

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР НАН БЕЛАРУСИ ПО
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ
(ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ПОЛУПРОВОДНИКОВ)

БЕЛОРУССКИЙ РЕСПУБЛИКАНСКИЙ ФОНД
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ФТТ-2013

**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

СБОРНИК ДОКЛАДОВ
Международной научной конференции
15-18 октября 2013 г., Минск

В трех томах

Том 3

Минск
«Ковчег»
2013

УДК 539.21(082)
ББК 22.37я43
А43

Редакционная коллегия:

Акад. *Н. М. Олехнович* (пред.);
д-р. физ.-мат. наук *В. Ф. Гременок*; д-р. физ.-мат. наук *С. Е. Демьянов*;
канд. физ.-мат. наук *О. В. Игнатенко*; чл.-корр. *Ф. П. Кориунов*;
канд. физ.-мат. наук *В. И. Левченко*; д-р. физ.-мат. наук *Г. И. Маковецкий*;
канд. физ.-мат. наук *А. В. Мудрый*; канд. физ.-мат. наук *В. П. Новиков*;
д-р. физ.-мат. наук *А. П. Сайко*; д-р. физ.-мат. наук *В. М. Федосюк*;
д-р. физ.-мат. наук *А. У. Шелег*.

А 43 **Актуальные проблемы физики твердого тела** : сб. докл. Междунар. науч. конф., (Минск, 15-18 окт. 2013). В 3 т. Т. 3 / ГНПО «ГНПЦ НАН Беларуси по материаловедению»; ред. колл.: Н. М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Минск : Ковчег, 2013. – 392 с.

ISBN 978-985-7055-81-4.

В сборнике опубликованы доклады, представленные на Международной научной конференции по актуальным проблемам физики твердого тела. В нем изложены результаты новейших исследований по проблемам физики магнетизма, полупроводников, диэлектриков и сегнетоэлектричества. Значительное число докладов посвящено вопросам практического применения разработанных материалов, технологий и устройств.

Материалы докладов одобрены и рекомендованы к опубликованию организационным комитетом конференции и печатаются в виде, представленном авторами, без дополнительного редактирования.

УДК 539.21(082)
ББК 22.37я43

Научное издание

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

СБОРНИК ДОКЛАДОВ Международной научной конференции Минск, 15-18 октября 2013 г.

В трех томах
Том 3

Ответственные за выпуск *А. В. Мудрый, Д. А. Жуковец., Т. А. Пермякова*
Компьютерная верстка *Д.А. Жуковец*

Подписано в печать 03.09.2013. Формат 60x84¹/₈. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 45,4. Уч.-изд. л. 28. Тираж 200 экз. Зак. 48.

Выпущено по заказу ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению».
Издатель и полиграфическое оформление ООО «Ковчег». ЛИ № 02330/0548599 от 09.07.2009.

ISBN 978-985-7055-84-5 (Т.3)
ISBN 978-985-7055-81-4

© ГНПО «ГНПЦ НАН Беларуси по
материаловедению, 2013
© Оформление. ООО «Ковчег», 2013

THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS
SCIENTIFIC AND PRACTICAL MATERIALS RESEARCH CENTRE
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS
(INSTITUTE OF SOLID STATE AND SEMICONDUCTOR PHYSICS)
BELARUSIAN REPUBLICAN FOUNDATION FOR FUNDAMENTAL
RESEARCH

SSP – 2013

**Actual Problems of
Solid State Physics**

Proceedings of the International Scientific Conference
15 -18 October 2013, Minsk, Belarus

In three volumes

Volume 3

Minsk
«Kovcheg»
2013

СОДЕРЖАНИЕ

Секция Г: Дефекты кристаллической структуры и свойства кристаллов.....	6
Секция Д: Сверхтвердые и тугоплавкие материалы.....	162
Секция Е: Прикладные разработки: перспективные материалы, изделия, устройства и технологии.....	221
Авторский указатель.....	387

**Секция Г:
Дефекты
кристаллической
структуры и
свойства
кристаллов**

КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА НА ПЛОСКОЙ ТРЕУГОЛЬНОЙ И ПРОСТОЙ КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКАХ ПРИ УЧЕТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СЕДЛОВОЙ ТОЧКЕ

Грода Я.Г., Вихренко В.С.

Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова 13а, 22050 Минск, Беларусь.
groda@bstu.unibel.by

При рассмотрении диффузии решеточного флюида на плоской квадратной решетке может быть использована модель [1, 2], в которой наряду с взаимодействием частиц, занимающих ближайшие соседние узлы, может быть учтено взаимодействие частицы, находящейся в седловой точке поверхности потенциальной энергии на пути частицы между ближайшими узлами, с частицами, расположенными в ближайших к ней узлах. Учет такого взаимодействия приводит к изменению эффективного межузлового барьера, преодолеваемого частицей, и, очевидно, будет влиять на диффузионные свойства системы. В этих же работах было, Для оценки кинетического коэффициента диффузии рассматриваемой системы было предложено использовать суперпозиционное приближение, показавшее приемлемую точность при температурах $T > 1.5T_c$ (T_c – критическая температура). В настоящей работе выполнено обобщение предложенного подхода для плоских решеточных систем с геометрией, отличной от прямоугольной, и для пространственных решеточных систем.

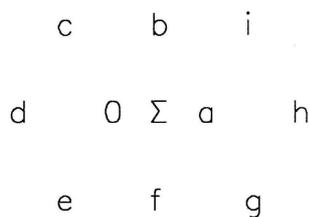


Рис. 1. Плоская треугольная решетка. Узлы a, b, c, d, e и f – ближайшие соседи узла 0. Узлы b и f – ближайшие соседи седловой точки Σ .

Рассматриваемая в работе модель представляет собой систему из n частиц, расположенных в узлах регулярной решетки, содержащей N узлов. Каждый узел может быть либо занят частицей, либо быть вакантным. Состояние узла i определяется числом заполнения $n_i=1$ или $n_i=0$ в зависимости от того, занят узел частицей или вакантен, соответственно. Заполнение узла более чем одной частицей запрещено.

В случае плоской треугольной решетки находящаяся в узле 0 частица взаимодействует с энергией $-J$ ($J > 0$) с частицами, которые могут занимать ближайшие соседние узлы, т.е. узлы a, b, c, d, e и f (рис. 1). При ее последующем переходе в вакантный узел a при прохождении седловой точки Σ она взаимодействует с узлами b и f. Энергия взаимодействия в данном случае принимается равной $-J_\Sigma$, и в общем случае $J \neq J_\Sigma$.

Таким образом, для перехода из узла 0 в ближайший вакантный узел a, частице необходимо преодолеть активационный барьер E_a , величина которого может быть определена как [3]

$$E_a = E_0 - \Delta(n_b + n_f) - J(n_c + n_d + n_e), \quad (1)$$

где E_0 – исходная высота межузельного барьера; $\Delta = J - J_\Sigma$.

Это позволяет представить кинетический коэффициент диффузии рассматриваемой системы в виде

$$D_J = \frac{D_0}{c} \langle n_0(1 - n_a)(1 + n_c\sigma)(1 + n_e\sigma)(1 + n_d\sigma)(1 + n_b\gamma)(1 + n_f\gamma) \rangle, \quad (2)$$

где

$$D_0 = \frac{za^2}{2d} \nu e^{-\beta E_0}, \quad \sigma = \exp(\beta J) - 1, \quad \gamma = \exp(\beta \Delta) - 1, \quad (3)$$

z – число ближайших соседей на решетке рассматриваемого типа; w – средняя вероятность перехода частицы; a – расстояние между узлами решетки (длина прыжка частицы); c – равновесное значение концентрации частиц; ν – частота, имеющая порядок частоты колебаний частицы вблизи узла решетки и определяющая временную шкалу диффузионных процессов; $\beta=1/k_B T$ – обратная температура; k_B – постоянная Больцмана; T – температура.

В рамках предложенного в работе [1] суперпозиционного приближения (2) может быть получено следующее выражения для кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида

$$\begin{aligned} \frac{D_J}{D_0} = & (1-cg) \left[(1+\sigma cg)^2 + \sigma cg (1+\sigma cg^2)^2 \right] + 2\gamma gc (1-cg^2) (1+\sigma cg^2) \left[1+2\sigma cg + \sigma^2 c^2 g^4 \right] + \\ & + \gamma^2 c^2 g^2 (1-cg^3) \left[(1+\sigma cg^2)^2 + \sigma cg (1+\sigma cg^3)^2 \right]. \end{aligned} \quad (4)$$

Входящая в данное соотношение парная корреляционная функция двух ближайших соседних узлов g может быть найдена, например, в рамках диаграммного приближения [4].

Для верификации предложенных выражений для кинетического коэффициента диффузии может быть выполнено компьютерное моделирование диффузионных процессов по методу Монте-Карло с помощью алгоритма Метрополиса [5], модифицированного с целью учета взаимодействия в седловой точке.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с взаимодействием ближайших соседей и равным ему взаимодействием в седловой точке, и проводится сопоставление результатов моделирования с данными, полученными на основании соотношений (4).

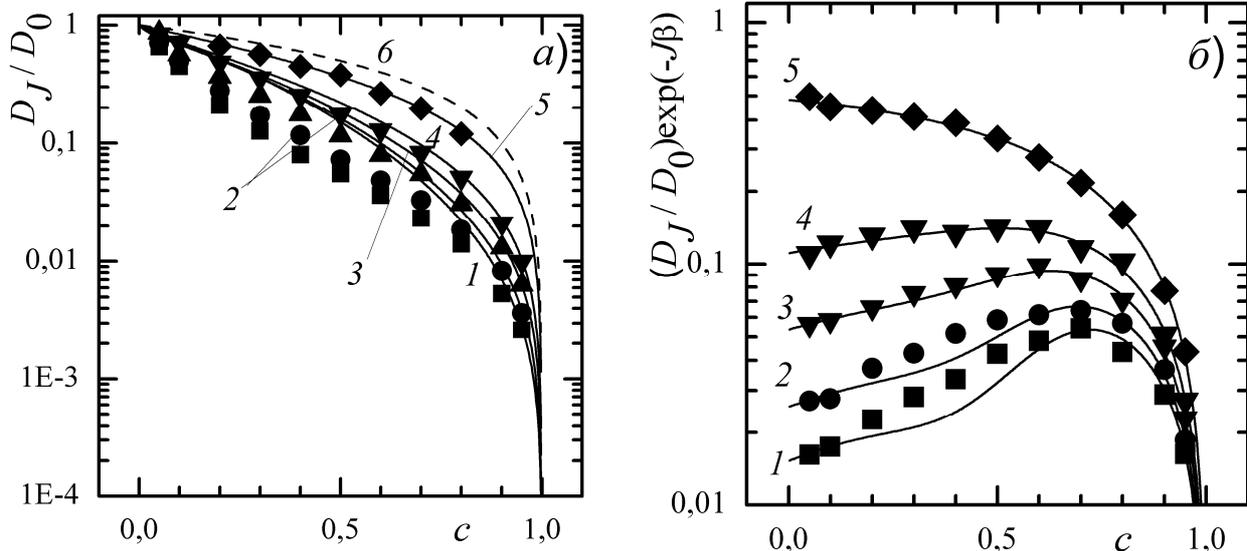


Рис. 2. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с притяжением (а) и отталкиванием (б) ближайших соседей и равным ему взаимодействием в седловой точке на плоской треугольной решетке: 1 – $T/T_c=1,05$; 2 – $T/T_c=1,20$; 3 – $T/T_c=1,50$; 4 – $T/T_c=2,00$; 5 – $T/T_c=6,00$. Точками представлены результаты МКМ, линиями – результаты использования соотношения (4). Пунктирной линией представлены результаты для решеточного газа Ленгмюра ($J=J_2=0$).

Полученные результаты показывают, что, как и в случае решеточного флюида на квадратной решетке, предлагаемое суперпозиционное приближение может с успехом использоваться для определения кинетического коэффициента диффузии при не очень низких температурах ($T \geq 1,50T_c$). При более низких температурах имеет место заметное расхождение между результатами аналитических расчетов и данными моделирования, особенно в случае системы с притяжением между ближайшими соседями.

Такое соответствие результатов двух различных подходов может быть объяснено тем, что соотношение (4) получено путем выражения многочастичных корреляционных функций через парные функции для ближайших соседних узлов, т. е. в нем не учитываются возможные многочастичные корреляции в заполнении решеточных узлов. В то же время ослабление многочастичных корреляций с ростом температуры приводит к практически полному совпадению результатов обоих методов.

Отметим, что применение указанного подхода, хотя и позволяет получить выражение для кинетического коэффициента диффузии на решетке произвольной геометрии, но, например, в случае решеточного флюида на простой кубической решетке требует анализа порядка 2^{10} слагаемых вида

$$D_J = \frac{D_0}{c} \langle n_0(1-n_a)(1+n_e\sigma)(1+n_k\xi)(1+n_b\xi)(1+n_s\xi)(1+n_h\xi) \times \\ \times (1+n_c\gamma)(1+n_d\gamma)(1+n_g\gamma)(1+n_f\gamma) \rangle, \quad (5)$$

где

$$\xi = \exp(-\beta J_\Sigma) - 1. \quad (6)$$

Поэтому в дальнейшем для применения суперпозиционного приближения была рассмотрена решеточная система, в которой $J=J_\Sigma$ и $\gamma=0$. Это позволяет избавиться от 4 последних множителей в выражении (5) и получить выражение для кинетического коэффициента диффузии следующего вида

$$\frac{D_J}{D_0} = (1+cg\sigma) \left[(1-cg) + 4c\xi(1-cg^2) + 6c^2\xi^2(1-cg^3) + 4c^3\xi^3(1-cg^4) + 6c^4\xi^4(1-cg^5) \right]. \quad (7)$$

Данное сопоставление ясно показывает, что в отличие от случая плоских решеток точность предлагаемого приближенного аналитического подхода позволяет получать лишь полуколичественные результаты даже для достаточно высоких температур ($T \geq 2,0T_c$). И лишь при повышении температуры до $6,0T_c$ результаты аналитических расчетов можно считать количественно соответствующими данным моделирования по методу Монте Карло.

Более того, при температурах $1,05T_c$ и $1,20T_c$ суперпозиционное приближение демонстрирует некоторый рост коэффициента диффузии с максимумом в окрестности концентрации 0,5, в то время как моделирование показывает монотонное падение коэффициента диффузии.

Для преодоления отмеченных трудностей может быть предложено приближение следующего порядка, в котором, наряду с корреляционными функциями для ближайших соседей, непосредственно учитываются парные корреляции между вторыми соседями.

[1] Я. Г. Грода // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. **144**, 27 (2011).

[2] Я.Г. Грода, В.С. Вихренко // Сборник докл. междуна. науч. конф. ФТТ-2011. **2**, 238 (2011).

[3] Я. Г. Грода // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. **153**, 51 (2012).

[4] V.S. Vikhrenko, Ya.G. Groda, G.S. Bokun. Phys. Let. A. **286**, 127 (2001).

[5] C. Uebing, R.A. Gomer // J. Chem. Phys. **95**, 7626 (1991).

НАНОСТРУКТУРИЗАЦИЯ ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАМКАХ МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА

Бокун Г.С., Вихренко В.С., Ласовский Р.Н.

Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова 13а, Минск, 220006, Беларусь,
E-mail: vvikhre@bstu.unibel.by, lasovsky@tut.by

Спонтанное формирование сложных структур, сопровождаемое фазовыми превращениями, является давней междисциплинарной темой исследований [1]. Практический интерес представляют многие процессы, связанные с ростом кристаллов, затвердеванием расплавов чистых веществ и многокомпонентных смесей, поведение сварных швов, процессы парообразования и конденсации, электрохимические процессы и многое другое. Известно, что при переходе от макро- к микроструктурам, размер которых определяется нанометровым масштабом, свойства вещества могут изменяться коренным образом [2]. При этом свойства наноструктур определяются не только размером кластеров, но и способами их организации и самоорганизации в нанокластерную структуру. Поэтому представляет интерес выяснение условий, при которых возможно формирование наноструктурного состояния, а также динамика процесса наноструктуризации.

В настоящей работе для исследования кинетики поля концентрации ρ_i в решеточной системе, моделирующей интеркаляционное соединение, использовано уравнение баланса числа частиц [3]

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \sum_{j \neq i}^Z \langle I_{ij} \rangle, \quad (1)$$

где суммирование ведется по всем узлам, являющихся первыми соседями узла i , а микроскопический поток I_{ij} через границу между ячейками i и j определяется через неравновесную бинарную функцию распределения (вероятность того, что ближайшие соседние узлы i и j вакантны) и локальное значение химического потенциала в узлах i и j .

Для расчета функций распределения и химических потенциалов, т.е. замыкания выражения (1), применялось квазихимическое приближение для неравновесных состояний.

Для интегрирования уравнения (1) разработан специальный алгоритм, позволяющий исследовать кинетику поля концентрации в различных случаях. Суть алгоритма состоит в том, что задается начальное распределение плотности числа частиц, соответствующее поставленной задаче. Затем определяется бинарная функция распределения и вычисляется химический потенциал в произвольном узле i . Далее рассчитывается поток между узлами, и с его помощью определяется изменение концентрации $\Delta \rho_i$ в i -м узле на задаваемом приращении времени Δt . Это изменение концентрации позволяет определить текущее распределение профиля плотности, после чего процедура повторяется для определения поля плотности и химического потенциала на следующем шаге по времени.

Для контроля правильности работы алгоритма используется требование постоянства числа частиц в целом по системе на каждом временном шаге. Это, в свою очередь, позволяет контролировать сходимость метода к искомому решению.

Исследовалось изменение профилей поля концентрации с течением времени при условии, что в начальный момент концентрация частиц во всей системе была постоянной и соответствовала метастабильному состоянию (значение концентрации находилось между равновесными значениями концентрации конденсированной и разреженной фаз). При таком

равномерном распределении концентрации потоки числа частиц через границу любых ячеек системы оказываются равными нулю. Поэтому для инициализации эволюционного процесса необходимо какое-либо нарушение симметрии системы, в частности, температурным возмущением. Производилось «охлаждение» центрального слоя (его температура принималась равной $0,9T_c$) в течение 2000 шагов алгоритма (рис. 1). Этого времени достаточно для формирования центральной области с концентрацией конденсированной фазы, которая необходима для появления градиента концентрации и, соответственно, потоков числа частиц. В дальнейшем температура во всей системе принималась одинаковой, соответствующей температуре моделирования.

В другом случае для выведения системы из состояния равновесия энергия взаимодействия частиц, находящихся в центральном слое, с ближайшими соседями на протяжении некоторого времени принималась в 1,05 раза больше энергии взаимодействия между частицами в остальных слоях (рис. 2). Это условие имитирует уменьшение глубины потенциальных ям несущей подсистемы по центру решеточной системы.

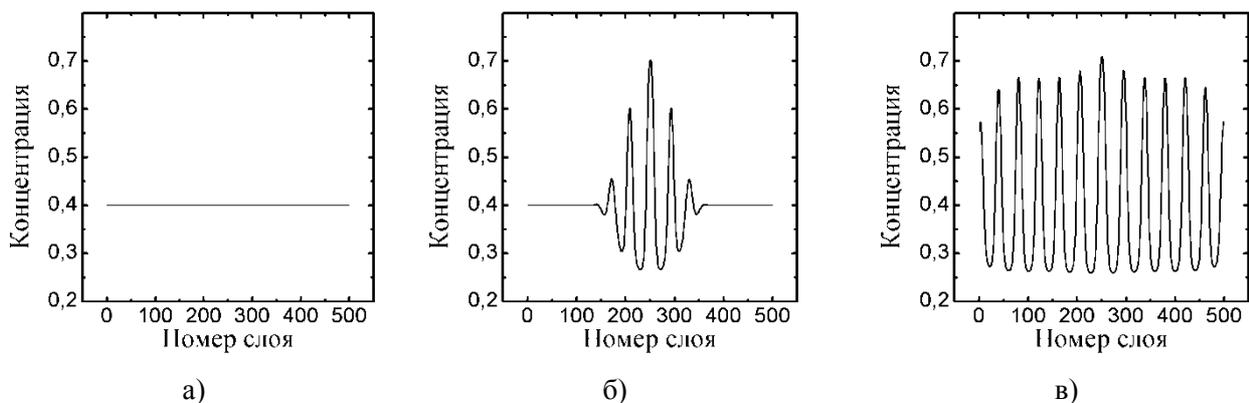


Рис. 1. Наноструктуризация при «охлаждении» центральной части. Время указано в шагах алгоритма Эйлера: а – 0; б – $1,5 \cdot 10^5$; в – $5 \cdot 10^5$

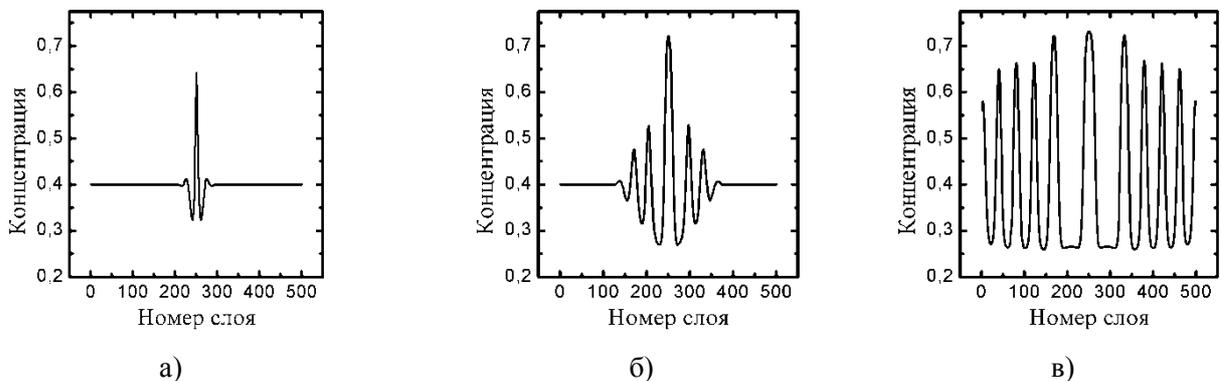


Рис. 2. Наноструктуризация решеточной системы с различной глубиной потенциальных ям несущей подсистемы. Время указано в шагах алгоритма Эйлера: а – 10^4 ; б – $5 \cdot 10^4$; в – $5 \cdot 10^5$

Из решения уравнений эволюции следует, что в решеточной системе с начальной температурной или энергетической неоднородностью, как и в случае задания начальной пространственной неоднородности [3], наблюдается наноразмерное чередование областей низкой и высокой концентрации частиц, причем ширина этих областей практически одинакова.

На рис. 3 показана кинетика концентрационного поля размером 500×500 ячеек в трехмерной системе с двумерной неоднородностью, в которой начальное распределение

имеет ступенчатую «затравку» в центре. Неоднородность концентрации задавалась в двух измерениях, а в вертикальном направлении удерживалась постоянной. В горизонтальной плоскости использовались периодические граничные условия. На ранних временах, пока фазовые преобразования не достигнут границ системы, распределение концентрации имеет четко выраженную цилиндрическую симметрию с элементами квадратной симметрии, которая является результатом кубической структуры решетки. На более поздних временах конечное состояние соответствует хорошо выраженной симметрии с осью четвертого порядка с некоторыми элементами цилиндрической симметрии. Для типичного времени оседлой жизни частицы $\tau=1$ нс скорость распространения неоднородности составляет около $0,3 \text{ нм/нс} = 0,3 \text{ м/с}$.

