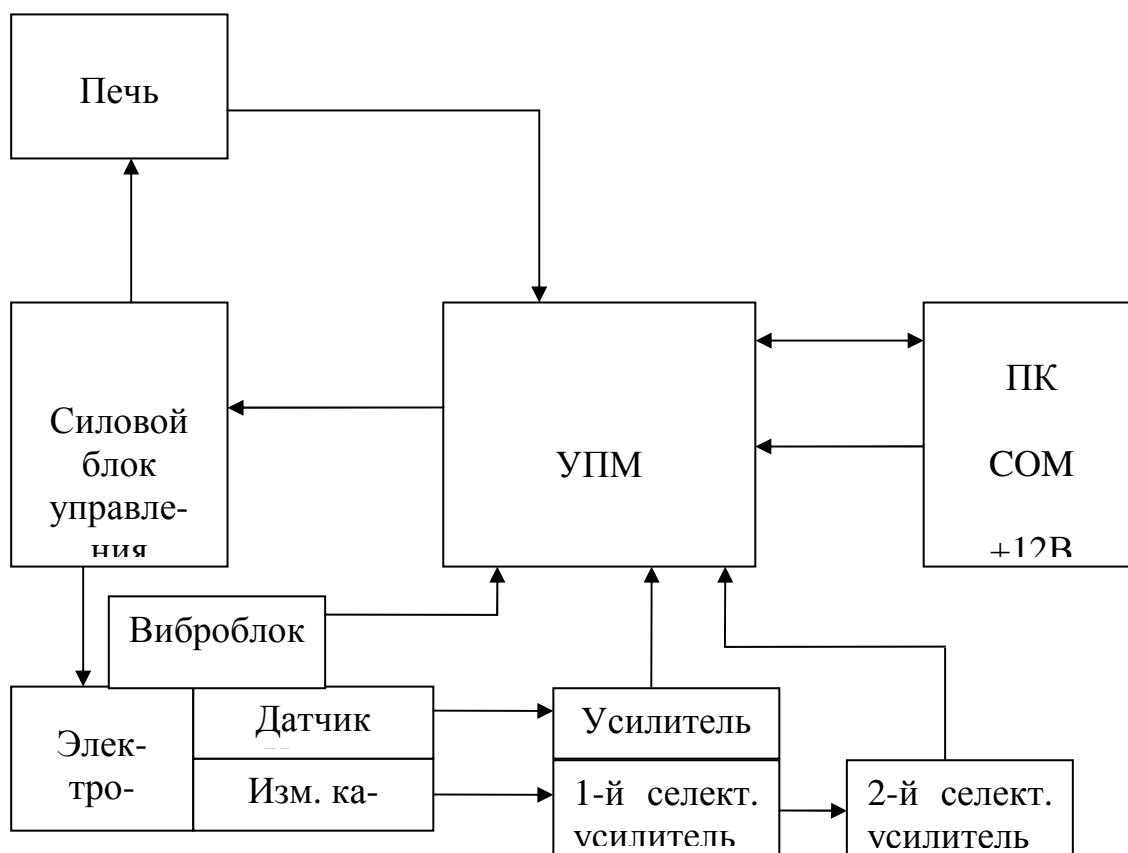


Рис. 1. Блок-схема подключения УМ к вибромагнитометру

УМ поочередно замеряет сигналы на аналоговых и цифровых входах, затем передаёт данные на ПК, где они попадают в программу обработки, выполненную на языке программирования СИ⁺⁺ для Windows XP с пакетом FrameWork 2. Программа занимает менее 200 КБ на жёстком диске ПК. Восемь аналоговых входов имеют различные пределы измерения. Каждый канал соответствует определенному измеряемому параметру (сигнал с катушек, постоянное поле магнита, амплитуда виброблока, температура печи).

УМ оцифровывает значения напряжений на входах, переводя их значения в код от 0 до 1023 (т.н. «сырые данные»), где 0 соответствует началу шкалы, а 1023 – ее концу (пределу измерения). Программе для построения петель гистерезиса, временных диаграмм и других графиков нужны обработанные результаты, отражающие реальные значения измеряемых величин. Для преобразования сырых данных в реальные значения измеряемых величин в настройки программы вводятся коэффициенты пересчёта. Для их определения констант необходимо провести калибровку оборудования с помощью поверенных средств измерения. Сопоставление значений, полу-

чаемых в результате работы программы, с эталонными значениями измеряемых величин позволяет выявить зависимости реальных параметров от сырых данных и вывести окончательную формулу преобразования результатов измерения (найти коэффициенты аппаратной функции). Полученные значения параметров по каждому каналу заносятся в настройки программы.

На рис.2 приведен пример построения петли гистерезиса в окне меню «Петлевой график»; для визуализации петли в этой вкладке необходимо выбрать используемые каналы (поле, сигнал), указать их максимальные и минимальные значения, выбрать центр и число точек.

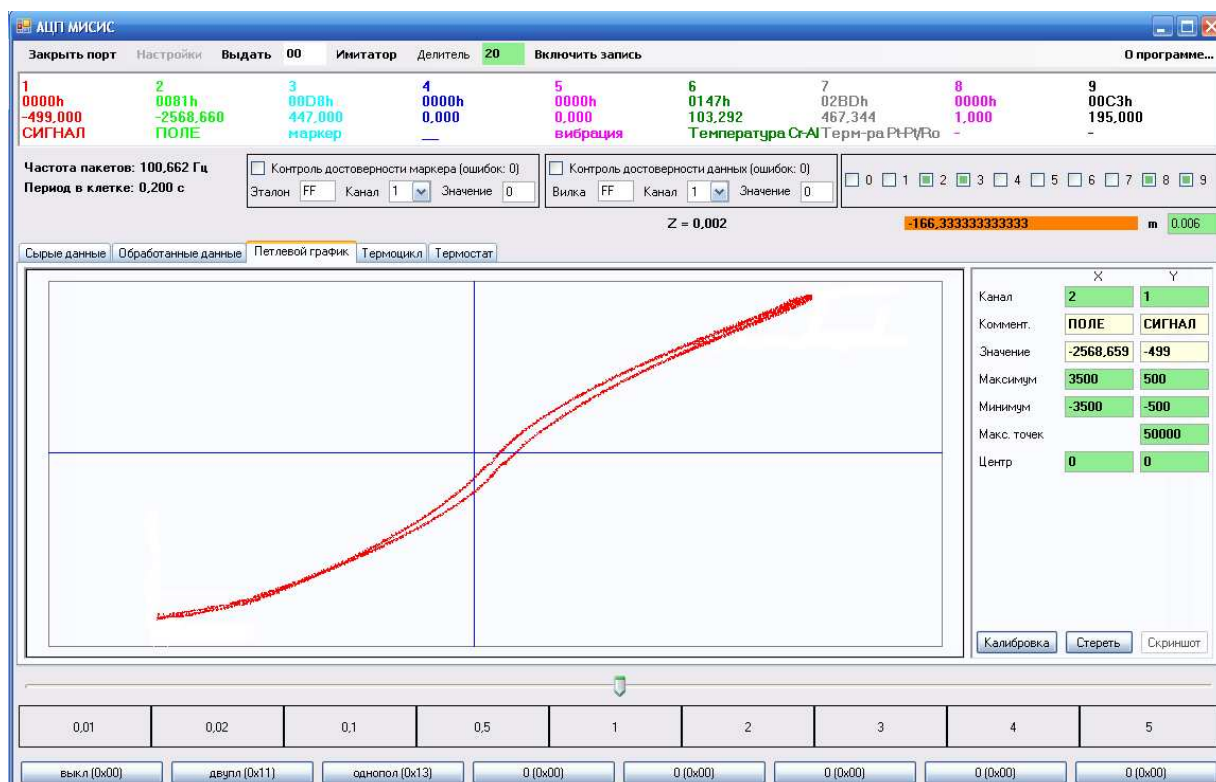


Рис. 2. Вкладка «Петлевой график»

Вкладка для работы с печью «Термоциклы» позволяет проводить сложные температурные выдержки и перегоны, регулировать скорость нагрева и остывания в автоматическом режиме. Вкладка «Термостат» позволяет поддерживать заданную температуру в течение неопределенного времени, а также поддерживает работу со списком температур. При работе с очень медленными процессами используется режим «Делитель». Функция «Имитатор» предназначена для прогона устройства в режиме имитации работы (демо-режим), демонстрирующем работу программы в автономном режиме без подключения блока АЦП.

Для защиты от помех и ошибок программа оснащена двумя блоками определения достоверности принимаемых данных.

Использование универсального мультиметра в составе вибрационно-го магнитометра обеспечивает повышение воспроизводимости получаемых результатов, упростить алгоритмы включения и настройки аппаратуры. Кроме того, открываются новые возможности оперативного измерения магнитной проницаемости, удельной намагниченности и построения различного рода зависимостей в виде текстовых файлов (таблиц) и графиков проницаемости от температуры, намагниченности от поля или температуры и др. для их дальнейшей аналитической обработки, получения итоговых результатов измерения в конечных размерностях и сохранения результатов в цифровом виде на ПК. Достоинством разработанной системы является также то, что для упрощения анализа полученных результатов и актуализации исследований в программу обработки и регистрации информации можно интегрировать обновляемую базу данных (например, о свойствах эталонных образцов, размагничивающих факторах, плотности материалов и т.п.), не применяя при этом дополнительное программное обеспечение. Удалённое управление оборудованием можно осуществлять по локальной сети или через Интернет.

Работа проводилась при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и Министерства промышленности и торговли РФ в рамках Государственных контрактов на выполнение НИР № П953 от 27 мая 2010 г. (тема № 7219201), НИР № 11.519.11.4026 от 14 марта 2012 г. (тема № 7219202) и Договора на выполнение ОКР № 33/178-12 от 11 января 2012 г. (тема № 9219107).

Литература

1. Магнитометр вибрационный МВ–07. Паспорт и техническое описание. – Львов: Опытный завод ЛПИ, 1990.
2. <http://ww1.microchip.com/downloads/en/devicedoc/30292c.pdf> (дата 09.04.2012)
3. Предко М. Справочник по PIC-микроконтроллерам: Пер. с англ. – М.: ДМК Пресс, 2006. – 512 с.
4. Магда Ю.С. Микроконтроллеры PIC: архитектура и программирование. – М.: ДМК Пресс, 2009. – 240 с.

МАГНИТОФАЗОВЫЕ, РЕНТГЕНОВСКИЕ И МЁССБАУЭРОВСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Костишин В.Г.¹, Морченко А.Т.¹,
Нуриев А.В.¹, Королев Ю.М.², Похолок К.В.³

¹Национальный исследовательский технологический университет
МИСиС, Москва

²Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва

³Химический факультет МГУ, Москва

Наноконпозиты, исследуемые в данной работе были синтезированы двумя способами. В первом случае наночастицы оксида железа со структурой шпинели в матрице ПВС, получали методом химического соосаждения в виде объемных и пленочных образцов, используя раствор поливинилового спирта (ПВС) и водных хлоридов железа III и II в деионизованной воде. Восстановление металла осуществляли в парах раствора аммиака с концентрацией 25%. Для обеспечения однородного смешения компонентов и стабилизации системы ее выдерживали в эксикаторе около одних суток. Использование аммиака также способствует равномерному распределению частиц по размерам и по объему материала, в результате чего формируется структура материала, близкая к регулярной. Размеры частиц в таком наноконпозите составляют 10÷40 нм.

В другом случае для приготовления наноконпозитов использовали раствор полиакрилонитрила (ПАН) и хлоридов 3d-металлов в диметилформамиде. После выпаривания раствора прекурсор поэтапно отжигали в муфельной печи при различных значениях температуры и времени выдержки: 1 час при 150 °С, 1 час при 200 °С и 0,5 часа при 300 °С. На этом этапе происходит выделение водорода из молекул ПАН, вследствие чего линейные молекулы ПАН превращаются в циклические, а затем соединяются друг с другом, формируя полимерную матрицу с развитой системой полисопряжения. В процессе последующего отжига в печи резистивного нагрева (500÷960 °С) в условиях форвакуума в среде летучих соединений, образующихся в процессе разложения полимера, происходит восстановление металла, который вступает в различные химические реакции с веществом матрицы.

Полученные образцы были исследованы методами рентгеновской дифракции, мёссбауровской спектроскопии и вибрационной магнитометрии с использованием автоматизированной системы регистрации и обработки результатов на базе модернизированного вибрационного магнитометра МВ-07 и универсального мультиметра, представленного в другой работе.

В конпозитах, полученных методом химического соосаждения, в качестве продуктов происходящих превращений помимо фазы Fe₃O₄ выявля-

ется хлорид аммония NH_4Cl . При тщательной многократной промывке соль аммония вымывается, и материал получается более однородным.

Магнитный фазовый анализ (МФА) проводился в эксперименте по измерению удельной намагниченности в процессе нагрева образца со скоростью $\sim 0,5$ °C/с в постоянном магнитном поле напряженностью 10 кЭ, заведомо достаточном для намагничивания материала до насыщения. С ростом температуры вследствие тепловых колебаний магнитных моментов намагниченность образца падает. После достижения точки Кюри фазы с наиболее высоким значением T_C и снижения намагниченности материала до нуля, нагрев отключался, и образец охлаждался вместе с печью. Характерные температурные зависимости удельной намагниченности σ образца, содержащего 31 масс. % Fe_3O_4 в матрице ПВХ, приведены на рисунке 1.

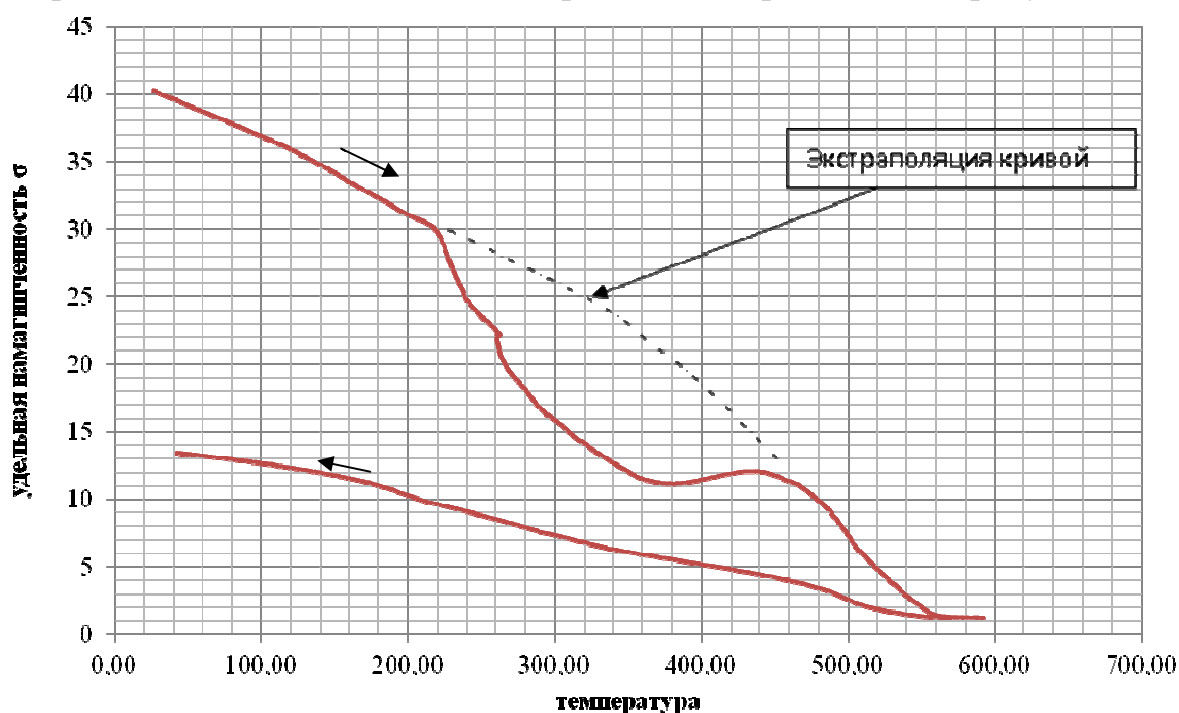


Рис. 1. Зависимость удельной намагниченности образца, содержащего в прекурсоре 31 % Fe_3O_4 / 69% ПВХ

Отклонение хода кривой $\sigma_s(T)$ от вейссовского типа температурной зависимости намагниченности объясняется превращениями в гетерогенной системе «магнетит – соль аммония – полимер» при ее нагреве. В частности, высоколетучий нашатырь легко возгоняется, а выше 335 °C разлагается на аммиак и хлороводород по схеме: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$. Последний, реагируя с магнетитом, образует хлорид железа FeCl_3 , который при превышении температуры в 350 °C распадается (а при доступе влаги воздушной атмосферы может также реагировать с образованием Fe_2O_3 , FeO , Cl_2 и HCl). Это приводит в общем счете к смещению фазового состава в сторону увеличения доли ферро- и/или ферримагнитных фаз (что характеризуется соответствующим ростом намагниченности с максимумом вблизи 440 °C). Далее, в соответствии с законом Кюри-Вейсса, следует спад намагничен-

ности, которая обращается в нуль при температуре, соответствующей точке Кюри магнетита (585 °С). Одновременно происходит постепенный распад магнетита на антиферромагнитные вюстит (FeO) и гематит (α -Fe₂O₃) и ферримагнитный маггемит (γ -Fe₂O₃, $T_c = 575$ °С), что приводит к обеднению смеси компонентом с наибольшей намагниченностью. Об этом свидетельствует обратный ход кривой $\sigma_s(T)$, которая, сохраняя в целом вейссовский вид, не возвращается при остывании образца к прежнему значению намагниченности. Повторный рентгенодифракционный анализ, проведенный после отжига образца, произошедшего в процессе измерений, показал наличие в нем фаз Fe₃O₄, FeO, Fe₂O₃, парамагнитного FeCl₃ и диамагнитного NH₄Cl, что подтверждает вывод об обогащении продукта слабомагнитными соединениями железа.

В кобальтсодержащих композитах, полученных терморазложением прекурсора на основе ПАН, выявляются лишь частицы β -Co, распределенные в углеродной матрице. На дифрактограммах материалов, приготовленных на основе никеля, в зависимости от условий синтеза наблюдаются рефлексы, которые можно отнести к частицам металлического Ni, NiO или NiC. Удельная намагниченность σ_s нанокompозита Co/ПАН, синтезированного при 945-950 °С, с увеличением содержания металла в прекурсором от 30 до 50 мас. % возрастает с 17 до 24 э.м.е./г. В образцах, полученных в сходных условиях из прекурсоров Ni₅₀%/ПАН₅₀%, Fe₅₀%/ПАН₅₀% и Fe_{28,6}%/ПАН_{71,4}%, значения σ в поле 3 кЭ составляли 51,7, 56,0 и 25,5 э.м.е./г, соответственно.

В железосодержащих образцах, полученных из прекурсоров с ПАН, обнаружены углерод С и ферромагнитные фазы железа: α -Fe (ОЦК, $T_c = 769$ °С ≈ 1043 К), цементита Fe₃C ($T_c = 210$ °С), а в некоторых случаях и других карбидов. С увеличением концентрации Fe в композите появляется фаза железа γ -Fe (ОЦК). Средний размер частиц, как правило, растет с температурой отжига. При нагреве образца до точки Кюри α -Fe и последующем охлаждении до комнатной температуры характерные особенности поведения кривых $\sigma(T)$ наблюдались для всех исследованных составов. Магнитограмма нанокompозита Fe₅₀%/С, синтезированного при ~ 950 °С, представлена на рисунке 2. В результате дополнительного отжига, происходящего в процессе МФА, имеет место рост среднего размера кристаллитов α -Fe, составивший по данным рентгенограмм от 14 до 28 нм и от 23 до 34 нм, соответственно, для композитов Fe_{28,6}%\С и Fe₅₀%\С.

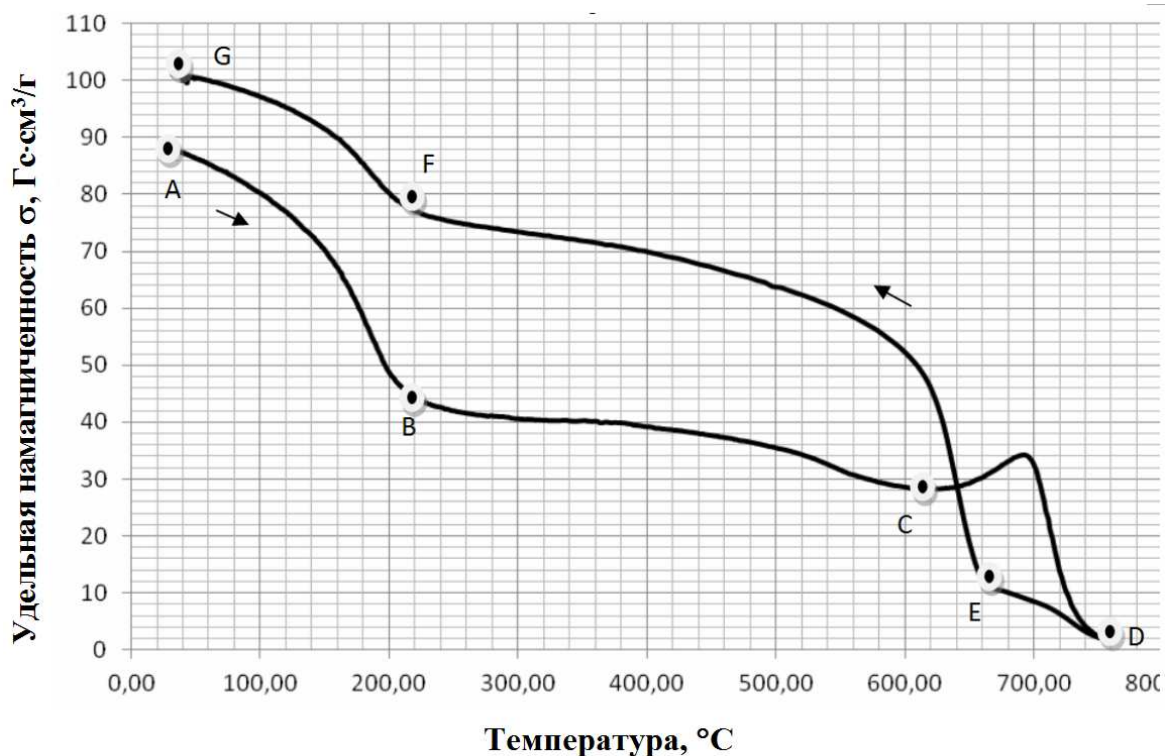


Рис. 2. Зависимость удельной намагниченности образца Fe₅₀%/C

Оценка содержания железосодержащих фаз в нанокompозите, полученная при обработке магнитограмм, приводит к результатам, приведенным в таблице 1.

Таблица 1. Соотношение между фазами α-Fe и Fe₃C в нанокompозитах двух составов, синтезированных при ~950 °C

Образец	Fe/C 28.6 %	Fe/C 50 %
Фаза	Содержание фазы по железу	
	До МФА	
α-Fe	24.1 %	44 %
Fe ₃ C	75.9 %	56 %
	После МФА	
α-Fe	54.6 %	78 %
Fe ₃ C	45.4 %	22 %

Результаты Мёссбауэровских исследований нанокompозитов приведены в таблице 2. Секстет 1 отвечает фазе α-Fe, секстет 2 – фазе цементита Fe₃C, секстет 3, скорее всего, отвечает другим карбидным фазам. Уширенные линии могут отвечать суперпозиции сигналов от различных типов карбидов, а дублеты могут свидетельствовать о наличии суперпарамагнитных форм одной или нескольких мелкодисперсных фаз.

Поскольку площади компонент мёссбауэровских спектров отвечают содержанию соответствующих железосодержащих фаз, по их величине можно судить об изменении соотношения между ними в результате различных воздействий на материал. Данные мёссбауэровских и магнитофазовых исследований согласуются между собой и свидетельствуют о росте содержания фазы чистого железа после проведения процедуры МФА.

Таблица 2. Параметры характерных мёссбауэровских спектров образцов нанокompозитов Fe₅₀ %/C, синтезированных при 950 и 875 °С

Усл. синтеза и состояние образца	Компоненты спектра	Изомерный сдвиг δ , мм/с	Квадрупольное расщепление Δ , мм/с	Внутреннее поле H, кЭ	Площади компонент S, %	Ширина линии Γ , мм/с
950 оС Исх.	Sextet_1	0.0098	-0.0241	333.41	45.09	0.3874
	Sextet_2	0.1975	0.0237	202.09	54.91	0.4462
875 оС Исх.	Sextet_1	0.0031	0.0029	329.94	21.84	0.3774
	Sextet_2	0.1937	0.0154	202.39	62.28	0.4745
	Sextet_3	0.1976	0.0463	156.75	11.96	0.7759
	Doublet_	0.3221	0.6793		3.92	0.5057
875 оС После МФА	Sextet_1	0.0074	0.0024	328.28	30.47	0.3289
	Sextet_2	0.1920	0.0130	200.82	54.38	0.4289
	Sextet_3	0.1930	0.0587	167.11	15.11	0.7759

После проведения процедуры магнитофазового анализа, сопровождающегося нагревом в кювете с ограниченной возможностью обмена с атмосферой, в материале за счет разложения части цементита на поверхности частиц возможно формирование наночастиц, состоящих из карбидов и чистого железа, обладающих структурой ядро-оболочка.

Выяснено, что фазовые превращения в полимерной или углеродной матрице приводят к образованию различных фаз в зависимости от применяемого способа получения, концентрации металла в исходном прекурсор и режимов синтеза. С помощью температурной обработки можно эффективно управлять составом и свойствами получаемого материала.

Работа выполнена в рамках Государственного контракта № 11.519.11.4026 от 14 марта 2012 г. (тема № 7219202).

ВЛИЯНИЕ НАСЫЩЕННОГО КИСЛОРОДОМ ПЛЕНОК АМОРФНОГО КРЕМНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ ПЛАНАРНЫХ $p-n$ -ПЕРЕХОДОВ

Муштафаев Г.А., Уянаева М.М., Муштафаев А.Г., Хасанова Л.З.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Одним из путей повышения пробивных напряжений планарных кремниевых приборов является уменьшение величины поверхностного электрического поля. Для этой цели применяются охранные кольца и полуизолирующие поликремневые покрытия.

Исследования влияния насыщенного кислородом пленок аморфного кремния на параметры $p-n$ -переходов проводились на тестовых диодах, структура которых показана на рис 1.

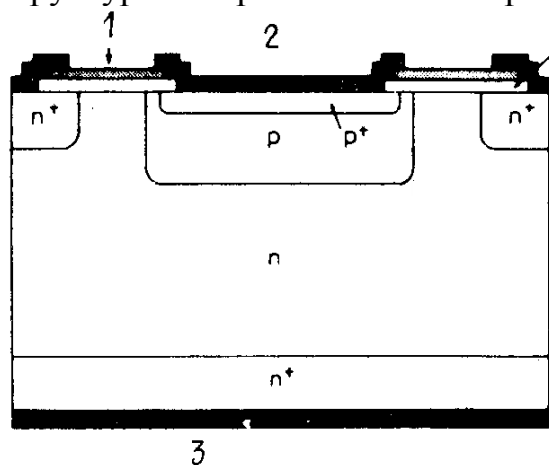


Рис 1. Тестовая структура диода: 1 — пленка α -Si:O; 2 — анод; 3 — катод; 4 — термический оксид

Исходным материалом служили пластины n -кремния с удельным сопротивлением $7,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Анодная p -область формировалась путем диффузии бора ($2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Для создания ограничительной области n^+ и катода использовалась диффузия фосфора. Также с помощью диффузии формировалась область p^+ , затем наносился слой термического SiO_2 (0,54 мкм) в несколько слоев методом химического парофазного осаждения, а именно: SiO_2 , фосфоросиликатное стекло (0,4 мкм), снова SiO_2 (0,16 мкм) и полуизолирующий α -Si:O (0,5 мкм).

Последний слой наносился при атмосферном давлении и $650 \text{ }^\circ\text{C}$, при этом в качестве носителя использовался азот. Газовая смесь SiH_4 и N_2O не отличалась от используемой для получения полуизолирующего поликремния. Соотношение реагентов $y = \text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$ менялось. Содержание кислорода составляла при $y=0$, $y=0,2$ и $y=2$, соответственно, 2,13 и 26 атомных %. Наличие кислорода в пленке α -Si:O при $y=0$ объясняется остаточным загрязнением стенок реактора. Завершалось изготовление диодов напылением алюминиевых электродов анода и эквипотенциальных колец, а также создания катодного электрода (Cr, Ni, Ag).

На рис. 2 приведены ВАХ α -Si:O. Линейность характеристик позволяет считать, что проводимость α -Si:O носит омический характер.

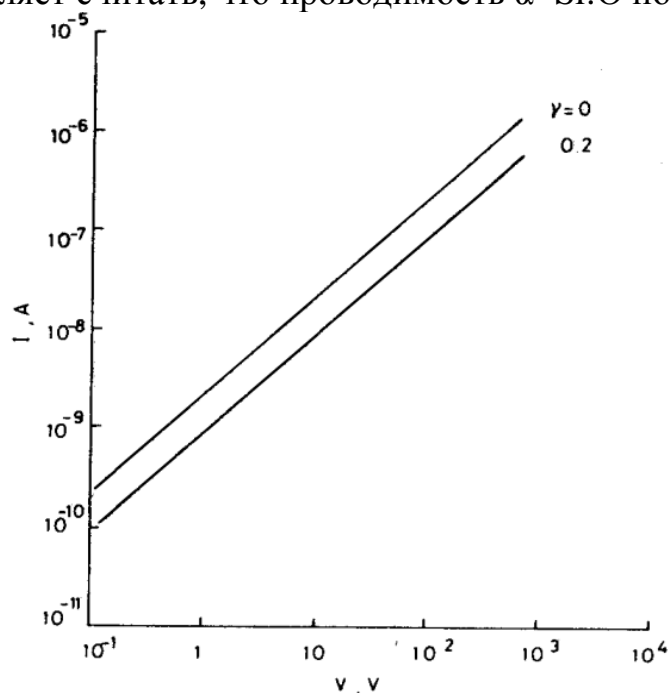


Рис. 2. ВАХ α -Si:O

С помощью тест-структур были измерены температурные зависимости проводимости α -Si:O. Энергия активации α -Si:O, определенная по полученным характеристикам, составила 0,18 эВ и мало менялось в диапазоне от 20 до 125 °С. Такое поведение указывает на то, что проводимость в α -Si:O возникает за счет температурно зависимых скачкообразных переходов через локализованные состояния в запрещенной зоне.