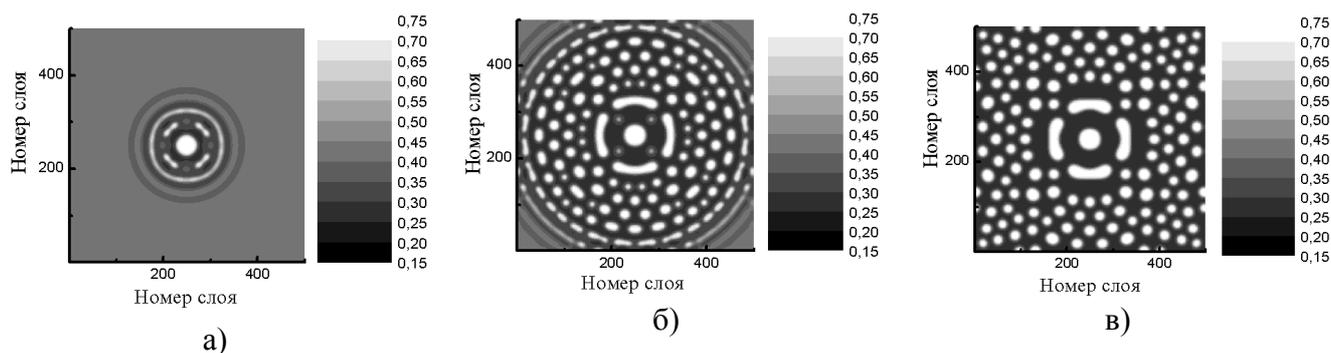


Рис. 3. Наноструктуризация системы размером 500×500 ячеек. Время указано в шагах алгоритма Эйлера: а – 10^5 ; б – $2,8 \cdot 10^5$; в – 10^6

На рис. 4 показана кинетика распределения концентрационного поля в трехмерной системе размером 100×100 ячеек. В отличие от предыдущего случая, в данной ситуации в начальный момент система имела две «затравочные» области, расположенные несимметрично.

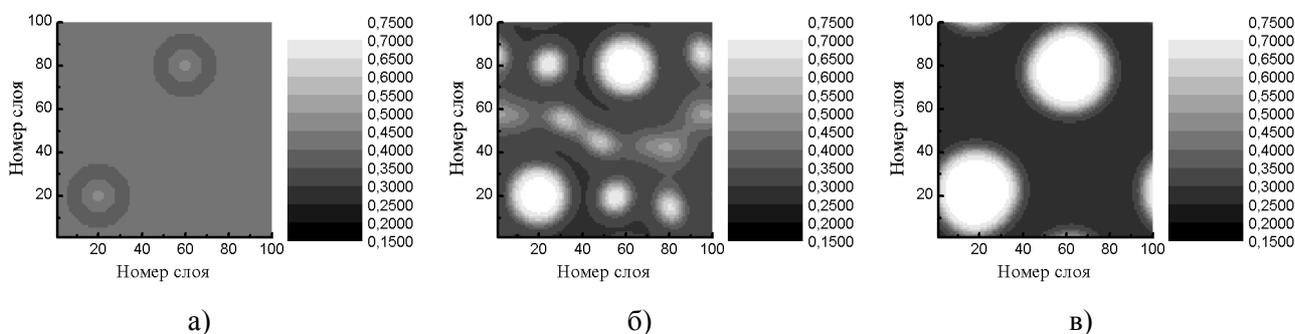


Рис. 4. Наноструктуризация системы размером 100×100 ячеек. Время указано в шагах алгоритма Эйлера: а – 10^3 ; б – $7 \cdot 10^4$; в – $4 \cdot 10^5$

Как и следовало ожидать, в данной ситуации распределение концентрации не обладает симметрией, и в итоге система расслаивается на разреженную и две конденсированные области. Кроме того, следует отметить, что при моделировании системы с двумя различными по высоте «затравочными» областями конечное распределение концентрации будет таким же, как и при одинаковых «затравках».

[1] Дж. М. Роулинсон. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир. (1986).
 [2] Ю. Р. Колобова. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск: Наука. (2000).
 [3] R. N. Lasovsky, G. S. Bokun, V. S. Vikhrenko. Solid State Ionics. **188**. 15 (2011).

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА ГИРОТРОПНЫМИ КРИСТАЛЛАМИ ДИФОСФИДА КАДМИЯ С НАРУШЕННОЙ СТЕХИОМЕТРИЕЙ

¹Фекешгази И.В., ¹Сиденко Т.С., ¹Липтуга А.И. ²Цитровский В., ²Вереш Н.,
³Трухан В.М., ³Шёлковая Т.В.

¹Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины
41, проспект Науки, Киев, 03028, Украина,

²Вигнеровский центр научных исследований НАН Венгрии, Институт физики твердого
тела и оптики, ул. Konkoly Thege 29-33, Будапешт 1121, Венгрия

³ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»
19, ул. П. Бровки, Минск, 220072, Беларусь

Гиротропные кристаллы дифосфида кадмия принадлежат к перспективным материалам для изготовления активных элементов интегральной и оптоэлектроники, голографии, систем записи, сохранения информации, а также лазерной техники. В значительной степени это определяется свойствами данных кристаллов, поскольку они прозрачны в видимой, а также ИК (практически до 10 мкм) областях спектра, характеризуются высокой гиротропией, широким набором значений показателей преломления и относительно малыми величинами коэффициентов оптического и акустооптического поглощения. Все эти свойства определяются базовыми единицами и степенью упорядоченности структуры, которая существенно зависит от технологии выращивания кристаллов.

Для тщательного изучения свойств и оценки перспектив создания полупроводниковых приборов на основе соединений группы $A^{II}B^V$ необходимо вырастить оптически качественные монокристаллы больших размеров. Эта проблема во многих аспектах успешно решается белорусской стороной – Государственным научно-производственным объединением «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», а также Институтом физики полупроводников имени В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины.

Однако, несмотря на тщательное выполнение установленных условий синтеза соединения и выращивания монокристаллов дифосфида кадмия тетрагональной симметрии, оптико-поляризационными исследованиями была обнаружена значительная оптическая неоднородность объема в результате разницы парциальных давлений кадмия и фосфора. Для получения монокристаллических заготовок со стабильными в пространстве и времени параметрами (а значит, и стабильных в будущем оптических элементов), были проведены исследования влияния термической обработки на заготовки образцов, размещенных в вакууммированных кварцевых ампулах. Температура отжига 400-600°C была значительно ниже температуры плавления, длительность отжига составляла 40-50 часов. При этом существенно повышалась оптическая однородность кристалла, так что после качественной оптико-механической обработки и протравливания поверхности кристалла удавалось наблюдать коноскопические изображения в расходящихся потоках света.

Для контроля за технологией выращивания кристаллов высокого оптического качества необходимо установить связь формы и размеров возникающих макро- и микронеоднородностей дефектов с режимами выращивания кристаллов. На следующем этапе важно было также установить предельно допустимые размеры и концентрации нанодфектов, при которых спектральные характеристики являются приближенными к требуемым с заданной точностью. Углубленное изучение этих проблем является актуальным

как для нелинейной оптики пространственно-поляризационных явлений, так и для современного оптического приборостроения.

Монокристаллы дифосфида кадмия, которые были получены в соответствии с разработанными нами технологиями, характеризуются высоким оптическим качеством, что является достаточным для исследования чрезвычайно чувствительных к структурному совершенству пространственно-поляризационных спектроскопических явлений. Изготовленные из них элементы, используемые в оптическом приборостроении, отмечаются постоянством для каждого направления распространения света таких параметров как оптическая однородность; двойное лучепреломление; безвильность и беспузырчатость.

В бинарных кристаллах высокого оптического качества среди микродефектов наиболее распространенными являются точечные дефекты по Шоттки и Френкелю. В первом случае атомы смещаются из узлов кристаллической решетки в приповерхностную область кристалла, образуя в его объеме вакансию V . Во втором – вакансия образуется как результат смещения атома из узла в междуузельное пространство решетки. При этом образуются два дефекта: лишний атом в междуузлии и вакансия. Для простых АВ бинарных соединений стехиометрического состава образование дефектов по Шоттки можно выразить уравнениями $AA \rightarrow VA$; $BB \rightarrow VB$, а дефектов по Френкелю – уравнениями $AA \rightarrow VA + A_i$, $BB \rightarrow VB + B_i$, где через AA и BB обозначены атомы, которые занимают основные положения в решетке, а через A_i или B_i - атомы в междуузлии. Иногда встречаются дефекты, при которых атомы A занимают положение атомов B либо наоборот, то есть имеют место уравнения $A \rightarrow B$ или $B \rightarrow A$.

Любая примесь либо дефект кристаллической решетки приводят к появления новых полос в спектрах поглощения и комбинационного рассеяния света. Основанные на них методы исследований являются наиболее чувствительными и неразрушающими. Контроль за состоянием образцов осуществлялся по анализу спектров комбинационного рассеяния света (КРС). Для изучения спектров комбинационного рассеяния в обратном направлении были использованы когерентные пучки излучения газовых лазеров и полупроводниковых светодиодов с энергиями квантов меньшими $h\nu_1 = 1,52$ эВ либо большими $h\nu_2 = 2,74$ эВ ширины запрещенной зоны кристалла CdP_2 ($E_g = 2,02$ эВ) при комнатной температуре или с энергиями фотонов $h\nu_3 = 1,95$ эВ, близкими к ней. Использовались следующие геометрии эксперимента, а именно: направление распространения возбуждающего излучения \mathbf{k}_i : $\mathbf{k}_{ix} = \mathbf{k}_{iy}$ - перпендикулярное к кристаллографической оси Z и оптической оси C и, соответственно, ориентации электрического вектора возбуждающей волны \mathbf{E}_i : $E_{iy} = E_{ix}$ перпендикулярных Z (C) либо E_{iz} , параллельное оптической оси Z (C), а также \mathbf{k}_{iz} параллельное Z и оптической оси C и, соответственно, ориентации $E_{ix} = E_{iy}$, которые всегда перпендикулярны Z (C). Соответствующие ориентации волнового вектора электрического поля \mathbf{E}_s возбужденного рассеянного излучения в первом случае $E_{sy} = E_{sx}$ или E_{sz} , а во втором - всегда $E_{sx} = E_{sy}$. Таким образом, конфигурации эксперимента были следующими: $\mathbf{k}_i \parallel \mathbf{k}_{ix}$, $\mathbf{k}_{ix} = \mathbf{k}_{iy}$, то есть $A_1 \rightarrow XZZ$, что эквивалентно YZZ , $A_2 \rightarrow XZY$, что эквивалентно YZX , $A_3 \rightarrow XYZ$, $A_4 \rightarrow XY Y$, либо $\mathbf{k}_i \parallel \mathbf{k}_{ix}$, то есть $B_1 \rightarrow ZXY$, что эквивалентно ZYX либо $B_2 \rightarrow ZXX$, что эквивалентно ZYY .

Спектры КРС были получены при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния с использованием спектрофотометров Horiba Jobin Yvon T64000 с конфокальным микроскопом (100x объектив, апертура 0,90), регистрация спектров осуществлялась охлаждающим CCD детектором. Пространственное (латеральное и по глубине образца) картографирование структуры спектров КРС осуществлялось пьезоэлектрично управляемым перемещением образца с шагом 0,1 мкм.

Экспериментально исследовались спектры комбинационного рассеяния света (КРС) в направлении, обратном к направлению распространения падающего на

кристаллографические плоскости (100) и (001) монокристаллов дифосфида кадмия возбуждающего потока излучения. В КРС спектрах наблюдалось 28 полос. Размещение полос КРС при возбуждении квантами света с энергией 1,91 эВ, которые распространялись по нормальям к кристаллографическим плоскостям (100) и (001), были идентичны в области спектра 100-950 см^{-1} .

Наиболее интенсивные полосы спектра наблюдались при следующих частотах: 89,8 см^{-1} , 95,5 см^{-1} , 111,8 см^{-1} , 117 см^{-1} , 124,5 см^{-1} , 129,4 см^{-1} , 144,6 см^{-1} , 151,5 см^{-1} , 168 см^{-1} , 175 см^{-1} , 186 см^{-1} , 190 см^{-1} , 214 см^{-1} , 298,2 см^{-1} , 311,8 см^{-1} , 330 см^{-1} , 416,6 см^{-1} , 450,1 см^{-1} , 465,4 см^{-1} , 660 см^{-1} , 840 см^{-1} , 880 см^{-1} , 940 см^{-1} .

Такое большое количество полос является оправданным, поскольку элементарная ячейка тетрагонального дифосфида кадмия образована 8-«формульными молекулами», а общее количество фононных ветвей равно 72 и не зависит от направления распространения (100) или (001) света в объеме кристалла. Тетрагональная модификация CdP_2 принадлежит к пространственной группе D_{4h} или D_{2d} . Поскольку элементарная ячейка CdP_2 содержит 24 атома, то стандартный теоретико-групповой анализ показывает, что в спектрах комбинационного рассеяния должно проявиться значительно большее (44) количество полос, чем в спектрах ИК поглощения. Если учесть, что полярные моды E могут расщепляться на продольные и поперечные, то количество наблюдаемых частот будет еще большим.

При пост-технологическом отжиге кристаллов в парах кадмия максимумы одних полос смещаются в сторону меньших значений частот комбинационного рассеяния: 298,2 см^{-1} ← 296,6 см^{-1} ; 311,8 см^{-1} ← 308,6 см^{-1} , а других – к большим значениям: 416,6 см^{-1} → 417,2 см^{-1} и 330 см^{-1} → 331 см^{-1} . Полоса при 465,6 см^{-1} расщепляется на две: одну низкочастотную компоненту 463 см^{-1} , а другую – высокочастотную 368 см^{-1} . Изменения частотного сдвига и интенсивности полос при 450,1 см^{-1} и полос высокочастотной области спектров (больших 500 см^{-1}) экспериментально не выявлены.

Качественное объяснение установленных особенностей спектров может быть следующим. Как известно, кристаллы CdP_2 кристаллизуются в тетрагональную сингонию. Атомы фосфора образуют отрезки спиральных цепочек из 8 атомов в каждой. В элементарную ячейку входит 16 атомов фосфора, которые относятся к четырем различным цепочкам. При такой структуре кристалла связи между ближайшими атомами фосфора должны иметь преимущественно ковалентный характер, а в колебательном спектре могут появиться частоты Р-Р связей. Если возмущение этих связей соседними атомами металла незначительное, то характерность этих колебаний будет высокой, а соответствующие частоты могут быть близкими для обоих видов кристаллов. В связи с этим высокоэнергетические полосы ($\omega \approx 400 \text{ см}^{-1}$) естественно связывать с колебаниями Р-Р связей, аналогичными молекуле P_4 . Фононные полосы в низкочастотной области спектра обусловлены колебаниями ячейки, при которых преобладают взаимные смещения атомов металла и фосфора.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ ГФФИ Госкоминформнауки Украины (Проекты № Ф41.1/013 и № Ф 54.1/020) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (Проект Ф13К-016).

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ Mo ПЛЕНОК ТЫЛЬНОГО КОНТАКТА СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

¹Туровец А.И., ²Бобрович О.Г., ³Гременок В.Ф., ¹Ташлыков И.С.

¹Белорусский государственный педагогический университет,
220030, г. Минск, ул. Советская 18, 226-48-06, tashl@unibel.by

²Белорусский государственный технологический университет,
220006, г. Минск, ул. Свердлова 13-а

³НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, 220072, г. Минск, ул. П. Бровки 19

Наиболее общепринятая конструкция солнечных элементов (СЭ) включает: 1) подложка; 2) тыльный контакт; 3) поглощающий слой; 4) буферный слой; 5) лицевой контакт; 6) антиотражающее покрытие. Лучшие СЭ получают на подложках из натрийсодержащего стекла, боросиликатного стекла и Al_2O_3 -подложках [1]. С другой стороны, стекло идеально подходит как подложка для изготовления лабораторных образцов [2]. В качестве тыльного контакта применяются различные материалы [3]. Выбор молибдена в этом качестве основан на следующих критериях: хорошая адгезия к поглощающему слою; возможность омического контакта с поглощающим слоем р-типа проводимости; низкое удельное сопротивление; температура плавления достаточно высокая, чтобы избежать смешивания с поглотителем в периоды термической обработки; химическая устойчивость к наносимым веществам. Mo пленка создает центры роста зерен поглощающего слоя [4].

В работе изучаются Mo пленки в качестве тыльного контакта тонкопленочных солнечных элементов на стеклянной подложке, наносимой методом осаждения пленки при ассистировании собственными ионами (ОПАСИ). Целью работы являлось исследовать стадии процесса роста пленки тыльного контакта на стекле при различных дозах облучения ассистирующими ионами до развития сплошной пленки, а так же влияние дозы ассистирующего облучения на топографию и смачиваемость водой поверхности тонких пленок Mo.

Экспериментальные условия

Тонкие пленки Mo наносились на стекло методом ОПАСИ [6] с использованием резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы. Ускоряющий потенциал на катоде для ассистирующих ионов Mo^+ был 10 кВ, облучение прекращалось при достижении интегральных потоков ассистирующего облучения ионами Mo^+ $1,2 \cdot 10^{16}$, $3,2 \cdot 10^{16}$, $5,2 \cdot 10^{16}$, $8,1 \cdot 10^{16}$, $1,1 \cdot 10^{17}$ $см^{-2}$.

Морфология поверхности систем изучалась, используя сканирующую зондовую микроскопию (атомно-силовой микроскоп NT-206, зонды CSC21). Данные о смачиваемости поверхности образцов получали, измеряя равновесный краевой угол смачивания (РКУС) на установке, представленной в [7]. В качестве смачивающей жидкости применялась дистиллированная вода (объем капли ~15 мкл).

Результаты и их обсуждение

Изображения топографии поверхности исходного стекла и стекла с нанесенным Mo покрытием приведены на рис. 1, а её характеристики представлены в таблице.

Как видно, используемые в работе режимы позволяют изучить процесс роста пленки тыльного контакта солнечного элемента, наносимой на стекло методом ОПАСИ, до развития сплошной пленки (рис.1). Согласно данным качественного описания эволюции тонких пленок, синтезированных на аморфных и поликристаллических подложках [8], мы наблюдаем следующие этапы в процессе роста пленки: появление островков роста,

столкновение и слияние островков, развитие непрерывной структуры. Построив в программе SX гистограммы распределения высот и сечения 2D рисунков топографии на наиболее часто встречаемых высотах, мы находим, насколько сплошной является пленка и ее толщину.

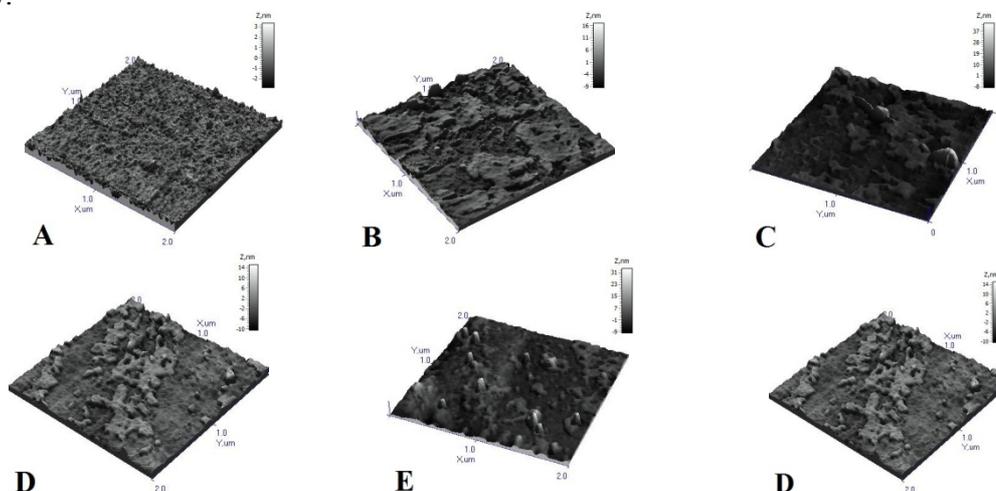


Рис. 1. 2-х и 3-х мерные изображения топографии поверхности пленок Mo, нанесенных на стекло при ионном ассистировании с интегральным потоком ионов Mo⁺ 1,2·10¹⁶ (B), 3,2·10¹⁶ (C), 5,2·10¹⁶ (D), 8,1·10¹⁶ (E), 1,1·10¹⁷ (F) см⁻².

Таблица. Параметры морфологии и смачиваемости поверхности пленок.

Образец	Исх	1	2	3	4	5
Интегральный поток Mo ⁺ , ·10 ¹⁶ см ⁻²		1,2	3,2	5,2	8,1	11
Время модифицирования, мин		15	50	75	110	145
Средняя шероховатость, нм	2,20	1,78	1,97	2,71	2,33	2,30
% образования покрытия		56,9	33,6	34,5	48,1	96,5
Разность высот, нм		7,2	6,0	4,6	3,0	3,0
Краевой угол смачивания, °	25,1	62,8	67,4	69,7	60,8	56,7

Оценивая % образования пленки, наблюдаем снижение с 56,9% до 33,6% на начальном этапе формирования пленки. Это возможно лишь в случае, когда наблюдаемая разноуровневая поверхность на АСМ снимках отображается не поверхностью пленки и подложки, а только поверхностью пленки, осаждаемой неравномерно на начальном этапе формирования на различных участках поверхности. Это возможно только в случае, если на АСМ снимках мы видим не поверхность подложки (более низкий уровень), а поверхность ранее осажденной пленки. Об этом свидетельствует, в частности, снижение разности высот с 7,2 нм до 3 нм при увеличении интегрального потока и соответственно времени нанесения покрытия.

Зависимость R_a от величины интегрального потока имеет вид, схожий с ранее

полученными результатами исследования влияние облучения графита ионами Xe^+ на структуру, элементный состав, топографию поверхности образцов, их смачиваемость [9].

После нанесения пленки характер топографии поверхности заметно меняется. Рост шероховатости с увеличением интегрального потока обусловлен разностью высот пленки и подложки, а также многочисленностью островков зарождения пленки, достигая максимума в 2,71 нм при интегральном потоке ионов $5,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. При дальнейшем увеличении времени нанесения, а значит, увеличении интегрального потока ионов, площадь покрытия растет, заполняя всю поверхность стекла, что приводит к снижению шероховатости до 2,3 нм.

Измерения РКУС дистиллированной водой поверхности исходного стекла ($25,1^\circ$) и стекла с нанесенными пленками Мо, ($56,7^\circ - 67,4^\circ$) выявили значительное влияние молибдена и меньшее влияние интегрального потока на значение РКУС. Следовательно, нанесением Мо пленки на стекло с разными интегральными потоками можно управлять смачиваемостью его поверхности водой.



Рис. 2. Фотографии капель на поверхности образцов исходной стеклянной подложки (А) и подложек с нанесенными пленками Мо при ассистировании с интегральными потоками ионов Mo^+ $1,2 \cdot 10^{16}$ (В), $3,2 \cdot 10^{16}$ (С), $5,2 \cdot 10^{16}$ (D), $8,1 \cdot 10^{16}$ (Е), $1,1 \cdot 10^{17}$ (F) см^{-2} .

Заклучение

В работе изучено влияния дозы облучения во время осаждения Мо на топографию и смачиваемость поверхности нанесенных тонких пленок.

Установлено значение порогового интегрального потока ($5,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), при превышении которого снижается шероховатость поверхности наносимых пленок.

При выполнении измерений обнаружено, что нанесение Мо пленки приводит к снижению гидрофильности поверхности тыльного контакта. Нанесение на поверхность стекла Мо пленки в условиях ассистирования различными интегральными потоками ионов Mo^+ позволяет управлять смачиваемостью поверхности тыльного контакта водой.

Три фактора влияют на смачиваемость поверхности тыльного контакта: химический состав материала (осаждение Мо пленки), гетерогенность поверхности (% образования покрытия) и морфология поверхности (шероховатость поверхности).

- [1] Rau U., Schock H.W. // Series on Photo-conversion of Solar Energy. V. 1. (2001) P. 277.
- [2] Гременок В.Ф., Тиванов М.С., Залесский В.Б. Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов. – Минск: БГУ. 2007. 221 с.
- [3] Matson R.J., Jamjoum O., Buonaquisti A.D. // Solar Cells. V. 11 (1984) P. 301.
- [4] Orgassa K., Schock H.W., Werner J.H. // Thin Solid Films, 2003. – V.431-432. – P. 387–391.
- [5] Tashlykov I.S., Kasperovich A.V., Wolf G. // Surf. Coat. Techn. V. 158–159 (2002) P. 498.
- [6] Ташлыков И.С., Белый И.М. Способ нанесения покрытий: пат. 1 С1 ВУ, МКИ С 23 С 4/12, С 4/18, С 14/16. / ; – №2324; Заявл. 30.03.1994; Зарег. 16.03.1998 // Афіційны бюлетэнь / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 1999. – №1. – С. 30.
- [7] Ташлыков И.С., Барайшук С.М. // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. №1 (2008) С. 30.
- [8] Petrov I., Hultman L., Sundgren J.E. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A21.5 (2003) P. 117.
- [9] Tashlykov I.S., Turavets A.I., Zukowski P. // Acta Physica Polonica A. №1 (2011) P. 115.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Сыроватко Ю.В.

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара
49050, Украина, г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 72, e-mail: sir-ula-vlad@mail.ru

Композиционные материалы, полученные методом печной пропитки, занимают важное место среди функциональных материалов и имеют широкое применение в современном машиностроении. Сочетание в одном материале веществ с различными физико-механическими характеристиками позволяет получать уникальные свойства. В данной работе исследовали структуру композиционных материалов с металлической матрицей Fe-3%C-1,8%B-1%P, в том числе легированной 0,5% Mo, армированной микрокристаллическими гранулами наполнителя W-C.

После пропитки в структуре зон контактного взаимодействия между наполнителем W-C и связкой Fe-B-C-P композиционных материалов, легированной молибденом, наблюдается уменьшение объемного содержания нежелательных фаз и ширины зон контактного взаимодействия, что является положительным результатом. Также улучшаются микромеханические свойства композиционных материалов [1]. Целью данной работы являлось дать соответствующее физическое обоснование наблюдаемым явлениям и обосновать способы оптимизации процессов формирования зон контактного взаимодействия.

Для системы трех контактирующих фаз – твердой, жидкой и газовой – можно применить уравнение Юнга, устанавливающее соотношение между поверхностным натяжением и краевым углом θ .

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{Т-Г} - \sigma_{Т-Ж}}{\sigma_{Ж-Г}}, \quad (1)$$

где $\sigma_{Т-Г}$, $\sigma_{Т-Ж}$, $\sigma_{Ж-Г}$ – поверхностные натяжения на границах раздела твердого тела с газовой средой, твердого тела с жидкостью и жидкости с газовой средой.

Из выражения (1) следует, что для достижения равновесия на границах раздела должно выполняться неравенство: $|\sigma_{Т-Г} - \sigma_{Т-Ж}| \leq \sigma_{Ж-Г}$. (2)

Кроме того, экспериментально установлено, что на границе раздела твердой и жидкой фаз в отсутствие газовой образуется адсорбированная пленка, понижающая поверхностное натяжение. Благодаря этому выполняется условие (2).

Пропитку композиционных материалов можно рассмотреть как частный случай смачивания твердого тела жидкостью, где твердым телом является наполнитель, а жидкостью – расплавленная связка. Таким образом, можно предположить образование на поверхности наполнителя адсорбированной пленки из структурных составляющих композиционных материалов, на границе раздела со связкой. Данную пленку можно характеризовать поверхностной концентрацией γ , определяемой как количество атомов адсорбированных компонентов, приходящихся на единицу площади поверхности [2]. Если ввести понятие μ' – химического потенциала адсорбированного вещества, то по аналогии с термодинамическим неравенством для объемных растворов $\left(\frac{\partial \mu'}{\partial n}\right)_{P,T} > 0$ можно записать что

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial \gamma}\right) > 0.$$

$$\text{Из [2] справедливо соотношение } n_s = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu'} = -S \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu'} \right)_T, \quad (3)$$

где n_s – количество атомов, адсорбированных на поверхности, Ω – термодинамический потенциал по переменным T и μ , S – площадь поверхности, σ – поверхностное натяжение, T – температура.

$$\text{Исходя из (3), можно записать, что } \gamma = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu'} \right)_T = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \gamma} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu'} \right)_T. \quad (4)$$

$$\text{Из (4) следует, что } \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \gamma} \right)_T < 0, \quad (5)$$

т.е. поверхностное натяжение убывает с увеличением поверхностной концентрации адсорбированных атомов.

Исходя из общих принципов формирования поверхностного натяжения растворов в присутствии заряженных ионов, можно объяснить структурообразование зоны контактного взаимодействия между наполнителем и связкой при пропитке композиционных материалов. Будем рассматривать молибден как дополнительный заряженный ион в расплаве связки на основе железа. Введем величину $w(x)$ – дополнительную энергию, образующуюся при взаимодействии молибдена с поверхностью наполнителя и связкой. Пусть ион молибдена находится на расстоянии x от поверхности раздела [2]. Согласно распределению Гиббса концентрация молибдена вблизи поверхности отличается от концентрации в глубине раствора. Распределение молибдена по энергии взаимодействия с поверхностью определяется множителем

$$\exp\left(-\frac{w_a}{T}\right) \approx 1 - \frac{w_a}{T}, \quad (6)$$

где w_a – энергия a -го иона.

Общее количество заряженных ионов, которые испытывают воздействие поверхности,

$$\text{определяется выражением } n_s = -\frac{SC}{\sigma T} \int_0^{\infty} w_a dx, \quad (7)$$

где C – концентрация растворенного молибдена.

$$\text{Поскольку } Sd\sigma = -\sum_a n_s d\mu', \quad (8)$$

$$\text{то из условия } \mu' = T \ln C + \Psi, \quad (9)$$

где Ψ – поправочная функция, зависящая от температуры и давления, определяющая активность ионов растворенного молибдена, следует что $Sd\sigma = -T \frac{n_s}{C} dC$. (10)

$$\text{Подставляя (10) в (7), получим, что } d\sigma = \frac{1}{v} dC \int_0^{\infty} w(x) dx, \quad (11)$$

где v – молекулярный объем растворителя.

Основной вклад в изменение поверхностного натяжения оказывают те ионы, которые расположены на расстояниях, малых по сравнению с дебаевским радиусом $\frac{1}{\chi}$. Дебаевский

радиус определяется из уравнения Пуассона для электрического потенциала, распределенного в ионном облаке. Для описания процессов образования ионного облака использовали формализм жидких растворов, что допускается, по мнению ряда авторов [3,4], для описания процессов в металлических растворах.

$$\text{Уравнение Пуассона } \Delta\varphi = -4\pi e \sum_a n_a Z_a, \quad (12)$$

где e – электрический заряд, φ – потенциал, действующий на a -й ион в облаке, Z_a – валентность a -го иона, $n_a = n_{a0} \exp\left[-\frac{Z_a e \varphi}{T}\right]$ – распределение Больцмана, n_{a0} – усредненная плотность a -го иона в рассматриваемом объеме.

Поскольку расплавленная связка в целом электронейтральна, то выполняется равенство

$$\sum_a Z_a n_{a0} = 0. \quad (13)$$

Разложив в ряд выражение для n_a и учитывая уравнения (13) и (12), получим

$$\begin{aligned} \Delta\varphi - \chi^2 \varphi &= 0, \\ \chi^2 &= \frac{4\pi}{T} e^2 \sum_a Z_a n_{a0} Z_a^2. \end{aligned} \quad (14)$$

Решением (14) является выражение $\varphi = \text{const} \cdot \frac{e^{-\chi r}}{r}$. (15)

Из (15) определяется размерность χ как обратная расстоянию r , т.е. формируется радиус $1/\chi$

$$\chi = 2\sqrt{\frac{\pi}{T}} e \left(\sum_a Z_a^2 n_{a0} \right)^{1/2}, \quad (16)$$

который в целом можно оценить по молярным соотношениям компонентов, присутствующих в связке. Энергия w_a складывается из двух частей

$$w_a = \frac{E-1}{E(E+1)} \frac{e^2 Z_a}{4x} + e Z_a \varphi(x). \quad (17).$$

Второй член выпадает из рассмотрения, что вытекает из условия интегральной электронейтральности расплава $\sum_a C_a Z_a = \sum_a Z_a dC_a$. Проинтегрировав (11), получим

$$d\sigma = \frac{(E-1)e^2}{4(E+1)v} \sum_a \ln \frac{1}{\chi C_a} d(Z_a^2 C_a). \quad (18)$$

Поскольку $\sigma > 0$, то добавление молибдена в расплаве на основе железа согласно (18) повышает поверхностное натяжение. Записав из (5) обратное соотношение, получим

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \sigma} \right) < 0. \quad (19)$$

Таким образом, с повышением поверхностного натяжения адсорбированная пленка становится тоньше и, соответственно, уменьшается ширина зоны контактного взаимодействия. В соотношение (18) входит χ , значение которого зависит от состава связки. Следовательно, варьируя соотношения компонентов связки, из уравнения (19) можно определить влияния ее состава на толщину адсорбированной пленки.

[1] Е.В. Сухова, В.А. Сыроватко, Ю.В. Сыроватко. Физическая инженерия поверхности **9**(3), 269 (2011).

[2] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). 583 с.

[3] И.Р. Кричевский. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. Госхимиздат, М. (1952). 168 с.

[4] Л.И. Тучинский. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки. Metallurgia, М. (1988). 207 с.

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ ЦЕРИЯ РЕНТГЕНОВСКИМИ И НЕЙТРОННЫМИ МЕТОДАМИ

¹Соколов А.Е., ²Баранчиков А.Е., ³Гиль Д.О., ²Иванов В.К.,
¹Копица Г.П., ¹Петрунин А.А., ¹Фомин Э.В.

¹ФГБУ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова,
НИЦ «Курчатовский институт»,
188300, РФ, Ленинградская обл. г. Гатчина, Орлова Роща

²ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, РФ, г. Москва, ГСП-1, Ленинский просп., 31

³ФГБОУВПО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, РФ, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы

Параметры элементарных ячеек многих веществ с переходом в нанокристаллическое состояние уменьшаются. Вместе с тем, для CeO_2 эта тенденция меняется на противоположную: параметр элементарной ячейки с уменьшением размеров частиц увеличивается. Было высказано предположение [1,2], что наблюдаемое увеличение размера ячейки от 5.45 до 5.56 Å с уменьшением размеров частиц от 6.7 до 2.1 нм вызвано частичным удалением атомов кислорода в поверхностном слое частиц из соответствующих кристаллографических позиций с образованием кислородных вакансий, что сопровождается одновременным уменьшением эффективной степени окисления Ce (ионные радиусы Ce^{4+} и Ce^{3+} составляют 0.97 и 1.14 Å, соответственно).

Анализ большого массива опубликованных результатов исследований размерного эффекта для наночастиц CeO_{2-x} выявляет существенное несоответствие между данными, полученными разными исследователями. Его причинами назывались такие факторы, как различная форма наночастиц CeO_{2-x} , условия их получения и др. Окончательные выводы о действительных причинах расхождений пока не сделаны, тем не менее, само наличие размерного эффекта не подвергается сомнению. Вместе с тем, общепринятая концепция изменения эффективной степени окисления Ce при уменьшении размеров наночастиц пока не получила должной экспериментальной проверки.

Для проведения такой проверки было решено использовать подход, заключающийся в исследовании образцов нанокристаллического диоксида церия комплексом современных физико-химических методов анализа, в первую очередь, неразрушающих методов рентгеновской и нейтронной дифракции, малоуглового рассеяния нейтронов, исследования химического сдвига рентгеновских линий. Привлечение такого комплексного подхода позволяет охарактеризовать состояние наночастиц и определить параметры их строения независимыми методами.

Синтез исходных образцов диоксида церия осуществляли методом быстрого осаждения. Для получения образцов диоксида церия с различным размером частиц применялись высокотемпературные отжиги. Исходные образцы нагревали в муфельной печи при температурах 200–1100°C в течение 1 ч (скорость нагрева составляла 10°C/мин), после чего охлаждали с печью.

Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 (CuK_α -излучение) в ИОНХ РАН. Расчет размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) образцов проводили по формуле Селякова-Шеррера с учетом приборного уширения. Полнопрофильный анализ дифрактограмм проводили с использованием программного

обеспечения JANA2006 с учетом немонахроматичности рентгеновского излучения (описание линии фона проводили полиномами Чебышева 10 степени, профили пиков описывали также псевдо-функциями Фойгта).

Измерения малоуглового рассеяния нейтронов были проведены на установке SANS-2 (реактор FRG1, GKSS Research Centre, Geesthacht, Germany), работающей в геометрии, близкой к точечной. Длина волны нейтронов $\lambda = 5.8 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda/\lambda = 10\%$. Измерения проводились на четырех дистанциях образец-детектор (1, 3, 9 и 20.7 м), что позволяло измерять интенсивность рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов $1.7 \cdot 10^{-3} < q < 2.5 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. Для преобразования кривых МУРН в функцию распределения по размерам использовали программу SANSFIT.

Нейтронно-дифрактометрические измерения проводили на 48-ми детекторном суперпозиционном нейтронном дифрактометре, установленном на пучке №9 реактора ВВР-М ПИЯФ НИЦ КИ (длина волны $\lambda = 1.752 \text{ \AA}$). Обработку результатов проводили методом Ритвельда при помощи программного комплекса полнопрофильного анализа FullProf Suite. Профили описывали псевдофойгтовским распределением. Оценку размеров ОКР проводили на основе анализа рефлекса (220) по формуле Селякова-Шеррера.

По данным рентгеновской и нейтронной дифракции как исходные образцы, так и образцы, подвергнутые термической обработке, представляют собой однофазный диоксид церия (Fm-3m), и не содержат заметных количеств рентгеноаморфных или примесных фаз. Атом Се занимает частную кристаллографическую позицию 4a (0 0 0), атом О – частную кристаллографическую позицию 8c ($\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$).

Наблюдается хорошее соответствие между оценками величин параметров решетки и размеров ОКР, полученных методами рентгеновской и нейтронной дифракции и малоуглового рассеяния нейтронов и данными электронной микроскопии. С увеличением размера частиц диоксида церия происходит закономерное уменьшение значения параметра элементарной ячейки. Отметим, что для образца, полученного отжигом при температуре 1100°C , значение параметра a практически совпадает с соответствующим значением для крупнокристаллического диоксида церия (5.411 \AA).

Малая атомная масса кислорода затрудняет изучение строения кислородной подрешетки в присутствии тяжелых атомов церия по данным рентгеновской дифракции. Этого недостатка лишен метод нейтронной дифракции, поскольку эффективные сечения рассеяния нейтронов связаны с атомными массами нерегулярным образом (в частности для Се и О они вполне сопоставимы – 2.94 барн и 4.23 барн соответственно).

Ввиду того, что все атомы занимают фиксированные позиции, производилось варьирование (помимо профильных переменных) параметра кристаллической решетки и факторов Дебая-Валлера. Попытки варьирования заселенности не дали результатов, из чего можно предположить, что изменения заселенности, если и есть, то весьма незначительны (меньше чувствительности метода). Фиксация вручную величины заселенности кислородных позиций на отличных от стехиометрических значениях продемонстрировала, что даже слабое отклонение от стехиометрии приводит к существенному ухудшению результатов ритвельдовского анализа.

Поскольку величина заселенности имеет сильную корреляцию с факторами Дебая-Валлера, ряд образцов был проанализирован при отличных от комнатной температурах – 2.5 K , 150°C и 300°C .

Значения факторов Дебая-Валлера даже при ультранизкой температуре отличны от нуля и тем выше, чем меньше размеры частиц. Видимо, в исследуемых структурах значительно влияние так называемого статического фактора Дебая-Валлера, связанного не с динамическим (как в случае теплового движения), а со статическим смещением атомов из

своих равновесных позиций. Такое смещение, как правило, свидетельствует о существенном разупорядочении структуры. Ранее [3] подобное разупорядочение, связанное с поверхностными эффектами, было выявлено при исследовании с помощью диффузного рассеяния нейтронов.

Для определения эффективной степени окисления Се на кристалл-дифракционном спектрометре по Иоганну (ПИЯФ НИЦ КИ) были проведены исследования химического сдвига рентгеновских линий. В данном методе исследуется энергетическое смещение линий флуоресцентного характеристического излучения при переходе от одного химического состояния к другому. Результаты демонстрируют отсутствие в исследованных образцах какого-либо значимого содержания Ce^{3+} .

Таким образом, общепринятые представления о размерном эффекте в нанокристаллическом диоксиде церия как следствии нестехиометрии по кислороду и перехода части Ce^{4+} в Ce^{3+} не подтверждаются результатами наших исследований. Недавно подобные результаты получены в работе [4], где продемонстрировано наличие существенного увеличения обобщенного фактора Дебая-Валлера в наночастицах диоксида церия и отсутствие значимого содержания Ce^{3+} . Также был отмечен эффект частичного фотовосстановления Се под действием синхротронного излучения. Ранее уже было продемонстрировано, что общепринятая оценка содержания Се(III) и Се(IV) в образцах CeO_{2-x} методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии может давать неверные результаты вследствие частичного восстановления образцов в условиях высокого вакуума [5].

В работе [6] показано, что увеличение постоянной решетки в ионных нанокристаллах может быть объяснено без привлечения гипотезы изменения эффективного ионного радиуса Се вследствие его частичного восстановления.

Открытым пока остается вопрос, с чем же, если не с существенной нестехиометричностью по кислороду, может быть связана высокая химическая и биологическая активность нанокристаллического CeO_2 . Видимо, ответ будет получен в ходе более прецизионных исследований разупорядочения структуры приповерхностных слоев этих наночастиц.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 11-02-01103, 11-03-00828).

- [1] S. Tsunekawa, R. Sivamohan, S. Ito, A. Kasuya, T. Fukuda. *Nanostruct. Mater.*, **11**, 141 (1999).
- [2] S. Tsunekawa, K. Ishikawa, Z.-Q. Li, Y. Kawazoe, A. Kasuya. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3440 (2000).
- [3] E. Mamontov, T. Egami. *J. Phys. Chem. Solids*, **61**, 1345 (2000).
- [4] C. Paun, O.V. Safonova, J. Szlachetko, P.M. Abdala, M. Nachtegaal, J. Sa, E. Kleymenov, A. Cervellino, F. Krumeich, J.A. van Bokhoven. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 7312 (2012).
- [5] E. Paparazzo. *Surf. Sci. Lett.* **234**, L253 (1990).
- [6] V. Perebeinos, S.-W. Chan, F. Zhang. *Solid State Commun.*, **123**, 295 (2002).

OPTICAL ABSORPTION AND LUMINESCENCE OF NEUTRON IRRADIATED BERYL CRYSTALS

Skvortsova V., Mironova-Ulmane N., Trinkler L.

Institute of Solid State Physics, University of Latvia, 8 Kengaraga St., LV-1063, Riga, Latvia
e-mail: vera@cfi.lu.lv

Natural and synthetic minerals such as beryl are used not only as gemstone but have a practical application. Beryl crystals doped with transition metal ions find application as laser materials [1]. Most gemstone crystals have an intrinsic color due to the presence of color centers that are produced by impurities like transition metals and elements of earth-rare, or defects in the crystalline lattice [2]. Defect and disorder creation has been studied in detail, but the renewed interest arises from the use of electron and ion beams for synthesis and modification of materials. Potential application of this material to a great extent is determined by its optical properties, which in turn are determined not only by structure but also by presence of defects. Therefore it is important to estimate the present material defects and their effect on properties of material. Optical absorption (OA) spectra, in the visible range, were subject of several authors' reports for beryl [3-7]. The paper presents results of the effects of neutron irradiation on optical properties of natural and synthetic beryl crystals.

Natural and synthetic beryl $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ samples were obtained from variety of sources: natural crystals from Ural Mountains and synthetic grown by flux method in Russia. The sample thickness was in the range of 0.1 – 2.15 mm. The neutron irradiation was performed at the Latvian 5 MW water-water research reactor. The fluence of fast neutrons with energy > 0.1 MeV was in the range of $10^{13} - 6.8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. The irradiation temperature did not exceed 350 K. A cadmium filter was used for absorption of thermal neutrons.

The photoluminescence (PL) studies were carried out using a conventional setup for spectral measurements. The setup was equipped with a deuterium lamp LDD-400 as a source of UV light and a grating monochromator MDR-2 in the excitation channel. In the case of PL measurements the luminescence signal was analyzed by Shamrock monochromator SR-303i-B using a grating with 150 lines/mm and 500 nm blaze and detected with a CCD camera DV420A-BU2 in the accumulation mode. The optical absorption spectra were measured using the double-beam spectrophotometer "Specord M-40" (Karl Zeiss Jena) operating in the wavelength region of 200–900 nm ($50000 - 11000 \text{ cm}^{-1}$) and "Specord 210" (Analytikjena) double-beam spectrophotometer operating in the spectral region of 190-1100 nm. Optical measurements before and after irradiation were carried out in the temperature range 8-300 K.

Beryl ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) is a silicate mineral belonging to the cyclosilicate class. It has a honeycomb-like hexagonal structure and belongs to the P6/mcc space group. The axial parameters are $c=9.17 \text{ \AA}$ and $a=9.21 \text{ \AA}$ [8, 9]. Each ion of Al is surrounded by 6 oxygen atoms located in the vertices of almost regular octahedron. Each octahedral complex AlO_6 is linked to six SiO_4 tetrahedron through common oxygen atoms. The disposition of the octahedral is such that allows the formation of Si_6O_{18} rings. Each beryllium is surrounded by 4 oxygens forming distorted tetrahedron. The Si_6O_{18} rings lay one above the other along the C6 axis forming intercommunicating channels of quite large dimensions. The oxygen that is shared among Si^{4+} ions is an O1 type oxygen and the oxygen that is linked to Al^{3+} and Be^{2+} ions is an O2 type oxygen. Taking into account this configuration, each Si^{4+} ion is surrounded by two O1 oxygens and two O2 oxygen's.

The color of beryl $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ is usually determined by its Fe^{2+} and Fe^{3+} content. Fe^{2+} produces pale blue color, Fe^{3+} produces golden-yellow color, and when Fe^{2+} and Fe^{3+} are present, the color is dark blue. Green color in iron-containing beryl usually results from a mixture of blue and yellow components. Green color can also come from Cr^{3+} as it is found in various emeralds. Beryl is naturally transparent, however inclusions and impurities may make it opaque.

Absorption spectra for three beryl crystals are shown in Fig. 1. Beryl, when containing sufficient chromium (about 0.1% or more) is characterized by two broad bands near 430 and 600 nm (Fig. 1, curve 1), as well sharp R-lines (Fig 2.)

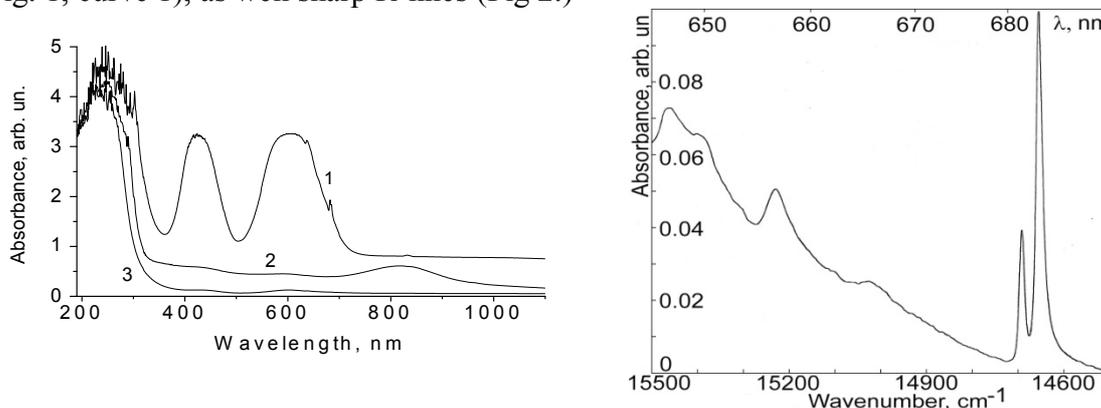


Fig.1. Absorption spectra of beryl crystals: 1. synthetic beryl containing Cr 0.1% chromium impurity, 2. natural beryl from Ural, 3. synthetic flux beryl

Fig. 2. Absorption spectra of beryl containing 0.1 %Cr:

The observed absorption bands associated with electronic transitions of chromium ion: 630 nm transition ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ and 431 nm transition ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$. The wide absorption band with peak in the near-infrared range at 813 nm is observed in natural beryl spectra. The band is generally ascribed to internal electron transition of ${}^5T_2({}^5D) \rightarrow {}^5E({}^5D)$ of Fe^{2+} ions localized in octahedral aluminum sites of beryl [10, 11]. Fast neutron irradiation produces additional bands with maxima: 286, 370, 500 and 667 nm. Most probably these bands are due to anion intrinsic defects (the F^+ , F , F_2 , F_2^+ and F_2^{2+} centers) similar to observed in Al_2O_3 [12, 13]. Natural pale blue beryl crystals contain iron ions and small amount of chromium ions. Prior to irradiation there were not observed absorption bands associated with electronic transitions ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ (630 nm) and ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ (431 nm) of chromium ions. Absorption spectra contain only band 813 nm associated with Fe^{2+} ions. After the impact of fast neutron fluence of 10^{13} - 10^{17} cm^{-2} the intensity of 813 nm band reduced and the absorption edge shifted due to appearance of an intense absorption band in the UV region. Besides, after irradiation there appears the additional band with maximum 690 nm (Fig. 3). The crystal color is changed from pale blue to light green.