Для определения влияния α -Si:O на свойства планарных структур, было проведено исследование ширины поверхностного обедненного слоя W_D . При освещении лучом лазера обратно смещенного pn -перехода в обедненном слое возникают дрейфовые фототоки. Вне этой области ток имеет диффузионный характер и быстро убывает по мере удаления от края обедненного слоя.

На рис. 3 приведены расчетные (o) и экспериментально (.) снятые зависимости W_D от напряжения обратного смещения V_0 для диодов с пленкой α -Si:O при $\gamma=0$ (1) и с пленкой фосфоросиликатного стекла (2)

Эффект влияния слоя α -Si:O (1) на величину W_D иллюстрируется рис. 4, на котором показана пространственная диаграмма потенциала этого слоя V_S . Объединенный слой возникает при условии $|V_S - V_0| > V_{th}$, где V_{th} — пороговое напряжение, составляющее -13 В. Точки а, б и в на диаграмме соответствует условию $|V_S - V_0| > V_{th}$ при $V_0=20, 30$ и 100 В. Следует отметить, что даже небольшое изменение V_0 (от 20 до 30 В) вызывает значительное расширение обедненной области, при этом уменьшается поверхностное электрическое поле и возрастает пробивное напряжение.

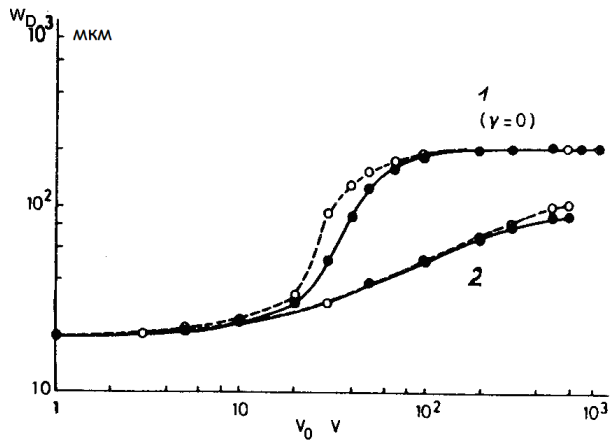


Рис. 3. Зависимость ширины поверхностного объединенного слоя от напряжения обратного смещения

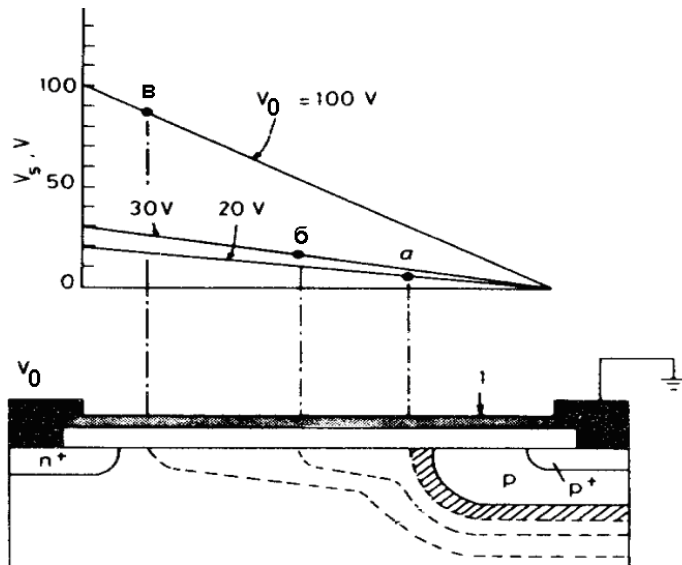


Рис. 4. Пространственная диаграмма потенциала слоя $\alpha=Si:O$

Из результатов исследований следует, что применение пленок $\alpha = Si:O$ повышает пробивное напряжение до 200 В.

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК
АМОРФНОГО КРЕМНИЯ

Мустафаев Г.А., Уянаева М.М., Мустафаев А.Г.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Электронные и оптические свойства пленок α -Si:H определяются главным образом содержанием в них водорода, так как в этих пленках H насыщает болтающиеся связи. В работе исследованы электронные и оптические свойства пленок α -Si:H, полученных методом высокочастотного тлеющего разряда из смеси H_2 -SiH₄ с различной концентрацией H_2 .

Пленки α -Si:H осаждались на стеклянные подложки, при температуре 250 °С, в результате разложения смеси H_2 +SiH₄ с объемной концентрацией H_2 в пределах 0-90% в тлеющем разряде (частота 7,6 МГц, мощность 20 Вт). Скорость осаждения пленок составляла 2÷3 нм/мин, а толщина варьировалась от 200 до 300 нм. Для измерения ИК-пропускания использовались пленки толщиной 1,2÷1,3 мкм на подложках из монокристаллического Si.

Темновая проводимость σ_D и фотопроводимость σ_{ph} пленок α -Si:H измерялись при приложении электрического поля 1 кВ/см к электродам из алюминия. На рис. 1 представлены зависимости $\log \sigma_D$ от обратной температуры для пленок α -Si:H, полученных при следующих концентрациях H_2 в смеси: 0 (кривая 1), 25 (2), 50 (3), 75 (4) и 90 % (5). Для α -Si:H, приготовленного из чистого силана (кривая 1), энергия активации составляет 0,96 В и график имеет вид прямой линии. В этом случае проводимость определяется переносом в протяженных состояниях. При низких температурах наклон кривой оказывается менее крутым, что свидетельствует об изменении механизма переноса, который может теперь включать перескоки через локализованные состояния вблизи зоны проводимости. При увеличении концентрации H_2 в смеси до 25 % (кривая 2) линейный участок графика характеризуемый энергией активации 1,01 эВ, простирается к более низким температурам, чем кривая 1. Значения σ_D для кривой 2 также оказываются ниже. Эти результаты указывают на то, что использование смесей H_2 +SiH₄ с малой концентрацией H_2 для приготовления пленок α -Si:H методом тлеющего разряда приводит к более эффективной пассивации болтающихся связей, чем для чистого SiH₄. Увеличение энергии активации также указывает на внедрение большего количества H в α -Si:H. При дальнейшем увеличении концентрации H_2 в газовой смеси (кривая 3) проводимость вновь начинает увеличиваться, а энергия активации уменьшается, что, по-видимому, связано с ростом концентрации дефектов, вызванным избыточным водородом.

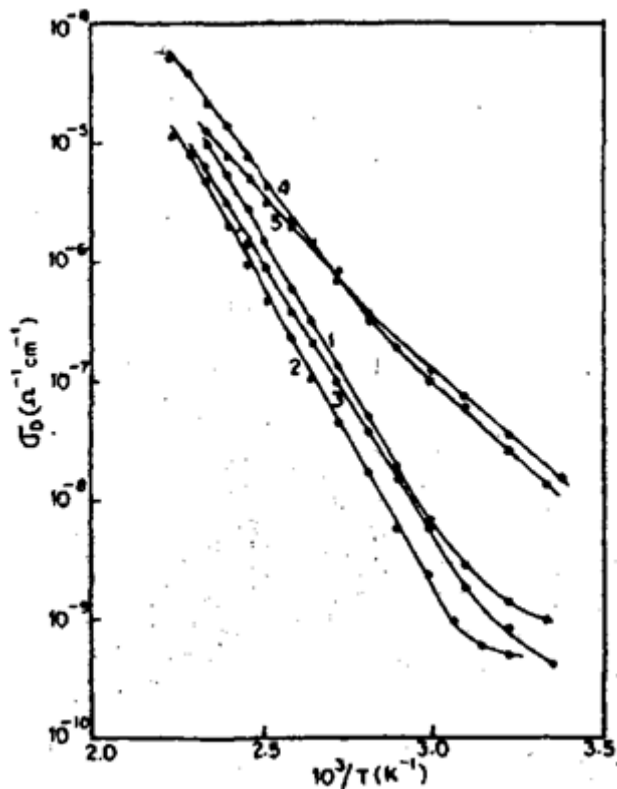


Рис.1. Зависимость темновой проводимости от температуры

Электропроводность пленок, приготовленных при концентрациях H_2 75 и 90 % (кривые 4 и 3), значительно выше, чем для приготовленных в чистом SiH_4 , а энергии активации составляют 0,78 и 0,66 эВ, соответственно. Эти значения гораздо меньше, чем энергия активации в случае использования чистого SiH_4 . Это свидетельствует, что уровень Ферми в пленках α - SiH сдвигается к зоне проводимости, когда в смеси SiH_4+H_2 концентрация H_2 велика. Наклоны кривых 4 и 5 изменяются при более высоких температурах, отражая вступление в силу механизма перескоков.

Значение множителя σ_0 , полученное из пересечения при $10^3/T = 0$, составляет $2,25 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ для пленок α - $Si:H$, приготовленных при концентрациях H_2 в смеси 0 и 9 %. Эта величина, согласно литературным данным, соответствует положению уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны. При концентрации H_2 в смеси 25 % увеличивается до $1,75 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, а при дальнейшем росте концентрации H_2 σ_0 постепенно уменьшается до $7,7 \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

На рис. 2 представлена зависимость темновой проводимости пленок α - $Si:H$ при температуре 70 С от концентрации H_2 . Здесь также приведена зависимость фоточувствительности σ_{ph}/σ_D при освещении светом с интенсивностью 20 мВт/см^2 . Как видно из рис. 2, при малых концентрациях H_2 в смеси σ_{ph} уменьшается, а σ_{ph}/σ_D увеличивается, отражая уменьшение концентрации болтающихся связей и центров рекомбинации. При дальнейшем росте концентрации H_2 σ_{ph} и σ_{ph}/σ_D проявляют обратную тенденцию, свидетельствуя о росте концентрации дефектов.

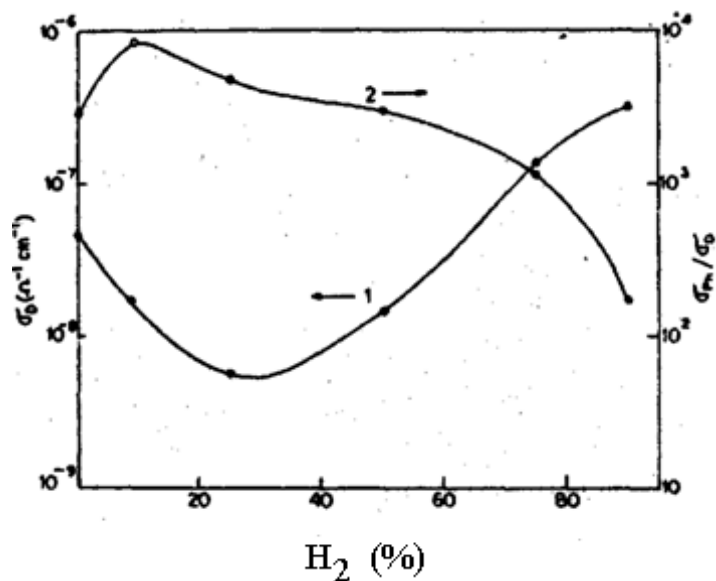


Рис. 2. Зависимость темновой проводимости пленок α -Si:H от концентрации H_2 (1) и фоточувствительности (2)

Значения ширины запрещенной зоны пленок α -Si:H, приготовленных при различных концентрациях H_2 в смеси $H_2 + SiH_4$, определялись по данным отражения и пропускания. Ширина запрещенной зоны α -Si:H остается постоянной до концентрации H_2 25 % (1,75 эВ), а затем заметно увеличивается при дальнейшем росте концентрации H_2 (до 1,9 эВ).

Для определения концентрации связанного водорода в пленках α -Si:H и изучения локальных конфигураций его связей измерялись ИК колебательные спектры пленок. В спектрах проявляются пики поглощения при 2000 и 640 см^{-1} , относящиеся к растягивающим и качающим колебаниям связей Si-H, соответственно. Наблюдается также слабый пик при 2100 см^{-1} , соответствующий растягивающим колебаниям SiH_2 . Следовательно, в пленках α -Si:H связанный водород представлен преимущественно в форме моносвязей.

Концентрация связанного H в пленках оценивалась по интенсивности пика поглощения при 640 см^{-1} . Содержание водорода в пленках α -Si:H, приготовленных при концентрациях H_2 в смеси $H_2 + SiH_4$ 0, 25; 50 и 75 % составляет 8,6, 18,6, 15,5 и 10,2 ат. %, соответственно, то есть концентрация связанного в форме Si-H водорода в пленках с ростом концентрации H_2 в смеси до 25 % увеличивается, а затем, при дальнейшем росте концентрации H_2 уменьшается. В то же время, ширина запрещенной зоны монотонно увеличивается при увеличении концентрации H_2 в смеси $SiH_4 + H_2$. Эти результаты свидетельствуют, что H входит в α -Si в разных конфигурациях при различных концентрациях H_2 , давая при этом различные электронные состояния в псевдозапрещенной зоне.

Фотопроводимость пленок α -Si:H изучалась при возбуждении излучением с длиной волны 560 нм (энергия фотонов $2,2\text{ эВ}$).

Зависимость фотопроводимости от интенсивности возбуждающего излучения может быть выражена следующим соотношением:

$$\sigma_{nh} = KI^y,$$

где K — постоянная, I — интенсивность. Величина параметра y определяет природу механизма рекомбинации. Оказалось, что для образцов α -Si:H при низких температурах $y = 0,5$, указывая на бимолекулярный процесс рекомбинации. С ростом температуры y растет, но при некоторой температуре вновь достигает значения $y = 0,5$, отражая преобладание бимолекулярного процесса. При дальнейшем повышении температуры y становится равным 1, характеризуя мономолекулярный процесс рекомбинации и равномерное распределение центров рекомбинации.

Таким образом, при добавлении H_2 в SiH_4 электронные и оптические свойства пленок α -Si:H, приготовленных методом разложения газовой смеси в тлеющем разряде, претерпевают заметные изменения. Качество пленок улучшается при малых концентрациях H_2 в смеси, а при дальнейшем росте концентрации H_2 вновь ухудшается.

Оптимальный состав смеси SiH_4+H_2 для получения пленок α -Si:H, определяется не только малой концентрацией H_2 , но и другими параметрами процесса осаждения, включая геометрию системы.

ПОЛИТЕРМЫ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ
РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ОЛОВА И СМАЧИВАНИЕ ИМИ
АЛЮМИНИЯ И АЛЮМИНИЙ-ЛИТИЕВОГО СПЛАВА

Далакова Н.В.¹, Елекоева К.М.², Кашежев А.З.³, Манукянц А.Р.²,
Прохоренко А.Д.², Понежев М.Х.³, Созаев В.А.²

¹Физико-технический институт низких температур НАН Украины, Харьков

²Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ), Владикавказ

³Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Для бесфлюсовой пайки алюминия и его сплавов с керамическими платами интегральных схем были предложены припои на основе эвтектики Sn-Al с добавками никеля [1] и перитектики Sn-Al-Zn [2]. В отличие от известных, рекомендуемые припои позволяют производить бесфлюсовое лужение и пайку алюминия и его сплавов с керамическими платами интегральных схем. Припои не содержат драгметаллов и токсичных компонент. Наилучший эффект при пайке припоем системы Sn-Al-Zn достигается при малых перегревах выше точки плавления припоя $T_{пл}=269$ °С, когда сохраняется жидко-твердое состояние. В этих случаях лужение алюминия производится методом натирания.

Припои обеспечивают высокие прочностные свойства паяных соединений, но имеют низкую текучесть. Для решения данной проблемы необходимы надежные данные по поверхностным свойствам припоев в области малых концентраций Al. Особое внимание привлекает система Sn-Al. Поверхностное натяжение (ПН) данной системы впервые изучалось в работе [3]. Однако в области малых концентраций алюминия в олове (охватывающей эвтектику системы) ПН не изучено.

Политермы поверхностного натяжения расплава на основе олова

Интерес к исследованию поверхностного натяжения олова вновь возрос [3-11]. Однако данных по политермам поверхностного натяжения расплавов на основе эвтектики системы олово алюминий и перитектики системы Al-Sn-Zn, насколько нам известно, в литературе недостаточно. Практически отсутствуют данные по полимерам ПН расплавов Sn-Sr. Вместе с тем, на основе подобных расплавов могут быть созданы легкоплавкие припои для бесфлюсовой пайки алюминия и его сплавов.

В связи с этим, нами изучалась температурная зависимость поверхностного натяжения эвтектики системы Al-Sn и перитектики системы Al-Sn-Zn [7].

В настоящей работе, с использованием новых информационных технологий, методом лежащей капли измерены ПН расплавленной эвтектики Sn-Al и перитектики Sn-Al-Zn, а также расплавы Sn-Sr, которые можно рассматривать как микро- и наноструктурированные расплавы.

Измерение поверхностного натяжения σ проводили в интервале температур 250-600 °С, в вакууме 10^{-2} Па. Результаты измерений представлены на рис.1 в виде политерм поверхностного натяжения.

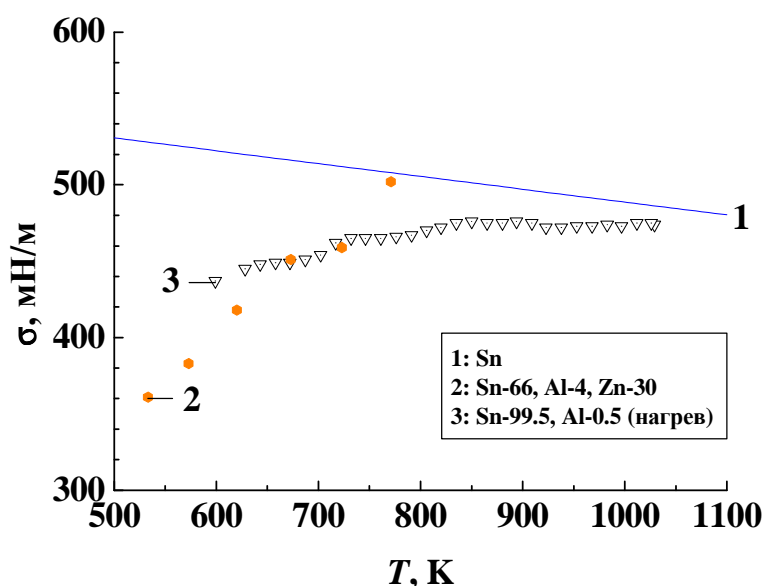


Рис. 1. Политермы поверхностного натяжения расплавов на основе олова, мас. %: 1) Sn-99,5, Al-0,5; 2) Sn-66, Al-4, Zn-30

Из рис. 1 видно, что поверхностное натяжение во всех случаях в исследованном температурном интервале расплавов мас% Sn - 99,5, Al – 0,5, Sn – 66, Al -4, Zn - 30 повышается с ростом температуры. Также из рис. 1 видно, что перитектика системы Al-Sn-Zn имеет более низкое поверхностное натяжение по сравнению с расплавом, мас. %: Sn-99,5, Al-0,5, при температуре менее 750К. При дальнейшем росте температуры, видимо из-за испарения Zn ПН расплава Al-Sn-Zn становится выше ПН эвтектического расплава Sn-Al.

На рис. 2 показаны политермы ПН расплавов Sn-Sr.

Образцы Sn-Sr готовились сплавлением олова чистотой 99,9995 мас. % (марки ОВЧ-000) стронцием чистотой 99,5 мас. % в стеклянных ампулах в атмосфере гелия. Для обработки изображений капель, получаемых в экспериментах, использовалась автоматизированная система, позволяющая оперативно получать данные по ПН [19, 20].

На политермах ПН в системе Sn-{0,591; 1,928} ат.% Sr имеются изгибы (рис. 2) [12], ПН в области справа от максимумов хорошо аппроксимируются линейным приближением.

В сплавах Sn-Sr одной из причин нелинейности политерм ПН могло стать частичное испарение стронция (хотя исследования проводились в атмосфере гелия). На это указывают отклонения плотности от линейной зависимости в области высоких температур.

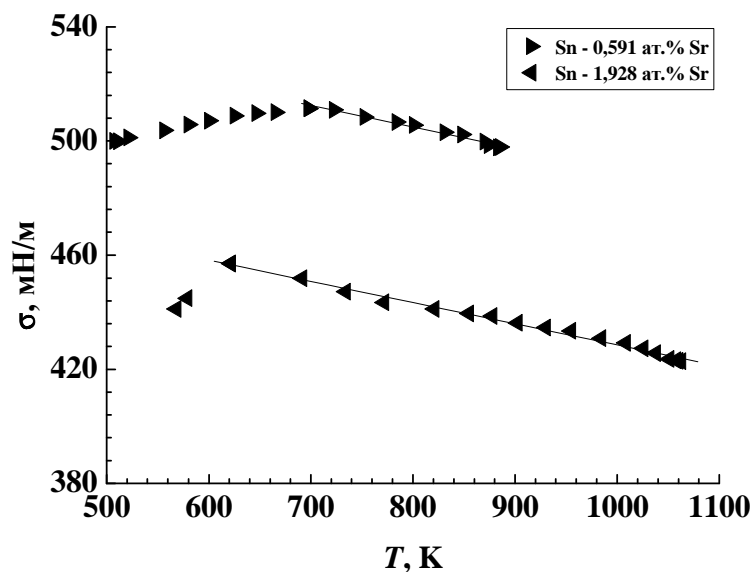


Рис. 2. Политермы ПН системы Sn-Sr

Политермы углов смачивания оловом и эвтектическим расплавом олово-алюминий поверхности алюминий-литиевого сплава

В настоящей работе предпринята попытка изучения политерм углов смачивания оловом и эвтектическим расплавом Sn-Al алюминиевых сплавов Al+4 ат% Li (рис.3), которые широко используются в авиапромышленности. На рис. 3 при температуре 810-820 К наблюдается порог смачивания кривые 1 и 2 - углы смачивания чистым оловом (опыт повторен дважды). При расплавлении капли наблюдается интенсивное взаимодействие с подложкой (реактивное смачивание) с образованием кратеров и при достижении 810 К $\theta \rightarrow 0$.

При смачивании эвтектическим расплавом Sn-Al углы смачивания снижаются (кривая 3 на рис. 3) и порог смачивания наблюдается при более низкой температуре.

После растекания припой закристаллизовывался с образованием поликристаллической структуры (рис. 4). При травлении в растворе соляной кислоты выявляются игольчатые структуры (см. рис. 5 а, б). Видимо из-за образования этих структур сдерживалось смачивание поверхности сплава Al+4мас%Li на начальном этапе.

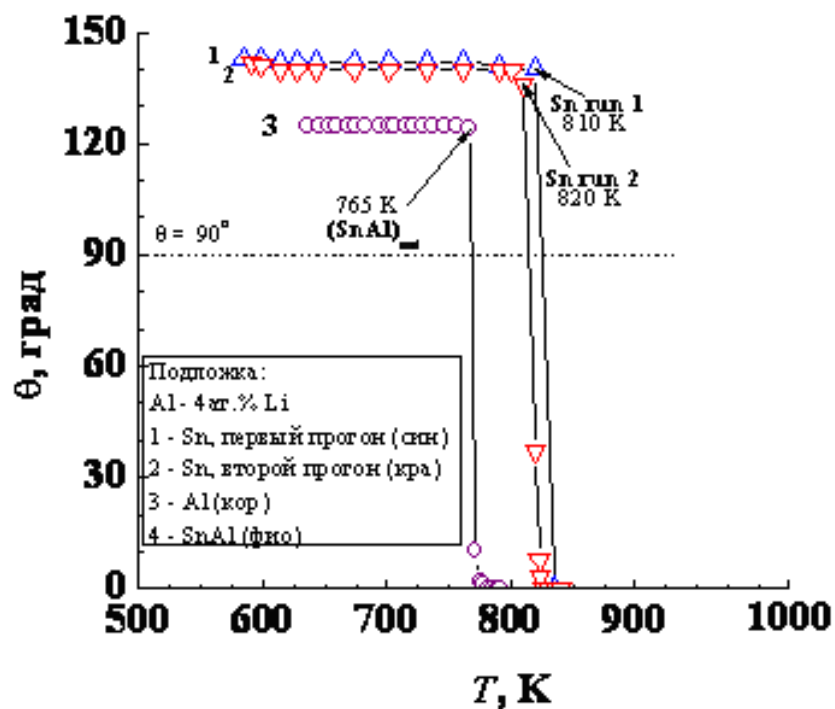


Рис. 3. Температурная зависимость углов смачивания оловом и эвтектическим расплавом Sn-Al алюминиевого сплава Al+4 мас. %: 1, 2 —чисте олово (опыт повторен дважды); 3 — Sn-Al

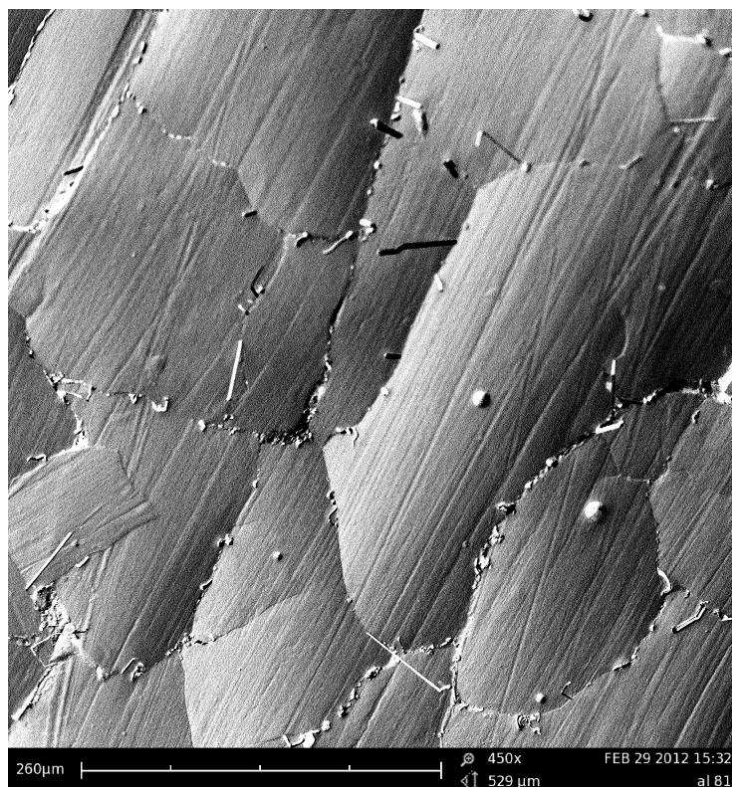
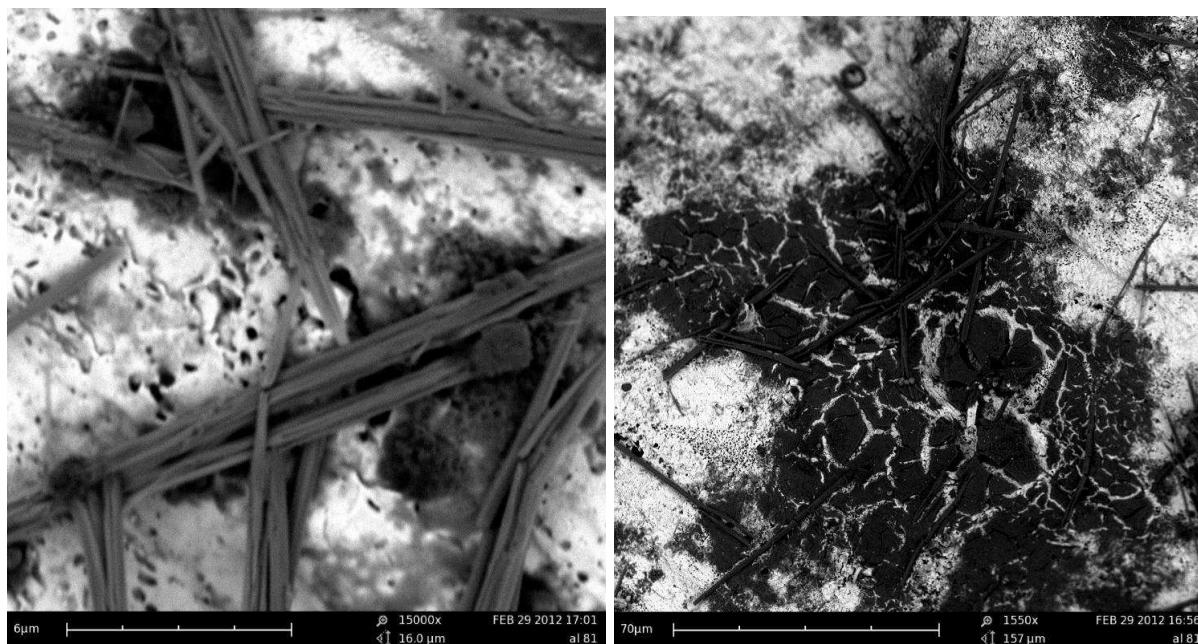


Рис.4 Пленка Sn на поверхности Al+4мас%Li после растекания и кристаллизации. Микроскоп PHENOM с увеличением x450



a

б

Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки пленки закристаллизовавшегося расплава Al+4 мас. % Li после травления. Микроскоп PHENOM с увеличением $\times 450$ (*a, б* – различные участки образца)

Смачивание алюминиевых пленок на кремнии расплавами Sn-Sr

При изучении смачивания поверхности алюминиевой пленки на Si расплавами Sn-0.106%Sr при $T = 850\text{K}$ был обнаружен порог смачивания: резкое снижение угла смачивания от 135° до 24° .

На рисунке б показаны политермы углов смачивания поверхностей подложек расплавами Sn-0,106 % Sr. Смачивание подложек не было обнаружено при временах отжига 0, 2, 6, 8 сек. При времени отжига 4 сек углы смачивания наименьшие, более того, при температуре 850K происходит резкое падение угла смачивания до 24° (отмечено стрелочкой).

Смачивание подложек расплавами Sn-1,928 % Sr при временах фотонного отжига 2 и 6 сек вновь отсутствует, (см. рис. 7). Наименьшие углы смачивания, аналогично случаю Sn-0,106 % Sr, наблюдались при времени отжига 4 сек. И снова имеется резкое падение угла смачивания (до 20°), но теперь при температуре 865K (отмечено стрелочкой).

Как показывают исследования морфологии поверхности пленок, фотонный отжиг уменьшает шероховатость пленок.

При времени отжига 4 сек на поверхности происходит упорядочение структуры: пленка алюминия становится как бы более гладкой. А при температурах свыше 850K на пленках алюминия разрушаются оксиды, что подтверждается резким падением углов смачивания. Скорее всего, при дальнейшем повышении температуры расплавы системы олово-стронций полностью смачивают подложки при временах отжига алюминиевой пленки на кремнии 4 сек.

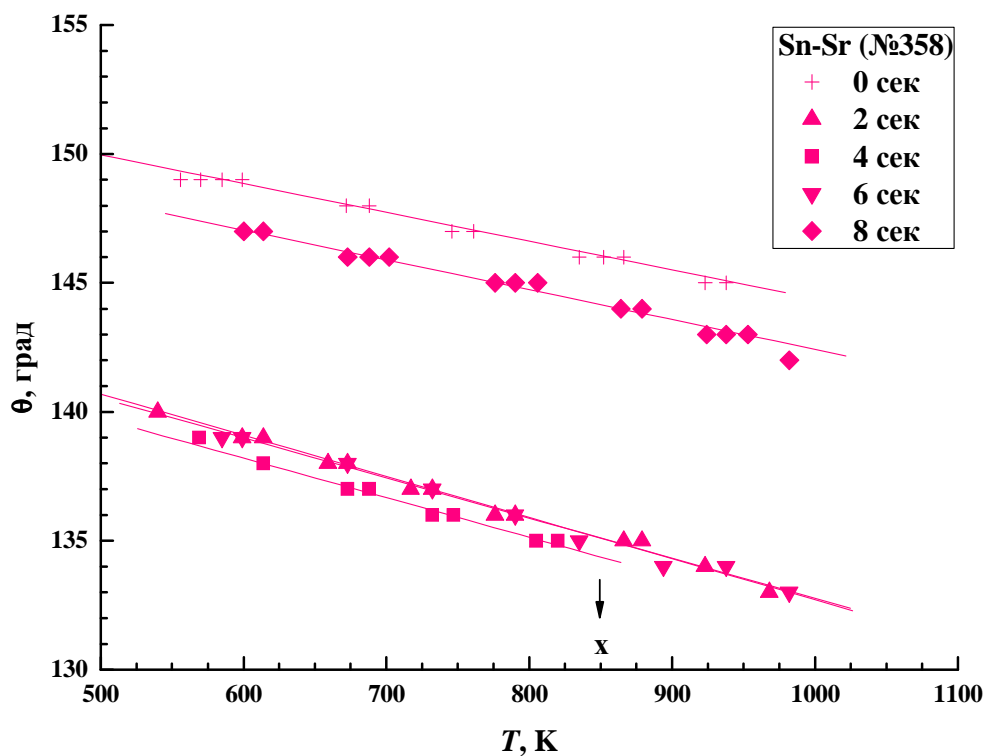


Рис. 6. Политермы углов смачивания пленок Al на Si расплавами Sn-0,106 % Sr при различных продолжительностях фотонного отжига

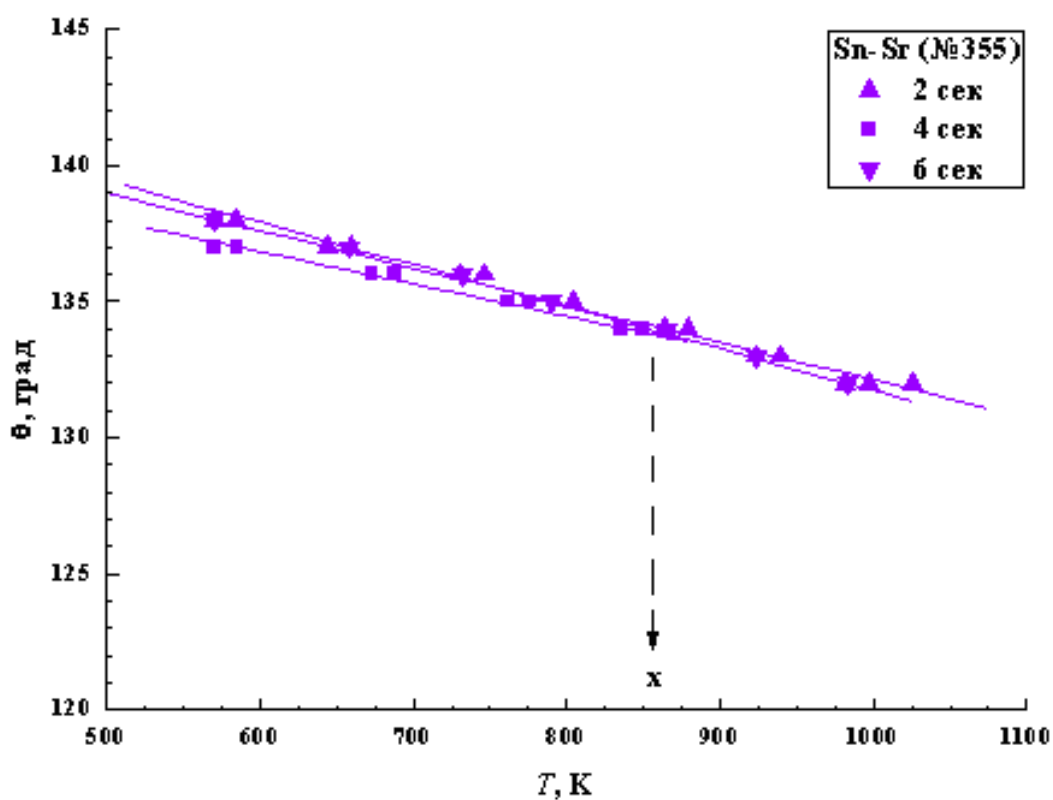


Рис. 7. Политермы углов смачивания пленок Al на Si расплавами Sn-1,928 % Sr в зависимости от продолжительности фотонного отжига подложек

При смачивании вследствие взаимодействия расплава с алюминиевой подложкой наблюдалось образование фаз со сложной фрактальной структурой.

На рис. 8 (а, б) приводятся снимки образовавшихся фаз, полученные с помощью микроскопа марки «Лейка». Перед фотографированием образцы травились в растворе соляной кислоты в течение 60 минут. Из рис. 8 с видно, что размеры фаз колеблются в микрометровом диапазоне и среднее значение составляет около 200×200 мкм.

На рис. 9 показаны электронно-микроскопические снимки того же образца, что и на рис. 8. (а, б), но полученные с помощью растрового микроскопа PHENOM с увеличением $\times 450$.

Изображения фаз похожи на лист папоротника. Рост фаз начинается с межфазной границы. Образование фаз при взаимодействии расплава Sn-Sr с алюминиевой пленкой на Si видимо сдерживало смачивание на начальном этапе.

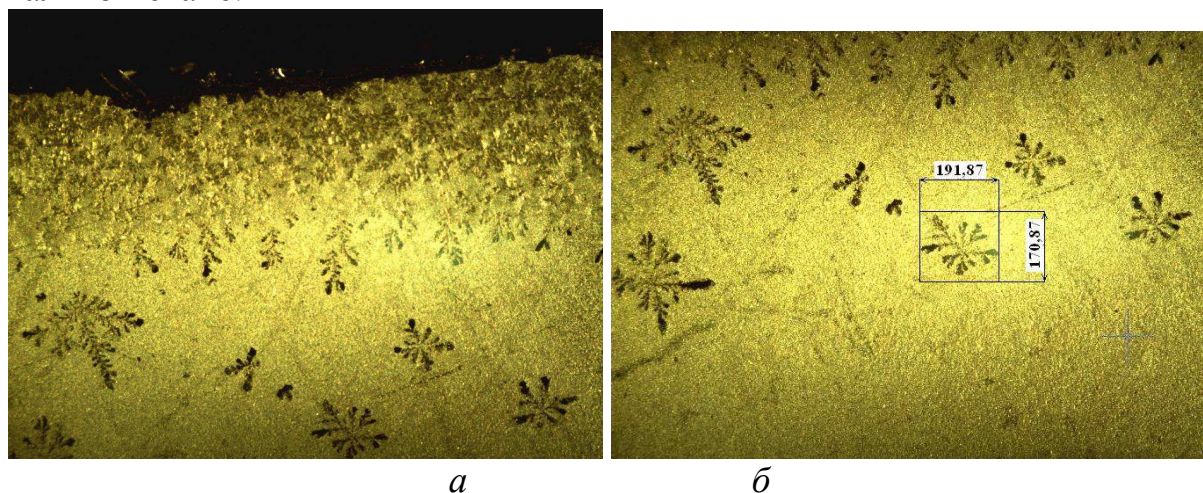


Рис. 8 (а, б). Снимки образовавшихся при взаимодействии припой Sn-0.106%Sr с алюминиевой пленкой на кремнии, $\times 100$

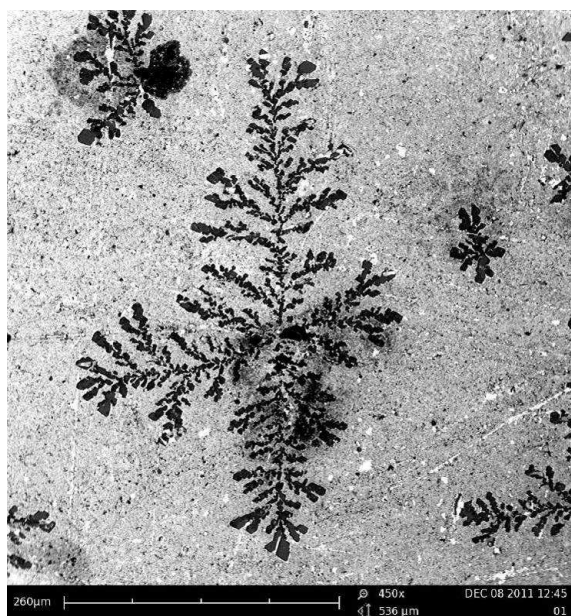


Рис. 9 Закристаллизовавшийся припой Sn-0.106%Sr после растекания по Al-пленке на Si. Растровый микроскоп PHENOM, увеличение $\times 450$

Выводы

1. Для бесфлюсовой пайки алюминия с керамическими платами интегральных схем предлагается эвтектический припой состава Sn-0.5%Al и перитектика системы Sn-Al-Zn состава Sn-66-Al-4-Zn-30 %.

2. Изучены политермы смачивания оловом и расплавом Sn-0.5%Al алюминиевого сплава Al+ 0.4%Li. Обнаружены пороги смачивания. При смачивании чистым оловом порог смачивания: 810-820 К. при смачивании эвтектическим расплавом порог смачивания наблюдается при 765 К.

3. При смачивании сплава Al+0.4%Li эвтектическим расплавом Sn-Al наблюдается образование игольчатых структур, которые видимо, сдерживают смачивание на начальном этапе.

4. При смачивании припоем Sn-0.106%Sr и Sn-1.928%Sr наблюдаются пороги смачивания алюминиевой пленки на кремнии, подвергнутой фотонному отжигу, а также образуются фазы со сложной фрактальной структурой.

Работа выполнялась с помощью оборудования Владикавказского ЦКП «Наносистемы и материалы для горно-металлургического комплекса научным оборудованием» и при финансовой поддержке Минобрнауки (код проекта № 16.552.11.7030)

Литература

1. Созаев В.А., Шидов Х.Т., Шухостанов А.К. Припой для лужения и пайки алюминия и его сплавов. Патент СССР. №1274907, В23К35126 опубл. 07.11.92. Бюлл. 41.
2. Ахкубеков А.А., Мельников С.Д., Созаев В.А., Савинцев П.А., Шидов Х.Т., Шухостанов А.К. Способ пайки алюминия и его сплавов. А.С. СССР, № 1792023. Кл. В 23Л1/00.
3. Ниженко В.И., Смирнов Д.И. Температурная зависимость плотности и поверхностного натяжения расплавов системы Al-Sn // Расплавы, 1996, №1, С.3-8.
4. Ниженко В.И., Смирнов Ю.И. Температурная зависимость плотности и поверхностного натяжения двойных расплавов Ni-Sn // Металлы, 1994, №1, С.29-32.
5. Ниженко В.И., Смирнов Ю.И. Температурная зависимость плотности и поверхностного натяжения двойных расплавов Si-Sn // ЖФХ, 1994, Т.68, №4, С.752-754.
6. Арсамиков У.В., Дадашев Р.Х., Ибрагимов Х.И., Юшаев С.С. Поверхностное натяжение и плотность расплавов олово-таллий // Адгезия расплавов и пайка материалов, 1990.- №23.- С. 10-13.

7. Ахкубеков А.А., Понежев М.Х., Созаев В.А. Исследование паяных соединений керамических плат с алюминиевыми основаниями // Труды Международной научно – практической конференции «Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения» (Пьезотехника-99), Ростов – на – Дону, 1999.- Т.1.- С.20-25.
8. Novakovic R., Giuranno D., Ricci E., Lanata T. Surface and transport properties of In–Sn liquid alloys // Surface Science, 2008.- Vol. 602.- pp. 1957–1963.
9. Novakovic R., Giuranno D., Ricci E., Delsante S., Li D., Borzone G. Bulk and surface properties of liquid Sb–Sn alloys // Surface Science, 2011.- Vol. 605.- pp. 248–255.
10. Moser Z., Gasior W. and Pstrus J. Surface tension of liquid Ag-Sn alloys: experiment versus modeling // Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2001, Vol.22(3), P.254-258.
11. Далакова Н.В., Директор Л.Б., Кашежев А.З., Майков И.Л., Мозговой А.Г., Понежев М.Х., Созаев В.А. Поверхностное натяжение и плотность расплавов олова с малыми добавками бария // Известия РАН Сер. Физическая, 2010, Т.74, в.15, С.674-676.
12. Директор Л.Б., Елекоева К.М., Кашежев А.З., Майков И.Л., Мозговой А.Г., Понежев М.Х., Созаев В.А. Влияние малых добавок серебра и стронция на политермы поверхностного натяжения олова // Материалы 1 международного междисциплинарного симпозиума «Термодинамика неупорядоченных сред и пьезоактивных материалов» 8-12 ноября 2009, Ростов-на-Дону – Пятигорск С.107-111.

РАБОТА ВЫХОДА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОНИТЕЙ
НА ГРАНИЦЕ С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СРЕДОЙ

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

¹Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ), Владикавказ

²Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В рамках метода функционала электронной плотности (МФЭП) проводятся оценки влияния размеров наноструктур и диэлектрической среды на работу выхода электрона (РВЭ) металлических нанонитей.

В ряде работ показано, что диэлектрические алмазоподобные, полимерные, оксидные пленочные покрытия, нанесенные на металлы, могут снижать работу выхода электрона (РВЭ) из металла [1-7].

В работе [5] экспериментально показано, что РВЭ вольфрамового катода с пленкой полидифениленфталида (ПДФ) на порядок ниже РВЭ вольфрама без покрытия.

В настоящей работе предпринимается попытка оценить РВЭ нанонитей цинка, магния, вольфрама в зависимости от диэлектрической проницаемости среды в рамках метода функционала электронной плотности.

Знание РВЭ позволяет вычислять плотность эмиссионного тока, что имеет важное значение при конструировании многих электронных приборов.

Пусть длинная тонкая нить радиусом R_0 граничит с диэлектрической средой с проницаемостью ϵ .

Плотность положительного заряда внутри нити можно задать в виде ступенчатой функции $n_+(r)$:

$$n_+(r) = \begin{cases} n_0, & 0 < r < R_0 \\ 0, & r > R_0 \end{cases}, \quad (1)$$

где r — координата вдоль оси, перпендикулярной оси нити; n_0 — плотность положительного заряда нанонити.

Распределение электронного заряда в нити зададим пробной функцией

$$n_-(r) = n_0 \begin{cases} 1 - e^{-\beta R_G} \operatorname{ch}(\beta r), & r < R_G \\ \operatorname{sh}(\beta R_G) e^{-\beta r}, & r > R_G \end{cases}. \quad (2)$$

В формуле (2) β - вариационный параметр, минимизирующий межфазную энергию σ , R_G - радиус разделяющей поверхности Гиббса, находится из условия сохранения заряда нити.

Распределение электростатического потенциала в нити находится из уравнения Пуассона:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\varphi}{dr} \right) = \frac{-4\pi [n_-(r) - n_+(r)]}{\epsilon(r - R_0)\theta(R_0 + H - r) + \theta(R_0 - r) + \theta(r - R_0 - H)}, \quad (3)$$

где θ - функция Хэвисайда, $\epsilon(\eta)$ - диэлектрическая проницаемость покрытия толщиной H , η - степень покрытия. Уравнение (3) при $R_G < R_0$ с уче-

том (2) и (1) можно записать в виде:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\varphi}{dr} \right) = -4\pi \begin{cases} -n_0 e^{-\beta R_G} \operatorname{ch} \beta r, & r < R_G \\ n_0 \operatorname{sh} \beta R_G e^{-\beta r}, & R_G < r < R_0 \\ n_0 \operatorname{sh} \beta R_G e^{-\beta r} / \varepsilon, & R_0 < r < R_0 + H \\ n_0 \operatorname{sh} \beta R_G e^{-\beta r}, & r > R_0 + H \end{cases} \quad (4)$$

При $R_G > R_0$

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\varphi}{dr} \right) = -4\pi \begin{cases} -n_0 e^{-\beta R_G} \operatorname{ch} \beta r, & r < R \\ -n_0 e^{-\beta R_G} \operatorname{ch} \beta r / \varepsilon + n_0 / \varepsilon, & R_0 < r < R_G \\ n_0 \operatorname{sh} \beta R_G e^{-\beta r} / \varepsilon, & R_G < r < R_0 + H \\ n_0 \operatorname{sh} \beta R_G e^{-\beta r}, & r > R_0 + H \end{cases} \quad (5)$$

С учетом граничных условий и условий непрерывности:

$$\begin{aligned} \varphi'_1(0) = 0, \quad \varphi'_1(R_0) = \varepsilon \varphi'_2(R_0) - 4\pi q_{s1} R_0, \\ \varphi'_2(R_G) = \varphi'_3(R_G), \quad \varphi'_4(R_0 + H) = \varepsilon \varphi'_3(R_0 + H) - 4\pi q_{s2} (R_0 + H), \quad \varphi'_4(\infty) = 0, \end{aligned} \quad (6)$$

где q_{s1}, q_{s2} – плотности межфазного заряда на границах нить – покрытие и покрытие – вакуум.

Из уравнения Пуассона с учетом (6) для электростатического потенциала $\varphi(R)$ при $R_G < R_0$ можно получить:

$$\varphi(R_0) = -\frac{4\pi n_0}{\beta^2} \operatorname{sh}(\beta R_G) e^{-\beta R_0} + \pi n_0 R_0^2 + (4\pi q_{s2} (R_0 + H) - 4\pi q_{s1} R_0 - 2\pi n_s R_0^2) \ln \beta R_0 + C_1. \quad (7)$$

При $R_G > R_0$

$$\varphi(R_0) = \frac{4\pi n_0}{\beta^2} e^{-\beta R_G} (\operatorname{ch}(\beta R_0) - I_1(R_0)) + \frac{4\pi n_0}{\beta^2} e^{-\beta R_G} \ln \beta R_0 + C_2, \quad R < R_0, \quad (8)$$

где

$$I_1(r) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(\beta r)^{2k}}{(2k) \cdot (2k)!}, \quad (9)$$

$$C_1 = \frac{4\pi n_0}{\beta^2} \operatorname{sh}(\beta R_G) e^{-\beta R_G} (1 - 1/\varepsilon) - \pi n_s R_0^2 + (4\pi q_{s1} R_0 + 2\pi n_s R_0^2) \ln(\beta R_0) + C_4,$$

$$C_2 = \frac{4\pi n_0}{\beta^2} [I_1(R_G) e^{-\beta R_G} - 1] + \pi n_0 R_G^2 - (4\pi q_{s1} R_0 + 2\pi n_s R_0^2) \ln(\beta R_G) + C_3,$$

$$C_3 = \frac{4\pi n_0}{\varepsilon \beta^2} [I_1(R_G) e^{-\beta R_G} - 1] + \frac{\pi n_0 R_G^2}{\varepsilon} - \left(\frac{4\pi n_0}{\varepsilon \beta^2} e^{-\beta R_G} \operatorname{ch}(\beta R_G) + \frac{2\pi n_0 R_G^2}{\varepsilon} \right) \ln(\beta R_G) + C_4,$$

$$C_4 = -\frac{4\pi n_0}{\beta^2} \operatorname{sh}(\beta R_G) e^{-\beta(R_0+H)} (1 - 1/\varepsilon). \quad (10)$$

Необходимые для оценок значения вариационного параметра β находили путем минимизации межфазной энергии в «желе» - приближении по формуле:

$$\sigma_j(\beta, \varepsilon) = \frac{1}{2R_0} \int_0^\infty \phi(r) [n_-(r) - n_+(r)] r dr + \frac{1}{R_0} \int_0^\infty \{w[n_-(r), \varepsilon] - w[n_+(r), \varepsilon]\} r dr, \quad (11)$$

где $w[n(r), \varepsilon]$ – плотность энергии неоднородного электронного газа, включающей кинетическую и обменно-корреляционную энергии с градиентными поправками.

Для нанонити радиусом R_0 соотношение для оценки РВЭ в «желе» - приближении может быть получено с учетом правила сумм для искривленных поверхностей [6]:

$$\Phi_j = -\varphi(R_0) + \frac{\gamma}{4\pi m_0} \frac{\varepsilon + 1}{\varepsilon} \frac{D^2(R_0) \Delta r}{R_0} + \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \frac{D^2(R_0)}{8\pi m_0} - E(n_0), \quad (12)$$

где $\gamma = 2$ – для шара и $\gamma = 1$ – для нити; $D(R_0) = -4\pi q_{sl}$, $\Delta r \sim 0.1$ нм, R_0, R – внешний и внутренний радиус микрочастицы (нити) сплава, $E(n_0)$ – плотность кинетической, обменной и корреляционной энергии; q_{sl} – плотность заряда на межфазной границе нанообъект – покрытие; ε – диэлектрическая проницаемость покрытия, $\varphi(R_0)$ – значение электростатического потенциала $\varphi(r)$ при $r = R_0$, которое вычисляется с использованием распределений $\varphi(r)$.

Процедура вычислений включала минимизацию межфазной энергии путем варьирования параметра β с шагом 0.01 (обратное значение параметра β : $1/\beta$ – характеризует длину «хвоста» электронного распределения на межфазной границе), при заданной диэлектрической проницаемости среды ε .

Оценки проводились для случая чистого цинка, магния, вольфрама, граничащего с неполярным диэлектриком: ($q_{sl} = 0$).

Результаты вычислений зависимости РВЭ от диэлектрической проницаемости среды ε для нанонитей Zn, Mg, W показаны на рис. 1-3.

Из рисунков 1-3 видно, что с увеличением диэлектрической проницаемости среды ε РВЭ нелинейно уменьшается. Уменьшение РВЭ $\Phi_j(\varepsilon)$ с увеличением ε можно объяснить тем, что в отсутствие межфазного заряда на границе нанообъект – диэлектрическая среда определяющим является эффект «вытягивания» электронного распределения в диэлектрическую среду, описанный в работах [3, 4]. Именно вследствие этого РВЭ нанообъекта снижается с увеличением диэлектрической проницаемости среды. Обработка зависимостей $\Phi_j(\varepsilon)$ методом наименьших квадратов показывает, что они удовлетворительно аппроксимируются полиномом:

$$\Phi_j(\varepsilon) = A + B \cdot \varepsilon + C \cdot \varepsilon^2. \quad (13)$$

Эта закономерность согласуется с данными работ [7,8], где приводятся оценки РВЭ алюминия на границе с диэлектрической средой.

Как видно из рисунков РВЭ также слабо снижается с уменьшением диаметра нити.

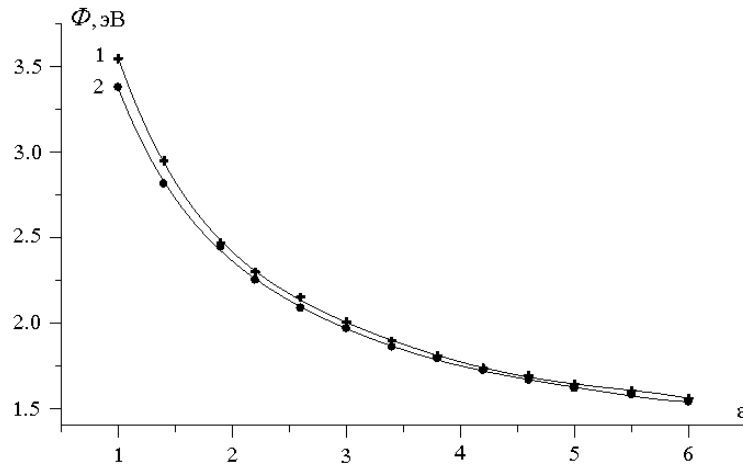


Рис. 1. Зависимости работы выхода электронов нанонитей цинка от диэлектрической проницаемости ϵ покрытия: 1 — нить радиусом $16,85\alpha_0$; 2 — нить радиусом $10,59\alpha_0$ (α_0 – борковский радиус)

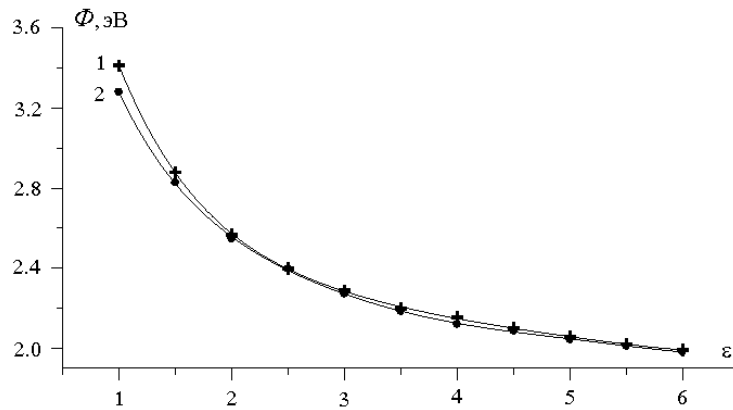


Рис. 2. Зависимости работы выхода электронов нанонитей магния от диэлектрической проницаемости ϵ покрытия: 1 — нить радиусом $16,66\alpha_0$; 2 — нить радиусом $12,19\alpha_0$ (α_0 – борковский радиус)

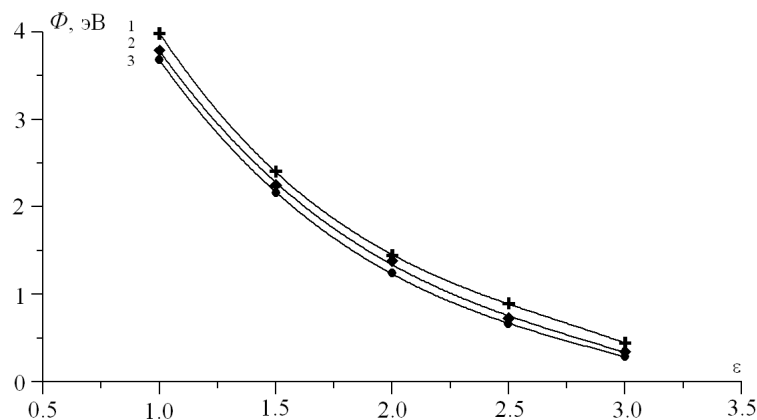


Рис. 3. Зависимости работы выхода электронов нанонитей вольфрама от диэлектрической проницаемости ϵ покрытия: 1 — нить радиусом $10,74\alpha_0$; 2 — нить радиусом $13,86\alpha_0$; 3 — нить радиусом $27,73\alpha_0$ (α_0 – борковский радиус)

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (код проекта № 16.552.11.7030).

Литература

1. Мамонова М.В., Прудников В.В., Прудникова И.А. Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы. М.: Физматлит, 2011.- 400 с.
2. Смогунов А.Н., Куркина Л.И., Фарберович О.В. Электронная структура и поляризуемость квантовых металлических нитей. // ФТТ. – 2000. – Т. 42, В. 10. – С. 1848–1856.
3. Созаев В.А., Чернышова Р.А., Яганов Д.В. Межфазная энергия и энергетический барьер на границе металлическая наноструктура – диэлектрик. // Известия Вузов. Материалы электронной техники. – 2003. – № 4. – С. 61–64.
4. Лошицкая К.П., Созаев В.А., Чернышова Р.А. Влияние диэлектрических покрытий на концентрационные зависимости межфазной энергии и работы выхода электрона тонких пленок сплавов щелочных металлов. // Поверхность. – 2005. – № 9. – С. 104–108.
5. Юмагузин Ю.М., Корнилов В.М., Лачинов А.Н. Энергетические распределения электронов в системе металл–полимер–вакуум. // ЖЭТФ. – 2006. – Т. 130. – Вып. 2(8). – С. 303–308.
6. Партенский М.Б. Некоторые вопросы электронной теории металлической поверхности. // Поверхность. – 1982. – № 10. – С. 15–32.
7. 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.
8. 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.