As previously reported [14-16] irradiation produces radicals NO_3^0 and CO_3^- , which are called Maxixe and Maxixe-type color centers and which seem to be related to blue colors in beryl. We suppose that the band with maxima 690 nm belongs to complex center which consists from Cr^{3+} ions and radiation defects (F or F^+ - center). Concentration of F and F^+ centers are increasing with neutron fluence increasing. The number of perturbed chromium sites also increased and the band became more intense. The containing chromium impurity ions may the chromium ions in the lower valence, such as bivalent Cr^{2+} impurity ions. The Cr^{2+} impurity ions are oxidized into Cr^{3+} . A Cr^{3+} impurity ion has the same valence as the substituted Al^{3+} ion. Possible processes for chromium valence change are: 1. $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + e^+$; 2. $\text{Cr}^{2+} + V \rightarrow \text{Cr}^{3+} + X_s^-$

(X_s^- -the constituent anions or radical in normal lattice of beryl crystal [17]. Therefore, the newly produced Cr^{3+} impurity ions prefer to lie in the octahedral sites in order to maintain the local charge neutrality of the crystal.

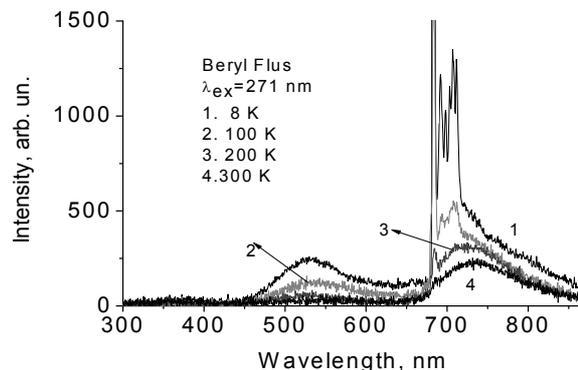
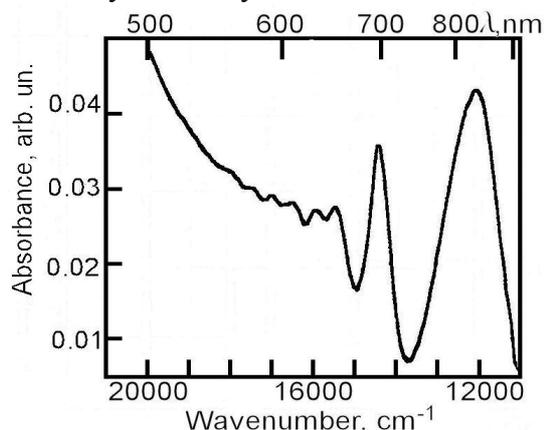


Fig.3. Absorption spectra of natural pale blue beryl after fast neutron irradiation $\Phi = 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Fig. 4. Photoluminescence spectra of beryl crystal at different temperature, excitation wavelengths 271 nm

The photoluminescence spectra of flux beryl at $\lambda_{ex}=271$ nm and different temperature are given in Fig. 4. Wide band at 740 nm observed at $T=300$ K is connected with Fe^{2+} ions. Narrow lines in region from 680 to 720 nm at $T=8$ K belong to single Cr^{3+} (R- lines) and Cr^{3+} - pairs (N-lines). The photoluminescence band at 525 nm intensity increases with temperature decrease.

This work was supported by the Latvian Science Council Grant No 402/2012.

- [1] Fuxi Gan. Laser materials, World Scientific (1995).
- [2] B. Henderson. Contemporary Physics **19**, 225 (1978).
- [3] A.R.Blak, S.Isotani, S.Watanabe. Journal of Physical and Chemistry of Minerals **8**, 161 (1982).
- [4] S.Isotani, W.W.Furtado, R.Antonini, O.L.Dias. American Mineralogist **74**, 432 (1989).
- [5] K.Krambrock, M.V.B.Pinheiro, K.J.Guedes, S.M.Medeiros, S.Schweizer, C. Castaneda, N.F.Botelho, A.C.Pedrosa-Soares. Nuclear Instruments and Methods B **191**, 285 (2002).
- [6] R.R.Viana, H.Jordt-Evangelista, G.M.daCosta, B.Stern. Physics and Chemistry of Minerals **29**, 668 (2002).
- [7] J.C.R.Mittani, S.Watanabe, J.F.D.Chubaci, M.Matsuoka, D.L. Baptista, F.C Zawislak. Nuclear Instruments and Methods B **191**, 281 (2002)
- [8] D. L. Wood and K. Nassau Amer. Mineral. **53**, 777 (1968).
- [9] W. A. Deer, R. A. Howie, I. Zussman. An Introduction to the Rock-Forming Minerals, 2, London: Longman Group Ltd, (1978). 528 p.
- [10] A. I. Bakhtin, Rock-Forming Silicates: Optical Spectra, Crystal Chemistry, Coloration Typomorphism, Kazan: Kazan State University Press (1985). 192 p. (in Russian)
- [11] A. S. Marfunin, Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centres in Minerals, Berlin: Springer (1979). 352 p.
- [12] K. Atobe, N. Nishimoto, M. Nakagawa. Phys. Stat. Sol. (a) **89**, 155 (1985).
- [13] K. H. Lee and J. H. Crawford Jr. Phys. Rev. **15**, 4065 (1977).
- [14] K. Nassau, B. E. Prescott, D. L. Wood. Am. Mineral **61**, 100 (1976).
- [15] L. O. Anderson. J. Gemmology **16**, 313 (1979).
- [16] A. Edgar and E. R. Vance. Phys. Chem. Mineral. **1**, 165 (1977).
- [17] W. Chen, H. Gu, J. Liu, F. Wang, D. Ma, R. Zhu. Physica B **405**, 331 (2010).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННЕГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛЯ В КРИСТАЛЛЕ С ТЕПЛОВЫМИ ВАКАНСИЯМИ

Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В.

Белорусский государственный технологический университет
220050, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13а

Введение. Ранее, в рамках молекулярно-статистического двухуровневого подхода [1], который базируется на одновременном использовании метода коррелятивных функций ББГКИ, метода условных распределений Ротта [2] и метода термодинамических потенциалов, была разработана статистическая модель молекулярной системы с центральным взаимодействием, и было получено универсальное уравнение состояния для кристалла, жидкости и газа [3]:

$$p = -\frac{\theta}{\omega} \ln \left(1 - \frac{\omega}{\nu} \right) - \frac{A\omega}{2\nu^2} - \frac{\omega^2}{2\nu^3} \left(\frac{\partial A}{\partial n} \right)_{\theta, \omega}. \quad (1)$$

Это уравнение содержит два параметра. Геометрический параметр, равный объему ω микроячеек, на которые мысленно разделен весь объем V системы, причем их число M больше числа N молекул ($V = M\omega$, $M - N$ – число вакантных микроячеек). Второй параметр A является энтропийным параметром, в отличие от энергетического параметра в теории Ван-дер-Ваальса, поскольку содержит информацию о статистическом распределении молекул по микроячейкам гипотетической решетки, образованной совокупностью микроячеек объемом ω .

В кристаллическом состоянии, когда концентрация числа вакансий чрезвычайно мала (вплоть до температуры плавления) [4] эта гипотетическая решетка имеет реальный физический смысл. Однако после плавления кристалла происходит исчезновение дальнего порядка в расположении молекул (атомов), что с неизбежностью предполагает ликвидацию представления о кристаллической решетке.

В развиваемом вариационно-статистическом подходе при движении к линии плавления, параллельно с увеличением концентрации вакансий (хотя и незначительным) [5], увеличивается так называемый «свободный» объем в конденсированном состоянии [4]. Это происходит за счет увеличения размеров микроячеек ($\omega = f(\nu, T)$), что обусловлено общим увеличением средних расстояний между соседними молекулами (атомами) в результате теплового расширения реального кристалла. При этом, в полном соответствии с идеями, изложенными в книге Я. И. Френкеля «Кинетическая теория жидкостей» происходит делокализация унарной функции распределения, поскольку ее значения на границах гипотетической решетки после плавления изменяются скачком от практически нулевого значения в кристалле до значений, которые по порядку величины сравнимы со значениями функции распределения в центрах микроячеек. Таким образом, в разработанной статистической модели [3] учитываются оба механизма, описанные в [4] и влияющие на исчезновение дальнего порядка при плавлении. В результате с единой статистической позиции рассчитана изотерма свободной энергии в области перехода кристалл – жидкость [3, 5], что является практической реализацией идеи Я. И. Френкеля о принципиально возможном непрерывном переходе из твердого кристаллического состояния в жидкое аморфное. Остается показать, что такой непрерывный переход неизбежно связан с рядом промежуточных неустойчивых состояний, прототипом которого является теоретически мыслимый (т. е. виртуальный), но реально не осуществимый или, вернее, осуществимый

лишь в ограниченной степени переход из жидкого состояния в газообразное по одной из изотерм теории Ван-дер-Ваальса.

Для решения этого вопроса необходимо разработать методику расчета характеристик молекулярного поля, созданного внутри сферической оболочки радиуса b ближайшим окружением некоторой выделенной молекулы, отвечающим за ближний порядок к кристалле и жидкости, и остальными молекулами системы, находящимися за пределами этой оболочки.

Расчет потенциала молекулярного поля внутри сферической полости, созданного однородной средой с учетом вакантных (свободных) микроячеек статистической модели. При расчете энергии взаимодействия выделенной молекулы с координатой x (точка O^*) в объеме ω_i (рис. 1 а) с окружающей ее молекулярной средой в явном виде будем учитывать взаимодействие этой молекулы с молекулами, статистически распределенными по микроячейкам ω_j метода условных распределений, центры которых образуют первую и вторую координационные сферы гранецентрированной решетки. Все центры этих микроячеек находятся внутри сферической полости радиуса b ($j = 2, \dots, 19$). Считаем, что все остальные молекулы системы создают некоторое среднее молекулярное поле, которое является внешним по отношению к малой подсистеме молекул в сферической полости.

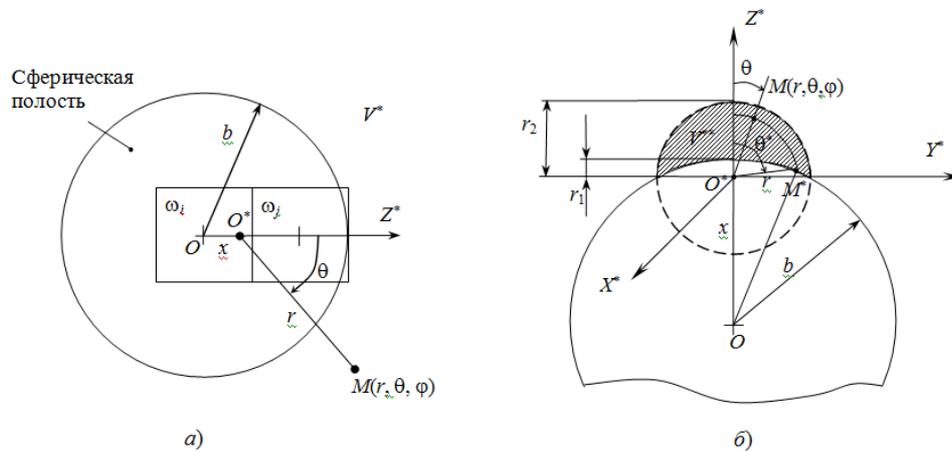


Рис. 1. Схема для выполнения усреднения потенциала взаимодействия молекулы, находящейся в микроячейке ω_i , с молекулой в положении $M(r, \theta, \varphi)$, распределенной равномерно по объему

Применив принцип суперпозиции и усреднив потенциал Леннард-Джонса $\Phi(r)$ по объему $V^* = V - 4/3\pi b^3$ в сферической системе координат ($r_j \rightarrow r$), получаем выражение для потенциала $\varphi^*(x)$ молекулярного поля внутри сферической полости радиуса b [3], который записан с использованием обезразмеренных (параметрами σ и ϵ потенциала Леннард-Джонса) расстояний и энергии взаимодействия (n_j – концентрация молекул вблизи микроячейки ω_j ($j > 20$), v – молекулярный объем):

$$\varphi^*(x) = \sum_{j=20}^M n_j \langle \Phi(r_j) \rangle = \frac{1}{v} \iiint_{V^*} \Phi(r) dV^* = \frac{4}{v} (\varphi_{12}^*(x) - \varphi_6^*(x)), \quad (2)$$

$$\varphi_{12}^*(x) = \frac{\pi}{5} \left(\frac{2b(b^2 + x^2)(b^4 + 6b^2x^2 + x^4)}{(b-x)^8(b+x)^8} + \frac{(b-x)^9 + (b+x)^9}{9(b-x)^9(b+x)^9} \right), \quad (3)$$

$$\varphi_6^*(x) = \pi b \left(\frac{1}{(b-x)^2(b+x)^2} + \frac{b^2 + 3x^2}{3(b+x)^3(b-x)^3} \right). \quad (4)$$

Рассчитывая энергию выделенной молекулы с молекулами в объеме V^* , следует учесть наличие корреляции между молекулой внутри сферы радиуса b и остальными молекулами, которые находятся вблизи границы сферической полости радиуса b . В связи с этим учтем, что радиальная функция имеет область значений $r < \sigma$ (σ – параметр Леннард-Джонса), в которой ее значения практически равны нулю. Поэтому при приближении выделенной молекулы с координатой x к границе сферической полости с радиусом b следует в объеме V^* , вырезать объем V^{**} , заключенный между сферой радиуса b и сферой радиуса σ (рис. 1 б). В этом объеме плотность вероятности найти молекулу практически равна нулю. Поэтому выполняя усреднение потенциала $\Phi(r)$, нужно исключить интегрирование по объему V^{**} , а это означает, что от потенциала $\varphi^*(x)$ следует вычесть результат усреднения $\Phi(r)$ по объему V^{**} ($\varphi^{**}(x) = 4(\varphi_{12}^{**}(x) - \varphi_6^{**}(x))/v$):

$$\varphi(x) = \varphi^*(x) - \varphi^{**}(x) = \frac{4}{v}(\varphi_{12}^*(x) - \varphi_6^*(x)) - \frac{4}{v}(\varphi_{12}^{**}(x) - \varphi_6^{**}(x)), \quad (5)$$

$$\varphi_6^{**}(x) = 2\pi \left[-\frac{1}{3} \left(1 - \frac{1}{(b-x)^3} \right) - \frac{1}{4x} \left(1 - \frac{1}{(b-x)^2} \right) \right] - 2\pi \left[\frac{1}{8} \left(1 - \frac{1}{(b-x)^4} \right) \left(x - \frac{b^2}{x} \right) \right], \quad (6)$$

$$\varphi_{12}^{**}(x) = 2\pi \left[-\frac{1}{9} \left(1 - \frac{1}{(b-x)^9} \right) - \frac{1}{16x} \left(1 - \frac{1}{(b-x)^8} \right) \right] - 2\pi \left[\frac{1}{20} \left(1 - \frac{1}{(b-x)^{10}} \right) \left(x - \frac{b^2}{x} \right) \right]. \quad (7)$$

Численные расчеты потенциала среднего поля однородного кристалла с тепловыми вакансиями. Численные расчеты потенциала взаимодействия молекулы в сферической полости с окружающей средой выполнены с помощью разработанной программы в компьютерной системе Mathematica.

На рис. 2 представлены графики потенциалов $\varphi^*(x)$, $\varphi^{**}(x)$ и потенциала $\varphi(x)$ результирующего молекулярного поля внутри сферической полости радиуса b с учетом корреляции между молекулой в полости и остальными молекулами вблизи ее границы.

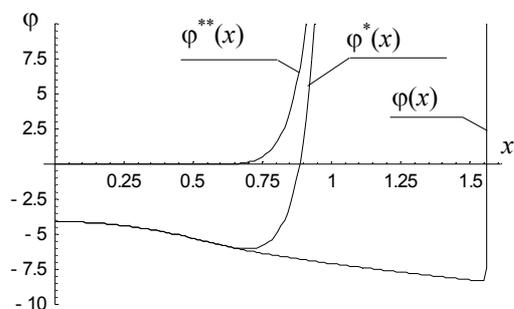


Рис. 2. Зависимость потенциалов $\varphi^*(x)$, $\varphi^{**}(x)$ и $\varphi(x)$ от координаты x при $b = 1,6$ (молекулярный объем $v = 1$ соответствует кристаллическому состоянию вещества)

- [1] И.И. Наркевич. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: дис. д-ра. физ.-мат. наук. СПб. (1993). 242 с.
- [2] Л.А. Ротт. Статистическая теория молекулярных систем. Наука, М. (1979). 280 с.
- [3] И.И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова. Весці НАН Б. Сер. физ.-мат. наук, 3, 71 (2011).
- [4] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Изд-во АН СССР, Л. (1945). 424 с.
- [5] Е.В. Фарафонтова. Статистическое обоснование всефазного уравнения состояния и его применение для описания термодинамических свойств простых молекулярных систем: дис. канд. физ.-мат. наук. Мн. (2012). 113 с.

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ $I_nC_iO_i$ В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ

¹ Мурин Л.И., ² Markevich V.P.

¹ ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»

220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, e-mail murin@ifftp/bas-net/by

²The University of Manchester, Manchester M13 9PL, UK

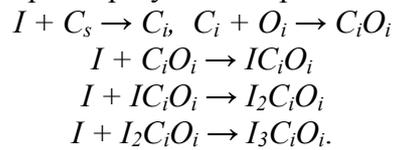
Введение. Наряду с кислородом, углерод является одной из основных фоновых примесей в кристаллах Si , выращенных методом Чохральского ($Cz-Si$), в которых он присутствует обычно в концентрациях порядка $10^{15} \div 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Присутствие углерода оказывает существенное влияние на процессы радиационного дефектообразования [1, 2]. При облучении углерод замещения (C_s) является основной ловушкой для собственных междоузельных атомов Si (I) в кристаллах кремния n -типа. Междоузельные атомы углерода (C_i), генерируемые по механизму замещения Уоткинса, становятся подвижными уже при комнатных температурах и могут взаимодействовать с другими дефектами и примесями. В $Cz-Si$ основным стоком для подвижных атомов C_i является междоузельный кислород (O_i), в результате чего генерируется один из доминирующих радиационных дефектов — комплекс C_iO_i ($C3$ дефект) [1-3]. Комплекс C_iO_i , в свою очередь, является ловушкой для собственных междоузельных атомов кремния и при дозах, когда концентрация C_iO_i становится сопоставимой с концентрацией C_s , может эффективно генерироваться так называемый дефект $C4$ (IC_iO_i). Этот комплекс был обнаружен методом ИК поглощения [1]. Он приводит к появлению двух основных полос поглощения, расположенных при низких температурах у 940 и 1024 см^{-1} (у 936 и 1020 см^{-1} при комнатных температурах). Первая полоса связана с углеродом, вторая обусловлена преимущественно колебаниями атома кислорода [1, 2]. При дальнейшем увеличении дозы облучения уже этот комплекс становится ловушкой для собственных междоузельных атомов Si и возможно последовательное формирование комплексов $I_nC_iO_i$ ($n \geq 2$). Ранее нами в работах [2, 4] было высказано предположение, что комплексам $I_2C_iO_i$ и $I_3C_iO_i$ соответствуют колебательные полосы ИК поглощения у 998 и 991 см^{-1} , соответственно. В то же время в работах [5, 6] вышеуказанные полосы были интерпретированы, как обусловленные комплексом IC_iC_s .

В настоящей работе приведены дополнительные данные, подтверждающие идентификацию полос у 998 и 993 см^{-1} , как обусловленных комплексами $I_2C_iO_i$ и $I_3C_iO_i$.

Методика эксперимента. Нами исследовались промышленные кристаллы Si n -типа (легирующая примесь – фосфор) с удельным сопротивлением $5-50 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, полученные методом Чохральского ($[O_i] = (0,8 \div 1,3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), $[C_s] = (0,5 \div 7,0) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Концентрации междоузельного кислорода ($[O_i]$) и углерода замещения ($[C_s]$) определялись из измерений интенсивности полос поглощения у 1107 см^{-1} и 605 см^{-1} с использованием калибровочных коэффициентов $3,14 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-1}$ и $9,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-1}$ для кислорода и углерода, соответственно [1, 2]. Образцы полировались с двух сторон и имели размеры $10 \times 5 \times 3 \text{ мм}^3$. Несколько образцов были насыщены изотопом кислорода ^{18}O . Эти кристаллы Si выращивались специальным методом путем переплавки кристаллов зонного Si в атмосфере с повышенным парциальным давлением ^{18}O . Исследуемые образцы облучались электронами с энергией $2,5$ и/или 10 МэВ при комнатной температуре различными флюенсами в диапазоне $1,0 \times 10^{16} \div 1,6 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Спектры ИК поглощения измерялись на Фурье спектрометре Bruker IFS 113v при комнатной температуре и при $T \leq 20 \text{ К}$. Спектральное разрешение составляло $0,5 \div 1,0 \text{ см}^{-1}$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. На рисунке 1 представлены фрагменты спектров ИК поглощения в интервале волновых чисел $800-1040 \text{ см}^{-1}$, измеренных

при $T \sim 300$ К для углеродосодержащего образца Cz-Si, облученного при комнатной температуре быстрыми электронами с энергией 2,5 МэВ различными дозами. Наряду с доминирующей полосой у 830 см^{-1} , обусловленной комплексами вакансия-кислород, в спектре наблюдается ряд колебательных полос поглощения, обусловленных радиационно-индуцированными углеродосодержащими центрами, в том числе комплексами C_iO_i (полоса у 862 см^{-1}), IC_iO_i (полосы у 936 и 1020 см^{-1}) и $I_nC_iO_i$ (полосы у 988 и 994 см^{-1}) [1, 2]. Кинетика накопления центров, обуславливающих данные полосы, представлена на рисунке 2. Анализ представленных на рис. 2 данных позволяет сделать однозначный вывод о последовательном образовании вышеуказанных центров в результате протекания реакций:



Очевидным является и тот факт, что комплекс, ответственный за полосу у 988 см^{-1} , формируется на основе центров, обуславливающих полосу у 994 см^{-1} .

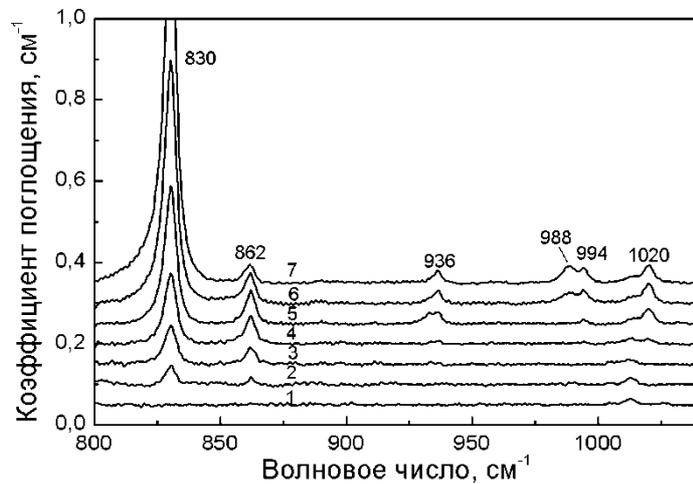


Рисунок 1 - Фрагменты спектров поглощения, измеренных при $T = 300$ К для образца Cz-Si ($[P] = 1 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $[O_i] = 1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $[C_s] = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$), исходного (1) и облученного быстрыми электронами ($E = 2,5$ МэВ) при комнатной температуре флюенсами: 4×10^{16} (2), 8×10^{16} (3), $1,6 \times 10^{17}$ (4), $3,2 \times 10^{17}$ (5), $6,4 \times 10^{17}$ (6), $1,28 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (7).