СЕКЦИЯ 4

ПРИБОРЫ И УСТРОЙСТВА МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

МЕМРИСТОР — ПАМЯТЬ О ПРОШЛОМ ИЛИ ПАМЯТЬ БУДУЩЕГО
Гуляев А.М.

Национальный Исследовательский Университет МЭИ, Москва

Стремительное развитие полупроводниковой электроники, переход от микро- к наноэлектронике с ее достижениями минимальных размеров элементов менее 10 нм говорит о наличии пределов в ее физике и технологии и ставит по новому задачи поиска ее дальнейших путей. При этом речь идет не о замене созданных приборов, а о поисках альтернативных элементов, не уступающих, но превосходящих по своим параметрам уже существующие. Одним из таких важнейших элементов являются элементы памяти, которые в настоящее время реализуются DRAM, флешпамятью, яно-памятью, памятью на фазовых переходах, элементами спинэлектроники [1].

В последние годы значительный всплеск интереса вызвали сообщения о возможности реализации конкурентно способных элементов памяти — мемристорах, которые имеют достаточно длинную и интересную предисторию.

В 1971 году Леон Чуа заметил, что должно быть шесть математических выражений, связывающих четыре фундаментальных величины: i , v , q и φ [2]. К четырем общепринятым определениям: сопротивление $R=dv/di$; емкость $C=dq/dv$; индуктивность $L=d\varphi/di$; он предложил добавить $M=dv/dq$, назвав ее «мемристором» (Memory-Resistor), где v — напряжение, i — ток, q — заряд и φ — потенциал. В случае линейной зависимости i от v введенное M — не отличается от R , но в случае нелинейной зависимости между интегралом тока и напряжением появляется новый элемент с свойствами памяти. В 1976 году это сообщение получило обобщение на системы мемристоров [3], но было забыто до 2008 года, когда сотрудники HP-Lab Д.Б. Струков и Р.С. Вильямс опубликовали сообщение о возможности реализации такого элемента и предложили его на основе наноструктуры Pt-TiO_{2-x}-Pt (твердый электролит) [4].

Надо отметить, что окислы давно привлекали внимание своими необычными электрическими свойствами, которые проявлялись особенно после формовки их кристаллической структуры импульсом тока.

В вольт-амперных характеристиках (ВАХ) для них наблюдались участки с отрицательным сопротивлением, а также процессы переключения и элементы эффекта памяти [5].

Интересно, что сообщение по элементу памяти, названному «мемристором» появилось еще раньше в России [6]. В основе его лежала ячейка с жидким электролитом и тремя электродами, один из которых массивная пластина Cu растворялась, а второй и третий электроды контактировали с тонкой пленкой того же материала, осажденной на графите. При пропускании тока через электролит сопротивление пленки уменьшалось. Перемена полярности приводила к растворению пленки и увеличению ее сопро-

тивления. При этом величина изменения сопротивления достигала 100 раз за время от 10 до 120 с. Авторы предлагали использовать указанное устройство в качестве элемента памяти и высказали мысль о целесообразности перехода к твердым электролитам (AgJ). Однако, в силу явных недостатков данное направление не получило развития и смогло реализоваться только с переходом к наноразмерам, как это следует из [7].

Рассматривая мемристор, как двухплюсник, можно ввести зависимость напряжения v от тока i в виде:

$$v = R(x)i, \quad dx/dt = f(x, i). \quad (1)$$

Сопротивление может быть записано в виде:

$$R(x) = x(t)R_{on} + (1 - x(t))R_{off}, \quad (2)$$

где x принимает конечные значения 0 и 1, определяя, таким образом, максимальное значение сопротивления R_{off} и минимальное сопротивление R_{on} .

Производную по времени $x(t)$ можно представить в виде

$$dx/dt = R_{on}i(t)/\beta, \quad (3)$$

где β имеет размерность магнитного потока (В·с или Вб).

Можно записать

$$v(t) = \{x(t)R_{on} + [1 - x(t)]R_{off}\}i \quad (4)$$

или

$$v(t) = \beta i \{x(t) + r[1 - x(t)]\} dx/dt, \quad (5)$$

где $r = R_{off}/R_{on}$. Используя $\phi = \int v dt$ и $x dx/dt = 1/[2(dx^2/dt)]$ получим

$\phi = \beta \{[-(r-1)/2]x^2 + rx + c\}$ и, полагая

$$x = w/D \text{ и } \beta^2 = D^2/(\mu V), \quad (6)$$

получаем $(dw(t)/dt)/D = \mu VR_{on}i(t)/D^2$, что при интегрировании по времени приводит к выражению $w(t)/D = \mu VR_{on}q(t)/D^2$, где D — длина прибора (как правило, толщина пленки, которая выбирается порядка десятков нанометров), μ — подвижность носителей заряда, V — напряжение смещения. Используя полученные выражения, можем записать:

$$\phi = -[R_{on}\mu V (R_{off}/R_{on} - 1)q^2]/(2D^2) + R_{off}q.$$

И, окончательно, учитывая, что $R_{off} \gg R_{on}$, получаем:

$$M(q) = d\phi/dq = R_{off}(1 - \mu VR_{on}q/D^2). \quad (7)$$

Таким образом, величина M зависит от размеров прибора и параметров материала. Именно малая толщина и малая величина заряда и определяют эффективность предложенной структуры.

Приведенные выше выражения дают возможность показать вероятность наличия эффекта памяти у двухполюсников [7].

При подаче сигнала $v = v_0(\sin \omega t)$ ВАХ имеет вид кривой Лиссажу (рис. 1), которая переходит в прямую линию (рис. 2) при увеличении частоты (10ω), показывая частотные ограничения эффекта памяти.

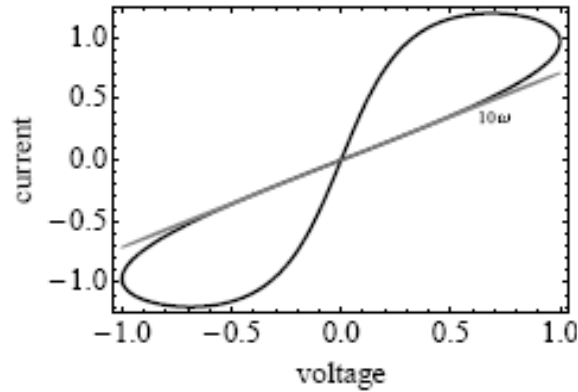


Рис. 1. Вольтамперная характеристика двухполюсника, обладающего эффектом памяти

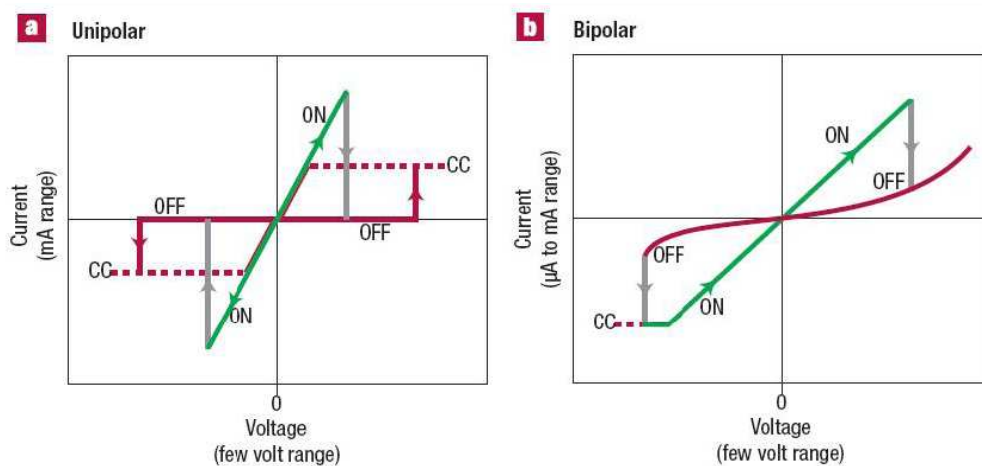


Рис. 2. Вольтамперные характеристики двухполюсников, обладающих униполярным и биполярным переключением

Естественно, что вопросы основ электрофизики процессов переключения и характера ВАХ являлись основными и привлекали внимание. Одной из основных гипотез процесса переключения была гипотеза образования проводящих нитей в исходном аморфном материале под действием локального нагрева. Однако, в работе [8], с использованием монокристаллического рутила (TiO_2) и напыления скрещивающихся полосок Pt и Ti/Pt (50 нм шириной), позволявших менять исходную концентрацию вакансий кислорода V_O в области контактов, и дальнейшим изменением ее при подаче смещения на структуру, показано, что значения R_{off} и эффект выпрямления определяется исходным барьером Шоттки. При смещении, соответствующим дрейфу V_O к контакту, толщина барьера резко уменьшается, и

структура имеет низкое сопротивление R_{on} , вследствие высокой вероятности туннелирования электронов через барьер. В статье указывалось также на локальность мест туннелирования и, вероятно, резкую нелинейную зависимость дрейфа во времени от смещения. Этим же вопросам были посвящены работы [9—12], в некоторых из которых модель переключения связывалась с образованием слоев Ленгмюра в твердом электролите у контактов толщиной порядка 2 нм.

Вопросы выделения тепла, даже если они и не являются решающими, остаются важными в электрофизике явлений, лежащих в основе работы мемристора. Эти вопросы для конкретной структуры Pt-TiO₂-Pt были достаточно подробно исследованы в работе [13].

Структура мемристора была нанесена на подложку из окисленного кремния, при этом толщина пленки TiO₂ была 35 нм, а размеры контактов Pt 50 мкм, как это показано на вставке рис. 3. После напыления структура пленок была аморфной. После формовки напряжением –7 В их сопротивление уменьшалось. ВАХ, которая измерялась 4-х проводным методом, чтобы исключить сопротивление подводящих проводов (с условным рисунком на вставке) приведена на рис. 3. Модель структуры со значениями сопротивлений, ее составляющих, представлена на рис. 4. При подаче отрицательного смещения более 10 В сопротивление структуры необратимо уменьшалось до 10 Ом (режим пробоя), что соответствовало разрушению прибора. Использование внутреннего сопротивления в режиме ON, которое имело характер металлического с температурным коэффициентом сопротивления $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ позволило измерить тепловые сопротивления в режиме переключения ON — 210 К/мВт и в режиме OFF — 60 К/мВт, а также определить локальную температуру в структуре при указанных режимах (рис. 5). Исследования ВАХ для режимов в диапазоне внешних температур 38—290 К показали относительно небольшие изменения их, что говорит о работоспособности приборов в этом интервале температур.

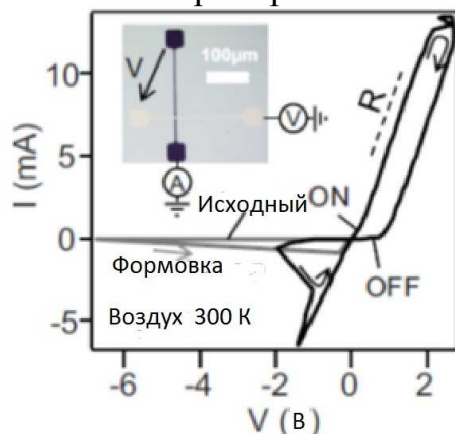


Рис. 3. ВАХ мемристорной структуры с указанием процессов формовки переключения. На вставке ее условный рисунок с 4-х проводным подсоединением

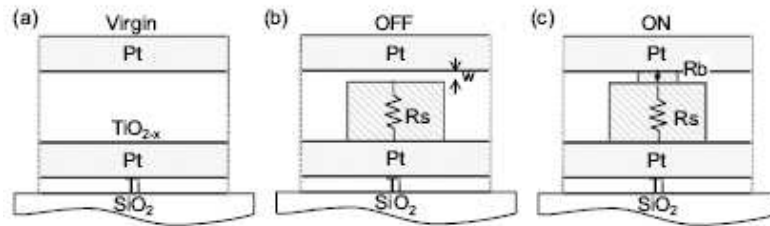


Рис. 4. Условный рисунок мемристорной структуры: *a*) исходной; *b*) после формовки в состоянии $R_{off}=10^5$ Ом; *c*) в состоянии $R_{on}=40$ Ом. Толщина барьерной области $W=33$ нм; сопротивление соединительного мостика $R_b=24$ Ом

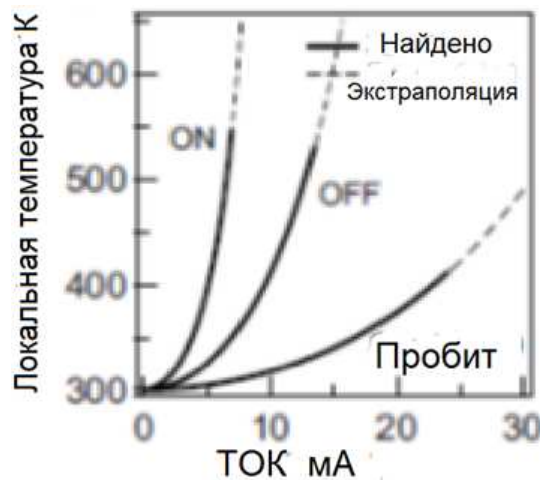


Рис. 5. Локальная температура в структуре мемристора в трех вышеуказанных режимах

Теоретический анализ быстродействия мемристора был проведен в работе [11], и там же были рассчитаны значения энергии при процессах OFF и ON. Полученные зависимости приведены на рис. 6.

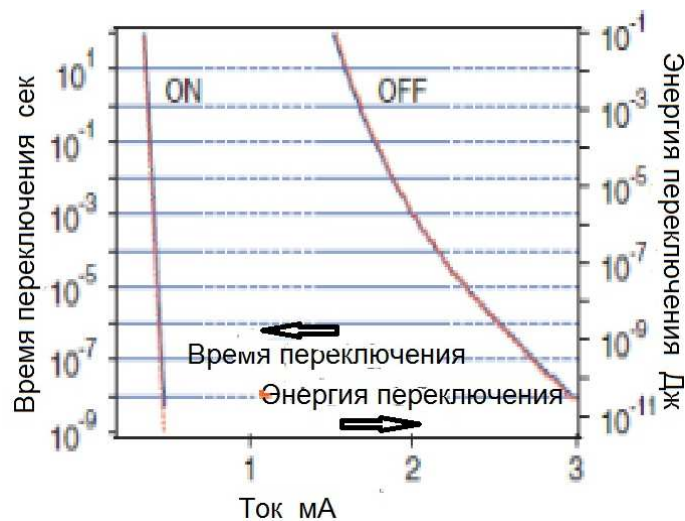


Рис. 6. Время переключения и энергия необходимая для переключения мемристора на основе TiO_2 в двух вышеуказанных режимах

Как указывалось выше, вакансии кислорода, сконцентрированные у одного из контактов, естественно, в силу наличия градиента концентрации должны диффундировать от него, что определяет время хранения памяти. И хотя предварительные оценки давали значения, измеряемые годами, вопрос о стабильности оставался существенным. В одной из последних работ Струков предложил новую структуру “bottle neck”, в которой предлагалось ввести полупроницаемую перегородку-мембрану между двумя областями с различной концентрацией вакансий кислорода (рис. 7). Указанная конструкция позволяет регулировать концентрации вакансий в двух половинах и уменьшает влияние диффузии

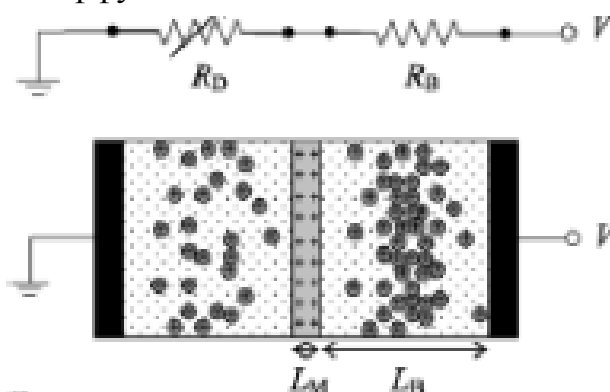


Рис. 7. Структура “bottle neck”, позволяющая регулировать концентрацию подвижных ионов – вакансий кислорода

В конечном счете, оценки времени хранения в энергонезависимой структуре мемристора дают значения около 15 лет при числе переключений порядка 10^{15} .

Приведенные выше результаты дали сильный толчок для интенсификации исследований структур на основе оксидных пленок. Из приведенного ниже списка статей и диссертционных работ, выполненных за 2—3 последних года, следует выделить статьи еще одного нашего исследователя, работающего за рубежом, Ю.В. Першина [13, 22].

Подводя краткие итоги данного обзора необходимо сказать, что поиски мемристора самым интенсивным образом ведутся и для целого ряда других материалов, часть из которых вошла в приведенную литературу.

Высокие значения параметров, вычисленные и достигнутые для уже созданных структур, нанометровые размеры и, самое главное, достаточно дешевая технология их изготовления по сравнению с традиционной кремниевой делают этот прибор одним из самых перспективных для разработчиков современной электронной базы.

Литература

1. Technology Roadmap for Nanoelectronics. / Ed. R. Compañó, L. Molenkamp, D.J. Paul. 2010.

2. Chua, L.O. Memristor — missing circuit element. / IEEE Trans. Circuit Theory CT-18. / 1971. P. 507–519.
3. L.O. Chua, S.M. Kang. / Memristive devices and systems. // Proc. IEEE. 1976. **64**(2), P. 209–223.
4. D.B. Strukov, G. Snider, D. Stewart, R.S. Williams. / The missing memristor found. // Nature. 2008. **453**, P. 80–83.
5. V. E. Henrich and P. A. Cox. / The Surface Science of Metal Oxides, 1-st ed. Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
6. Графов Б.М. Частное сообщение.
7. F.Y. Wang. / Memristor for introductory physics. // arXiv: 86 [physics.class-ph]. 2008. V. 1. 0808.02.
8. J. Borghetti, D.B. Strukov, M.D. Pickett, J.J. Yang, D.R. Stewart, R.S. Williams. / Electrical transport and thermometry of electroformed titanium dioxide memristive switches. // Journ. of Appl. Phys. B. 2009. **106**, P. 124504.
9. J.J. Yang, M.D. Pickett, X. Li, D.A.A. Ohlberg, D.R. Stewart, R.S. Williams. / Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal Nanodevices. // Nat. Nanotechnol. 2009. **3**. P. 429–433.
10. D.B. Strukov, J.L. Borghetti, R.S. Williams. / Coupled ionic and electronic transport model of thin-film semiconductor memristive behavior. // Small 2009. **5**(9). P. 1058–1063.
11. D.B. Strukov, R.S. Williams. / Exponential ionic drift: Fast switching and low volatility of thin film memristors. // Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process. 2009. **94**(3). P. 515–519.
12. Doo Seok Jeong, Herbert Schroeder, and Rainer Waser. / Mechanism for bipolar switching in a Pt/TiO₂/Pt resistive switching cell. // 2009. Phys. Rev. B. **79**, 195317.
13. Yu. V. Pershin¹, J. Martinez-Rincon, M. Di Ventra. / Memory circuit elements: from systems to applications. // Condensed Matter. Mesoscale and Nanoscale Physics. 2010. V. 1. 1006. 3598.
14. Frank Y. Wang. / Memristor for introductory physics. // arXiv: 86 [physics.class-ph]. 2008. V. 1. 0808.02.
15. J.J. Yang, G. Matthew, D. Pickett, X. Li, D.A.A. Ohlberg, D.R. Stewart, R.S. Williams. / Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices. // 2008. Nature nanotechnology. V. 3. P.429-433.
16. F. Hernandez-Ramirez, J.D. Prades, A. Tarancon, S. Barth, O. Casals, R. Jimenez-Diaz, E. Pellicer, J. Rodriguez, J.R. Morante, M.A. Juli, S. Mathur, A. Romano-Rodriguez. / Insight into the Role of Oxygen Diffusion in the Sensing Mechanisms of SnO₂ Nanowires. // Adv. Funct. Mater. 2008. **18**. P. 2990–2994.
17. E.D. Herderick, K.M. Reddy, R.N. Sample, Th.I. Draskovic, N.P. Padturea. / Bipolar resistive switching in individual Au-NiO-Au segmented nanowires. // Appl. Ph. S. Let. 009. **95**, 203505. 14. Y. V. Pershin¹, M. Di Ventra. / Spin memristive systems. // 2008. E-print arXiv: 0806.2151.12.

18. D.B. Strukov, R. S. Williams. / An ionic bottle for high-speed, long-retention memristive devices. // *Appl. Phys. A*. 2011. 102: P. 1033–1036.
19. M.D. Pickett, D.B. Strukov, J.L. Borghetti, J.J. Yang, G.S. Snider, D.R. Stewart, R.S. Williams. / Switching dynamics in titanium dioxide memristive devices. // *Journ. of Appl. Phys.* 2009. **106**, P. 074508.
20. D. B. Strukov, R. Stanley Williams. / Exponential ionic drift: fast switching and low volatility of thin-film memristors. // *Appl. Phys. A*. 2009. 94: P. 515–519.
21. Doo Seok Jeong. / Resistive switching in Pt/TiO₂/Pt. // Doctor of Engineering Approved thesis. 2008. P. 133.
22. Y.V. Pershina and Massimiliano Di Ventra. / Memory effects in complex materials and nanoscale systems. // *Advances in Physics* 2011. Vol. 60. No. 2. P145.
23. W. Shen. Investigation of resistive switching in barium strontium titanate thin films for memory applications. // Diss., RWTH Aachen, Univ., 2009. *Schriften des Forschungszentrums Jülich* 2010./ Reihe Information. / Information Band. / V. 8.
24. B.P. Andreasson. / Oxygen vacancies ion SrTiO₃: an X-ray absorption study. // 2009. ABHANDLUNG zur Erlangung des Titels doctor der wissenschaften der der ETH Zurich.

MEMRISTOR – MEMORY OF THE PAST
OR MEMORY FOR THE FUTURE

A.M. Guljaev

National Research University MPEI, Moscow

The short review of the history and perspective for the future of the new element of the memory – memristor have been done. The physical processes of its functioning discussed. The high quality parameters determines future of this element.

ВАХ b-ДИОДА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Атаев А.К., Зуллиев А.М.

Дагестанский государственный педагогический университет., Махачкала
xxx83xxx@mail.ru

Экспериментально исследовано влияние постоянного магнитного поля до 1,5 Тл на ВАХ b-диода из дырочного германия с $\rho = 40$ Ом·см. Показано, что изменение прямого и обратного токов в магнитном поле объясняется магнито-диодным эффектом.

Из известных эффектов, возникающих при помещении полупроводника с неравновесной проводимостью в магнитное поле, большой практический интерес представляет магнитодиодный эффект, проявляющийся при инжекции носителей в p - n -переход при пропускании прямого тока в длинных диодах.

Магнитное поле, действуя на равновесные носители тока, в образце с током, перпендикулярным магнитному полю, приводит к изменению его сопротивления. Иначе — это есть эффект магнетосопротивления. Как показано в [1] на проводимость, обусловленную равновесными носителями, магнитное поле действует, в основном, через подвижность носителей тока.

Из объемных параметров полупроводника магнитное поле влияет на подвижность носителей. С ростом магнитного поля подвижность μ уменьшается. В магнитном поле носители закручиваются, что приводит к уменьшению проекции длины свободного пробега на направление электрического поля (μ уменьшается, а магнетосопротивление увеличивается).

В работе [2] показано, что магнитное поле, меняя подвижность μ неравновесных носителей, меняет также длину диффузионного смещения согласно формуле

$$L = \sqrt{\frac{KT}{q}} \mu_p \tau_p, \quad (1)$$

где μ_p — подвижность неравновесных (неосновных носителей);

τ_p — время жизни неравновесных носителей.

Изменение длины диффузионного смещения, как показано в [2], приводит к изменению концентрации носителей тока

$$P - P_0 = P_0 \left(e^{\frac{qV}{KT}} - 1 \right) \frac{\operatorname{sh} \frac{d-x}{L}}{\operatorname{sh} \frac{d}{L}}, \quad (2)$$

где P — неравновесная концентрация; P_0 — равновесная концентрация; L — длина диффузионного смещения; d — длина диода; V — приложенное к диоду напряжение.

Таким образом, получаем, что в случае неравновесных носителей магнитное поле меняет не только подвижность, но и концентрацию носителей. Следовательно, проводимость полупроводника, обусловленная неравновесными носителями, может меняться гораздо сильнее, чем проводимость равновесных носителей в магнитном поле.

Магнеторезистивный эффект в полупроводниках с p - n -переходом достаточно изучен. Представляет интерес изучить поведение b -диода, которая была предложена в работе [4].

В работе [3] показано, что возникновение градиента отношения подвижностей электронов и дырок вдоль градиента температуры существенно влияет на дрейф плазмы, а именно приводит к новому типу дрейфа — b -дрейфу (b — отношение подвижностей электронов и дырок). В работе b -диодов определяющую роль играет b -дрейф.

В данной работе исследовано влияние поперечного магнитного поля на ВАХ b -диода, с целью изучения действия магнитного поля на новый тип дрейфа.

Изготавливались b -диоды из p -Ge ($\rho = 40 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) в виде гантелей с размерами сечения $3 \times 3 \text{ мм}^2$ — широкое, $0,6 \times 0,6 \text{ мм}^2$ — узкое сечение, длина 1,5 мм. Создавался градиент температуры $2 \cdot 10^3 \text{ К/см}$.

Образец помещался в поперечное магнитное поле. При достижении вышеуказанного градиента температуры на токовые вводы подавалось переменное напряжение частотой 50 Гц и снимались на осциллографе значения прямого и обратного токов b -диода.

Значения токовых магниточувствительностей $\gamma = \Delta J / \Delta H$ при $U = \text{const}$, подсчитанные по данным рис. 1, в магнитном поле 0,4 Тл при напряжениях 25 и 45 В равно 62 и 116 мА/Тл, соответственно, а в магнитном поле 1,5 Тл — 74 и 134 мА/Тл, соответственно. Видно, что магниточувствительность растет как с ростом приложенного напряжения, так и с ростом величины магнитного поля.

Токовая магниточувствительность магнитодиодов из германия на p - n -переходах [2] составляет 150 мА/Тл. Видно, что магниточувствительность b -диода меньше, чем у диодов с p - n -переходами. Это объясняется следующим образом.

В рабочем состоянии b -диода, кроме приложенного к нему напряжения, на нем возникает еще и термоэдс (за счет градиента температуры), которая в прямом направлении складывается с приложенным напряжением. Поскольку термоэлектрическое напряжение при разности температур до 300 К (максимальная разность, отмеченная в эксперименте) составляет доли вольта, то при приложении к диоду напряжение до 1 В термоэдс сравнима с ним по величине, а при напряжении выше 1 В термоэлектрическим напряжением можно пренебречь.

Изменение сопротивления в поле складывается из магнитосопротивлений: $\Delta\rho/\rho_0 1(H)$ — равновесных носителей тока; $\Delta\rho/\rho_0 2(H)$ — обусловленное

изменением термоэдс в магнитном поле; $\Delta\rho/\rho_03(H)$ — обязанное изменению в магнитном поле величины тока неосновных (неравновесных) носителей.

При малых напряжениях и магнитных полях основную роль играют $\Delta\rho/\rho_01(H)$ и $\Delta\rho/\rho_02(H)$, которые вследствие суммирования прямого падения и термоэдс, приводят, в конечном счете, к меньшему результирующему магнитосопротивлению из-за слабого изменения термоэлектрического напряжения в магнитном поле. В результате этого ВАХ в прямом направлении слабо отличается от ВАХ в нулевом поле. С ростом напряжения и магнитного поля основную роль играет $\Delta\rho/\rho_03(H)$ и магниточувствительность резко возрастает.

Как показано в [2], в обычных диодах возникает инжектированная плазма высокой концентрации. В *b*-диодах не возникает инжектированная плазма высокой концентрации, а имеет место неравномерная по длине образца, распределительная плазма, возникшая за счет градиента отношения подвижностей электронов и дырок. Вследствие этого магниточувствительность *b*-диодов меньше, чем магнетодиодов на *p-n*-переходе.

Из рис (2) видно, что на ток в запорном направлении магнитное поле действует слабее. Объясняется это тем, что здесь магнетосопротивление создается равновесными носителями.

Согласно [5] увеличение сопротивления в магнитном поле вызывается также уменьшением магнитным полем инжекционной способности контактов. В работе [5] отношение $a/b < 1$, у нас $a/b > 1$ (a — длина образца, b — ширина). Можно сказать, что в нашем случае изменение инжекции с контактов, вызванное магнитным полем, по видимому проявляется слабо. Поэтому основным механизмом, вызывающим изменение токов в магнитном поле следует считать магнетодиодный эффект.