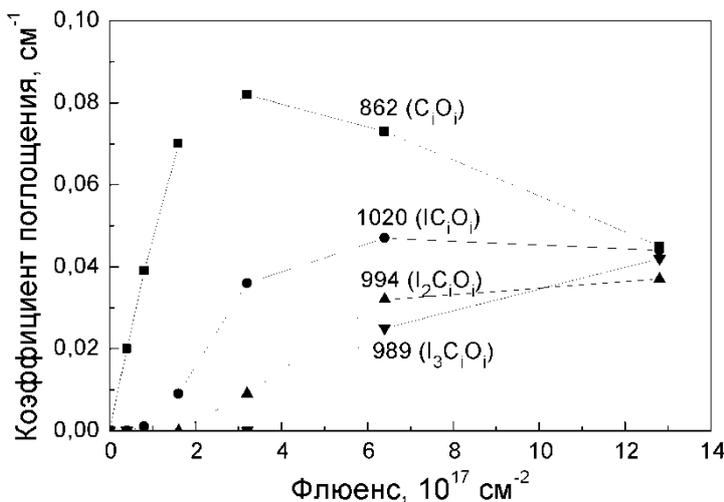


Рисунок 2 – Кинетика накопления C_iO_i и комплексов $I_nC_iO_i$ (см. рис. 1).

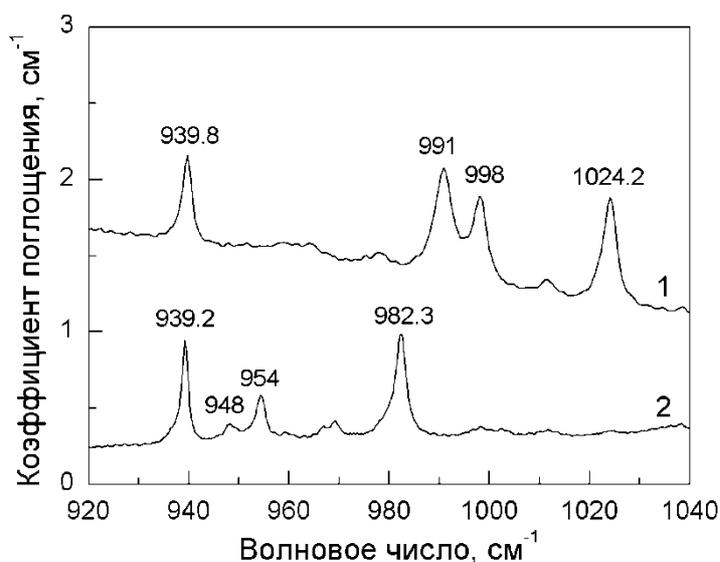


Рисунок 3 - Фрагменты спектров поглощения, измеренных при $T = 10$ К для облученных образцов Si: 1 - $\text{Si} <^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}>$ ($[^{16}\text{O}_i] = 1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $[^{12}\text{C}_s] = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$); $\text{Si} <^{12}\text{C}, ^{18}\text{O}>$ ($[^{18}\text{O}] = 1.3 \times 10^{18}$, $[^{16}\text{O}] = 5 \times 10^{16}$, $[^{12}\text{C}] = 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Образцы облучены быстрыми электронами ($E = 2,5$ МэВ) при комнатной температуре флюенсом $1,5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

На рисунке 3 представлены фрагменты спектров ИК поглощения в интервале волновых чисел $920\text{-}1040 \text{ см}^{-1}$, измеренных при $T \sim 10$ К для облученных углеродосодержащих образцов кремния, промышленного (спектр 1) и обогащенного изотопом кислорода ^{18}O (спектр 2). Полученные данные подтверждают идентификацию полос у 939 и 1024 см^{-1} , как обусловленных преимущественно колебаниями атомов углерода и кислорода в составе комплекса IC_iO_i [1, 4]. Для полос у 991 и 998 см^{-1} имеет место изотопический сдвиг к 948 и 954 см^{-1} , соответственно, типичный в этой области волновых чисел для локальных колебательных мод (ЛКМ) кислородосодержащих центров в кремнии [2-4]. Этот факт однозначно свидетельствует о том, что в состав центров, ответственных за полосы у 991 и 998 см^{-1} , входят примесные атомы кислорода. Этот результат не согласуется с предположением авторов [5, 6] о том, что полосы у 991 и 998 см^{-1} обусловлены комплексами IC_iC_s . Эффективного формирования комплексов C_iC_s и $\text{I}_n\text{C}_i\text{C}_s$ ($n \geq 1$) следует ожидать в кристаллах Si, в которых углерод является доминирующей примесью [7]. Для обнаружения и идентификации ЛКМ комплексов $\text{I}_n\text{C}_i\text{C}_s$ требуется проведение специальных исследований.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского Фонда фундаментальных исследований (проект Ф12МС-009).

- [1] G. Davies, R.C. Newman. In: Handbook on Semiconductors / Ed. T.S. Moss. Elsevier Science, Amsterdam (1994). Vol. 3. Ch. 21.
- [2] L.I. Murin, V.P. Markevich, J.L. Lindstrom, M. Kleverman, J. Hermansson, T. Hallberg, B.G. Svensson, Solid State Phenomena **82-84**, 57 (2002).
- [3] J. Coutinho, R. Jones, P.R. Briddon, S. Oberg, L.I. Murin, V.P. Markevich, J.L. Lindstrom. Phys. Rev. B **65** 014109 (2002).
- [4] L.I. Murin, J.L. Lindström, G. Davies, V.P. Markevich. Nucl. Instr. and Meth. B **253**, 210 (2006).
- [5] C.A. Londos, M.S. Potsidi, G.D. Antonaras, A. Andrianakis, Physica B **376-377**, 165 (2006).
- [6] M.S. Potsidi, C.A. Londos. J. Appl. Phys. **100**, 033523 (2006).
- [7] E.V. Lavrov, L. Hoffmann, B. Bech Nielsen. Phys. Rev. B **60**, 8081 (1999).

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ GeSe₂ СО СТРУКТУРОЙ ДЕФЕКТНОГО ХАЛЬКОПИРИТА

Маринова С.А., Басалаев Ю.М.

Кемеровский госуниверситет, 650043, Кемерово, ул. Красная, 6

Диселенид германия – один из наиболее интенсивно изучаемых на текущий момент халькогенидов. При высоких давлениях и температуре GeSe₂ может кристаллизоваться в двух формах: тетрагональной и орторомбической [1]. Тетрагональная фаза обладает структурой дефектного халькопирита, что позволяет рассматривать GeSe₂ в одном ряду с кристаллами SiO₂, SiS₂ и GeS₂, изученными нами ранее [2, 3]. Структура кристалла представляет собой тетраэдры GeSe₄, соединенные углами в трехмерную сеть.

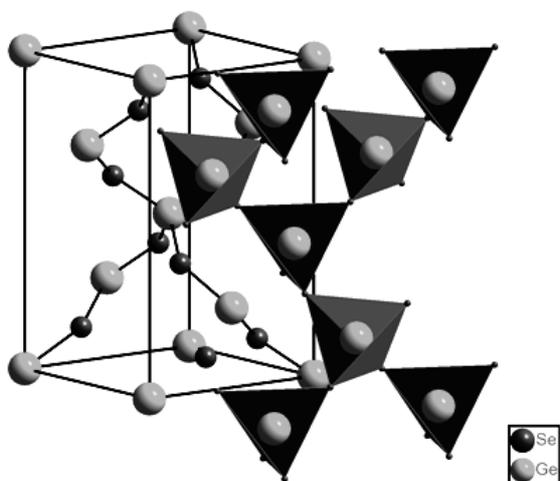


Рис. 1. Кристаллическая структура GeSe₂

В данной работе выполнен расчет электронной структуры кристаллов GeSe₂ с использованием метода функционала плотности (DFT-LDA) и *ab initio* PWscf моделирующего пакета программ [4]. Плоско-волновой базис включает псевдоатомные орбитали атомов с кинетической энергией меньше 40.0 Ry, что дает в разложении 4372 плоских волны с уровнем сходимости по полной энергии не хуже 10⁻⁴ Ry. При вычислении электронной плотности использовалась схема метода специальных точек размерности 4x4x4. Результаты расчетов зонной структуры GeSe₂ и

подрешеток Ge и Se представлены на рис.2, где за начало отсчета шкалы энергий выбрано положение вершины валентной зоны в точке Г. Цифрами на рисунке обозначены неприводимые представления в точках высокой симметрии.

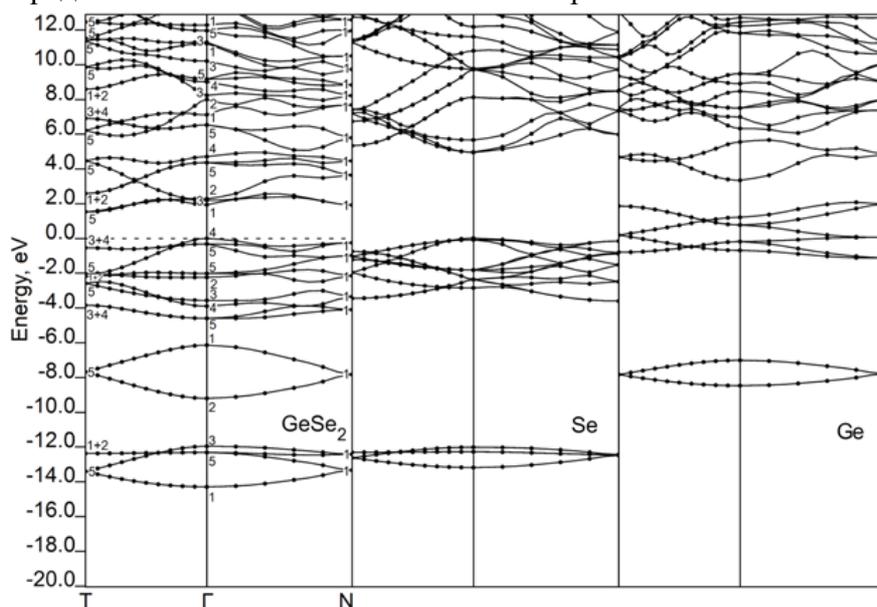


Рис. 2. Зонная структура кристалла GeSe₂ и его подрешеток Ge и Se.

В валентной зоне GeSe_2 можно выделить три разрешенных подзоны, как в большинстве кристаллов семейства халькопирита. Сопоставление зонной структуры кристалла и его подрешеток показывает, что валентная зона изначально определяется s - и p -состояниями анионов (атомы Se). Полная ширина валентной зоны равна 14.3 эВ. Для подрешетки атомов Se эта величина меньше примерно на 1 эВ. Максимум валентной зоны реализуется в точке с симметрией Γ_4 , минимум зоны проводимости – в точке T_5 , следовательно кристалл является непрямозонным. Локальные минимумы в точках Γ и N расположены выше абсолютного минимума примерно на 0.5 эВ. Взаимодействие между подрешетками приводит к уширению примерно в два раза s -зон атомов Se и Ge, что вызвано гибридизацией между соответствующими s - и p -состояниями атомов Se и Ge. Уширение верхней валентной зоны менее значительно и обусловлено гибридизацией p -состояний атомов Se и Ge.

Более детальную информацию о распределении вкладов атомных состояний дает анализ полной и парциальной плотностей состояний (рис. 3). Как показал расчет, нижняя подзона валентной зоны образована преимущественно за счет вкладов s -электронов селена. Вершина валентной зоны заполнена в основном p -состояниями селена. Вторая разрешенная подзона содержит примерно равные вклады s -состояний германия и s -, p -состояний селена. Установлено, что p -состояния катионов (здесь это Ge) так же, как и в других соединениях этого ряда [2, 3] участвуют в формировании зоны проводимости.

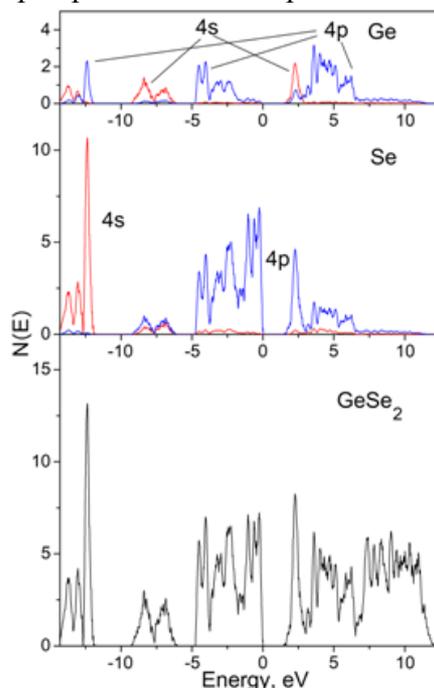


Рис. 3. Полная и парциальная плотности состояний кристалла и подрешеток.

- [1]Grande T., Ishii M., Akaishi M., Aasland S., Fjellvåg H., Stølen S. Structural Properties of GeSe_2 at High Pressures. *J. Solid State Chem.* **145**, 167 (1999).
- [2]Басалаев Ю.М., Журавлев Ю.Н., Маринова С.А., Поплавной А.С. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* **4**, 107 (2007).
- [3]Басалаев Ю.М., Маринова С.А. *Сб. материалов 7-ой Международной научно-практической конференции «Качество науки – качество жизни».* 51 (2011).
- [4]Baroni S., Dal Corso A., de Gironcoli S., Giannozzi P. <http://www.pwscf.org/>.

ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ДЕФЕКТОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $Y_3Fe_5O_{12}$

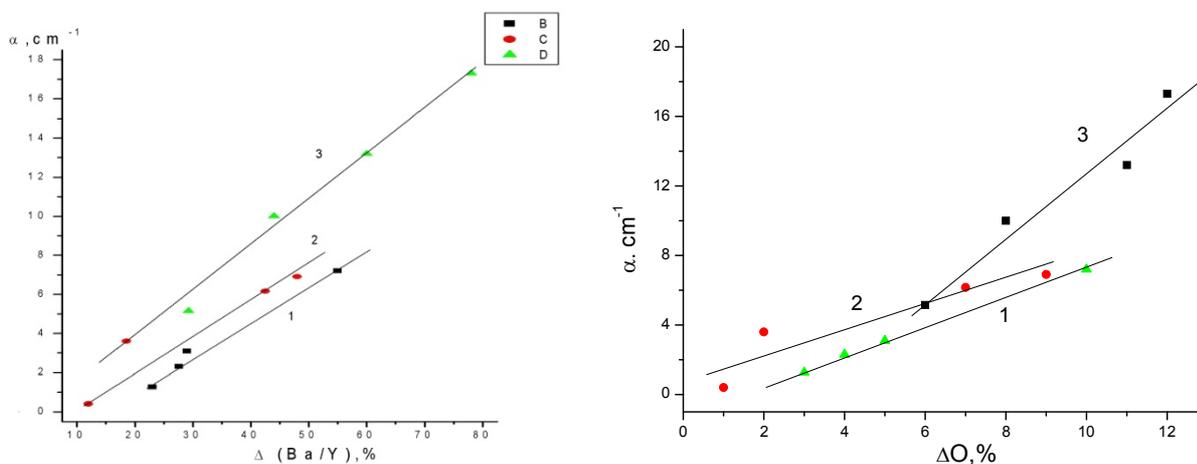
Ломако И.Д.

ГНПО "Научно-практический Центр НАН Беларуси по материаловедению"

E-mail: lomako@ifftp.bas-net.by

В современных исследованиях в области физики магнитных явлений изучение неоднородных ферромагнетиков является одним из приоритетных направлений научной мысли. В работе приведены результаты исследований оптических и кинетических свойств образцов, изготовленных из кристаллов $Y_3Fe_5O_{12}$ вдоль плоскостей (110), (100) и (111) для выявления анизотропного характера внедрения примесей и их влияния на физические свойства. Разработка СВЧ и магнитооптических устройств тесно связана с выявлением в реальных образцах ИФГ с помощью единого механизма закономерностей физических свойств, обусловленных процессами роста, внедрением неконтролируемых примесей и дефектами структуры. Под электронными дефектами подразумеваем не только неоднородное и/или градиентное распределение технологических примесей (Ba, Mn, Sm, Pt и др.), но и дефицит кислорода в образцах ИФГ.

Цель работы – выявить закономерности и особенности влияния пассивных (ионы Ba, Pt) и активных технологических примесей - Mn, Sm, концентрация и неоднородное распределение которых меняется в больших пределах, на физические свойства ИФГ. Специально отобраны образцы разного качества ($0,4 < \alpha < 17,5$) cm^{-1} . Величина α рассчитывалась по стандартной формуле с учетом коэффициента отражения R и показателя преломления $n = 2,3$ [1].



Исследовались монокристаллы $Y_3Fe_5O_{12}$, выращенные из раствора в расплаве на основе BaO-BaF₂-V₂O₃ как в статическом, так и в динамическом режиме. Выращивание кристаллов $Y_3Fe_5O_{12}$ с использованием растворителей (BaO, BaF₂, V₂O₃) одного класса чистоты может выявить тенденции влияния примесей на изменения физических свойств, обусловленные процессами роста, особенностями распределения технологических примесей, имеющих разные магнитные и валентные состояния. Помимо этого, в соседних додека-, окта- и тетраэдрических позициях появляются катионы с зарядом +4, чтобы сохранить нейтральность в молекулах $Y_3Fe_5O_{12}$. Характерным дефектом сложных оксидов, к которым

относятся ИФГ, является нарушение по кислороду [2]. С ростом отклонения от стехиометрии увеличивается число дефектов (вакансии, неконтролируемые примеси и т.д.) а, следовательно, уменьшаются расстояния между ними в решетке. Таким образом, появляется взаимодействие дефектов, Совместное влияние широкого спектра микропримесей, имеющих разные магнитные состояния и валентности, формирует макроскопические дефекты в кристаллах при выращивании из раствора [3].

Средние значения Ba/Y , представленные в масштабе натуральных логарифмов, изменяются на шесть порядков (от -10 до -4) для исследуемой партии образцов ИФГ, разброс значений (Ba/Y) от величины $(Ba/Y)_{cp}$ для каждого образца обозначим - $\Delta(Ba/Y)$.

Установлена взаимосвязь между степенью неоднородного внедрения по толщине образцов катионов Ba, замещающих Y, - $\Delta(Ba/Y)$, и коэффициентом α - рис.1. По мере роста структурной неоднородности $\Delta(Ba/Y)$ по толщине образцов, имеющих ориентацию (110), значения α монотонно увеличиваются. На кривой 1 представлены данные для образцов с ориентацией (110) - 41 и (100) - 3, для которых $\alpha < 3 \text{ см}^{-1}$, а также неориентированные - 45 - НО и 32 - НО, для них $\alpha < 7,2 \text{ см}^{-1}$. 32 - НО имеет максимальную величину $\Delta(Ba/Y) \approx 55 \%$ (кривая 1). На кривой 2 рис.1 приведены данные для 3 образцов - 7, 43 и 50 (110) и для 34(111), для них $7 \text{ см}^{-1} < \alpha \leq 0,4 \text{ см}^{-1}$. Структурная неоднородность $\Delta(Ba/Y)$ от 12% для 7 образца растет монотонно до $\approx 48\%$ для 50. Лучший по прозрачности образец 7 ($\alpha = 0,4 \text{ см}^{-1}$) содержит на порядок больше ионов Mn, чем ионов Ba. На кривой 3 представлены данные для достаточно дефектных образцов ИФГ - 52, 51 и 50 (100) и III-6 (111). По мере роста структурной неоднородности $\Delta(Ba/Y)$ в образцах с ориентацией (110), значения α немонотонно увеличиваются. Для образца 34 с ориентацией (111) $\alpha = 6,16 \text{ см}^{-1}$, $\Delta(Ba/Y) = 42,7\%$, более дефектному образцу III-6 ($\alpha > 17 \text{ см}^{-1}$) соответствует максимальная величина $\Delta(Ba/Y) \approx 80 \%$ (рис. 1 кривые 2 и 3).

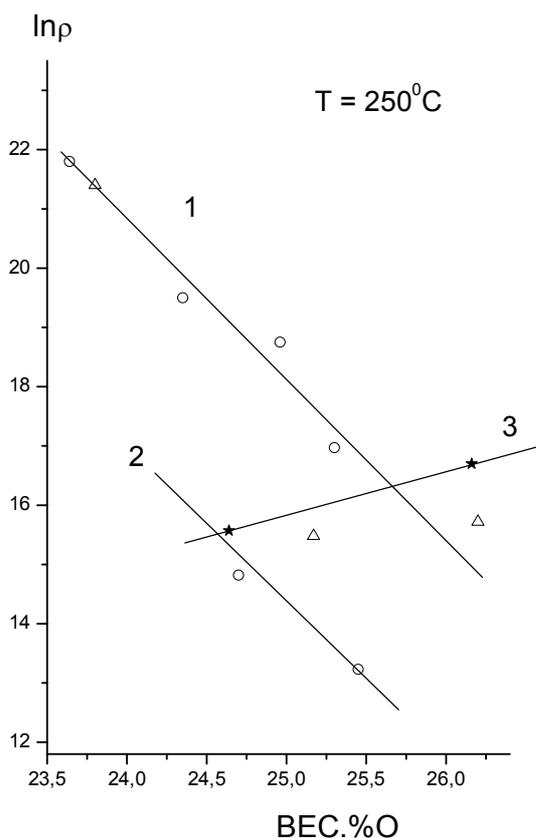
Образцы ИФГ, содержащие незначительную концентрацию катионов Ba (в пределах чувствительности использованных методик), имеют большие значения $\alpha \approx (10-12) \text{ см}^{-1}$ - образцы 46 (111) и 51 (110). Как отмечалось ранее в [1], наличие этой примеси в пределах $-5 < \ln(Ba/Y) \leq -8$ приводит к малым величинам коэффициента α для трех основных ориентаций ИФГ. Возможно, это вызвано подавлением процесса генерации дислокаций при внедрении катионов Ba в структуру граната [1]. Ионы Mn, имеющие магнитный момент и проявляющие переменную валентность, так же как и ионы Sm, внедрены крайне неоднородно по толщине образцов 7 и 52 соответственно. Ионы Mn^{2+} , имеющие меньший ионный радиус по сравнению с ионами Ba^{2+} , успешно конкурируют с последними за внедрение в додекаэдрические позиции вместо ионов Y^{3+} .

Рассмотрим образцы 3-х ориентаций, изготовленные из одного кристалла, - 40 (100), 41 (110) и 42 (111), при этом выявляется кристаллографическая и ростовая анизотропия. Сравним значения α для этих образцов - 40 - $0,8 \text{ см}^{-1}$, 41 - $1,27 \text{ см}^{-1}$ и 42 - $0,9 \text{ см}^{-1}$. Эти результаты - проявление ориентационной неоднородности в образцах ИФГ. Можно предположить, что в кристалле хорошего оптического качества примесные катионы и другие дефекты образуют одномерные микро (или нано) дефекты, но наиболее дефектными по степени нестатистического внедрения электронных дефектов являются направления [111]. Это объясняется тем, что грани (111) растут со скоростью в два раза превышающей скорость грани (110). Кроме того, перенос заряда вдоль осей [111] происходит через периодические цепочки связи (ПЦС - 111). Вдоль [111] в ИФГ расположены оси легкого намагничивания (ОЛН), границы доменов и дислокации.

Образцу 50(110) с $\alpha = 13,2 \text{ см}^{-1}$ соответствуют значения $\Delta(Ba/Y) \approx 60 \%$ (кривая 3). Для образцов 46 и 34 (111) значения $\Delta(Ba/Y)$ равны 36% и 43 %, наиболее дефектными по

степени неоднородного внедрения электронных дефектов являются кристаллографические направления [111].

На рис. 2 представлена зависимость $\alpha = f(\Delta O/O_{\text{теор.}})$, где ΔO – дефицит кислорода в образце и его влияние на оптическое качество ИФГ. Здесь представлены образцы трех ориентаций – (110), (111) и (100) ИФГ. На кривой 1 рис.2 представлены данные для образцов 7(110), 40(100) и 41(110), имеющих минимальные значения дефицита кислорода: $(\Delta O/O_{\text{теор.}}) = (-2, 2-3, 2)\%$. На кривых 2 и 3 рис. 2 представлены данные для более дефектных образцов с ориентацией (111) - 46 и 111-6 - большие значения α . Из 13 образцов ИФГ, в 12 обнаруживается в разной степени дефицит кислорода, т.е. в более 80 % образцов ИФГ обнаружен дефицит кислорода $(\Delta O/O_{\text{теор.}}) = (-2 \div -12)\%$.



Образцы со структурой граната – многокомпонентная, толерантная система, способная в три неэквивалентные подрешетки внедрить много активных и пассивных технологических примесей, типа Ва, Рт. Рассмотрим, как влияет концентрация ионов О на величину $\ln \rho$, которая приведена для $T = 250^\circ\text{C}$ – рис. 3. На кривых 1 и 2 рис.3 приведены данные для образцов 51, 50, 41, 7 (110), 32-НО и 40(100). Образцы 51 и 40 с дефицитом кислорода и отсутствием доминирующих примесей проявляют лучшие кинетические качества – максимальные значения ρ . На кривой 3 представлены данные для образцов 42 и 34 (111), вдоль этих направлений расположены ОЛН, дислокации, что обуславливает небольшие значения $\ln \rho$. В образцах 3 и 52 внедрены катионы Sm, проявляющие переменную валентность и Ва, что обусловило им небольшие значения ρ .

Абсолютный минимум ρ принадлежит образцу 46 (111), для него $\alpha = 10 \text{ см}^{-1}$.

Выявлены закономерности формирования оптических и кинетических свойств с учетом степени неоднородного распределения nano структурных дефектов ИФГ, что важно для

интерпретации результатов и сортировки для конкретных применений (модуляторы, СВЧ-техника, термоэлементы и др.).

[1] Ломако И.Д., Дутов А.Г. //Кристаллография. 2002. Т.47. № 1. С. 128.

[2] Займан Дж. Модели беспорядка. М. Мир. 1982. 591 с.

[3] Ломако И.Д., Павлов В.И., Шишкин Н.Я. //Кристаллография. 2003. Т.48. № 1. С.136.

АНАЛИЗ ВХОЖДЕНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ Mn, Zn И Cd В РЕШЕТКУ InSb

¹Лобанов Н.Н., ²Саныгин В.П., ²Пашкова О.Н., ¹Протасова И.А., ¹Кузнецов А.Д.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Российский университет дружбы народов, 115419, Россия, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д.3, e-mail: nlobanov@sci.pfu.edu.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр., д.31, e-mail: sanygin@igic.ras.ru

В поиске новых материалов для спинтроники, магнитные полупроводники на основе соединений группы III-V, легированных d-элементами, в настоящее время являются объектами многочисленных исследований. В частности, в работах [1,2] исследованы свойства магнитных материалов на основе антимонида индия, легированного марганцем InSb<Mn> и, солегирированного марганцем и цинком – InSb<Mn, Zn>.

Однако, в этих работах не изучены механизмы вхождения легирующих элементов в кристаллическую решетку полупроводникового соединения. Отсутствуют и литературные данные о механизмах растворения марганца в тройной системе элементов In – Sb – Mn, а также сведения от растворимости легирующих элементов в четверных системах In – Sb – Mn – Zn и In – Sb – Mn – Cd.

Для получения магнитных полупроводников InSb, InSb<Mn>, InSb<Mn,Zn>, а также InSb<Mn,Cd>, использовали монокристаллы марки ИСЭ-2 «в» и легирующие элементы химической чистоты. Образцы получали закалкой в воду расплавов, выдержанных в течение суток при температуре 800°C в вакуумированных вертикально расположенных ампулах.

В настоящей работе изучены закаленные образцы следующих составов:

- № 1 - InSb (поликристалл);
- № 2 - InSb + 1 ат.% Mn+ 3,9 ат.% Cd;
- № 3 - InSb + 0,5 ат.% Mn;
- № 4 - InSb + 0,8 ат.% Mn+ 3,9 ат.% Zn;
- № 5 - InSb + 1,1 ат.% Mn+ 3,9 ат.% Zn.

Рентгенофазовый анализ шлифов образцов и порошков, полученных из них, проводили на автоматическом рентгеновском дифрактометре для поликристаллических материалов ДРОН-7 в режиме пошагового сканирования. Интервал углов 2θ от 4° до 90°, шаг сканирования Δ2θ= 0,02°, время экспозиции в точке – 3 с. Использовали Cu K_α-излучение (Ni фильтр, λ = 1,5418 Å), которое в последующем при обработке спектров раскладывалось на K_{α1} - и K_{α2} - составляющие.

Рентгендифракционные профили аппроксимировали с помощью функции Псевдо – Войта. Процесс качества проведенного уточнения контролировали с помощью статистических критериев. Обработка рентгендифракционных спектров и последующие расчеты проводили с помощью комплекса программ PDWin для рентгендифракционных исследований. Характерной чертой всех рентгендифракционных спектров исследованных образцов являлось наличие на дифрактограммах отражений только от полупроводникового InSb, несмотря на содержание примесей.

По данным первичной обработки рентгендифракционных спектров образцов InSb были найдены параметры кристаллических решёток InSb (пр.гр. F -43m) и проиндцированы их рентгендифракционные спектры.

На рисунке 1 представлены параметры элементарных ячеек «а» всех исследованных образцов: чистого InSb и InSb, легированного Mn, Mn,Zn и Mn,Cd.

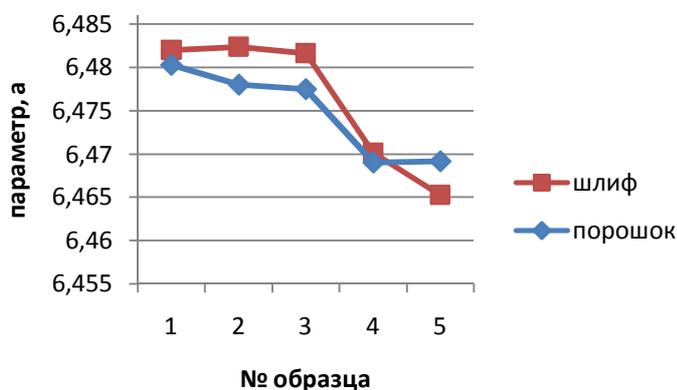


Рисунок 1 - Параметры элементарных ячеек «а», Å чистого InSb и InSb, легированного Mn; Mn, Zn и Mn,Cd.

Были рассчитаны значения параметров элементарных ячеек твердых растворов Mn, Mn,Zn и Mn,Cd в антимониде индия в предположении замещения Me позиции In и внедрения атомов Me в тетраэдрические пустоты решетки InSb. Параметры элементарных ячеек «а» рассчитывали по уравнению [3]:

$$a = a_0 + 8/\sqrt{3} \times (r_{Me} - r_{п}),$$

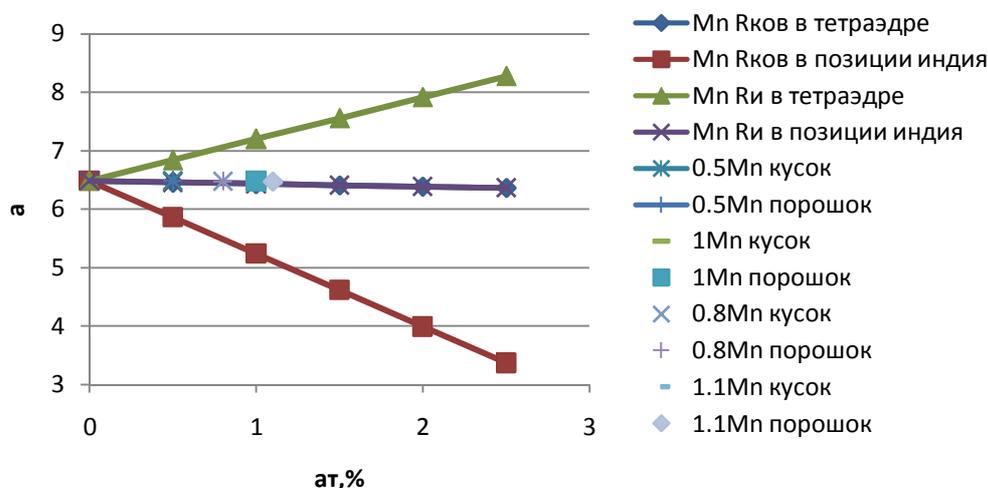
где r_{Me} - радиус Me, $r_{п}$ - радиус позиции, занимаемой Me в твердом растворе, x - ат. доля Me в образце.

Если Me располагается в тетраэдрических пустотах решетки, то $r_{п} = r_{\text{междуузлия}} = 0,82 * r_{In}$

Если Me занимает позиции индия, то $r_{п} = r_{In}$.

Расчеты проведены как для ковалентных, так и для ионных радиусов Me.

Как видно из рисунков 2(а,б,в), исходя из зависимостей «а» для ковалентного радиуса, Mn^{2+} занимает тетраэдрическую пустоту (4 точки на прямой) $\Delta a \approx 0,02 \text{ \AA}$, а исходя из зависимости «а» для ионного радиуса Mn^{2+} - занимает позицию In (рис 2а). По мере увеличения заряда Mn отклонения становились больше.



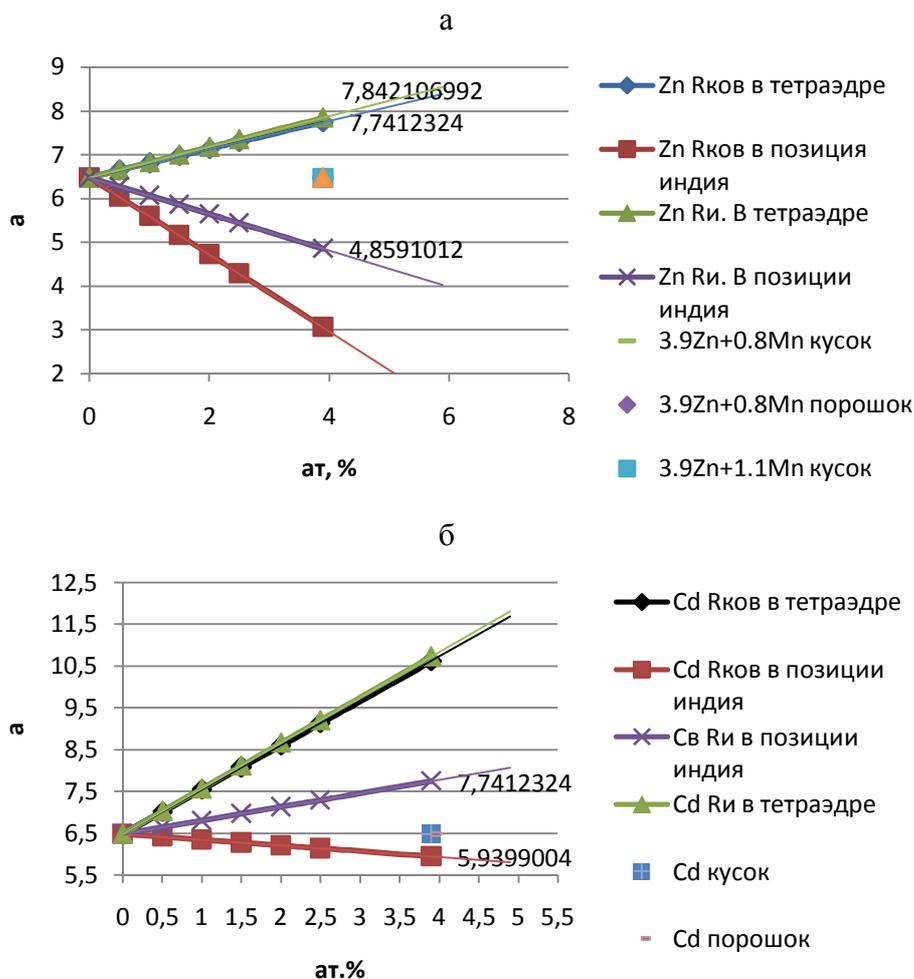


Рисунок 2 - Зависимости параметра элементарной ячейки «а», Å твердых растворах Mn (а), Zn (б) и Cd (в) в InSb от содержания Me для образцов системы In-Sb-Me и In-Sb-Me₁-Me₂.

Из зависимостей «а» для ионных и ковалентных радиусов (рис. 2б) следует, что Zn²⁺ может занимать тетраэдрическую пустоту $\Delta a_{\text{ков}}=1,27 \text{ \AA}$; $\Delta a_{\text{ион}}=1,37 \text{ \AA}$, однако и, возможно, - позицию индия из зависимости «а» для ионного радиуса $\Delta a_{\text{ион}}=-1,60 \text{ \AA}$. Cd²⁺ (рис. 2в) занимает позицию индия из зависимости «а» для ковалентного радиуса $\Delta a_{\text{ков}}=-0,54 \text{ \AA}$. Очевидно, следует учитывать и тот фактор, что в образцах с Mn,Zn и Mn,Cd происходит одновременное замещение разными атомами, а также, согласно [3], возможно образование примесно-вакансионных комплексов, которые также могут влиять на размеры ячейки.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-03-00851-а)

Рентгendifракционные исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП ФХИ РУДН.

[1] В.А. Иванов, О.Н. Пашкова, Е.А.Уголкова, В.П. Саныгин, Р.М. Галера. Неорганические материалы **44**, 1168 (2008).
 [2] В.П. Саныгин, О.Н. Пашкова, В.А Иванов. Неорганические материалы **44**, 1425 (2008).
 [3] И.А. Лапкина, А.Э. Волошин, О.В. Сорокина, Е.Я Щербовский. Неорганические материалы **25**, 360 (1989).

ТЕМПЕРАТУРА ДЕБАЯ В НАНОФИЗИКЕ И ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Лиопо В.А.

Учреждение образования «Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,
230023, г.Гродно, ул. Ожешко, 22, e-mail: liopo@grsu.by

Между макроскопическим и наноразмерным состояниями существует размерная граница L_0 . Если размер частицы $r < L_0$, то параметры физических свойств начинают зависеть от r . Если S_v – значение параметра для макросостояния (табличная величина), то

$$S(r) = S_v \left[\exp \left[-\alpha \left(\frac{1-x}{x} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right], \quad (1)$$

где $x = r/L_0$, α – параметр, зависящий от изучаемого свойства. Значение размерной границы L_0 определяется по формуле:

$$L_0 = \frac{\sqrt{1,5h}}{\sqrt{km}} \theta^{-\frac{1}{2}} = \lambda_D, \quad (2)$$

где h, k – постоянные Планка и Больцмана, m – масса электрона, θ – дебаевская температура, λ_D – дебаевская длина [1]. Если даже известны θ для всех элементов вещества, то его θ все равно рассчитать нельзя. Определение θ по экспериментальным зависимостям теплоемкости $C_v = f(T)$ сопряжено со значительными трудностями.

При нагревании веществ амплитуда тепловых колебаний атомов увеличивается. Средний квадрат отклонения атомов от идеального положения $\langle \Delta x \rangle^2$ для монокристаллов имеет вид:

$$\langle \Delta x \rangle^2 = \frac{9h^2}{4\pi^2 k(\text{а.е.м.})} \cdot \frac{1}{\mu\theta} \Phi(T/\theta), \quad (3)$$

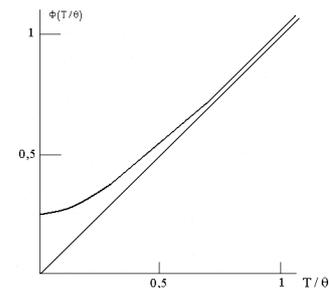


Рисунок 1 – График функции $\Phi(T/\theta)$

где (а.е.м.) – атомная единица массы, μ – атомная масса в углеродных единицах, θ – температура Дебая, T – температура кристалла. График функции $\Phi(T/\theta)$ приведен на рисунке 1 [2].

Функция $\Phi(T/\theta)$ для значений $T > \theta$ практически равна T/θ . В формуле (3) первый множитель включает табличные значения, после

подстановки которых получим:

$$\langle \Delta x \rangle^2 = \frac{9(6,63)^2}{4\pi^2 \cdot 1,38 \cdot 1,66} \cdot 10^{-18} \cdot \frac{1}{\mu\theta} \cdot \Phi(T/\theta) = 4,35 \cdot 10^{-18} [\text{м}^2 \cdot \text{к}] \cdot \frac{1}{\mu\theta} \cdot \Phi(T/\theta). \quad (4)$$

Или, приняв $\Phi(T/\theta) = T/\theta$, получим

$$\langle \Delta x \rangle \approx 2,1 \left[\text{нм} \cdot k^{1/2} \right] \frac{1}{\sqrt{\mu \theta}} \cdot (T / \theta)^{1/2}. \quad (5)$$

Величина $\langle \Delta x \rangle^2$ влияет на дифракционную картину рассеяния рентгеновских лучей.

Высокотемпературная рентгенография установила следующее: при увеличении температуры кристалла рефлекс смещается в сторону меньших углов дифракции, увеличивается его полуширина, интегральная интенсивность рефлекса не меняется. Объяснение было дано П.Дебаем и И.Валлером [2, 3]. За основу ими были взяты формулы структурной амплитуды:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j(xyz) \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j). \quad (6)$$

$$F(hkl) = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) \exp 2\pi i (hx + ky + lz) dx dy dz. \quad (7)$$

В этих формулах $f(xyz)_j$ – атомные амплитуды рассеяния, $\rho(xyz)$ – функция электронной плотности, (hkl) – индексы плоскости, (xyz) – координаты атомов в репере Бравэ. Суммирование и интегрирование проводится в объеме ячейки кристалла.

Дебай и Валлер предположили, если при начальной температуре координаты атомов имеют значения $(x, y, z)_j$, то при нагревании вследствие увеличения амплитуды тепловых колебаний их координаты увеличатся на величины $\Delta x, \Delta y, \Delta z$. Объем, внутри которого колеблется атом, возрастет на величину $\Delta V = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$.

По мнению этих ученых, структурная амплитуда (6, 7) примет вид:

$$\begin{aligned} F(hkl) &= \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp 2\pi i \left[h(x + \Delta x)_j + k(y + \Delta y)_j + l(z + \Delta z)_j \right] = \\ &= \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \cdot \exp 2\pi i (h\Delta x_j + k\Delta y_j + l\Delta z_j) \end{aligned} \quad (8)$$

Или в общепринятой форме:

$$\begin{aligned} F(hkl) &= \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \cdot \exp 2\pi i r^* \Delta r = \\ &= \sum_{j=1}^N f_j(xyz) \cdot \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \cdot \exp(-M) \end{aligned} \quad (9)$$

M – фактор Дебая-Валлера имеет вид:

$$M = \frac{1}{3} 2\pi^2 s^2 (\Delta x)^2. \quad (10)$$

Однако, как показано на примере С-ячейки, кристаллографические координаты (хуz)

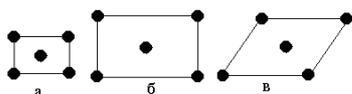


Рисунок 2 – Ячейки С-типа.

Координаты атомов (●) в репере Бравэ

одинаковые: $(0, 0, 0), (1/2, 1/2, 0)$

не меняются при изменении линейных и угловых параметров ячейки.

Следовательно, причину изменения полуширины рефлекса надо искать не в фазовом, а в амплитудном множителях (6, 7).

Для простоты рассмотрим одноэлементный кристалл. В этом случае структурная амплитуда определяется как трансформанта-Фурье функции электронной плотности в пределах атома ($\rho(V_{ат})$). Так как $\rho(V_{ат}) \neq \delta$ -функции, то и ее трансформанта, т.е. узел обратной решетки, также не является дельта-функцией. С увеличением полуширины ρ , увеличивается и полуширина узла обратной решетки. Для установления связи между полушириной рефлекса и амплитудой тепловых колебаний используем модель рисунка 3.

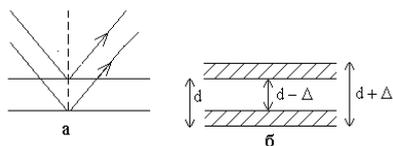


Рисунок 3 – а – Рассеяние рентгеновских лучей на идеальном кристалле,
б – расширение узловой плоскости вследствие колебаний атомов

Если амплитуда тепловых колебаний атомов равна A , то узловая плоскость трансформируется в слой с ненулевой электронной плотностью ρ с толщиной $\Delta = 2A$. Расстояние между отражающими плоскостями лежит в интервале от $d - \Delta$ до $d + \Delta$.

Условия Вульфа-Брэггов для межплоскостных расстояний центрального и граничных слоев имеют вид:

$$\begin{cases} 2(d + 2A)\sin(\vartheta - \delta) = \lambda \\ 2d \sin \vartheta = \lambda \\ 2(d - 2A)\sin(\vartheta + \delta) = \lambda \end{cases} \quad (11)$$

В условиях (11) δ – угловое расстояние от положения максимума рентгеновского рефлекса. Отсюда следует, с учетом $\delta \ll \vartheta$, что полуширина рентгеновского рефлекса равна:

$$(\Delta 2\vartheta) = \frac{4A \sin \vartheta}{d \cos \vartheta} = \frac{8A \sin^2 \vartheta}{\lambda \cos \vartheta} \quad (12)$$

Совместное применение формул (4) и (12) позволяет определять θ кристаллов любого состава методами высокотемпературной рентгенографии.

- [1] Лиопо В.А. Фононный спектр и размерная граница между нано- и макрофазой. // Вестник ГрГУ (2009). сер. 2. № 1. С. 93-101.
- [2] Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Гос. Изд. ф.-м.лит. (1961). 604 с.
- [3] Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, (1967). 326 с.

РАДИАЦИОННЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИДА ЛИТИЯ, ОБЛУЧЕННЫХ ГАММА КВАНТАМИ

¹Войтович А.П., ¹Калинов В.С., ²Коржик М.В., ¹Новиков А.Н., ¹Рунец Л.П., ¹Ступак А.П.

¹Институт физики им. Б.И.Степанова НАН Беларуси,
220072 РБ, г. Минск, пр. Независимости, 68, e-mail: kalinov@imaph.bas-net.by

²Научно-исследовательский институт ядерных проблем БГУ,
220050 РБ, г. Минск, ул. Бобруйская, 11, e-mail Mikhail.Korjik@cern.ch

При создании наноразмерных сред и структур наряду с другими методами используется также радиационная модификация кристаллов. Радиационные дефекты в них образуются при облучении рентгеновскими или гамма квантами, а также электронами или ионами. Остаются невыясненными многие вопросы радиационного дефектообразования в приповерхностных слоях кристаллов: процессы агрегации дефектов, температурные диапазоны их устойчивости, возможности формирования типов дефектов, которые не создаются в объеме. В работах [1, 2] сообщено об образовании в кристаллах фторида лития поверхностных радиационных центров окраски (ЦО), обладающих характеристиками, которые не наблюдаются у дефектов в объеме кристалла. Для выяснения типа обнаруженных дефектов необходимо исследовать их свойства. В докладе излагаются полученные для этих поверхностных дефектов (ПД) данные по спектрам фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения ФЛ при температурах 293 (RT) и 77 К (LNT), их изменениям при воздействиях на нанокристаллы, по поляризации и времени затухания ФЛ.

Исследовались образцы из фторида лития в виде нанокристаллов размерами менее 1 мкм и таблеток, спрессованных из нанокристаллов. Образцы выбирались в таком виде, поскольку для них характерны развитая поверхность и повышенное соотношение поверхности к объему. Нанокристаллы изготавливались путем механического дробления номинально чистых кристаллов и в результате химических реакций. Радиационные дефекты создавались гамма квантами от источника ⁶⁰Co, облучение образцов проводилось при температуре жидкого азота ($T_{irr} = 77$ К). После окончания облучения и извлечения образцов из азота их спектры ФЛ и оптической плотности измерялись при различных стабилизированных температурах отжига $T_{ann} > T_v$, где T_v – температура подвижности вакансий. Время, требуемое, чтобы перейти от температуры T_{irr} к температуре измерений T_{ann} , составляло примерно 1.5–2.0 мин, так что V_k центров и свободных электронов в образце к началу измерений не существовало. Температуры измерений (отжига) изменялись в диапазоне 283–328 К. Отжиг образцов приводил к образованию агрегатных центров окраски.