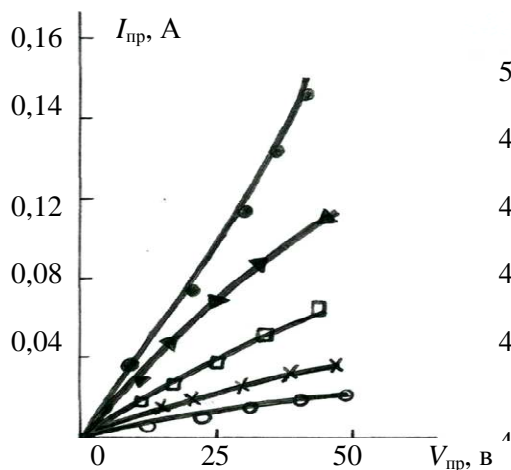


Рис. 1. Зависимость прямого тока от напряжения при различных магнитных полях

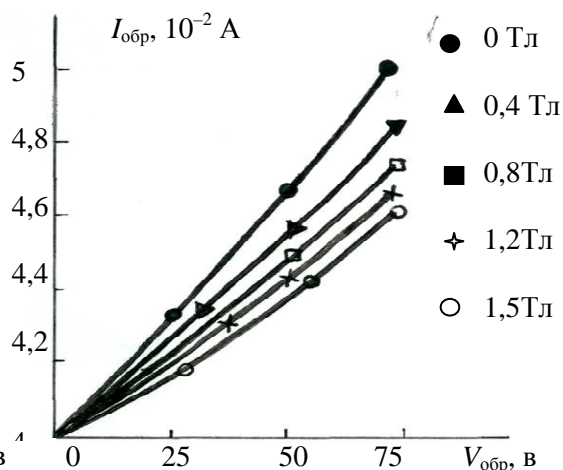


Рис. 2. Зависимость обратного тока от напряжения при различных магнитных полях

Литература

1. Ю.К. Шалабутов. Введение в физику полупроводников. Л.:Наука, 1969. 320 с.
2. Э.И. Каракушан, В.И. Стафеев. // ФТТ. Т. 3. В. 3, с. 677-686. (1961).
3. В.Н. Добровольский. // УЖФ. Т. 22, № 2. С. 298-305, (1977).
4. Х.И. Амирханов, Р.И. Баширов, К.М. Алиев, М.М. Гаджиалиев. // ЖТФ. Т. 54 № 5. С. 198-199, (1984).
5. В.Н. Добровольский, Д.Л. Воробьев, С.П. Павлюк. // ФТП. Т. 19, в. 4. С. 687-691, (1985).

МУЛЬТИСЕНСОРНЫЙ МИКРОЭЛЕКТРОННЫЙ ДАТЧИК ГАЗОВ

Багнюков К.Н., Буслов В.А., Асessorов А.В.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

venomeye@rambler.ru

Воздух, который нас окружает, несет как жизнь, в виде кислорода, так и опасность, в виде токсичных газов: угарного газа (СО), сернистых соединений (H_2S , SO_2), сильных окислителей (Cl_2 , O_3 , NO_2) и других. Эти газы образуются при выхлопах автомобиля и неполном сгорании топлива в печи или камине, а также выделяются из современных отделочных материалов и упаковок. Участились взрывы квартир и дач от неправильного обращения с газовыми плитами и отопительными газовыми установками из-за утечек метана (CH_4) и сжиженного газа (бутан-пропана). Состояние здоровья водителей и пассажиров, простаивающих часами в автомобильных пробках, также не улучшается от вдыхания угарного газа, который не имеет запаха и поэтому коварен и опасен при длительном воздействии. Имеется еще множество случаев, когда требуются миниатюрные, дешевые, простые в работе и обслуживании системы, пригодные для использования в любых условиях, от систем кондиционирования воздуха внутри жилых помещений до систем безопасности на складах, хранилищах, горных выработках. Сенсорные элементы таких систем должны обладать максимально высокой чувствительностью, избирательностью, стабильностью свойств и технологичностью в производстве.

Элементы конструкции всех тонкопленочных газовых сенсоров (ГС) на основе металлооксидных полупроводников обусловлены принципами их функционирования. В качестве чувствительного элемента используется тонкая полупроводниковая пленка оксида металла. Тонкими считаются пленки, общая толщина которых соизмерима с размером зерна слоя. Проводимость чувствительного элемента изменяется под действием хемосорбции молекул активных газов на поверхности. Хемосорбция является первой стадией гетерогенно-каталитических процессов, заканчивающихся хемодесорбцией [1]. Для активации этих процессов необходима определенная энергия, поэтому ГС работают при повышенных (относительно комнатной) температурах и имеют в своей конструкции нагреватель. Для измерения проводимости чувствительного элемента необходимы электрические контакты к нему. Поскольку селективность к определенному типу молекул газа достигается заданием температуры, при которой чувствительность максимальна, в конструкции необходим измеритель температуры [2].

Физико-химические свойства полупроводников, в том числе и металлооксидных, зависят от наличия примеси в кристаллической решетке. Этот эффект зависит от механизма введения примеси (атомы примеси могут за-

мещать атомы вещества в узлах кристаллической решетки или внедряться в межузельное пространство) и от валентности атомов (ионов) примеси.

В качестве легирующих примесей в диоксиде олова опробовано большое количество металлов и их оксидов (оксид хрома, оксид меди и др.). Эти примеси обычно подразделяют на две группы: каталитические (Pt, Pd, Ru, Rh) и электроактивные (In, Sb, Cu, Ni, Mn). Следует отметить, что взаимодействие газа с поверхностью металлоксидного полупроводника характеризуется определенными значениями энергии адсорбции. Легирование позволяет варьировать эту величину так, чтобы вероятность взаимодействия измеряемого газа с поверхностью полупроводника превышала вероятность взаимодействия с остальными газами, присутствующими в газовой среде и, таким образом, обеспечивалась селективность измерения газа. Для повышения селективности в состав полупроводникового чувствительного элемента вводят легирующий материал – металл, полупроводник, диэлектрик или их комбинацию.

Для эксперимента использован датчик газов, изготовленный по микроэлектронной технологии. На окисленном кристалле кремния площадью 1 мм^2 размещены два чувствительных элемента и тонкопленочный платиновый нигреватель-термометр. Сенсоры изготовлены методом магнетронного реактивного напыления и представляют собой тонкую ($0,25\text{ мкм}$) пленку SnO_2 с добавкой 1 % вес. Si и площадью 200 мкм^2 . Чувствительность датчика к газам без легирования показана на рисунке. Расположенные на кристалле датчика два чувствительных элемента могут быть легированы каждой своей примесью, которая повысит его чувствительность к определенным газам. А путем размещения двух кристаллов в один корпус, мы получаем мультисенсорную систему, ориентированную на одновременный замер 4 газов. Из рисунка видно, что наш датчик слабо чувствует такой газ как бутан, но путем легирования определенным металлом мы можно добиться улучшения его характеристик.

Разработана методика локального легирования каждого чувствительного элемента солями Ag, Pt и Pd, что позволяет на одном кристалле изготовить два сенсора, чувствительных к разным газам. Легирующие примеси могут понизить рабочую температуру датчика, что приведет к снижению потребляемой мощности, а также могут повысить его чувствительность и селективность к конкретному газу.

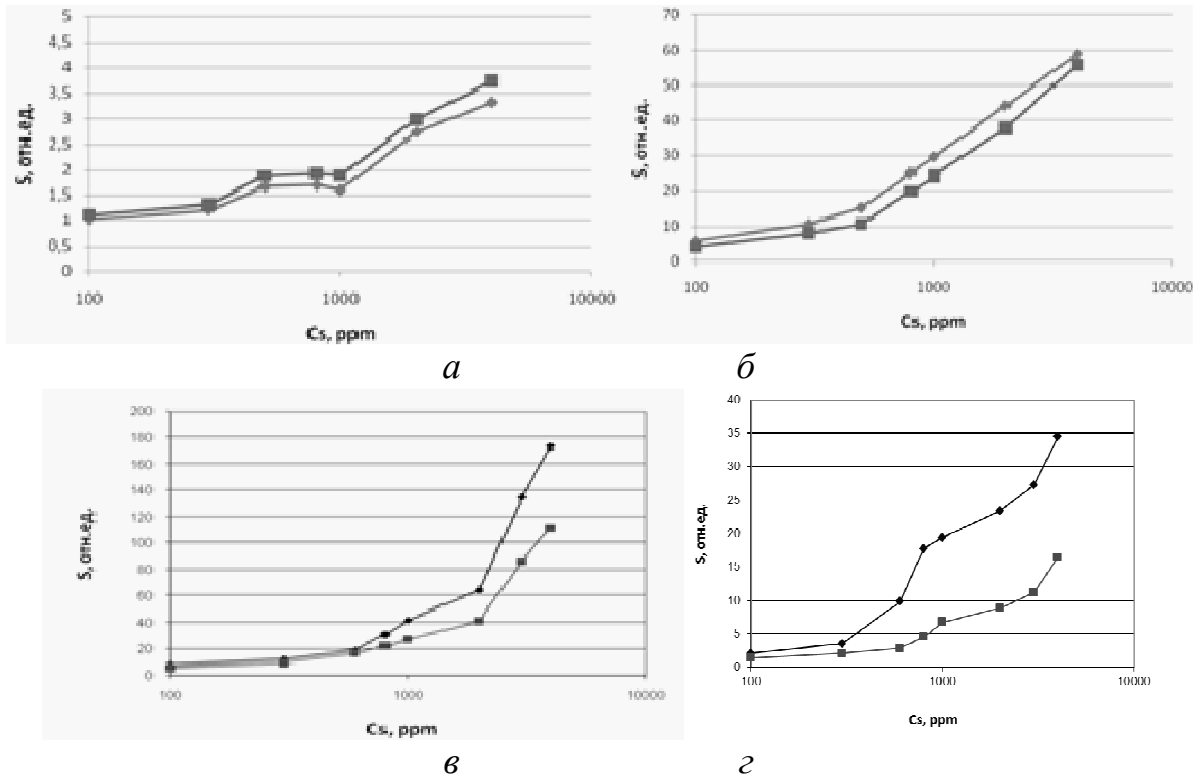


Рис. Зависимость газовой чувствительности от концентрации четырех различных газов: а) бутан; б) ацетальдегид; в) аммиак; г) спирт

Литература

1. Волькенштейн Ф.Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. / Ф.Ф. Волькенштейн. М.: Наука, 1973. 400 с.
2. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. / Ф.Ф. Волькенштейн. М.: Наука, 1987. 432 с.

МЕТАЛЛОКСИДНЫЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ТРАНЗИСТОРЫ
ДЛЯ ПРОЗРАЧНОЙ И ГИБКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Рембеза С.И., Рембеза Е.С., Плотникова Е.Ю.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Появление прозрачных дисплеев на основе органических светодиодов (OLED) поставило задачу разработки прозрачных транзисторов для систем коммутации, когда приборные структуры создаются на гибкой светопропускающей подложке (так называемая гибкая электроника). Преимущества приборов этого направления – малая толщина, малый вес, лучшие эргономика и характеристики по сравнению с уже имеющимися устройствами.

Тонкопленочные полевые транзисторы (ТФТ), как характерный пример изделий гибкой электроники, нашли широкое применение в качестве переключающих элементов в активных матрицах дисплеев большой площади. Современные жидкокристаллические мониторы и телевизоры управляются с помощью ТФТ с каналом из аморфного кремния. Однако, из-за низкой подвижности носителей зарядов ($\mu < 1 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$) и высоких температур изготовления (350°С) [1] ТФТ на аморфном кремнии не подходят для производства панелей высокого разрешения на дешевой пластиковой подложке. Разрабатываемые органические ТФТ также имеют низкую подвижность ($\mu \approx 1 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$) [1], но могут наноситься при меньших температурах, что дает неплохую перспективу. И, наконец, ТФТ на основе металлооксидов демонстрируют на порядок более высокую подвижность ($10\text{—}50 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$) [1] по сравнению с аморфным кремнием и могут изготавливаться при температурах, близких к комнатной [2].

Высокая подвижность носителей зарядов в металлооксидных ТФТ делает их пригодными для дисплеев высокого разрешения – такие транзисторы можно непосредственно интегрировать в активные матрицы и схемы с интегрированным управлением на одной и той же пластиковой подложке, что позволяет снизить цену и производить более функциональные дисплеи. Кроме этого, у металлооксидных ТФТ есть и другие преимущества, как например возможность нанесения при комнатной температуре, высокая прозрачность в видимом диапазоне длин волн [3], большая гладкость и т.д. Так же их можно использовать при создании гибких дисплеев.

Когда эта технология будет реализована в промышленных масштабах, она не только заменит существующие ТФТ на аморфном кремнии в жидкокристаллических мониторах, но откроет новые перспективы развития электроники – дешевую электронную бумагу, индикацию на ветровом стекле автомобиля, сверхкомпактные планшетники, прозрачные смартфоны – в конечном итоге изменит всю дисплейную электронику.

Возможные направления развития тонкопленочной технологии представлены на рисунке 1. Видно, что пленки можно наносить на гибкие пла-

стиковые или жесткие стеклянные прозрачные основания. При создании таких транзисторов мы можем изменять профиль проектируемого изделия, положение затвора, состав наносимых тонких пленок, технологию производства. На предварительном этапе разработки предполагается моделирование прибора. На готовых образцах — исследование выходных и переходных характеристик, прозрачности, тестирование на надежность и сборка в схему прибора.

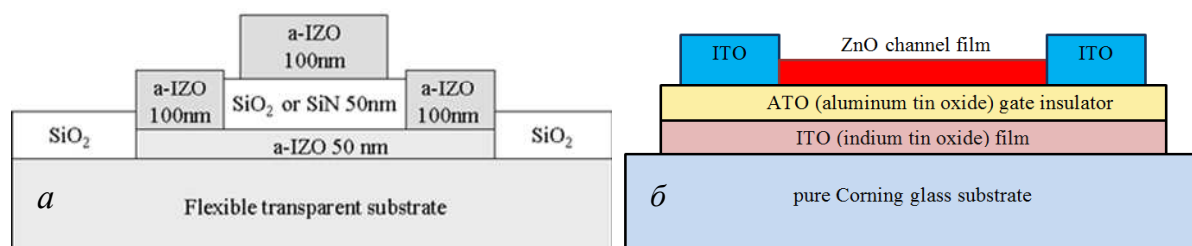


Рис. 1. Прозрачные тонкопленочные полевые транзисторы на основе металлооксидных полупроводников: а) TFT с верхним расположением затвора на гибкой прозрачной подложке; б) TFT с нижним расположением затвора на стекле

TFT с нижним расположением затвора могут представлять интерес для газовой сенсорики, так как все металлооксиды, из которых изготавливается канал транзистора, относятся к числу газочувствительных материалов.

Прозрачные оксиды металлов используются во многих отраслях промышленности, как например, в проводящих электродах жидкокристаллических дисплеев, в солнечных элементах и светоизлучающих диодах из-за их высокой электрической проводимости и оптической прозрачности. При использовании их в TFT на передний план выходят высокая подвижность, большая электропроводность, сильная прозрачность в видимом диапазоне. Дисплеи на аморфных или нанокристаллических полупроводниковых оксидах *n*-типа, таких как ZnO, ZTO (оксид цинка – олова), IZO (оксид индия – цинка), ITO (оксид индия – олова) и т.д. [4], демонстрируют большую подвижность носителей заряда даже при нанесении пленок при комнатной температуре [5].

Классические кремниевые TFT имеют несколько существенных недостатков – чувствительность к свету, деградация при освещении, низкая подвижность носителей зарядов. Для создания прозрачных TFT в гибкой электронике больше подходят аморфные пленки по сравнению с кристаллическими, так как они имеют определенные преимущества: низкую температуру осаждения, высокую гладкость пленки, малые разрушения при сжатии и возможность нанесения на большую площадь.

Таким образом, металлооксидные тонкопленочные полевые транзисторы являются перспективными приборами для систем коммутации прозрачных дисплеев, в том числе изготавливаемых на гибких подложках.

Литература

1. Y. Sun and J.A. Rogers. // *Adv. Mater.* 19, 1897 (2007).
2. H. Yabuta, M. Sano, K. Abe, T. Aiba, T. Den, H. Kumomi, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono. // *Appl. Phys. Lett.* 89, 112123 (2006).
3. A. K. Kullarni, K. H. Schula, T. S. Lim, and M. Khan. // *Thin Solid Films*, 308, 1, (1997).
4. P. F. Carcia, R. S. McLean, and M. H. Reilly, and G. Nunes. // *Appl. Phys. Lett.* 82, 1117 (2003).
5. R. E. Presley, C. L. Munsee, C.-H. Park, D. Hong, J. F. Wager, and D. A. Keszler. // *J. Phys. D.* 37, 2810 (2004).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ПОЛЕВОГО МЕТАЛЛОКСИДНОГО ТРАНЗИСТОРА

Рембеза С.И., Плотникова Е.Ю.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Тонкопленочные транзисторы (ТФТ) хорошо известны в микроэлектронике в связи с простотой технологии и дешевизной производства. Принцип работы ТФТ такой же, как и у полевых транзисторов, только в качестве канала в нем используют более дешевые материалы, как например аморфный или поликристаллический кремний. ТФТ может служить управляющим элементом пикселей в мониторах.

Преимущество ТФТ над классическими МОП-структурами состоит в возможности использования более «гибкого» производства. Используя конструкционно один тип подложек, канала, подзатворного диэлектрика и контактов к истоку и стоку, можно изготовить множество различных типов ТФТ, варьируя материалы пленок. Среди методов нанесения активного слоя распространены капельное разбрызгивание пленок Ленгмюра-Блоджетта, центрифугирование, нанесение в вакууме, магнетронное распыление. Все процессы проводятся на одной и той же подложке. Такая гибкость технологии особенно перспективна в исследовательской работе.

Органические материалы позволяют полностью использовать эту гибкость технологии, так как легко наносятся из растворов, что позволяет особенно легко создавать ТФТ. Некоторые материалы не всегда требуют сложных условий производства (как например, чистые комнаты) и могут быть нанесены капельно пипеткой на поверхность подложки, в результате получается стабильный рабочий ТФТ, тот самый класс приборов, в которых начинают использоваться органические материалы.

Типичная конструкция ТФТ представляет собой последовательное нанесение металлооксидных слоев на подложку из стекла или пластика. Первая пленка – ИТО ($\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$) – играет роль затвора, на который наносится подзатворный диэлектрик АТО ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$). Канал создается из ZnO или ZTO ($\text{ZnO} + \text{SnO}_2$). На последнем этапе формируются металлические контакты к каналу.

В качестве цели работы мы обозначили использование базовой модели расчета параметров МОП-транзистора [1] для построения передаточных и выходных характеристик металлооксидных ТФТ.

Главный постулат этой модели – рассматривать прибор как простую параллельную плоскую емкость. Все заряды с обеих сторон диэлектрика быстро перемещаются на границу раздела, без изгибов энергетических зон или различных методов перемещения по другим путям. По существу, заряд в любом месте на приборе прямо пропорционален падению напряжения на диэлектрике, как в классическом конденсаторе ($C = Q/V$). В этой простой

начальной модели мы будем предполагать, что весь заряд состоит только из свободных электронов (1):

$$\rho(x) = qn(x) = C_{ox} \frac{V(x) - V_g}{e}, \quad (1)$$

где $\rho(x)$ - плотность заряда на расстоянии x в канале, $C_{ox} = \epsilon_{ox}/d_{ox}$ - емкость оксида, $V(x)$ - потенциал в точке x в канале и V_g - постоянное напряжение на затворе. Отметим, что плотность заряда считается на квадратный метр, таким образом можно рассматривать активный слой как двухмерный. В любой точке в канале ток I_x рассчитывается из концентрации локальных свободных зарядов, локального электрического поля $E_x = -dV(x)/dx$, подвижности носителей заряда μ и ширины канала W . Например, если в канале есть только свободные электроны, выражение (1) примет вид:

$$I_x(x) = -qn(x)\mu W dV(x)/dx. \quad (2)$$

Для заряда, состоящего только из свободных электронов, $\rho(x) = qn(x)$, дифференциальное уравнение можно легко решить, если ввести соответствующие обозначения границ зон, называемые $V(0) = 0$, $V(L) = V_{ds}$ (напряжение сток-исток) и $I_x(x) = I_{ds}$ для всех значений по x (показано, что источники тока в канале отсутствуют):

$$I_{ds}(V_g V_{ds}) = \mu C_{ox} \frac{W}{L} \left(V_g V_{ds} - \frac{1}{2} V_{ds}^2 \right), \quad (3)$$

что аналогично поведению МОП-структуры. В дальнейшем будут рассматриваться случаи, когда выходные кривые отклоняются от поведения простого МОП-транзистора. Планируются исследования, показывающие, как эффективная подвижность будет отличаться от МОП-структур и как она будет зависеть от изменения напряжения V_g и V_{ds} и температуры T .

Приведенное выше выражение (3) используется для расчета изменения напряжения сток-исток V_{ds} до напряжения на затворе V_g . После этой точки начинается насыщение. Когда потенциал на стоке достигает уровня смещения на затворе, падения напряжения не происходит, и свободные заряды отсутствуют (1), также ток равен нулю.

Моделирование выходных характеристик транзистора производилось в программе AIM-Spice. Результаты моделирования с использованием наиболее простых моделей (первого и третьего уровней) представлены на рисунках 1 и 2 соответственно.

В модели первого уровня ($I_s = 0-40$ мА, $V_{ds} = 0-3$ В) мы используем данные о пороговом напряжении при нулевом смещении на подложке ($V_{to} = 0,5$ В), коэффициент, учитывающий влияние подложки (γ), поверхностный потенциал при подаче на затвор порогового напряжения.

Также мы задаем дополнительные параметры (ТОХ — толщину подзатворного диэлектрика, U_0 — подвижность носителей, l_d — сокращение длины канала в режиме насыщения). Параметры r_s и r_d — сопротивления квазинейтральных областей истока и стока соответственно. W и L — номинальные значения ширины и длины затвора исследуемого транзистора [2].

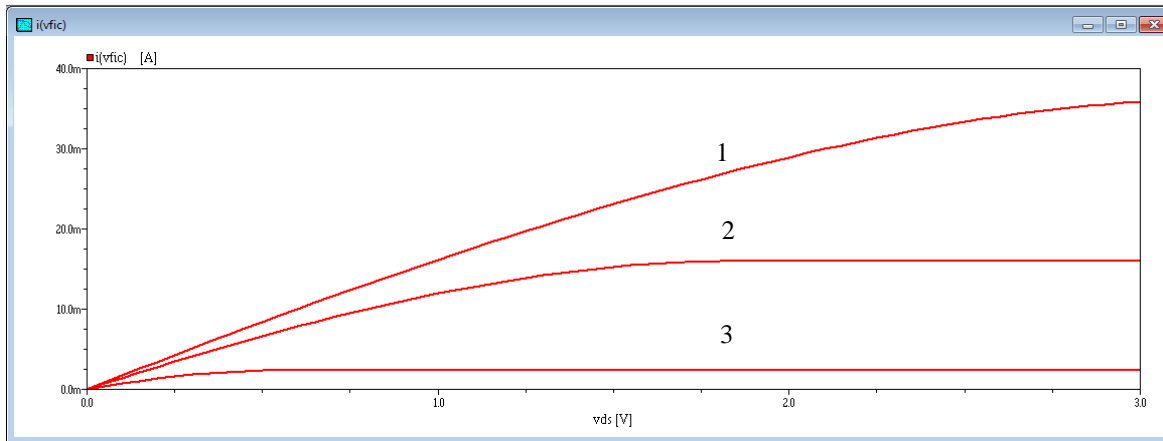


Рис. 1. Модель 1 уровня для тонкопленочного транзистора. 1 — $V_{gs}=2$ В, 2 — $V_{gs}=1$ В, 3 — $V_{gs}=0$ В

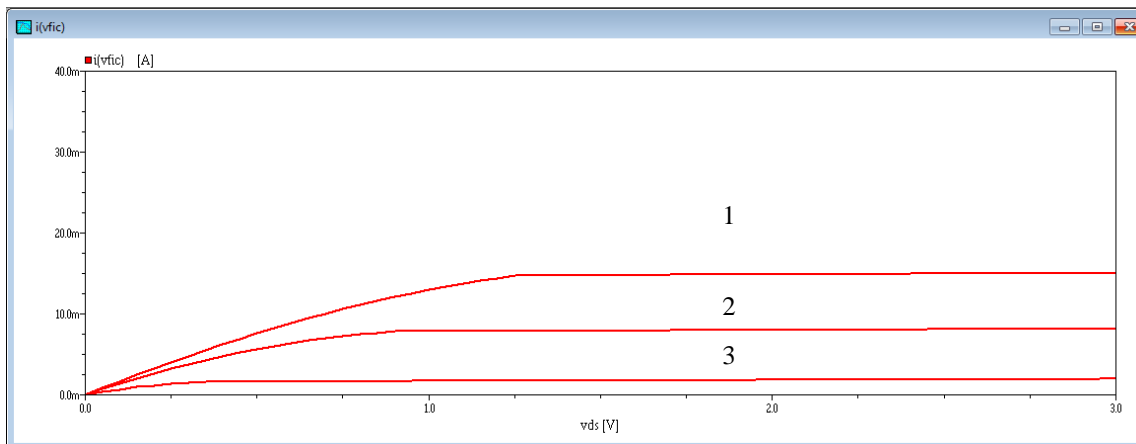


Рис. 2. Модель 3 уровня для тонкопленочного транзистора. 1 — $V_{gs}=2$ В, 2 — $V_{gs}=1$ В, 3 — $V_{gs}=0$ В

Листинг программы:

```
Calculating MOSFET I-V characteristics
vds 1 0 dc 0
vfic 1 100 dc 0
m1 100 2 0 0 mn1 l=0.6u w=50u
vgs 2 0 dc 0
.model mn1 nmos vto=0.5 tox=100e-10 uo=610 ld=0.07u
+ rs=20 rd=20
.dc vds 0 3 50m vgs 1 3 1
```

Из построения модели 1 уровня можно сделать вывод, что характеристики TFT соответствуют поведению классического МОП-транзистора. Но этот график нельзя использовать для перестроения кривых в передаточные.

В модель третьего уровня ($I_s = 0-40$ мА, $V_{ds} = 0-3$ В) мы вводим дополнительные параметры, учитывающие эффект насыщения скорости

носителей – задаем коэффициент неидеальности подпорогового режима η и плотность быстрых поверхностных состояний nfs .

Листинг программы:

```
Calculating MOSFET I-V characteristics
vds 1 0 dc 0
vfc 1 100 dc 0
m1 100 2 0 0 mn3 l=0.6u w=50u
vgs 2 0 dc 0
.model mn3 nmos level=3 vmax=1e5 vto=0.5 tox=100e-10
+ uo=610 ld=0.07u rs=20 rd=20 theta=0.03 delta=0
+ eta=0.01 nfs=1.3e12
.dc vds 0 3 50m vgs 1 3 1
```

В ходе моделирования мы использовали параметры V_{ds} (напряжение сток-исток) от 0 до 3 В с шагом 50 мВ, V_{gs} (напряжение на затворе) от 1 до 3 В с шагом 1 В.

В модели 3 уровня отчетливо виден переход на режим насыщения. По ней можно построить передаточные характеристики.

Полученные результаты показывают, что используемые модели пригодны для расчета параметров и основных характеристик TFT.

Литература

1. Stallinga Peter Electrical Characterization of organic electronic materials and devices. – WILEY, 2009. - ISBN: 978-0-470-75009-4. 316 p.
2. Петров М.Н., Гудков Г.В. Моделирование компонентов и элементов интегральных схем: Учебное пособие. – СПб.: Лань, 2011. – 464 с.

ВОЗМОЖНОСТЬ УЛУЧШЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Болтунов А.В.¹, Харламов Н.А.¹, Кузнецов Г.Д.¹, Тешев Р.Ш.²

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» ., Москва.

²Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Физические принципы, положенные в основу работы используемых в настоящее время пожарных извещателей различных видов (рост температуры, рассеяние света на частицах дыма, ионный ток вследствие радиоактивной ионизации дыма и др.), обеспечивают достоверную регистрацию пожара на стадии интенсивного горения при появлении открытого пламени, что сопровождается сильным изменением физических свойств окружающей среды. Стоит ли говорить, что на данной стадии тушение пожара приводит к ощутимым потерям и, чаще всего, ставится вопрос о минимизации ущерба, а не о предотвращении пожара. При данной технологии предотвратить пожар (появление неконтролируемого самораспространяющегося процесса горения с пламенем) невозможно, надо создавать новые технологии детектирующие пожар на стадии тления.