При определенных температурах T_{ann} временные зависимости интенсивности ФЛ измерялись в течение нескольких часов для F_2^+ , F_2 и F_3^+ ЦО при длинах волн регистрации $\lambda_{det} = 890, 680$ и 530 нм и при длинах волн возбуждения ФЛ $\lambda_{exc} = 630, 446$ и 420 нм, соответственно. Длины волн возбуждения ФЛ выбирались таким образом, чтобы увеличить селективность возбуждения. ФЛ регистрировалась на длинах волн, обеспечивающих измерение излучения только одного выбранного типа центров.

В спектрах возбуждения ФЛ на длине волны $\lambda_{det} = 680$ нм в таблетках, облученных при LNT, наблюдаются четыре полосы (рис. 1, кривая 2). Одна из них с максимумом при $\lambda \approx 445$ нм принадлежит центрам F_2 . Интенсивности трех других полос с максимумами при 393, 497 и 563 нм изменяются одинаковым образом при различных воздействиях на образцы, что позволяет заключить, что эти полосы принадлежат одному и тому же типу центров, формирующихся в нанокристаллах. Эти полосы полностью отсутствуют в спектрах

кристаллических пластинок, облученных при LNT или RT. Они наблюдаются с небольшими интенсивностями в спектрах приповерхностного слоя пластинки при $T_{irr} = 77$ К (кривая 3) и, еще с меньшей интенсивностью, в таблетке, облученной при RT (кривая 4, рис. 1).

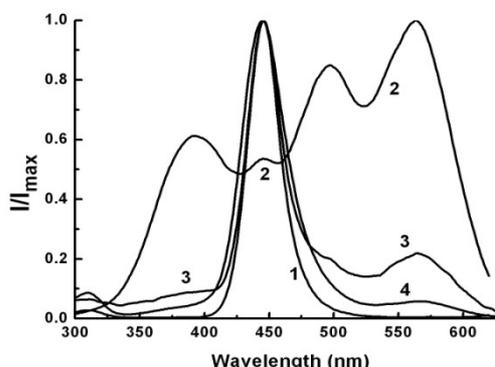


Рисунок 1 – Спектры возбуждения люминесценции на длине волны $\lambda_{det} = 680$ нм для кристаллической пластинки (1), таблетки (2), поверхности кристаллической пластинки (3), облученных при $T_{irr} = 77$ К, а также для таблетки (4), облученной при комнатной температуре. Спектры зарегистрированы после завершения пострадиационных процессов агрегации ЦО.

Чтобы определить корреляцию изменений интенсивностей этих полос при воздействиях на нанокристаллы, спектры возбуждения регистрировались после дополнительного облучения таблеток различными дозами ультрафиолетовой (УФ) радиации ($\lambda = 260$ нм). УФ радиация уменьшает интенсивности всех полос спектра и, следовательно, концентрации соответствующих ЦО (рис. 2).

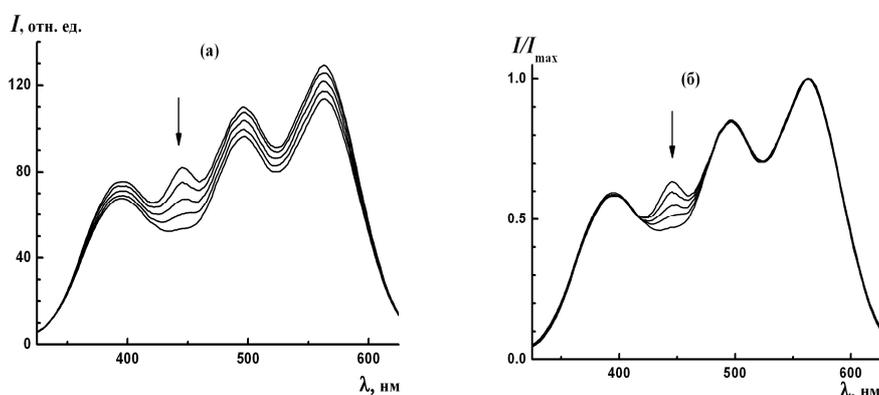


Рисунок 2 – Спектры возбуждения ФЛ таблетки из нанокристаллов LiF (длина волны регистрации $\lambda_{рег} = 670$ нм): при различных дозах облучения образца УФ радиацией, стрелка указывает направление увеличения дозы (а); те же спектры, что и в (а), но нормированные к своим максимальным интенсивностям (б)

Нормировка полученных спектров к их максимальным значениям показывает, что полосы с максимумами при длинах волн 564, 493 и 393 нм, принадлежащие поверхностным дефектам, изменяются одинаковым образом при изменении дозы УФ облучения. Это

обстоятельство указывает на их принадлежность одному и тому же типу дефектов. Полоса с максимумом при 445 нм обусловлена наличием в образце F₂-центров и при облучении нанокристаллов УФ радиацией ее интенсивность падает на относительно большую величину, чем интенсивности полос ПД.

Получение одного и того же спектра ФЛ при возбуждении в регистрируемые три различные полосы поглощения также свидетельствует о принадлежности всех трех полос одному и тому же типу дефектов. Падение интенсивности полос возбуждения с уменьшением длины волны λ_{exc} может объясняться уменьшением или коэффициента поглощения, или квантового выхода ФЛ при переводе поверхностных дефектов на все более высокий уровень энергии или изменением обеих этих характеристик.

Спектры возбуждения ФЛ F₂-центров и ПД при одной и той же длине волны регистрации, близкой к длинам волн максимумов полос ФЛ обоих типов дефектов, демонстрируют примерно одинаковую интенсивность. Квантовый выход ФЛ F₂-центров близок к единице [3]. Нет оснований считать значительно различающимися силы осцилляторов поглощения F₂-центров и поверхностных ЦО. Отсюда следует, что концентрации обоих типов ЦО в нанокристаллах примерно одинаковы.

Изучение поляризованной ФЛ дефектов в кубических кристаллах дает возможность находить направления, вдоль которых ориентируются анизотропные центры свечения, и получать сведения о структуре центров. Проведенные измерения зависимости степени *P* поляризации ФЛ ($\lambda_{\text{рег}} = 670$ нм) от длины волны возбуждающего излучения в ансамбле нанокристаллов различной ориентации показали, что поверхностные дефекты имеют симметрию, отличную от симметрии F₂-центров, и не формируются на основе двух анионных вакансий. Они также не могут быть дефектами, содержащими одну вакансию. Следовательно, поверхностные дефекты с найденными люминесцентными характеристиками содержат в своем составе более двух анионных вакансий. Для установления их состава, конфигурации, зарядового состояния требуются дополнительные исследования.

Люминесцентные характеристики поверхностных радиационных дефектов во фториде лития: спектры люминесценции и возбуждения люминесценции, измеренная константа затухания люминесценции – отличаются от характеристик ранее известных радиационных дефектов в этом кристалле. Это свидетельствует о своеобразии электронной структуры и строения ПД. Для получения более обширных сведений об обнаруженных поверхностных дефектах необходимы дальнейшие исследования.

Концентрация исследуемых радиационных дефектов, образующихся на поверхности фторида лития, не изменялась в течение двух лет наблюдений при комнатной температуре. Нагревание нанокристаллов при $T = 100^{\circ}\text{C}$ в течение 5 мин не приводило к уменьшению концентрации ПД. После отжига при температуре 250°C в течение того же времени спектры возбуждения ФЛ, характерные для поверхностных ЦО (рис. 2), не наблюдались, т.е. эти ЦО практически полностью разрушались. Для установления пределов температурной стабильности обнаруженных дефектов необходимы дополнительные эксперименты. Представляет интерес изучения каталитических свойств ПД и возможностей их использования для создания наноструктур на поверхности диэлектриков.

- [1] A.P. Voitovich, V.S. Kalinov, M.V. Korzhik, E.F. Martynovich, A.P. Stupak, L.P. Runets. Radiation effects and defects in solids **168**, 136 (2013).
- [2] A.P. Voitovich. In: Ionizing Radiation: Applications, Sources and Biological Effects / Ed. E. Belotserkovsky, Z. Ostaltsov. Nova Science Publishers, New York (2012). P. 59.
- [3] R.M. Montearali. In: Handbook of Thin Film Materials / Ed. H.S. Nalwa. Academic Press, New York (2002). P. 399.

ДЕФРАГМЕНТАЦИЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Зобов Е.М., Крамынин С.П., Зобов М.Е.

Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН
367003, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 93

Люминесценция является ярким проявлением генерационно-рекомбинационных процессов, протекающих в полупроводниках и диэлектриках с участием глубоких центров. Спектры люминесценции несут информацию о энергетических, концентрационных и кинетических параметрах центров рекомбинации. В соединениях A_2B_6 , как правило [1-4], наблюдаются сложные спектры люминесценции, что в значительной степени обусловлено наличием в их запрещенной зоне центров излучательной рекомбинации, роль которых играют, как изолированные точечные дефекты, так и ассоциаты, состоящие из двух или нескольких точечных дефектов. Сильное электростатическое взаимодействие между точечными дефектами, входящими в ассоциат, а также значительное упругое взаимодействие ассоциатов с окружающей кристаллической матрицей, приводит к уширению и перекрытию элементарных полос излучения, что затрудняет интерпретацию генерационно-рекомбинационных процессов, протекающих в люминофоре. Возникают трудности и в определении характеристических параметров центров излучательной рекомбинации.

В связи с этим возникает необходимость дефрагментации экспериментального интегрального спектра люминесценции на элементарные полосы излучения. Для решения этой задачи ранее был предложен метод Аленцева-Фока [5], который по ряду технических причин не нашел широкого практического применения.

В данной работе на примере кристаллов ZnS, ZnSe апробирована разработанная нами программа, позволяющая производить дефрагментацию сложных спектров люминесценции.

Программа создана на основе языка Object Pascal и программной среды Delphi.

Процесс декомпозиции сложных спектров люминесценции состоит из следующих этапов: оптимизация полученного спектра для дальнейшей обработки; нахождение максимумов элементарных компонент исследуемого спектра; разложение исследуемого спектра на элементарные составляющие; оценка ошибок разложения. Определение максимумов элементарных полос производится методом нахождения значения «квазикривизны» экспериментального спектра, данный метод описан в [6]. Значение «квазикривизны» вычислялось следующим образом:

$$C(x) = \frac{F''(x)}{\sqrt{1 + F'(x)^2}}, \quad (1)$$

где

$$F'(x_i) = \frac{F(x_{i+1}) - F(x_{i-1}))}{2\Delta x}, \quad (2)$$

$$F''(x_i) = \frac{2F(x_{i-2}) - F(x_{i-1}) - 2F(x_i) - F(x_{i+1}) + 2F(x_{i+2}))}{7\Delta x^2}, \quad (3)$$

- первая и вторая производные соответственно, $\Delta x = x_{i+1} - x_i$ шаг дифференсации.

Глубокие отрицательные пики на графиках «квазикривизны» экспериментальных спектров соответствуют положениям максимумов элементарных полос.

При разложении сложного спектра, в качестве элементарных полос были использованы гауссианы вида:

$$\text{Gauss} = B \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_m)^2}{G^2}\right), \quad (4)$$

где B – интенсивность элементарной полосы в максимуме, λ_m – положение максимума полосы (нм), G – полуширина полосы. Интегральный смоделированный спектр представляется в виде суперпозиции гауссиан, определяемых выражением (4). Выборка параметров элементарных спектральных полос производится методом минимизации целевой функции, которая представляет собой характерные для каждой элементарной полосы участки интегрального смоделированного и экспериментального спектров.

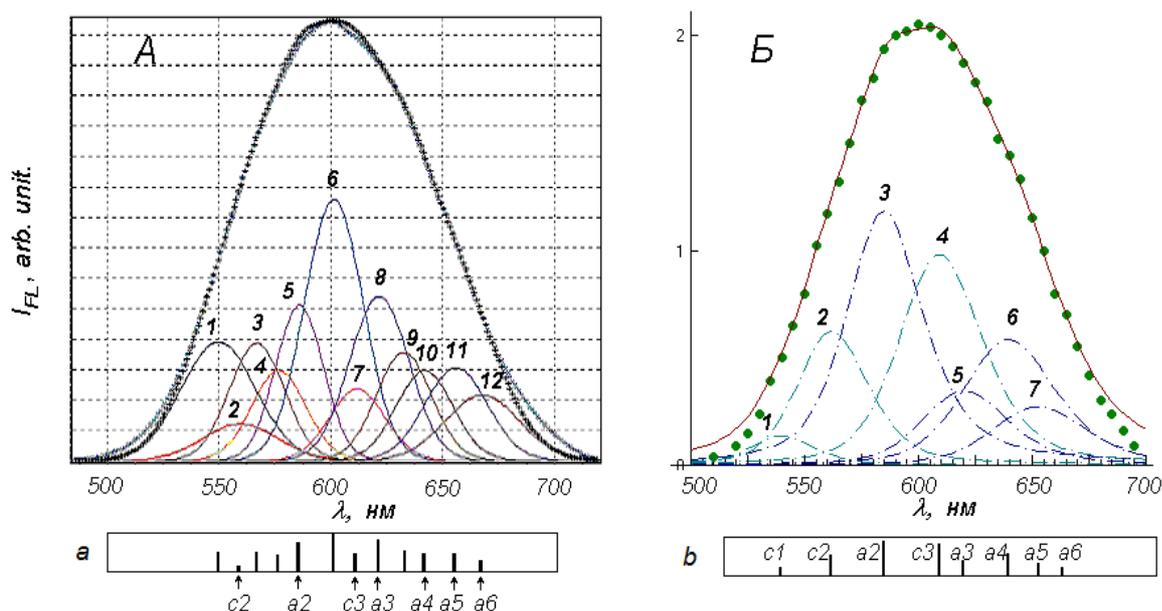


Рис. 1. Спектры ФЛ монокристаллов ZnSe при $T=300$ К (точки на спектрах – экспериментальные данные). Спектры 1-12 (А) получены методом разложения интегральной полосы ФЛ на элементарные полосы излучения. Спектры 1-7 (Б) теоретически смоделированные полосы излучения донорно-акцепторных пар (ДАП) типа $\left[\left(V_{Zn}^{2-} - D^+ \right)^- - V_S^+ \right]^0$ в кристаллах ZnSe гексагональной структуры. а – спектральное положение максимумов выделенных элементарных полос излучения и их относительная интенсивность. б – спектральное положение максимумов и относительная интенсивность теоретических полос излучения (цифрами и буквами обозначены координационные сферы вдоль кристаллографического направления а и с).

Для исследования нами выбраны монокристаллы ZnS и ZnSe, в которых наблюдаются полосы самоактивированной ФЛ. Результат дефрагментации экспериментальных спектров ФЛ представлен на рис. 1, А в виде серии полос излучения (спектры 1-12). Естественно предположить, что такое многообразие полос излучения не может быть обусловлено изолированными собственными дефектами кристаллической решетки люминофора.

Ранее нами было показано в [7,8], что в самоактивированных монокристаллах ZnS и ZnSe могут реализоваться ассоциаты типа $\left[\left(V_{Zn}^{2-} - D^+ \right)^- - V_S^+ \right]^0$, в состав которых входит донор – вакансия серы или селена, находящиеся в неравновесных условиях в зарядовом состоянии

V_S^+ , V_{Se}^+ и акцептор. Акцептором является ассоциат $(V_{Zn}^{2-} - D^+)^-$, являющийся г-центр рекомбинации. Люминесцентное излучение возникает в результате межцентрового электронного перехода с уровня донора (V_S^+ , V_{Se}^+) на акцепторный уровень. Энергия излучаемого кванта света определяется выражением $h\nu_i = E_g - (E_D + E_A) + e^2/\epsilon r_m$. Так как величина межатомного расстояния r_m может принимать лишь дискретный ряд значений, то спектр излучения должен быть линейчатым (вставка б на рис. 1,Б) однако в эксперименте этого не наблюдается. При моделировании теоретических, как элементарных, так и интегральных полос ФЛ (рис. 1,Б, спектры 1-7) полуширина полос излучения бралась порядка 0.14 эВ. Как отмечалось выше, данный экспериментальный факт является результатом значительного упругого взаимодействия ассоциатов с окружающей кристаллической матрицей.

Сравнение результатов дефрагментации экспериментального спектра ФЛ (рис. 1, А) с результатами теоретического моделирования (рис. 1, Б) показывает, что имеется хорошее совпадение энергетического положения индивидуальных спектров излучения ДАП типа $[(V_{Zn}^{2-} - D^+)^- - V_S^+]^0$ с рядом выделенных в процессе дефрагментации полос излучения (рис. 1, А, вставка а). Однако ряд дефрагментированных полос излучения выпадает из данной закономерности. Мы предполагаем, что они связаны с ДАП «деформированными» межатомными расстояниями r_m^* , которые могут появиться в кристалле вследствие неоднородного окружения центра излучательной рекомбинации. Неоднородность в кокой-либо области кристалла может возникнуть из-за посторонних дефектов кристаллической решетки (атомы примесей, дислокации). Появление дополнительных (искаженных) межатомных расстояний приведет и к появлению дополнительных квантов излучения с энергией $h\nu_i^* = E_g - (E_D + E_A) + e^2/\epsilon r_m^*$, которым на дефрагментированном спектре излучения отвечают полосы излучения 1, 3, 4, 6, 9.

Аналогичные результаты были получены и при дефрагментации экспериментальных спектров ФЛ монокристаллов ZnS.

Выводы. Разработанная нами программа дефрагментации экспериментальных спектров ФЛ позволяет с хорошей точностью осуществлять разложение интегральных спектров на элементарные составляющие. В сочетании с теоретическим моделированием спектров излучения она способна выявить относительную неоднородность кристаллической решетки люминофора.

- [1] Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров.// М.: "Высшая школа".- 1971. - 336 С.
- [2] Морозова Н.К., Кузнецов В.А. Сульфид цинка получение и свойства.// М.: изд-во "Наука".- 1987. - 200 С.
- [3] Недеогло Д.Д., Симашкевич А.В. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка.// Кишинев: изд-во "ШТИИИИЦА".- 1984.- 150 С.
- [4] Георгобиани А.Р., Грузинцев А.Р., Тигиняну И.М. Люминесценция, связанная с комплексами дефектов в широкозонных полупроводниках.// Изв.АН СССР, сер.физич.- 1985, т.49, № 10, 1899-1904.
- [5] Фок М.В. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи обобщенного метода Аленцева // Тр. ФИАН.-1973, т. 59, 3-24.
- [6] Злоказов В. Б. Физика элементарных частиц и атомного ядра.- 1985, т. 16, 1148.
- [7] Хамидов М.М., Зобов Е.М., Зобов М.Е. Известия ВУЗов Северо-Кавказского региона. Серия естественные науки.- 2006, 9, 43-47
- [8] Ризаханов М.А., Зобов Е.М., Хамидов М.М. ФТП.- 2004, 38, 11-15.

ВЛИЯНИЕ КАТИОННЫХ ВАКАНСИЙ И ПРИМЕСИ СУРЬМЫ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОСУЛЬФИДА ГЕРМАНИЯ

¹Блецкан Д.И., ²Кабацкий В.Н.

¹Ужгородский национальный университет, 88000, г. Ужгород, ул. Волошина, 54, Украина,
e-mail: crystal_lab457@yahoo.com

²Мукачевский государственный университет, 89600, г. Мукачево, ул. Ужгородская, 26,
Украина

Повышенный интерес к слоистым кристаллам и тонким слоям моносulfида германия обусловлен возможностями использования их в устройствах электрической памяти [1], в качестве сред для записи голограмм [2], создания на их основе солнечных ячеек [3] и детекторов линейно-поляризованного излучения [4]. Сдерживающим фактором более широкого применения кристаллов GeS в устройствах современной фотоники является то, что они всегда вырастают с высокой концентрацией катионных вакансий (V_{Ge}), которые, являясь электрически заряженными, формируют *p*-тип проводимости и делают кристаллы низкоомными. Введение примесных донорных атомов Sb в решетку GeS приводит к «залечиванию» катионных вакансий, что позволяет значительно варьировать его электрические и фотоэлектрические свойства.

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния изолированных собственных (катионных вакансий) и примесных (атом сурьмы в позиции германия) точечных дефектов на электронную структуру и фотоэлектрические свойства GeS.

Электронная структура дефектных кристаллов GeS, рассчитанная методом функционала плотности в приближении суперячейки $2 \times 2 \times 1$, приведена на рис. 1, где штриховая линия указывает положение уровня Ферми. Изучение электронных состояний изолированных (единичных) катионных вакансий в GeS показало, что состояния вакансии (в основном *s*-симметрии серы) располагаются вблизи верха полосы $3s$ -состояний S, между $S3s$ - и $Ge4s + S3p$ -подобными зонами, а их генезис обусловлен перестройкой электронных состояний матрицы, определяющую роль в которой играют волновые функции ближайших к вакансии атомов серы. Кроме того, в зонном спектре нестехиометрического GeS выше верха валентной зоны появляется акцепторный уровень (рис. 1, *a*), природа которого связана с $S3p$ -состояниями с вкладом Ge $4s$ - и $4p$ -состояний.

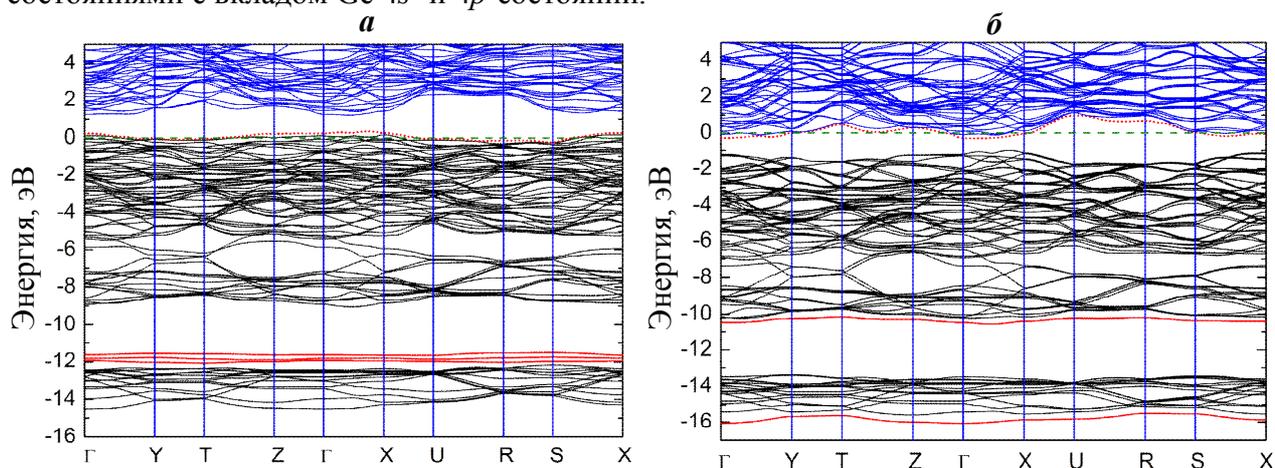


Рисунок 1 – Электронная структура кристалла GeS с катионной вакансией (*a*) и примесью замещения Sb в подрешетке германия (*б*).

При введении примесных атомов Sb, их воздействие на энергетический спектр существенно зависит от характера вхождения в кристаллическую решетку GeS. Рассмотрены два возможных варианта вхождения примесных атомов в кристаллическую матрицу: катионное замещение (Sb_{Ge}) и одновременное наличие одного атома Sb в позиции германия, а второго в межслоевом пространстве. В случае, когда примесный атом сурьмы находится в позиции германия, в энергетическом спектре кристалла GeS:Sb вблизи дна зоны проводимости появляется донорный уровень (рис. 1, б), играющий роль «очувствляющих» r -центров рекомбинации. С наличием этого донорного уровня связано резкое уменьшение темновой проводимости, повышение интегральной фоточувствительности и появление примесной полосы в спектрах фотопроводимости. Во втором случае, когда примесные атомы одновременно находятся в катионных вакансиях и в межслоевом пространстве, в электронной структуре вблизи дна зоны проводимости GeS появляется примесная донорная зона.