Достоверным способом обнаружения пожара на ранней стадии является контроль химического состава воздуха, резко изменяющегося из-за термического разложения (пиролиза) перегретых и начинающих тлеть горючих материалов. Наличие газов, выделяющихся на начальной стадии горения (тления), определяется составом горючих материалов, однако, в большинстве случаев можно уверенно выделить основные характерные газовые компоненты. Последние исследования по газовыделению из материалов при тлении и пиролизе показали, что вместе с большим количеством выделяющихся органических веществ всегда наблюдается присутствие угарного газа (СО) и водорода (H₂). Авторы приводят результаты таких исследований: рис. 1 и 2 иллюстрируют состав газов, выделяющихся при горении различных материалов. Водород и оксид углерода являются обязательными компонентами среди выделяющихся газов на стадии тления в результате пиролиза материалов, и их соотношение постоянно для большинства изоляционных и конструкционных материалов. Следовательно, для контроля процесса тления требуется селективное измерение концентрации водорода и угарного газа, чтобы избежать ложных срабатываний от красок, духов, приготовления пищи, алкоголя и повысить надежность обнаружения пожара

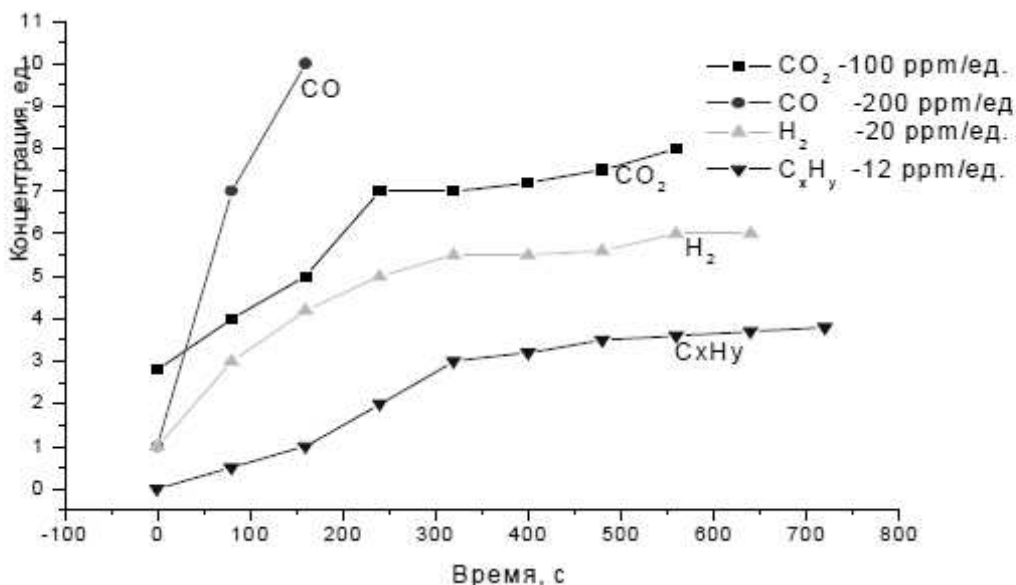


Рис. 1. Выделение газов при тлении хлопчатобумажного фитиля (без пламени)

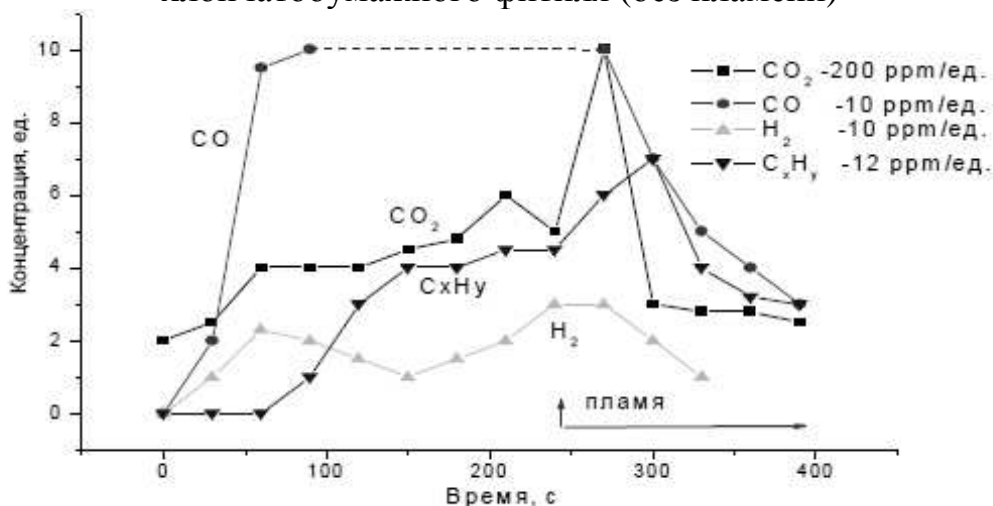


Рис. 2. Выделение газов при тлении и горении бумаги (тление, через 240 с – пламя)

В настоящее время уже разработаны и применяются устройства раннего обнаружения пожара. Это газовые пожарные извещатели, которые реагируют на газы, выделяющиеся при тлении или горении материалов, например, извещатель пожарный газовый ИП435-3А, производимый российской компанией. Но технические характеристики таких систем, такие как энергопотребление, стабильность, селективность и др. еще далеки от идеала. Работа по дальнейшему совершенствованию современных систем пожарной безопасности, а также отдельных технических средств обнаружения загораний (возможности загорания) в настоящее время является актуальной, особенно для объектов, где раннее обнаружение пожароопасной ситуации необходимо для предотвращения пожара или взрыва, который может повлечь за собой гибель людей, экологическую катастрофу, большой материальный ущерб.

Одной из важнейших характеристик систем раннего обнаружения возгорания является селективность газоаналитических сенсоров. Полупроводниковые слои сенсоров чувствительны и к токсичным, и к горючим газам, но дифференцировать сигналы от разных веществ затруднительно, особенно в непрерывном режиме работы. Существует несколько путей повышения селективности. Одним из них является подбор катализаторов для газочувствительного слоя. Такой подход направлен на поиск специфических реагентов для наиболее часто встречающихся газов: оксида углерода, водорода, сероводорода, озона, диоксида азота и др. Но данный способ ведет к изменению технологии производства самих датчиков, дополнительным материальным затратам, связанным с существенными изменениями производственного цикла. Наиболее простым в реализации подходом может стать усовершенствование программы обработки сигналов, которые поступают на микропроцессор прибора.

В данной работе показана возможность реализации такого подхода на примере экспериментального полупроводникового сенсора. В качестве подложки используется мембрана из оксида алюминия с нагревательным элементом из платины. На участок с нагревательным элементом нанесен каталитический слой. Данная конструкция позволяет снизить потребляемую мощность в 10 раз и достичь рекордно малых величин в 2 мВт при «пульсовом методе измерения». Тонкая (10 мкм) керамическая мембрана из окиси алюминия изготавливается по МЭМС технологии. Чувствительные слои из двуокиси олова легированной платиной и палладием производили по золь-гель технологии и наносились трафаретной печатью на зону разогрева в центре мембраны размером 300x300 мкм.

Исследования газовой чувствительности полупроводникового состава проводилось на установке с экспоненциальным разбавлением газа из исходной концентрации атмосферным воздухом. Для эксперимента были выбраны два газа, H_2 и CO с исходными концентрациями 1,4% объемные доли и 127 мг/м^3 соответственно. Каждой из этих смесей первоначально продувалась емкость объемом 1675 см^3 , а затем в емкость подавался воздух с расходом $6,3 \text{ см}^3/\text{с}$. Смесь из емкости подавалась на сенсор, установленный на тестовом стенде измерения проводимости чувствительного слоя. Постоянство расхода позволяло расчетным методом получать концентрацию на выходе из емкости в заданные промежутки времени (начало каждого цикла). Был выбран следующий режим работы сенсора, нагрев до $450 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2-х секунд и удержание температуры, затем остывание до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ и удержание температуры на протяжении 15 секунд. Выбор режима был сделан на основе прошлых экспериментов.

На протяжении всего эксперимента записывались данные изменения проводимости по времени каждого цикла нагрева-охлаждения при непрерывно изменяющейся концентрации газов (падение концентрации по экс-

поненциальному закону). Характерные результаты, показывающие возможность реализации поставленной задачи приведены ниже.

На рис. 3 показано изменение проводимости по времени (соответственно, в зависимости от температуры) при подаче на сенсор водорода для разных циклов нагрева-охлаждения в начале (а), при концентрации 1,4 % об., и ближе к концу эксперимента (б), когда концентрация газа упала в 1000 раз.

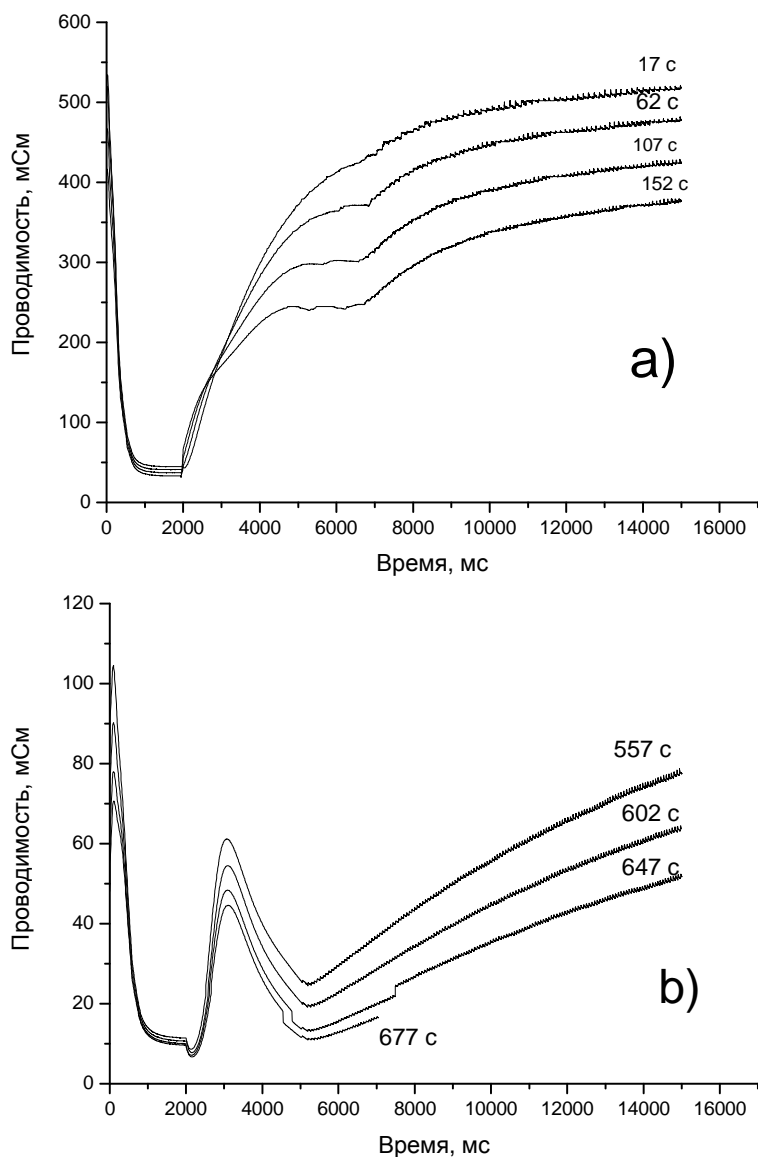


Рис. 3. Изменение проводимости по времени в циклах:
а) 17, 62, 107, 152 с; б) 557, 602, 647, 677 с для водорода

На рис. 4 (а) можно заметить резкий рост проводимости при нагреве сенсора, достигающий 500 и более мСм, и снижение при достижении нагрева 450⁰С. Это указывает на то, что оптимальная чувствительность к водороду находится ниже 300⁰С.

При охлаждении происходит аналогичный процесс возрастания проводимости при достижении температуры 225⁰С. На этот процесс накладывается другой, связанный с восстановлением палладиевого катализатора и

плавным ростом проводимости. Эти два процесса хорошо видны при низких концентрациях (рис. 5 (b)). Абсолютные значения проводимости закономерно снижаются с падением концентрации.

Сравним этот водородный отклик сенсора с откликом на оксид углерода.

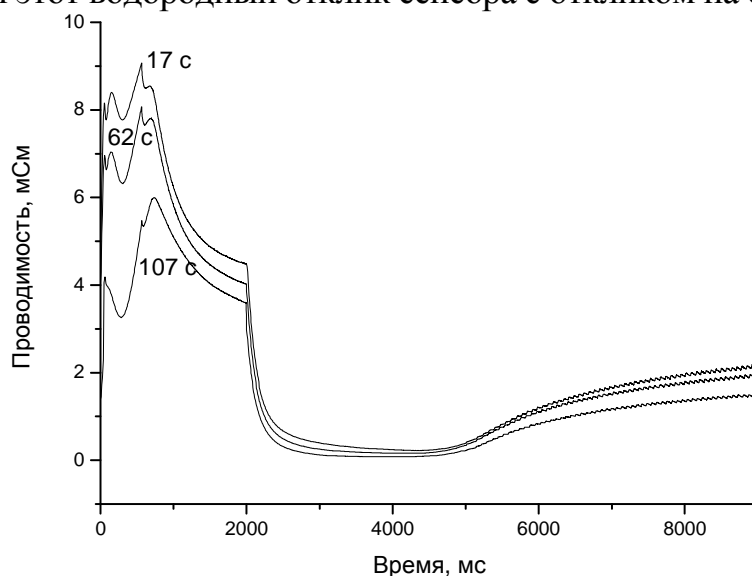


Рис. 4. Изменение проводимости по времени в циклах от начала эксперимента 17, 62, 107 с для CO

Этот отклик сенсора демонстрирует другие зависимости, при подаче на сенсор оксида углерода (CO). Здесь тоже можно отметить несколько характерных точек. Скачок при нагреве виден, как и в случае с водородом, но значительно меньше (до 10 мСм) и имеет несколько пиков, что можно объяснить процессами образования, как окиси палладия, так и двуокиси палладия. При снижении температуры нет «водородного» скачка проводимости.

При удержании температуры на уровне 100 °С с 5-й секунды заметно повышение проводимости характерное для реакции окиси палладия с оксидом углерода.

Сравнение этих двух откликов от разных газов на одном сенсоре позволяет говорить о возможности селективного определения нескольких газов в смеси и реализации данного подхода на программном уровне. Достаточно лишь учесть необходимые характерные точки разных концентраций того или иного газа, установить закономерности на основе экспериментальных данных и воспользоваться этой информацией при создании программного обеспечения для конечных приборов на основе сенсоров каждого типа. Конечно, нельзя забывать о том, что показания будут накладываться друг на друга, вклад в измерения будут вносить и другие составляющие более сложных смесей. Все эти аспекты нужно будет учитывать при создании новых технологических решений в производстве сенсоров, но своевременная и грамотная обработка экспериментальных данных может и должна внести огромный вклад в технологии раннего обнаружения возгорания и загазованности помещений.

О ЕДИНОЙ ПРИРОДЕ ОГРАНИЧЕНИЯ УСИЛЕНИЯ МКП

Мерзлов В.С., Чеверда И.В.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ), Владикавказ
umr@skgmi-gtu.ru

Снижение коэффициента усиления МКП при значениях среднего выходного тока, приближающихся к величине постоянного тока проводимости, принято связывать с накоплением положительных зарядов на стенках каналов. Так, в [1] снижение усиления «объясняется тем, что во время первичного импульса образуются поверхностные заряды, которые полностью не устраняются до возникновения следующего импульса, если постоянная времени RC стенки канала имеет величину, равную или большую времени между импульсами». Согласно [1], следствием увеличения выходного тока является повышение потенциала стенки канала вблизи выходного конца «в результате потери избыточного числа вторичных электронов», что ведет, в свою очередь, к повышению напряженности поля вдоль остальной стенки канала и увеличению постоянного тока в этой части канала.

В [2] рассматриваются два механизма насыщения токовых характеристик МКП. В режиме прохождения одиночного (в частности, «одноэлектронного») импульса ток проводимости, по мнению авторов, можно не учитывать, т.к. вследствие малости величины он не способен восполнить уход вторичных электронов со стенки канала. Поэтому на внутренней поверхности канала возникает положительный заряд, «равный по величине заряду выходного импульса». Вдоль длины канала плотность этого заряда возрастает, а напряженность поля соответственно уменьшается, что ведет к снижению коэффициента вторичной эмиссии и коэффициента усиления МКП. Показано, что при некотором максимальном значении заряда выходного импульса, которое пропорционально произведению напряжения на МКП на диаметр канала, напряженность поля на выходе канала становится равной нулю.

В случае непрерывного режима работы (когда импульсы идут часто) ограничение усиления, по мнению авторов [2], связано с низкой величиной тока проводимости каналов. В то же время отмечается, что «при больших частотах следования одноэлектронных импульсов (большом среднем токе), заряд, возникший при прохождении предыдущего импульса, не успевает «стечь» к моменту прихода следующего. Из-за этого не восстанавливается оптимальное распределение потенциала вдоль канала и усиление снижается».

Внешне приведенные объяснения причин ограничения выходного тока МКП выглядят вполне правдоподобно, однако, не со всеми доводами авторов [1, 2] можно согласиться. Наиболее серьезные возражения вызывает утверждение о том, что после окончания импульса на стенках канала

сохраняются положительные поверхностные заряды, поскольку подобное утверждение противоречит закону сохранения заряда. Если до момента попадания первичного электрона в канал МКП пластина была электрически нейтральной, то и в любой другой момент времени, в том числе и после ухода последних электронов из канала, пластина должна оставаться электрически нейтральной. Тем не менее, выводы о том, что прохождение электронного импульса вдоль канала является причиной возникновения нелинейного распределения потенциала по его длине, и о том, что после прохождения импульса напряженность электрического поля в выходной части канала может быть близкой к нулю, остаются справедливыми.

Попытаемся доказать, что появление нелинейности в распределении потенциала связано не с накоплением зарядов на поверхности стенок, а с процессами переноса заряда в стенках каналов.

Рассмотрим сначала случай, когда первичные электроны пролетают вдоль оси канала, не претерпевая соударений со стенкой. Допустим также для наглядности, что МКП непосредственно перед влетом электронов отключили от источника питания. Поскольку пластину в этом случае можно рассматривать как заряженный плоский конденсатор, а произведение RC имеет величину порядка ($10^{-4} \dots 10^{-3}$) с, то в течение короткого промежутка времени при отсутствии движущихся внутри канала электронов напряжение на МКП можно было бы считать неизменным. Легко видеть, однако, что пролет непрерывно ускоряющихся электронов сквозь канал в соответствии с законом сохранения энергии в рассматриваемом случае ведет к снижению накопленной в конденсаторе энергии (частичному разряду конденсатора) и соответствующему снижению величины зарядов на его обкладках (торцевых поверхностях пластины).

Таким образом, движение свободных электронов внутри канала неизбежно сопровождается движением (в том же направлении) в толще стенок канала положительных зарядов, т.е. протеканием тока, который в электродинамике принято называть наведенным током [3], именно за счет этого тока и разряжается конденсатор.

Если напряжение на МКП задано источником питания и измениться не может, то неизменными будут и заряды на торцевых поверхностях. Однако это не означает, что наведенные токи по стенкам каналов не протекают. Движение электронов внутри каналов всегда вызывает протекание через МКП тока, направленного встречно по отношению к направлению постоянного тока, обусловленного источником питания. Мгновенные значения и форма импульса наведенного тока, определяются соответствующими параметрами конвекционного тока, создаваемого вторичными электронами, движущимися в каналах.

В соответствии с законом сохранения заряда и вытекающим из него законом электростатической индукции, в том сечении канала, где в некоторый момент времени максимальны объемная плотность свободного заряда

и мгновенное значение конвекционного тока, будут достигать максимума и величины наведенного заряда и наведенного тока. Продольная протяженность электронного сгустка внутри канала меньше его длины, а величина заряда этого сгустка по мере его перемещения к выходной плоскости экспоненциально увеличивается. Поэтому область, где напряженность электрического поля снижена в сравнении с ее значением при отсутствии электронов в канале, также перемещается от входа к выходу, а степень снижения напряженности становится заметной лишь в выходной части МКП.

Очевидно, что снижение напряженности поля в одной части канала при фиксированном напряжении на МКП неизбежно ведет к увеличению напряженности в других частях. Это означает, что наведенный ток в стенках, встречный по отношению к направлению тока проводимости, протекает только в той области канала, в которой находится сгусток вторичных электронов. В других же областях стенок канала движение электронов сгустка будет вызывать протекание наведенного тока, совпадающего по направлению с током проводимости, обусловленным источником питания.

Выходной ток МКП в общем случае представляет собой некоторую нестационарную последовательность достаточно коротких импульсов. Средняя длительность этих импульсов в режимах, при которых наступает насыщение, может быть существенно (не менее, чем на порядок) меньше средней длительности промежутков между импульсами, соответственно, мгновенные значения конвекционного тока на порядок и более превышают его среднее значение. Все это позволяет предположить, что наведенный ток в стенках имеет не только резистивную, но и емкостную составляющую, а эквивалентной схемой МКП в целом, стенок отдельного канала и любого локального участка МКП или канала является параллельное соединение резистора и конденсатора.

Представим в наиболее упрощенном виде эквивалентную схему канала как последовательное соединение двух элементарных ячеек, каждая из которых содержит параллельно соединенные резистор и конденсатор. Пусть R_2 и C_2 - сопротивление и емкость выходного участка стенок канала, протяженность которого определяется продольной протяженностью электронного сгустка вторичных электронов, а R_1 и C_1 - сопротивление и емкость начального участка стенок канала, в пределах которого свободных электронов в канале уже нет. Отметим, что $R_1 C_1 = R_2 C_2 = R C$, где R и C - сопротивление и емкость пластины в целом.

В свете вышеизложенного можно утверждать, что напряженность продольного электрического поля в выходной части канала (пока в этой области еще есть движущиеся вторичные электроны) будет уменьшаться (емкость C_2 разряжается), а напряженность поля в другой части - расти (емкость C_1 заряжается). Таким образом, прохождение электронных импульсов в каналах МКП должно приводить не к накоплению зарядов на поверхности стенок, а к перезарядке неких парциальных емкостей, кото-

рые условно можно выделить в составе распределенного импеданса канала или МКП в целом.

Далее следует отметить, что в процессе движения электронов внутри канала изменение кривой распределения потенциала вдоль оси канала происходит мгновенно. После окончания электронного импульса сформировавшееся нелинейное распределение потенциала не исчезает мгновенно, емкость C_1 должна разрядиться, а емкость C_2 - зарядиться до равновесных значений зарядов, но скорость этих процессов будет определяться величинами постоянных времени соответствующих цепей.

При увеличении частоты повторения электронных импульсов (увеличении входного тока) или при увеличении амплитуды одноэлектронного импульса (увеличении напряжения на МКП) снижение напряженности поля в выходной части МКП будет приводить к ограничению коэффициента усиления и выходного тока.

Литература

1. Шаген П. ЭОП с канальным электронным умножением. / Достижения в технике передачи и воспроизведения изображений. М.: МИР, 1978. Т. 1.
2. Берковский А.Г., Гаванин В.А., Зайдель И.Н. Вакуумные фотоэлектронные приборы. – М.: Радио и связь, 1988.
3. Гвоздовер С.Д. Теория электронных приборов сверхвысоких частот. – М.: Гостехиздат, 1956.

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ДАТЧИК НЕЙТРОНОВ

Анаев А.В.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Для радиационного контроля производства, хранилищ радиоактивных материалов, а также контроля таможенных пунктов, вокзалов, аэропортов через которые ежедневно проходят тонны различных грузов требуется легкий (переносной) детектор нейтронов с высокой эффективностью регистрации нейтронов. Имеющиеся приборы, измеряющие радиационный фон, с трудом различают основные компоненты составляющих его излучений, которые воздействуют на живой организм: гамма-лучи, протоны и нейтроны. Кроме того, сканеры, включающие в свой состав датчики нейтронов, в отличие от обычных рентгеновских установок, могут с высокой точностью определять химический состав веществ, находящихся в закрытой упаковке. Это позволит не только определять взрывчатку и наркотики, но и проводить сортировку угля по примесям серы, или проверять качество бетона. Детектор нейтронов может быть использован для исследования нейтронных импульсных генераторов или других источников нейтронного излучения, применяемых в научных и медицинских сферах. Знание параметров нейтронного источника позволяет рассчитать необходимую дозу облучения опухоли для лечения онкологических заболеваний с помощью нейтронно-захватной терапии.

Кинетическая энергия нейтронов, которые возникают от естественных источников нейтронного излучения или созданных человеком нейтронных генераторов, как правило, не превышает 100 МэВ. Для нейтронов таких энергий характерны следующие реакции:

- Упругое рассеяние (ядра отдачи)

При столкновении нейтронов с ядрами вещества, образуются быстро летящие ядра, которые называются ядрами отдачи. Эти заряженные частицы расходуют свою энергию на ионизацию (электрон покидает атом) и на возбуждение атомов вещества (переход электрона на уровень с большей энергией).

- Неупругое рассеяние

При взаимодействии нейтронов с веществом происходит ядерная реакция, в результате образуются гамма-квант γ , альфа-частица α или протон p .

Так как нейтроны регистрируются по вторичным признакам датчик будет определять результат реакции нейтронов с конверторами (заряженные частицы такие как конверсионные электроны e^-), это позволит увеличить КПД и снизить энергию излучения. Конструкция такого датчика построена на основе многослойной полупроводниковой структуры, состоящей из матриц диодных элементов на кремния. Особенностью структуры является использование в качестве конвертора гадолиния (Gd). Основные сведения

о взаимодействии нейтронов с гадолинием (Gd) представлены в таблице 1, из которой видно, что сечение реакции гадолия с нейтронами различно для изотопов Gd^{155} , Gd^{157} , Gd^{158} :

$n+Gd^{155} \rightarrow Gd^{156*} \rightarrow Gd^{156} + (\gamma\text{-спектр} + \text{конверсионные электроны}; 7.9 \text{ МэВ}) (39\text{-}199\text{кэВ})$

$n+Gd^{157} \rightarrow Gd^{158*} \rightarrow Gd^{158} + (\gamma\text{-спектр} + \text{конверсионные электроны}; 8.5 \text{ МэВ}) (29\text{-}182\text{кэВ})$ (рис 1).

Таблица 1. Основные сведения о взаимодействии нейтронов с гадолинием (Gd)

Изотоп	Агрегатное состояние	Сечение реакции, барн	Длина своб. пробега	Продукты реакции и их энергия
Gd^{155}	тв.	49000	6.7 мкм	e_k 39-199
Gd^{157}	тв.	254000	1.3 мкм	e_k 29-182

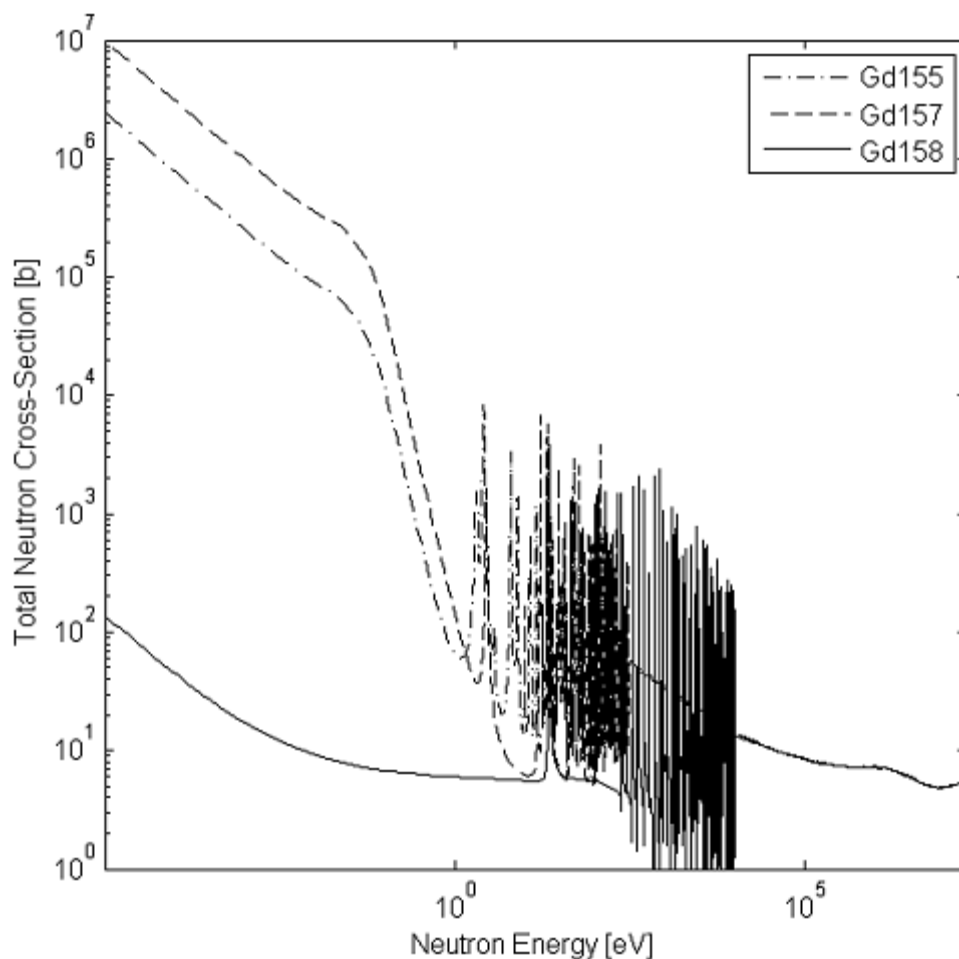


Рис. 1. Зависимость сечения реакции Gd от энергии нейтронов.

Фрагмент матрицы и структура разработанной ячейки датчика нейтронов представлена на рис. 2. Нейтроны взаимодействуют с поверхност-

ным металлическим слоем (Gd толщиной 3-6 мкм), в результате происходит реакция приводящая к излучению γ -квантов и образованию конверсионных электронов, при этом для контроля параметров можно использовать энергию излучения менее 200кэВ.

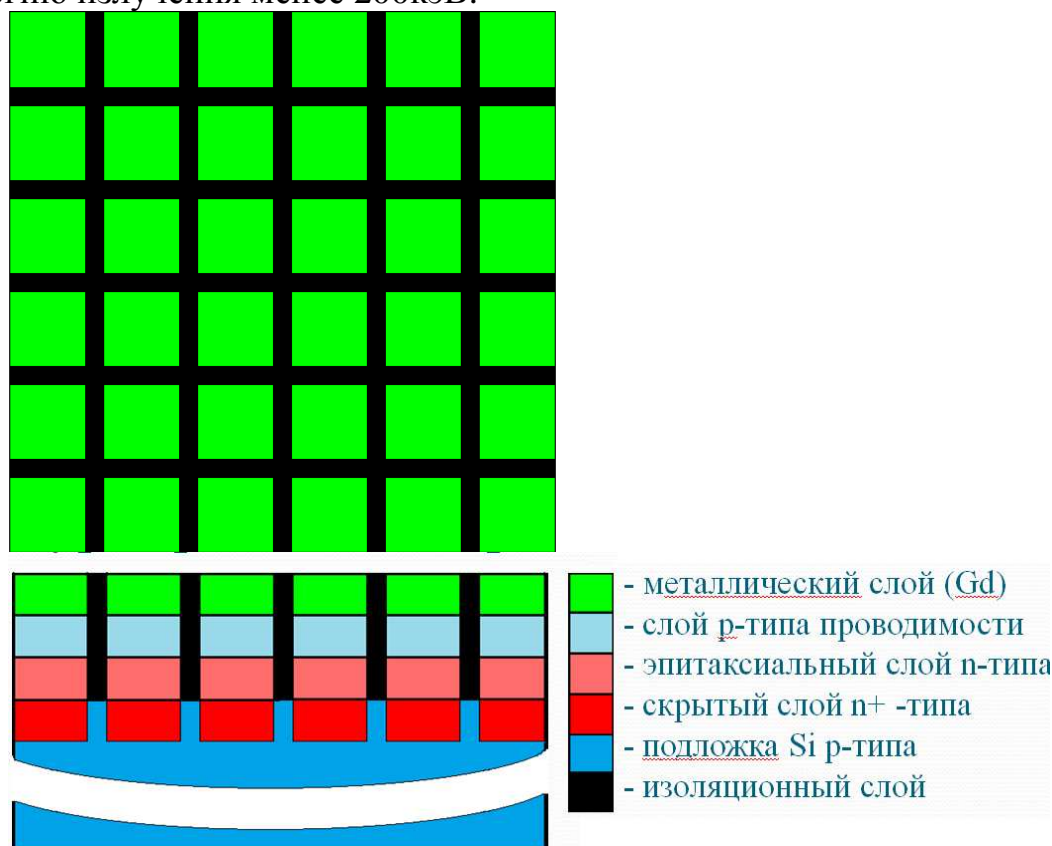


Рис. 2. Полупроводниковый нейтронный датчик

Многослойную полупроводниковую структуру из диодных матриц, позволяет обеспечить практически полное поглощение γ -излучения, в то время как конверсионные электроны будут проникать в область *p-n*-перехода структуры, где впоследствии и происходит регистрация.

Матрица диодов формируется на пластине монокристаллического кремния *p*-типа проводимости, вблизи рабочей поверхности, которой формируется скрытый слой *n*⁺-типа. Скрытый слой обеспечивает снижение сопротивления диодной структуры и может одновременно являться слоем для коммутации строк. *P-n*- переход диода формируется в эпитаксиальной пленке *n*-типа проводимости, нанесенной на поверхность монокристаллической пластины. Контакт к *p*- слою диода обеспечивается металлическим слоем, в котором происходит поглощение нейтронов. Этот же слой выполняет функцию коммутации столбцов матрицы.

Особенностью данной матричной структуры является возможность достаточно точного (порядка мкм) определения координат и энергетического спектра нейтронного пучка попадающего на датчик. Эта точность обеспечивается за счет снижения сопротивления диодной структуры путем формирования скрытого высоколегированного слоя *n*⁺.

Характеристики датчика нейтронов с конвертором из гадолиния полученные в ходе исследований приведены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики датчика нейтронов с конвертором из гадолиния

Тип детектора	Заряж. частица	Энергия	Длина своб. пробега нейтрона, мкм	Толщина конвертора, мкм	Размер, мм	К П Д
Конвертор Gd	e^-	< 0,182	1,3	3	58×58×0,5	60 %

Благодаря большому сигналу, отвечающему одному акту ионизации, такие приборы измеряют энергию частиц точнее детекторов всех других типов. Кроме того, благодаря небольшим размерам и простоте в обращении они идеально подходят для портативных устройств радиационного контроля.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В МИКРОКАНАЛЬНОЙ ПЛАСТИНЕ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

Молоканова О.О., Молоканов О.А., Кармоков А.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

При работе микроканальной пластины (МКП) в составе электронно-оптического преобразователя под действием электрического тока протекающего через пластину последняя нагревается, и этот нагрев может оказать существенное влияние на параметры прибора [1]. В связи с этим представляет интерес вопрос о температурном профиле внутри МКП и о величине перегрева торцевой поверхности относительно окружающих тел.

При изучении температурной зависимости электрических свойств МКП встает вопрос об учете влияния джоулева тепла, выделяющегося при прохождении тока через пластину, на ее температуру. Можно выделить две составляющих этой задачи: первое – построение температурного профиля по толщине МКП, возникающего при растекании выделяющегося тепла к торцам, и второе – перегрев торцевой поверхности МКП относительно окружающих тел с излучением тепла в окружающее пространство.

Рассмотрим оба процесса в стационарных условиях, то есть по истечении времени установления теплового равновесия в системе.

Температурный профиль вдоль канала. Одному каналу МКП диаметром d_k соответствует сечение межканальных стенок с эффективным диаметром

$$d_{ст}^{эф} = d_k \sqrt{\frac{k}{h-k}}, \quad (1)$$

где k – прозрачность МКП. Если обозначить геометрический калибр каналов α_k , то отношение длины h теплопроводящего стержня к его эффективному диаметру можно выразить как

$$\alpha_{ст}^{эф} = \frac{h}{d_{ст}^{эф}} = \alpha_k \sqrt{\frac{h-k}{k}}. \quad (2)$$

Конструкцией многих типов МКП прозрачность k , обычно, задается величиной близкой к 0,6, это значение мы и примем в расчетах. Калибр каналов α_k , не теряя общности рассуждений, можно принять равным 45. Тогда эффективный калибр одного теплопроводящего стержня $\alpha_{ст}^{эф} \approx 55$. Такое значение калибра теплопроводящего стержня позволяет, с точки зрения растекания тепловых потоков, рассматривать межканальные стенки как тонкие длинные однородные стержни с источниками тепла, равномерно распределенными по их длине. Также допустим, что сопротивление по всей длине канальной стенки распределено равномерно.

Задача нахождения стационарного температурного поля в таком стержне описывается одномерным стационарным уравнением теплопроводности

$$\frac{d^2T}{dx^2} + \frac{q}{\lambda} = 0, \quad (3)$$

общее решение которого имеет вид

$$T(x) = -\frac{q}{2\lambda}x^2 + C_1x + C_2, \quad (4)$$

где x – координата, отсчитываемая от средней плоскости МКП, q – плотность мощности, выделяемой в стержне, λ – теплопроводность материала стержня.

Предполагая, из соображений симметрии, равные условия теплоизлучения обоих торцов пластины получим равные температуры торцов $T_1=T_2$, получаем, что постоянная составляющая градиента в (4) – константа $C_1=0$. Далее, считая, что

$$T(x) = -\frac{q}{2\lambda}x^2 + C_2, \quad (5)$$

$$T_1 = T(l/2) = -\frac{q}{2\lambda} \cdot \frac{h^2}{4} + C_2, \quad (6)$$

получим температурный профиль внутри пластины:

$$T - T_1 = \frac{q}{2\lambda} \left(\frac{h^2}{4} - x^2 \right). \quad (7)$$

Распределение температуры по длине канала $T=T(x/h)$, рассчитанное по (7), представлено на рис 1.

Как видно из рисунка, при мощностях выделения, соответствующих номинальному режиму МКП (2...5 мВт), превышение температуры в центре не достигает 0,01 градуса и даже при мощности 250 мВт не достигает 0,2 градуса. Следует отметить, что полученный профиль по амплитуде существенно отличается от приведенного на рис. 17 в [1].

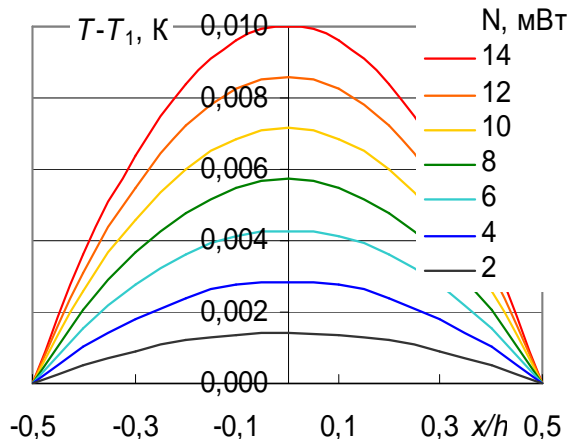


Рис 1. Температурный профиль МКП при разных выделяющихся мощностях

Равновесная температура торцов. Мощность N_0 теплового излучения от гладкой металлической поверхности с интегральной степенью черноты $\varepsilon=\varepsilon(T)$ и эффективной площадью излучения S при температуре окружающих тел T_0 определяется законом Стефана–Больцмана

$$N_0 = S\varepsilon\sigma T_0^4, \quad (8)$$

где коэффициент пропорциональности σ – постоянная Стефана–Больцмана, равная $5,670327 \times 10^{-8}$ Вт/(м²К).

Если в излучающем теле за счет внутренних источников выделяется тепловая мощность N_1 , то тепловое равновесие устанавливается при температуре излучающей поверхности T_1 , которая определяется соотношением

$$N_0 + N_1 = S\varepsilon\sigma T_1^4. \quad (9)$$

Из (8) и (9) легко получается величина перегрева излучающей поверхности относительно окружающих тел $\Delta T = T_1 - T_0$.

$$\Delta T = \sqrt[4]{T_0^4 + \frac{N_1}{S\varepsilon\sigma}} - T_0. \quad (10)$$

Для большей наглядности функции (10) представим ее через N_0

$$\Delta T = T_0 \left(\sqrt[4]{1 + \frac{N_1}{N_0}} - 1 \right). \quad (11)$$

Из (11) явно видно, что зависимость $\Delta T = \Delta T(T_0)$ представляет собой убывающую функцию от температуры окружающих тел при любых значениях T_0 , в то время как функция $\Delta T = \Delta T(N_1)$ близка к линейной в области $N_1 < N_0$, что удобно для экстраполяции значений ΔT .

При температурах, близких к комнатной интегральную степень черноты для многих металлов в полированном состоянии [4], в том числе и для хрома [5], с приемлемой точностью можно положить равной 0,1. Можно допустить, что МО не отсасывает тепло от МКВ. Можно также допустить, что плотность теплового потока с площади сечения каналов такая же, как и с торцов межканальных стенок. Тогда за полную площадь излучения можно принять удвоенную площадь торца МКВ $2S_{\text{МКВ}} = 5,1 \text{ см}^2$.

Значения ΔT можно протабулировать в зависимости от T_0 и N_1 , а также построить семейства графиков $\Delta T = \Delta T(T_0)$ при разных значениях N_1 и $\Delta T = \Delta T(N_1)$ при разных температурах.

На рис. 2 и 3 показаны оба семейства зависимостей $\Delta T = \Delta T(T_0)$ и $\Delta T = \Delta T(N_1)$, соответственно.

В условиях экспериментов по изучению электропроводности МКП напряжение на пластине составляло 800 В, а ее сопротивление при комнатной температуре можно принять равным 200 Мом. Таким образом, при комнатной температуре в установившемся режиме в образце выделялась мощность $\sim 3,2$ мВт. Таким образом, при комнатной температуре перегрев пластины не превышал 1,3 градусов. Следует заметить, что каждое из сделанных нами допущений завышает расчетные данные, и полученные числа можно рассматривать как верхние оценки.

Для наглядности на рис. 4 показан суммарный продольный (вдоль каналов) температурный профиль рассчитанный для $T_0 = 300$ К и мощности, выделяемой в резистивном слое $N_1 = 2,5$ мВт.

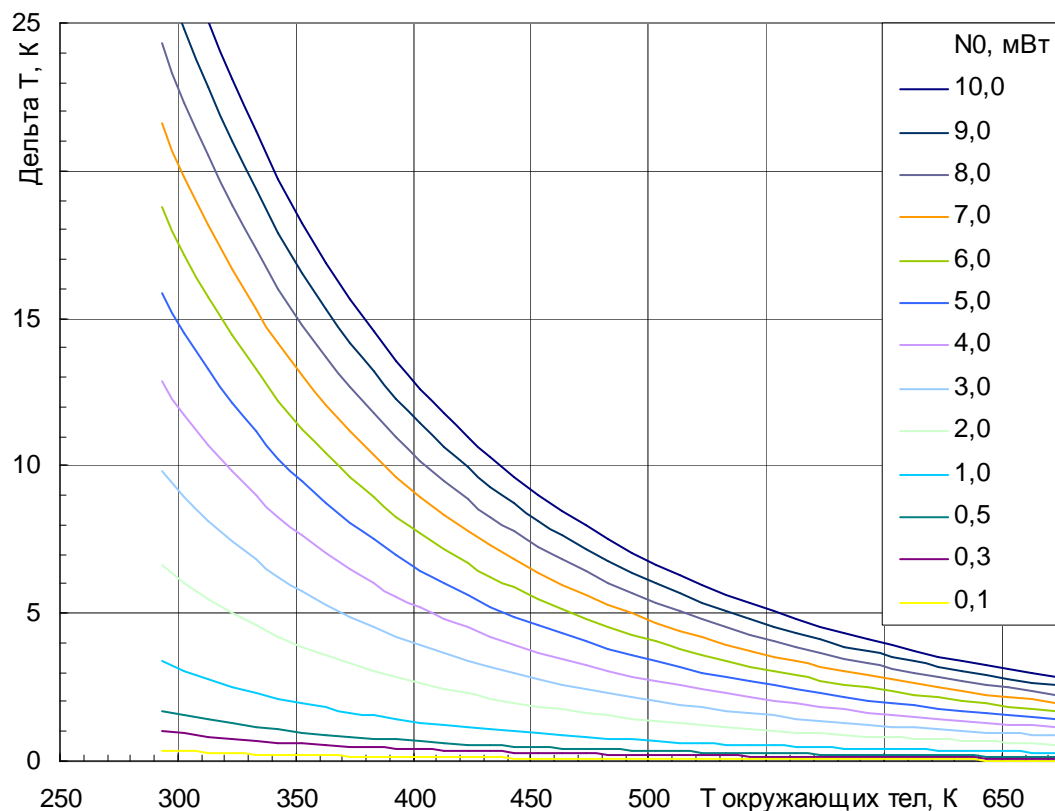


Рис. 2. Перегрев ΔT МКП при разных выделяющихся мощностях N_1

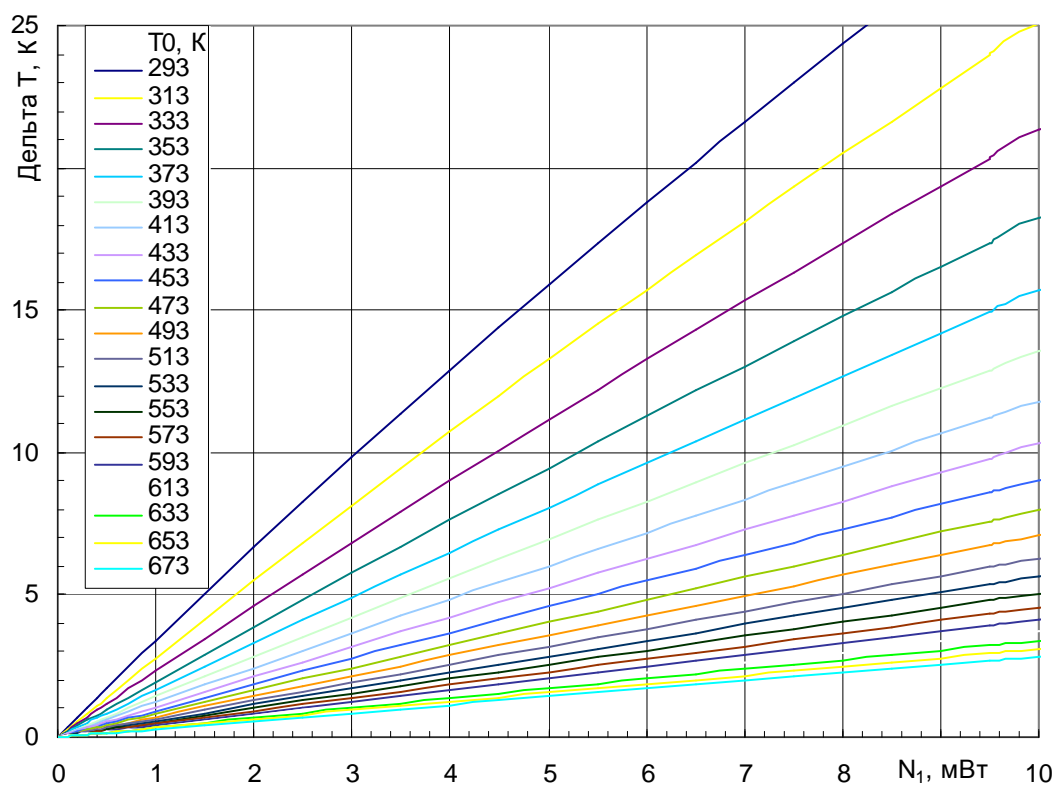


Рис. 3. Перегрев ΔT МКП при разных температурах T_0 окружающих тел

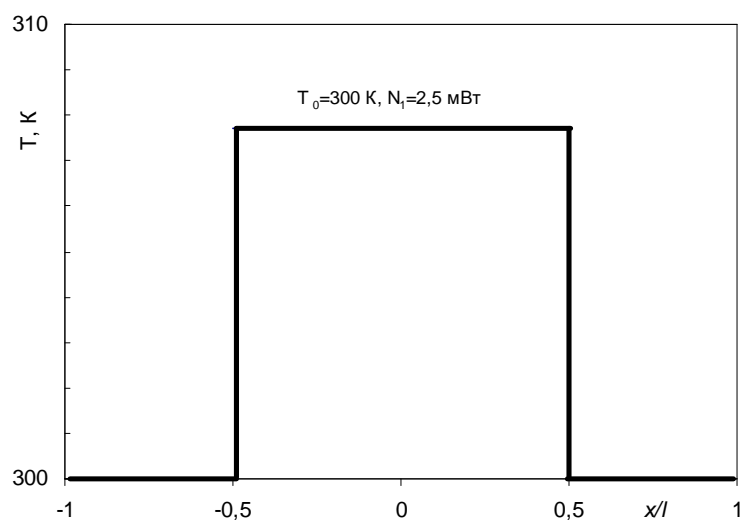


Рис. 4. Суммарный продольный (вдоль каналов) температурный профиль МКП, рассчитанный для $T_0=300$ К и мощности, выделяемой в резистивном слое $N_1=2,5$ мВт

Таким образом, как видно по рис. 4, для реальных условий эксплуатации МКП распределение температуры имеет плоский профиль, и перегрев не превосходит нескольких градусов, относительно окружающих элементов конструкции прибора применения.

Работа выполнена в рамках договора с Владикавказским технологическим центром БАСПИК.

Литература

1. Кулов С.К. Микроканальные пластины (Конспект лекций). - Владикавказ. ВТЦ Баспик – 2001 г.
2. Богданова И.В., Кулов С.К., Платов Э.А. Исследование проводимости МКП на атмосфере. С. 128-137.
3. Хатухов А.А., Ашхотов О.Г. Резистивные характеристики базовых стекол МКП и их одиночных каналов. С. 256-262.
4. Gubareff C. G. e. a. Review of the Thermal Property Values for Metals and Other Materials, 1957.
5. Goldsmith A., Watermann T.E., Hirschhorn H. I. Handbook of thermo-physical properties of solid materials. Vol. I – IV. Oxford – London: Pergamon Press, 1963.

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЙ ПЛАНАРНЫЙ ПОЛЕВОЙ ТРАНЗИСТОР Мустафаев Г.А., Уянаева М.М., Мустафаев А.Г., Исабекова М.С.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Полевые транзисторы на основе аморфного кремния ($a\text{-Si}$) являются перспективными для использования в качестве матричных элементов в электронных устройствах. Однако им свойственны такие недостатки, как низкая стабильность характеристик, сложность технологии и неудовлетворительные электрические параметры. Предлагаемая конструкция планарного полевого транзистора (ПТ) на основе $a\text{-Si}$ позволяет устранить эти недостатки.

На рис. 1 показано поперечное сечение полевого транзистора. Области истока и стока выполнены из микрокристаллического $n^+\text{-Si}$ ($n^+\text{-}\mu\text{s}\text{-Si}$), который обладает меньшим удельным сопротивлением, чем $n^+\text{-a-Si}$ и позволяет уменьшить паразитное сопротивление истока и стока. В качестве подзатворного диэлектрика используется термически выращенный слой SiO_2 (4), углубленный в исходный $n^+\text{-a-Si}$. Благодаря использованию метода низкотемпературного термического окисления [1] удается обеспечить удовлетворительные свойства границы раздела диэлектрик/полупроводник, чем в обычных ПТ на $a\text{-Si}$, использующих в качестве подзатворного диэлектрика полученный плазменным осаждением Si_3N_4 . Этим может быть достигнута более высокая стабильность рабочих характеристик ПТ. Поскольку все электроды лежат на одной поверхности, электронам не приходится пересекать слой $n^+\text{-a-Si}$, как в структурах со ступенчатым расположением электродов [2, 3], так что остаточное сопротивление оказывается достаточно малым. Большая толщина слоя SiO_2 (6), полученного химическим осаждением из газовой фазы, в местах перекрытия электрода затвора и областей истока и стока обеспечивает малую величину емкости перекрытия.

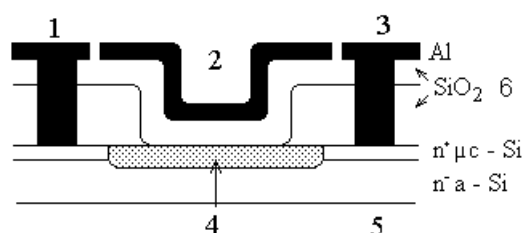


Рис. 1. Поперечное сечение полевого транзистора. 1 — исток, 2 — затвор, 3 — сток, 4 — SiO_2 , 5 — подложка, 6 — SiO_2

В качестве подложки для изготовления ПТ использовалась пластина монокристаллического Si с термически выращенным 400-нм слоем SiO_2 . С помощью плазменного химического осаждения из газовой фазы при температуре подложки 280°C последовательно наносились 300-нм слой $n^+\text{-a-Si}$ и 20-нм слой $n^+\text{-}\mu\text{s}\text{-Si}$. Затем методом химического осаждения из газовой фазы при 250°C наносился 500-нм слой SiO_2 .

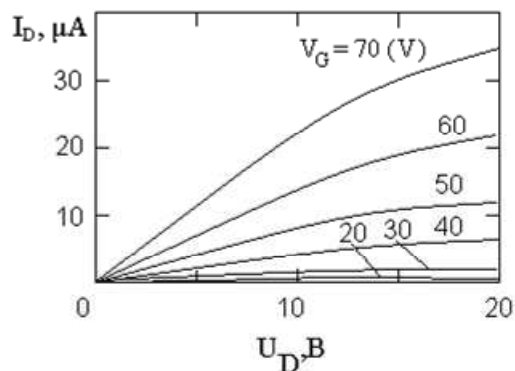


Рис. 2. Стоковые характеристики ПТ

После стравливания этого окисла везде, кроме областей истока и стока, пластины помещались в герметичную ампулу вместе со смесью азотной и серной кислот, где они выдерживались 4 ч при температуре $250^\circ C$. При этом на всех не защищенных SiO_2 участках поверхности происходило полное окисление слоя $n^+-\mu c-Si$ и частичное окисление n^-a-Si . Затем производилось стравливание n^-a-Si и выращенного из $n^+-\mu c-Si$ слоя SiO_2 со всей поверхности за пределами транзисторных структур, и наносился 200-нм слой SiO_2 методом химического осаждения из газовой фазы, с тем чтобы увеличить напряжение пробоя затвора и закрыть боковую поверхность островка n^-a-Si . После вскрытия контактных окон истока и стока напылялся Al и формировался рисунок электродов истока, стока и затвора. Затем пластины отжигались в водороде при $350^\circ C$ в течении 30 мин.

На рис. 2 приведены стоковые характеристики ПТ в линейной области при напряжениях затвора $V_G = 20 \div 70$ В. Наклон характеристики пропорционален разности $V_G - V_T$, где V_T - пороговое напряжение. Это свидетельствует о малой величине паразитного сопротивления ПТ.

Для ПТ величина отношения токов открытого и закрытого состояний составляет 10^6 при $V_D = 10$ В.

Несмотря на малую толщину слоя $n^+-\mu c-Si$, величина остаточного сопротивления, вносимого участками этого слоя между краями канала и контактных окон, может быть сделана достаточно малой. Так при удельном сопротивлении и толщине $n^+-\mu c-Si$ соответственно 0,1 Ом·см и 20 нм и расстоянии между каналом и окном 10 мкм остаточное сопротивление составляет 30 Ом/(см ширины канала). Это очень мало по сравнению с сопротивлением самого канала в открытом состоянии, которое при толщине окисла 100 нм, составляет $\sim 1,4 \cdot 10^2$ Ом/см.

Литература

1. Y. Uchida, T. Ikegami and M. Matsumura. // Submitted to Jpn. J. Appl. Phys. (1985).
2. P.K. Weimer: "A New Thin-Film Transistor", Proc IRE-50 (1962) 1462.
3. M. Matsumura, S.I. Kuno and Y. Uchida. // J. de Physique 42 (1981) с. 4-519.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТЕЙ САПР НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ALTIUM DESIGNER

Карякин А.Т.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В основе системы Altium Designer лежит программная платформа Design Explorer (DXP), объединяющая в себе различные модули для реализации всех функций сквозного автоматизированного проектирования:

- редактор схем;
- редактор библиотек моделей электронных компонентов;
- программу моделирования всевозможных схем РЭС;
- текстовый редактор списка соединений и описаний на языке VHDL;
- редактор синтеза логики для ПЛИС;
- редактор печатных плат, автотрассировщик;
- интерфейсы импорта и экспорта;
- САМ-средства и др.

DXP – программная платформа для решения всех задач в Altium Designer [1]. В случае отсутствия в системе нужных функций пользователю предлагается специальный набор Software Development Kit, позволяющий создавать собственные вспомогательные модули, которые затем будут прочно интегрированы в единую систему. Благодаря наличию этого модуля полностью снимаются какие-либо ограничения на дальнейшее развитие пакета Altium Designer как компанией-разработчиком, так и самими пользователями.

Важные особенности DXP-платформы:

- среда DXP представляет собой 32-разрядное клиент-серверное приложение, предназначенное для работы под управлением операционных систем Windows XP SP2 Professional или выше;
- работа с файлом проекта Altium Designer, который представляет собой специальный служебный файл, содержащий ссылки на отдельные документы и определяющий права доступа к ним в рамках DXP;
- широкие возможности по созданию документов и подключению к проекту или добавлению существующих документов, а также исключению из проекта;
- запуск DXP осуществляется самостоятельно или путем выбора в папке любого документа, относящегося к проекту Altium Designer;
- 3 уровня настройки: системы и редактора (из единого меню) и документа;
- состав команд главного и всплывающих меню (кроме команд меню DXP, которое относится ко всей платформе) меняется в зависимости от вида текущего проекта и активности соответствующего редактора;

- панели и окна рабочей области могут быть специфически настроены пользователем;
- количество подключенных к работе с системой Altium Designer мониторов ограничивается только возможностями видеокарты ПК;
- дублирование почти всех пунктов меню DXR «горячими» клавишами позволяет значительно ускорить работу;
- отдельные документы проекта могут храниться на одном (сервере) или нескольких ПК в рамках локальной вычислительной сети;
- допускается множественный доступ к одним и тем же файлам и использование одного документа в разных проектах;
- реализован функционал для совместной работы разработчиков как одного подразделения, так и различных подразделений предприятия;
- хранение «истории» (до 8 версий) проекта обеспечивает контроль, сравнение и восстановление данных проекта, а также сохранение целостности проекта при непредвиденных сбоях.

Одной из функций DXR является ввод и поддержка разного вида проектов:

1. Проект печатной платы (файлы – *.PrjPCB) – построение схемы на основе библиотек, моделирование, создание конструкции ПП, получение производственных файлов (ODB++, Gerber, NC Drill).

2. Интегрированная библиотека (*.LibPkg, *.IntLib) – компиляция компонентов библиотечного пакета в единый файл интегрированной библиотеки.

3. Проект логического ядра (Core Project – *.PrjCor) – создание элементов логической структуры проекта ПЛИС.

4. Проект ПЛИС (FPGA Project – *.PrjFpg) – формирование схем или HDL-описания логики, ввод ограничений, компиляция заданной логики в формат обмена EDIF.

5. Встроенный проект (Embedded Project – *.PrjEmb) – проектирование программного приложения на языках C или Assembler.

6. Скрипт-проект (*.PrjScr) – автоматизация с использованием интерфейса программирования приложений API на скрипт-языках (DelphiScript, EnableBasic, VB Script, JavaScript и др).

Важным шагом в достижении нужного результата при создании проекта РЭС является процесс отладки работы схемы устройства еще до его воплощения «в железо», поэтому в состав Altium Designer включена программа моделирования, которая позволяет разработчику сразу по окончании создания принципиальной схемы начать ее анализ, изменять параметры и проводить статистический анализ.

Основные возможности:

- расширенная версия пакета Berkeley SPICE3f5/XSPICE для моделирования любой комбинации из аналоговых и цифровых устройств (смешанных схем);
- цифровые устройства, включенные в библиотеки моделей, описаны с помощью патентованного языка Digital SimCode™;
- возможность моделировать и синтезировать устройства, описанные на языке HDL (VHDL, Verilog);
- в расчете учитываются почти все реальные параметры (для цифровых схем – задержка распространения, время установки и удержания, учет нагрузки на всех выводах устройств и т.д.);
- программа содержит модели источников сигналов, имеющих линейные и нелинейные зависимости. Они предназначены для построения эквивалентных схем различных устройств, рассматриваемых как «черный ящик»;
- результаты компьютерного анализа, как правило, идентичны результатам, получаемым при макетировании, а смоделированное поведение устройств в точности воспроизводит работу реального изделия;
- поддержка моделей от ведущих производителей: Motorola, Texas Instruments и др., которые создают модели для обеспечения максимальной совместимости с аналоговым моделированием. Система позволяет использовать эти модели непосредственно, без дополнительной адаптации;
- для всестороннего тестирования и анализа схемы пользователю предоставлено более 20 000 математических моделей;
- при размещении элемента на листе принципиальной схемы происходит автоматическое установление связи с соответствующей моделью для анализа схемы;
- полученные выходные сигналы, результаты их математической обработки и различные функции (зависимости) могут быть отображены в специальном окне.

Altium Designer поддерживает большое количество типов анализа, в том числе:

- частотный анализ в режиме малого сигнала;
- анализ переходных процессов;
- расчет спектральной плотности внутреннего шума;
- анализ передаточных функций по постоянному току;
- статистический анализ выходных электрических параметров схемы методом Monte-Carlo;
- анализ влияния изменений значений параметров элементов схемы и температуры на работу схемы;
- спектральный анализ Фурье;
- возможности по математической обработке рассчитанных сигналов: их сложения, вычитания, применения к ним различных математических функций.

По результатам пробного тестирования основных модулей системы можно считать, что Altium Designer позволяет избавиться от проблем, связанных с устаревшими принципами разработки, представляя современный программно-аппаратный комплекс и выстраивая качественно новую технологию проектирования электронных средств (РЭС) на базе печатных плат и программируемых логических интегральных схем (ПЛИС). Это решение позволяет вести проектные работы в сквозной согласованной среде и тестировать проектируемую систему еще на этапе моделирования — прототип устройства появляется задолго до его физического воплощения: отлаженный, согласованный и полностью предсказуемый.

Литература

1. www.protel.com

РАЗРАБОТКА VERILOG — ПРОГРАММЫ
ПОВЕДЕНЧЕСКОЙ МОДЕЛИ СУММАТОРА

Карякин А.Т., Казаков О.Г.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Данная работа посвящена практической разработке цифровых устройств на основе языка Verilog. Для рассмотренного устройства разработана модель одного уровня абстракции: поведенческая модель. Разработка и моделирование проекта с использованием логических вентилях, модулей и примитивов тесно связаны с логической структурой проекта, однако эти конструкции не обеспечивают необходимый уровень абстракции для описания комплекса высокоуровневых аспектов системы. Для решения этой проблемы используется поведенческое описание, позволяющее в полной мере использовать возможности языка для описания проекта на высоком уровне абстракции – т.е. переходу от описания логической структуры к описанию поведения объекта [1]. Поведенческое описание широко используется в таких объектах как always-блоки, initial-блоки, задачи и функции (в функциях используется только поведенческое описание). Поведенческое описание характеризуется одним главным признаком – последовательным выполнением операторов. Это говорит о том, что такое описание может быть локализовано между парой ключевых слов begin – end. Все что находится вне этой пары относится к структурному описанию. Основные операторы такого описания в целом очень похожи на выражения обычных языков программирования. К таким операторам относятся операторы ветвления (if), выбора (case, casex, casez), цикла (for, while, repeat, forever). Такие операторы нельзя применять в структурном описании или внутри пары ключевых слов fork – join. В работе рассмотрены синтаксис этих операторов и их типичное применение.

Сумматоры представляют собой один из наиболее широко используемых типов цифровых устройств и входят практически в каждый проект синтезируемых электронных схем [2]. Ниже представлен текст Verilog-программы, реализующий сумматор, интерфейсная модель которого представлена на рис. 1.

Интерфейсная модель сумматора Adder содержит 5 входных сигналов:

- 32-битные входы для слагаемых A и B,
 - сигнал разрешения ADD_EN,
 - инверсный сигнал сброса RESET_n,
 - сигнал синхронизации CLK,
- а также 3 выходных сигнала:
- 32-битный результат сложения OUT,
 - сигнал переполнения COUT;

- признак конца обработки VALID.

Последний из выходных сигналов устанавливается равным логической единице в том случае, если на выходе сумматора сформирован сигнал суммы, соответствующий текущему значению слагаемых, в противном случае – значение сигнала VALID равно нулю.

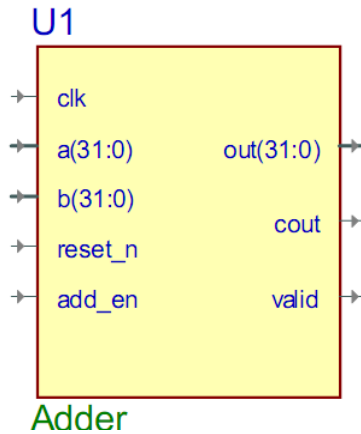


Рис. 1. Интерфейсная модель сумматора

Ниже приводится текст Verilog-программы, реализующий поведенческую модель сумматора:

```
// ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ
`define DEL 1 // Задержка распространения сигнала в
              // сумматоре. Нулевая задержка может
              // привести к проблемам.
`define BITS 32 // Разрядность операндов сумматора
clk
a(31:0)
b(31:0)
reset_n
add_en
out(31:0)
cout
valid
Adder
// ГЛАВНЫЙ МОДУЛЬ
module Adder(
    clk,
    a,
    b,
    reset_n,
    add_en,
    out,
    cout,
    valid);
// ВХОДЫ
input clk; // Тактирующий импульс
```

```

input [`BITS-1:0] a; // Входной сигнал операнда A
input [`BITS-1:0] b; // Входной сигнал операнда B
input reset_n; // Срабатывающий по спаду
// синхронный сигнал сброса
input add_en; // Синхронный сигнал разрешения работы
// ВЫХОДЫ
output [`BITS-1:0] out; // Выход (сумма)
output cout; // Переполнение выхода
output valid; // Сигнал готовности выхода
// ОБЪЯВЛЕНИЯ СИГНАЛОВ
wire clk;
wire [`BITS-1:0] a;
wire [`BITS-1:0] b;
wire reset_n;
wire add_en;
reg [`BITS-1:0] out;
reg cout;
reg valid;
// ОСНОВНОЙ КОД
// Отслеживание событий на сигнале reset_n
always @(reset_n) begin
//Если сигнал сброса установлен в 1, то отключить выходы от
//непрерывного присваивания из следующего блока
if (reset_n) begin
deassign out;
deassign cout;
cout = 1'b0;
out = `BITS'h0;
end
// Ожидание возрастания тактирующего сигнала
@(posedge clk);
// Если reset установлен в 0 в момент возрастания clk,
// установить нули на выходе устройства (с задержкой `DEL)
if (~reset_n) begin
#`DEL
assign cout = 1'b0;
assign out = `BITS'h0;
end
end
// Ожидание возрастания тактирующего сигнала
always @(posedge clk) begin
if (add_en)
//Вычисление суммы с учетом бита переноса
{cout, out} <= #`DEL a+b;
// Выход становится корректным после сброса или суммирования
valid <= #`DEL ~reset_n | add_en | valid;
end
endmodule // Конец модуля Adder

```


В дальнейшем, для проверки корректности работы устройства необходимо будет разработать коды, реализующие испытательные стенды для тестирования разработанной модели в автоматизированном генераторе испытательных стендов или провести имитационное моделирование Verilog-программы в среде Active-HDL.

Литература

1. В.В. Амосов Схемотехника и средства проектирования цифровых устройств. С-Пб, БХВ-Петербург, 2007.
2. А.К. Поляков. Языки VHDL и VERILOG в проектировании цифровой аппаратуры. М.: Солон-Пресс, 2003.

УДК 548.0: 537.534

МЕТОДИКА ФОКУСИРОВКИ РЕНГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ МИКРО-ПОЛИКАПИЛЛЯРНЫХ ПОЛУЛИНЗ

Кумахов А.А., Тешев Р.Ш., Кумахов А.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
Институт Рентгеновской Оптики, Москва

В статье описывается методика исследования микро- поликапиллярных полулинз, фокусирующих рентгеновское излучение. Обычно, целью исследования полулинз было определение плотности квазипараллельного пучка и его угловой расходимости, но никак не фокусировка полулинзой рентгеновского излучения.

Поликапиллярная оптика, впервые созданная в России [1, 2], находит многочисленные применения [3, 4]. Особенностью поликапиллярной оптики являются большой угол захвата от источника (до 0,2 радиан), возможность создания широких параллельных пучков, а также возможность фокусировки рентгеновского излучения. Эта оптика используется в большом ассортименте аналитических приборов – дифрактометрах, флуоресцентных спектрометрах, рефлектометрах, приборах с малоугловым рассеянием и др. [5,6].

Исследования проводились на разработанной нами автоматической экспериментальной установке (рис.1), созданной с применением высоко-точного механического и электронного оборудования.

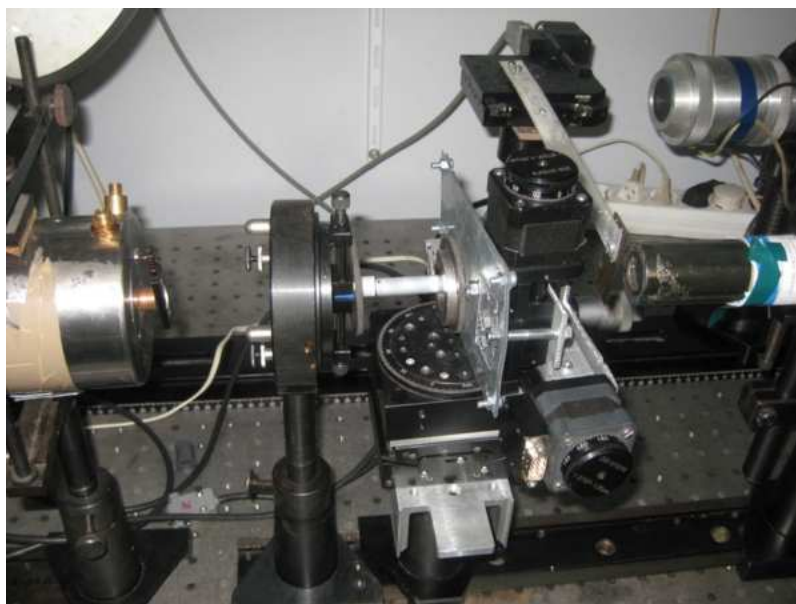


Рис. 1. Основной узел экспериментального стенда

Программное обеспечение позволяло автоматизировано управлять процессами измерения и обработки экспериментальных данных для полу-

чения параметров оптических систем. Ниже описана методика измерений. Рентгеновское излучение после полулинзы, распространяется в виде квазипараллельного пучка, с расходимостью 3 мрад. Затем на этот пучок настраивается исследуемая полулинза. Настройка проводится автоматически, используя четырех - круговой гониометр. Измерение диаметра фокусного пятна на выходе линзы производится путем перекрытия на различных расстояниях пучка рентгеновского излучения ножом, с последующим дифференцированием полученной кривой. По расстоянию от выходного конца полулинзы до точки, в которой размер фокусного пятна минимален и определяется фокусное расстояние полулинзы.

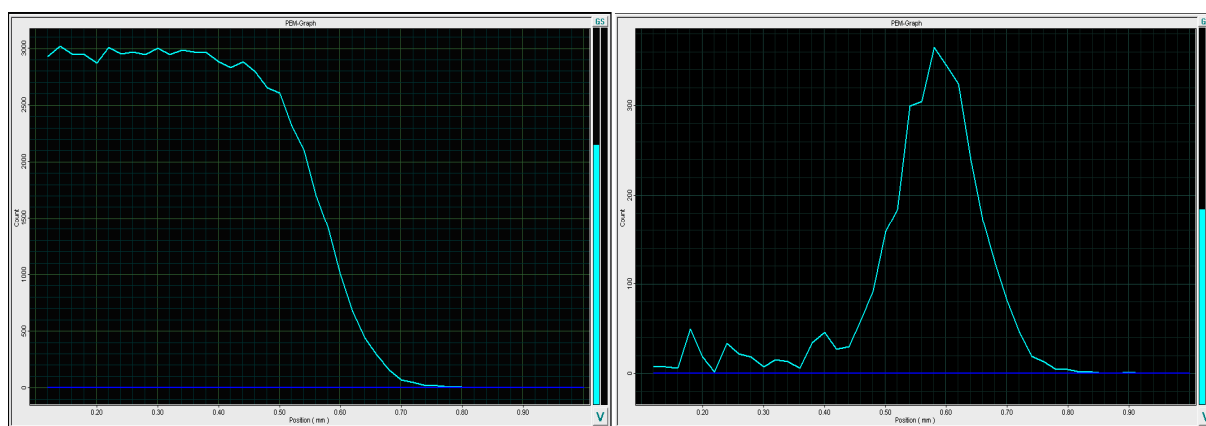


Рис. 2. Результат перекрытия и дифференцирования кривой

Важен вопрос сглаживания экспериментальных данных. Опыт показывает, что при использовании алгоритма сглаживания, размер ширины пиков увеличивается. Таким образом, целесообразны исследования по подбору оптимального алгоритма сглаживания. Кроме того, по-разному сказывается на конечных результатах и порядок операций – сглаживание до дифференцирования, и сглаживание после дифференцирования.

В нашем случае был выбран метод обработки данных после сканирования ножом без сглаживания, дифференцированием и последующей подгонкой полученного пика гауссианной соответствующими программными средствами. Однако, гауссиана не всегда ровно ложится на кривую и в этом случае приходится оценивать размер пятна вручную. Для этого на полувысоте кривой расставляются маркеры и в отдельном окне отображается расстояние в миллиметрах, что соответствует размеру фокусного пятна. Ниже, в таблице, представлены результаты исследования рентгеновских полулинз: фокусное расстояние F , трансмиссия – отношение интенсивности вышедшего излучения из полулинзы к интенсивности вошедшего Tr , диаметр фокусного пятна d_s и коэффициент усиления K .

Таблица. Результаты исследования рентгеновских полулинз

Полулинза	D ₁ , мм	D ₂ , мм	L, мм	F, мм	Tr, %	d _s , мкм	K·10 ⁻³
1	8,0	4,5	95,00	34	11	164	0,26
2	7,5	4,0	125	25	13	140	0,37
3	9,0	5,1	82	27	20	150	0,72
4	9,5	4,6	105	38	5	144	0,21
5	9,0	4,0	98	36	6	137	0,25
6	9,0	4,5	89	30	4,2	173	0,11
7	8,5	4,0	92	27	12	166	0,31
8	7,5	3,5	105	31	15	175	0,27
9	9,5	4,5	98	21	13	148	0,53
10	7,9	5,1	112	34	19	166	0,43

Полученные данные наглядно показывают возможность фокусировки параллельных пучков рентгеновского излучения поликапиллярными полулинзами. Таким образом, полулинзы можно использовать для фокусировки синхротронного потока, пучков рентгеновского излучения, сформированных рентгеновскими зеркалами.

Литература

1. Kumakhov M. A. Channeling of photons and new X-ray optics. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., 1990. В 48, 283–286.
2. Kumakhov M. A. and Komarov F. F. Multiple reflection from surface X-ray optics. Phys. Rep., 1990. 191, № 5, 289.
3. Proceedings SPIE. 2001. X-ray and capillary optics. Editor M.A. Kumakhov, vol. 4765.
4. Кумахов А.А., Кумахов А.М., Болотоков А. А. Распределение интенсивности излучения через микрокапиллярные линзы. / Мат. Межд. научно - технической конф. «Микро- и нанотехнологии в электронике». Нальчик, 2009. С. 200.
5. Золотов Ю.А. Аналитическая химия: наука, приложение, люди. М.: Наука, 2009. 324 с.
6. Даничев В.В., Болотоков А.А., Кумахов А.А. Количественный рентгенофлуоресцентный анализ содержания железа в песке. // Известия ВУЗов Северо-Кавказский регион. Естественные науки. Ростов-на-Дону, 2008. №2. С. 48-49.

О БАРЬЕРНОСТИ ВХОДНЫХ НАНОПОКРЫТИЙ МИКРОКАНАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПРОБЛЕМЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ФОТОКАТОДОВ ЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ

Гринюк В.Н., Буджиева З.В., Хосаев Х.С.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ), Владикавказ

В ранних исследованиях [1, 3] уже обсуждались вопросы использования пленочных покрытий микроканальных элементов (МЭ) вакуумных электронных приборов для защиты фотокатода от положительных ионов остаточных газов проникающих через каналы (МЭ) при действии ускоряющего поля в области фотокатод-экран. Наносимая на входную поверхность (МЭ) достаточно тонкая пленка способна эффективно задерживать положительные ионы, в направлении фотокатода, которые при попадании на него при химическом взаимодействии с фотокатодным слоем уменьшают время его службы. Исследования показали, что лучшими для этого могут быть пленки из оксидов металлов и возможно металлические пленки. Однако оптимальность материала пленок, их структуры, толщины и необходимые для этой цели параметры не исследовались.

Целью проведенной нами настоящей работы был выбор теоретической модели оценки барьерности наносимой на входную поверхность (МЭ) тонкой нанопленки и анализ ее качества по величине проекции длины свободного пробега соответствующих ионов в структуре этой пленки.

В настоящей работе с применением описанной ниже теоретической модели были определены значения проекций свободных пробегов ионов H^+ , O_2^+ , H_2O^+ , CO_2^+ , также с учетом возможной ионизации «агрессивной» для фотокатода кислородной компоненты в ионах H_2O^+ и CO_2^+ .

В основу избранной нами теоретической модели была положена теория, предложенная авторами [2] с дополнительными условиями:

1. Перемещение входящего в структуру пленки иона активируется исключительно внешним для пленки электрическим полем.

2. Ион входящий в структуру полностью теряет свою энергию уже после первого столкновения с ионом структуры.

3. Возможная корреляционная связь между столкновениями ионов отсутствует.

4. Теория с допущениями в п.п. 1-3 позволяет оценить длины свободных пробегов чужих для наноструктуры ионов в рамках атомной модели Томаса-Ферми, дающей соотношение для потенциала взаимодействия между ионами в виде

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} X \frac{r}{\lambda_{тф}}, \quad (1)$$

где $X(r/\lambda_{тф})$ — функция Томаса - Ферми и соответственно

$\lambda_{\text{тф}}=f(\lambda_0, Z_1, Z_2)$ с величинами λ_0 — радиус первой боровской орбиты атома, Z_1, Z_2 — заряды входящего иона и иона структуры в единицу заряда электрона, l – заряд электрона, $r, \lambda_{\text{тф}}$ – радиус атома и постоянная экранирования Томаса – Ферми.

5. Величина длины свободного пробега входящего в структуру иона в соответствии с нашей теоретической моделью определяется его энергией E в структуре связанной с его приведенной энергией ε в рамках теории [2], которую можно связать с величиной E соотношением, следующим из (1) так, что

$$\varepsilon = \frac{E\lambda_{\text{тф}}M_2}{e^2Z_1Z_2(M_1 + M_2)}, \quad (2)$$

где M_1, M_2 — массы иона структуры и входящего иона.

6. В соответствии с точкой зрения авторов [1, 2], величина ε незначительно зависит от параметров Z_1, Z_2, M_1, M_2 что позволяет упростить схему расчета длины свободного пробега иона в структуре, что и было использовано нами в настоящей работе.

7. С учетом допущений в п.п. 1-6 построим методику расчета длины свободного пробега иона в структуре сравнением ее величины с опорным значением для хорошо изученной системы $\text{H}^+ - \text{Al}_2\text{O}_3$ в работе [1].

Из соотношения (2) получим формулу для нашего расчета энергии E_0^* в опорной системе в виде

$$E_0^* = kZ_1^*Z_2^*[(Z_1^*)^{0,667} + (Z_2^*)^{0,667}]^{0,5} \cdot \left(\frac{M_1^*}{M_2^*} + 1\right), \quad (3)$$

где величины $Z_1^*, Z_2^*, M_1^*, M_2^*$ — параметры ионов в опорной системе, k — некоторый коэффициент, независимый от E_0^* .

Определим величину глубины проникновения иона в структуру пленки по проекции длины свободного пробега \bar{R}_{np}^* на направление вектора начальной скорости иона перпендикулярной к плоскости пленки. При этом

$$\bar{R}_{np}^* = cE_0^*. \quad (4)$$

Причем

$$C = \frac{\bar{R}_{npi}}{E_{oi}}, \quad (5)$$

где \bar{R}_{npi}, E_{oi} – известные значения параметров для опорной системы из [1].

В таблице 1 приведены полученные при наших расчетах значения \bar{R}_{npi}^*, E_{oi} для опорной системы $\text{H}^+ - \text{Al}_2\text{O}_3$ с учетом равенств (3-5).

Таблица 1. Значения E_{oi} , $\bar{R}_{np_i}^*$, \bar{R}_{np_i} для системы $H^+-Al_2O_3$

E_{oi}	$\bar{R}_{np_i}, \text{Å}$	$\bar{R}_{np_i}^*, \text{Å}$	$\delta, \%$	$\delta_{cp}, \%$
800	730	530	16,7	9,3
1000	980	997	1,8	

Заметная близость \bar{R}_{np_i} и $\bar{R}_{np_i}^*$ в пределах среднего отклонения $\delta_{cp}=9,3\%$ оправдывает сделанные нами ранее допущения в п.п. 1-7 при построении методики расчета этих величин. В соответствии с этой методикой можно найти величину $\bar{R}_{np_i}^*$ для любой системы входящий ион-структура, так что

$$\bar{R}_{np_i}^* = k_{\alpha} E_0, \quad (6)$$

где $k_{\alpha} = k_{\alpha}(E_0, E_0^*)$ — зависит только от параметров ионов Z_1^* , Z_2^* , M_1^* , M_2^* в рассматриваемой системе.

В таблице 2 приведены значения \bar{R}_{np_i} , полученные из соотношений (2-6) для ионов H^+ , O_2^+ , H_2O^+ , CO_2^+ , в структурах оксида алюминия Al_2O_3 и оксида бериллия BeO , причем для структуры Al_2O_3 , полученные нами, приведены вместе с результатами, полученными в [1].

Анализируя данные в таблице 2 можно сделать следующие выводы:

1) Найденные нами \bar{R}_{np_i} ионов H_1^+ , O_2^+ , H_2O^+ , CO_2^+ , в структуре Al_2O_3 хорошо согласуются с литературными значениями в [1] в пределах отклонений 1,8-21,1%.

2) с повышением внешней энергии входящих в структуру ионов пропорционально, как и следовало ожидать, возрастают величины \bar{R}_{np_i} и $\bar{R}_{np_i}^*$ для всех исследованиях систем.

3) использование альтернативной наноструктуры оксида бериллия BeO для нанесения на поверхность МЭ как барьерной структуры не имеет преимуществ по причине возрастания величины \bar{R}_{np_i} .

4) оптимальность выбора вида барьерной структуры еще требует дополнительных теоретических и экспериментальных исследований

Таблица 2. Величины свободных пробегов \bar{R}_{np} в структурах Al_2O_3 и BeO

Вид входящего иона		$\bar{R}_{np}, \text{Å}$			
		\bar{R}_{np} (лит.), Å Al_2O_3	\bar{R}_{np}^* (наст.), Å Al_2O_3	δ , % Al_2O_3	\bar{R}_{np}^* , Å BeO
H^+	8 00	529,6	730	16,7	552
	1000	997,4	980	1,8	690
H_2O^+	400	7,7	7,52	2,4	—
	800	15,3	15,04	1,7	—
	1200	23,2	22,56	2,8	—
	1600	31,2	30,08	3,7	—
	2000	39,5	37,6	4,9	—
O_2^+	400	4,8	5,48	13,2	10,24
	800	9,6	10,96	13,2	20,48
	1200	14,4	16,44	13,2	30,72
	1600	19,2	21,92	13,2	40,96
	2000	24,0	27,4		51,20
CO_2^+	400	3,6	4,4	20	5,92
	800	7,3	8,9	19,8	—
	1200	10,8	13,3	2,1	17,76
	1600	14,4	17,8	21,1	—
	2000	18,0	22,2	21	29,6

Примечание. Значения \bar{R}_{np} для данной структуры из [1]. \bar{R}_{np}^* из настоящей работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (код проекта № 16.552.11.7030)

Литература

1. Романов В.Г. Внедрение технологического процесса нанесения прострельной пленки на МКП методом переноса. / В.Г.Романов. Отчет по НИР-Л.ЛИТМО, 1984-141 с.
2. Lindhard J., Scharff M., Schiott H. Range Concepts and Heavy Ion Ranges.- Kgl. Danske Vid.selskab. Mat.-fis.medd,1963, Bd33, N 14.
3. Гринюк В.Н., Коротков П.К., Созаев В.А. К методике оценки толщины нанопленок Al_2O_3 при прямом простреле их электронами энергий 0,6-1,4 кЭВ./ В.Н.Гринюк, П.К. Коротков, В.А. Созаев. / Материалы 13-го Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», Ростов-на-Дону – пос. Лоо, Россия. – 2010., с.193-195.

УКАЗАТЕЛИ

Авторский указатель

А			
Азизов И.К.	93	Козырев Е.Н.	67, 69
Анаев А.В.	176	Королев Ю.М.	117
Асessorов А.В.	157	Коротков П.К.	138
Аскеров Р.О.	67, 69	Костишин В.Г.	117
Атаев А.К.	153	Кошелева Н.Н.	91
Б		Кузнецов Г.Д.	62, 167
Багнюков К.Н.	157	Кумахов А.А.	196
Бжихатлов К.Ч.	97	Кумахов А.М.	196
Болтунов А.В.	167	Курочка А.С.	62
Буджиева З.В.	199	Кцоев К.Ю.	67, 69
Буслов В.А.	157	Л	
Г		Латария М.М.	67, 69
Гринюк В.Н.	199	Лтивиненко Н.А.	80
Гудиева О.В.	138	Луева Б.Б.	105
Гуляев А.М.	145	М	
Д		Манукянц А.Р.	129
Далакова Н.В.	129	Мерзлов В.С.	172
Денисенко В.А.	22	Мискарова А.Г.	105
Дышекова М.Р.	43	Мокаева Н.И.	80
Е		Молоканов О.А.	47, 180
Елекоева К.М.	129	Молоканова О.О.	180
Ж		Морченко А.Т.	109, 112, 117
Жемухов У.Х.	43	Мустафаев А.Г.	74, 122, 125, 186
З		Мустафаев Г.А.	74, 105, 122, 125, 186
Забавин А.Н.	18	Мустафаев М.Г.	58, 60
Зуллиев А.М.	153	Мустафаева Д.Г.	58, 60
И		Н	
Исабекова М.С.	186	Нуриев А.В.	112, 117
К		П	
Казиков О.Г.	192	Панченко Д.А.	105
Калмыков Р.М.	47	Перепелицина А.С.	67, 69
Карамурзов Б.С.	47	Пицхелаури Г.В.	67, 69
Каргин Н.А.	62	Плотникова Е.Ю.	160, 163
Карданова З.И.	93	Подлинов В.П.	77
Карданова Ю.Л.	100	Понежев М.Х.	129
Кармоков А.М.	47, 100, 180	Похолок К.В.	117
Карякин А.Т.	188, 192	Прохоренко А.Д.	129
Кашежев А.З.	129		

Р	
Рембеза Е.С.	91, 160
Рембеза С.И.	91, 160, 163
С	
Савинцев А.П.	71
Свистова Т.В.	91
Сергиенко А.А.	62
Созаев В.А.	129, 138
Соцков В.А.	18, 22
Стратейчук Д.М.	67, 69
Т	
Тешев Р.Ш.	167, 196
Тхакахов Р.Б.	138
Тюлюмджиев Э.А.	109
У	
Усаев А.А.	47
Успажиев Р.Т.	80
Уянаева М.М.	74, 122, 125, 186
Х	
Харламов Н.А.	167
Хасанова Л.З.	122
Хоконов Х.Б.	80

Хосаев Х.С..	199
Хуболов Б.М.	77
Ц	
Цибульник А.В.	62
Ципинова А.Х.	93
Ч	
Чеверда И.В.	172
Ш	
Шапиев С.Т.	80
Шапиев Т.С.	80
Шебзухов М.Д.	27, 34
Шебзухова М.А.	11
Шомахов З.В.	43
Шубин Н.Е.	53, 56
Шурдумов А.Б.	36
Шурдумов Б.К.	36
Шурдумов Б.К.	83
Шурдумов Г.К.	36, 83, 100
Шурдумов М.Б.	36, 83
Ю	
Юданов Н.А.	112
Южно К.Н.	67, 69

Указатель организаций

ВГТУ	91, 157, 160, 163	МГУ	43, 117
ДГТУ	153	МИСиС	62, 109, 112, 117, 167
ИНХС РАН	117	МИФИ	62
ИРО	196	МЭИ	145
КБГУ11, 18, 22, 27, 34, 36, 43, 47, 58, 60, 71, 74, 77, 80, 83, 93, 97, 100, 105, 122, 125, 129, 138, 167, 176, 180, 186, 188, 192, 196		ОАО РКС	112
КНИИ РАН	80	СКГМИ53, 56, 67, 69, 129, 138, 172, 199	
		ФТИ НТ НАН Украины	129
		ЧГУ	47

Указатель городов

Владикавказ53, 56, 67, 69, 129, 138, 172, 199		Нальчик11, 18, 22, 27, 34, 36, 43, 47, 58, 60, 71, 74, 77, 80, 83, 93, 97, 100, 105, 122, 125, 129, 138, 167, 176, 180, 186, 188, 192, 196	
Воронеж	91, 157, 160, 163	Харьков	129
Грозный	47, 80		
Махачкала	153		
Москва43, 62, 109, 112, 117, 145, 167, 196			

Подписано к печати ХХ.05.20112. Тираж 150 экз.

Отпечатано: ЧП «Полиграфия. Лицензия № 15 от 22.01.03
КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 131.