Специально не легированные кристаллы GeS, выращенные методом статической сублимации, имеют p -тип проводимости, являются низкоомными и слабо фоточувствительными. Их удельное темновое сопротивление, измеренное вдоль слоев, составляет $\rho_T = 10^2 - 10^3$ Ом·см. Легирование кристаллов GeS донорной примесью Sb в количестве до 0.1 ат. % приводит к повышению удельного темнового сопротивления до $\rho_T = 10^6 - 10^7$ Ом·см и возрастанию интегральной фоточувствительности. При этом осуществить инверсию типа проводимости с p на n в слоистых кристаллах GeS классическим путем введения донорной примеси Sb вплоть до концентрации 1–2 ат. % не удастся. Увеличение темнового удельного сопротивления кристаллов и сопутствующее ему появление значительной фоточувствительности (кратность изменения удельного сопротивления, измеренного в темноте и на свету при освещенности $L = 10^4$ лк, составляет $\rho_T/\rho_{св} = (2 \div 5) \times 10^4$) вследствие введения примеси Sb указывает на то, что в моносulfиде германия реализуется механизм сенсibilизации фотопроводимости. Как известно, для осуществления этого механизма необходимо наличие в кристаллах не менее двух типов рекомбинационных центров: «быстрых» r -центров с большим сечением захвата носителей и «медленных» s -центров с малым сечением захвата. О присутствии этих центров в исследованных кристаллах GeS<Sb>, свидетельствуют наличие примесной полосы в спектрах фотопроводимости с максимумом $h\nu = 1.15$ эВ и температурного гашения ФП.

Основным механизмом растворения малой концентрации примеси Sb в моносulfиде германия со значительным отклонением от стехиометрии является заполнение катионных вакансий. Локализуясь в вакансиях, атомы примеси отдают свои валентные электроны халькогену, уменьшая тем самым общую концентрацию дырок, приводя к резкому уменьшению темновой удельной электропроводности. Невозможность реализации инверсии типа проводимости в кристаллах GeS в процессе их легирования донорной примесью Sb указывает на то, что растворимость этой примеси в вакансиях ограничена и всегда меньше концентрации вакансий. При больших концентрациях примеси (1–2 ат. %) сурьма растворяется преимущественно путем замещения Ge в занятых узлах решетки. При этом имеет место одновременное увеличение концентрации катионных вакансий в кристаллах, что и обуславливает невозможность инверсии типа проводимости с p на n в GeS.

[1] Д.И. Блецкан, В.И. Таран, М.Ю. Сичка. Укр. физ. журнал. **21**, 1436 (1976).

[2] Д.И. Блецкан, И.Ф. Копинец, П.П. Погорецкий, Е.Н. Салькова, Д.В. Чепур. Кристаллография **20**, 1008 (1975).

[3] P.D. Antunez, J.J. Buckley, R.L. Brutchey. Nanoscale **3**, 2399 (2011).

[4] Д.И. Блецкан, Н.В. Полажинец Д.В. Чепур. ФТП **17**, 1270 (1983).

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЦИНКА И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

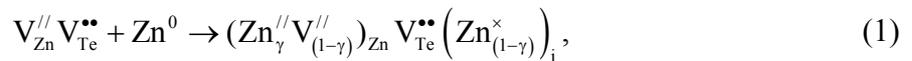
Фреик Д.М., Гургула Г.Я., Межиловська Л.И., Потяк В.Ю.

Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника, ул. Шевченко, 57,
г. Ивано-Франковск, Украина, 76018

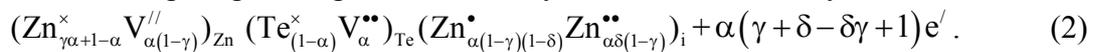
Халькогениды цинка являются перспективными материалами для создания инжекционных светодиодов с сине-голубым свечением. Расширенные возможности в использовании данного материала нуждаются в более детальном количественном и качественном анализе природы точечных дефектов, которая на это время до конца не установлена.

На основе предложенных кристаллоквазихимических подходов и результатов комплексных экспериментальных данных, исследована дефектная подсистема безпримесных, легированных кристаллов цинк халькогенидов ZnS, ZnSe, ZnTe и твердых растворов на их основе $ZnSe_xS_{1-x}$, $ZnSe_xTe_{1-x}$, ZnS_xTe_{1-x} , определены концентрации точечных дефектов, их комплексов от величины отклонения от стехиометрического состава в бинарных соединениях и химического состава твердых растворов, установлены условия формирования материалов с заданным типом проводимости и концентрацией носителей тока.

В основу метода положена суперпозиция кристаллохимической формулы исследуемого соединения (например, ZnTe) с кристаллохимическим кластером, который формируется на основе антиструктуры (в данном случае $V_{Zn}^{//}V_{Te}^{**}$). При избытке цинка легирующий кластер будет выглядеть:

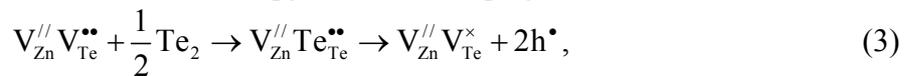


с учетом ионизации и диспропорционирования междуузельного цинка получаем:

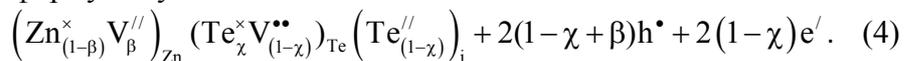


Здесь $\alpha = (0,0 - 0,25 \cdot 10^{-3})$ ат. доля Zn, определенная из области гомогенности соединения при температуре $T=1380$ К [1], γ – часть замещенных цинком вакансий в катионной подрешетке ($Zn_{Zn}^{//}$) ($0 \leq \gamma \leq 1$), δ – часть двухзарядного междуузельного цинка ($0 \leq \delta \leq 1$), e' – электроны, h^{\bullet} – дырки.

При избытке теллура, соответственно легирующий кластер будет:



а кристаллоквазихимическая формула будет выглядеть:



Показано, что доминирующими дефектами в n-ZnS является междуузловой цинк Zn_i^{2+} , и вакансии серы V_S^{2+} , в n-ZnSe – междуузловой цинк Zn_i^+ , Zn_i^{2+} , вакансии селена V_{Se}^+ и комплексы $(V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+)^-$, в n-ZnTe – междуузловой цинк Zn_i^+ , Zn_i^{2+} , и вакансии теллура V_{Te}^{2+} . Для материала p-типа – V_{Zn}^{2-} , V_{Zn}^- (p-ZnS, p-ZnSe) и вакансии цинка V_{Zn}^{2-} и междуузловой теллур Te_i^{2-} (p-ZnTe) соответственно.

Определены доминирующие точечные дефекты при легировании кристаллов ZnX медью, магнием, индием и кислородом. Установлено, что для кристаллов n-типа кислород

замещает халькогены O_X^\times , а р-типа – размещается в междоузлиях O_i^{2-} . Преобладающими точечными дефектами в для ZnSe:In являются $(In_{Zn}^+ V_{Zn}^{2-})^-$, V_{Zn}^{2-} , V_{Se}^{2+} , в n-ZnSe:Mg дефектную подсистему формируют однозарядные вакансии селена V_{Se}^+ и межузловой селен Se_i^- .

Для дважды легированных кристаллов ZnX:O:Cu при $[O] > [Cu]$ для n-типа проводимости преобладают V_{Zn}^{2-} , V_X^+ , Zn_i^+ , и комплексы $(O_X^\times Zn_i^+ V_{Zn}^{2-})^-$, $(O_X^\times Cu_i^+ V_{Zn}^{2-})^-$, а р-типа – V_{Zn}^{2-} и комплексы $(O_X^\times Zn_i^{2+} V_{Zn}^-)^+$, $(O_X^\times Cu_i^{2+} V_{Zn}^-)^+$. При $[Cu] > [O]$ для кристаллов n-типа проводимости преобладающими дефектами являются V_{Zn}^{2-} , V_X^+ , Zn_i^+ и комплекс $(O_X^\times Cu_i^+ V_{Zn}^{2-})^-$. Для кристаллов р-типа проводимости – V_{Zn}^{2-} , V_X^+ и комплекс $(O_X^\times Cu_i^{2+} V_{Zn}^+)^+$ соответственно. В легированных кристаллах n-ZnSe:O:In, кроме $(In_{Zn}^+ V_{Zn}^{2-})^-$, $(In_{Zn}^+ V_{Zn}^-)^x$, формируется комплекс $(O_{Se}^\times Zn_i^+ V_{Zn}^{2-})^-$.

Показано, что преобладающими дефектами в $ZnSe_xS_{1-x}$ являются одно- и двухзарядные междоузельные атомы цинка Zn_i^+ , Zn_i^{2+} и одно- и двухзарядные вакансии в анионной подрешетке V_X^+ , V_X^{2+} (n-ZnSe–n-ZnS). В твердых растворах n-ZnSe–p-ZnS – одно- и двухзарядные вакансии цинка V_{Zn}^- , V_{Zn}^{2-} , двухзарядные междоузельные атомы цинка Zn_i^{2+} и однозарядные вакансии в анионной подрешетке V_X^+ . Для p-ZnSe – n-ZnS при $x < 0,5$ материал обладает n-типом проводимости, ответственными за который являются двухзарядных вакансии халькогена V_X^{2+} . При $x = 0,5$ происходит перераспределение дефектов, конверсия типа проводимости с n-на р-тип и дальнейший рост концентрации дырок, ответственными за которые являются двухзарядные вакансии цинка V_{Zn}^{2-} . В p-ZnSe–p-ZnS доминируют двухзарядные V_{Zn}^{2-} и однозарядные V_{Zn}^- вакансии цинка и междоузельные атомы цинка Zn_i^{2+} . В твердых растворах $ZnSe_xTe_{1-x}$ на основе n-ZnSe доминируют междоузельные атомы цинка Zn_i^+ , Zn_i^{2+} и однозарядные вакансии в анионной подрешетке V_X^+ , р-тип со стороны ZnSe определяют одно- и двухзарядные вакансии цинка V_{Zn}^+ , V_{Zn}^{2+} , за р-тип со стороны ZnTe ($x < 0,2$ в n-ZnSe–p-ZnTe и $x < 0,6$ в p-ZnSe–p-ZnTe) ответственны двухзарядные вакансии цинка V_{Zn}^{2+} и межузловой теллур Te_i^{2-} , в твердых растворах на основе n-ZnTe преобладают двухзарядные вакансии халькогена V_X^{2+} и межузловой цинк Zn_i^{2+} ($x < 0,7$ в p-ZnSe–n-ZnTe и $x < 0,4$ в n-ZnSe–n-ZnTe). Твердые растворы ZnS_xTe_{1-x} на основании n-ZnS–p-ZnTe при $x > 0,1$ имеют n-тип проводимости, ответственными за который являются вакансии халькогена V_X^{2+} . За р-тип ($x < 0,1$) ответственны двухзарядные вакансии цинка V_{Zn}^{2-} и междоузельные атомы теллура Te_i^{2-} . В твердых растворах p-ZnS–n-ZnTe со стороны ZnTe доминируют Zn_i^{2+} , а со стороны ZnS – V_{Zn}^{2-} , V_{Zn}^- , Te_i^{2-} , в p-ZnS–p-ZnTe преобладающими являются V_{Zn}^{2-} , V_{Zn}^- и Te_i^{2-} , концентрация которых спадает с увеличением x, для n-ZnS–n-ZnTe характерны V_X^{2+} , Zn_i^+ , Zn_i^{2+} .

Построены двумерные и пространственные технологические диаграммы, определяющие химические составы чистых и легированных кристаллов ZnX, а также их твердых растворов с заранее заданным типом проводимости и холловской концентрацией носителей тока.

ТЕРМОДИНАМИКА ДЕФЕКТНОЙ ПОДСИСТЕМЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ II-VI И IV-VI

Фреик Д.М., Горичок И.В., Межиловская Л.И., Криницкий А.С., Маткивский О.М.

Прикарпатский национальный университет имени Василя Стэфанюка, ул. Шевченка, 57, Ивано-Франковск, 76025, Украина. e-mail: goritchok@rambler.ru

Актуальность исследования дефектных подсистем полупроводниковых кристаллов обусловлена значительным влиянием структурного разупорядочения на практически весь комплекс физико-химических свойств. Причем, на основные, с точки зрения практического использования, параметры, в частности, оптические, электрические, термодинамические, наибольшее влияние имеют точечные дефекты, образованные в результате нарушения периодичности в расположении атомов. Несмотря на успехи, достигнуты в этом направлении, ряд проблем требуют дополнительных исследований. В первую очередь это касается определения влияния технологических параметров высокотемпературного отжига кристаллов на формирование их дефектных подсистем и установления количественной зависимости между концентрациями дефектов и физико-химическими свойствами халькогенидов. В данной работе рассчитаны равновесные концентрации точечных дефектов, свободных носителей заряда и степень отклонения от стехиометрии в зависимости от технологических факторов высокотемпературного отжига.

В случае отжига кристаллов в атмосфере инертного газа концентрации точечных определяли путем минимизации энергии Гиббса кристалла [1]

$$G = G_0 + \sum (E_i + F_{\text{vib},i})[D_i] + nE_C - pE_V - T(S_n + S_p + S_k), \quad (1)$$

где G_0 - энергия Гиббса, не зависящая от наличия дефектов, E_i - энергия образования дефекта, $F_{\text{vib},i}$ - свободная вибрационная энергия дефекта, $[D]$ - концентрация дефектов D , n и p - концентрации электронов и дырок, E_C , E_V - энергия дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, S_k - конфигурационная энтропия, S_n , S_p - энтропии электронов и дырок в зонах.

Энергии образования i -кратно ионизированного дефекта определяются согласно:

$$E_i = E_0 - \frac{Z}{|Z|} \sum_{i=1}^{|Z|} \varepsilon_i, \quad (2)$$

где E_0 - энергия образования нейтрального дефекта, Z - заряд дефекта, ε_i - энергия ионизации дефекта.

Изменение свободной колебательной энергии кристалла при образовании дефекта:

$$F_{\text{vib}} = \pm \left\{ 3kT \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) - kT \right\} + x \cdot 3kT \ln \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right). \quad (3)$$

x - количество атомов, которые изменили частоту своих колебаний с ω_0 на ω .

При отжиге кристаллов в паре компонентов концентрации дефектов определяли путем решения системы уравнений, описывающих равновесие двухфазной двухкомпонентной системе "кристалл-пар" [2]:

$$\pm \mu_{D_i}^s = \mu_i^g, \quad (4)$$

где $\mu_{D_i}^s$ - химический потенциал дефекта i -го компонента ($i = A, B$), μ_i^g - химический потенциал i -го компонента в паре.

Химический потенциал дефектов определяли путем дифференцирования энергии Гиббса кристалла по концентрации дефектов, а химический потенциал газа определяется выражением:

$$\mu^g = kT \ln P + \mu_0, \text{ где } \mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}})). \quad (5)$$

m – масса атома или молекулы.

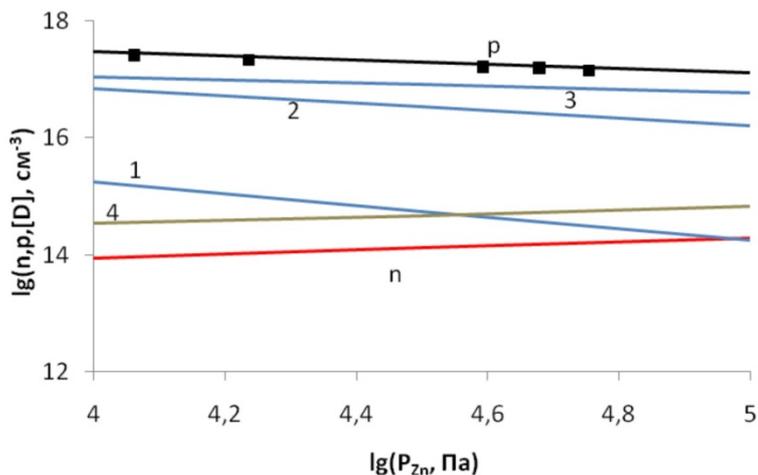


Рисунок 1 – Зависимость концентрации электронов n , дырок p и точечных дефектов $[D]$ ($1 - [V_{Zn}^0]$, $2 - [V_{Zn}^-]$, $3 - [V_{Zn}^{2-}]$, $4 - [V_{Te}^{2+}]$) от давления пара цинка P_{Zn} при двухтемпературном отжиге кристаллов ZnTe при температуре $T = 1194$ К. Кривые – расчет, точки – эксперимент [3].

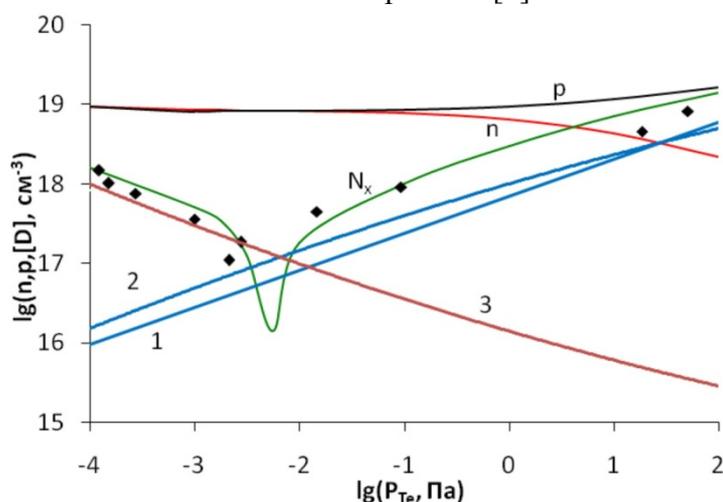


Рисунок 2 – Зависимость концентрации электронов n , дырок p , холловской концентрации N_x и точечных дефектов $[D]$ ($1 - [V_{Pb}^{-1}]$, $2 - [V_{Pb}^{-2}]$, $3 - [V_{Te}^{+2}]$) от давления пара теллура P_{Te} при двухтемпературном отжиге кристаллов PbTe при температуре $T = 873$ К. Кривые – расчет, точки – эксперимент [4].

- [1] D. Freik, I. Gorichok, L. Yurchyshyn. Chemistry of Metals and Alloys **5**, 21 (2012).
 [2] V.V. Prokopiv, P.M. Fochuk, I.V. Gorichok, E.V. Vergak. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics **12**, 412 (2009).
 [3] F. T.J. Smith. J. Phys. Chem. Solids **32**, 2201 (1971).
 [4] Д.Б. Чеснокова, М.И. Камчатка. Неорганические материалы **37**, 157 (2001).

ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА АЛМАЗОПОДОБНЫХ ФАЗ

Беленков Е.А., Грешняков В.А.

Челябинский государственный университет, 454001, Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129

Алмазоподобными фазами называются фазы, в которых каждый атом находится в четырехкоординированном состоянии. Как правило, алмазоподобные фазы состоят из атомов в sp^3 гибридизированных состояниях, образующих преимущественно ковалентные связи. При одинаковом химическом составе при нормальных условиях может одновременно устойчиво существовать ряд алмазоподобных фаз с различными структурами и свойствами. Это дает возможность изменять свойства химического соединения за счет изменения его структуры, не меняя при этом химического состава. Каков диапазон возможной вариации структуры и свойств алмазоподобных фаз, и чем обусловлена взаимосвязь между структурой и свойствами их полиморфных разновидностей до сих пор остается не ясным.

Для построения кристаллической структуры всех возможных алмазоподобных фаз была разработана модельная методика [1-4]. Согласно этой методике получить структуры всех алмазоподобных фаз из 4-координированных атомов, находящихся в кристаллографически эквивалентных состояниях, можно из наноструктур предшественников, в которых атомы находятся в эквивалентных 3-координированных состояниях. Предшественники, согласно общей классификационной схеме для углеродных материалов [5], относятся к одной из четырех структурных групп, которые отличаются кристаллографической размерностью. В качестве предшественников алмазоподобных фаз могут быть использованы фуллереноподобные кластеры, нанотрубки, моноатомные слои и фазы с трехмерной жесткосвязанной структурой из трехкоординированных атомов. Для алмазоподобных фаз были введены следующие обозначения: РМп, где «Р» (precursor) – тип структуры предшественника (L, T, C, S – слоевой, трубчатый, кластерный и спиральный, соответственно); символ «М» описывает метод получения фазы из предшественников и принимает значения «А» или «В» – сшивка или совмещение, соответственно. В результате анализа структурных разновидностей установлена возможность существования 29 алмазоподобных фаз, включая кубический алмаз (табл.).

Геометрическая оптимизация структуры и расчет энергетических характеристик углеродных и кремниевых фаз были выполнены полуэмпирическими квантово-механическими методами РМ3 и АМ1. В результате произведенных расчетов найдены следующие структурные параметры: длины связей, углы между связями (β_{ij}), параметры элементарных ячеек, диаметры пор, деформационные (*Def*) и кольцевые (*Rng*) параметры. Кроме того, были рассчитаны такие свойства C и Si алмазоподобных фаз, как плотность, объемный модуль и энергия сублимации.

Деформация структур алмазоподобных фаз характеризовалась параметром *Def*, который представляет собой сумму модулей разности углов β_{ij} в конкретной фазе и алмазного угла $\beta_{diamond}$:

$$Def = \sum_{i=1}^3 \sum_{j>i}^4 \sqrt{(\beta_{ij} - \beta_{diamond})^2}, \text{ где } \beta_{diamond} = 109.471^\circ.$$

В результате анализа полученных результатов установлено, что свойства алмазоподобных фаз меняются в зависимости от степени деформации (характеризуемой деформационным параметром) по сравнению со структурой кубического алмаза. Графики зависимостей $\rho = f(Def)$, $E_{sub} = f(Def)$ и $K = f(Def)$ для углеродных и кремниевых

алмазоподобных фаз приведены на рис. 1, 2 и 3, соответственно. Полученные зависимости хорошо интерполируются полиномами первой степени ($y = A + B \cdot Def$).

Таблица. Способы модельного получения углеродных алмазоподобных фаз из предшественников и структурные характеристики (3G – трехмерная графитоподобная структура; Rng – кольцевой параметр)

Фаза	Способы получения фаз	Пространственная группа	Rng
LA1	L_6^A	$Fd \bar{3} m$	6^6
LA2	$L_6^A, T_{(3,0)}^A, T_{(3,0)}^B$	$P6_3/mmc$	6^6
LA3	$L_6^A, T_{(2,2)}^A, T_{(2,2)}^B, L_{4-8}^A$	$I4/mmm$	$4^1 6^5$
LA4	L_6^A	$Ia \bar{3}$	6^6
LA5	L_6^A, L_{4-8}^A	$Cmca$	$4^1 6^5$
LA6	L_6^A, L_{4-8}^A	$Imma$	$4^2 6^3 8^1$
LA7	L_6^A, L_{4-8}^A	$Cmcm$	$4^2 6^3 8^1$
LA8	L_{4-8}^A	$4_1/amd$	$4^3 8^3$
TA1	$T_{(2,2)}^A, L_{4-8}^A$	$I4/mmm$	$4^2 6^3 8^1$
TA2	$T_{(3,3)}^A, L_{4-6-12}^A$	$P6_3/mmc$	$4^2 6^4$
TA3	$T_{(2,0)}^A, T_{(2,2)}^{*A}, L_{4-8}^A, T_{(2,2)}^{*B}$	$P4_2/mmc$	$4^2 6^2 8^2$
TA4	$T_{(3,0)}^A, T_{(3,3)}^{*A}, L_{4-6-12}^A$	$P6_3/mmc$	$4^2 6^3 8^1$
TA5	$T_{(4,0)}^A, T_{(2,2)}^{*A}, L_{4-8}^A$	$I4/mcm$	$4^2 6^3 8^1$
TA6	$T_{(4,0)}^A, T_{(2,0)}^A, L_6^A, L_{4-8}^A, T_{(4,0)}^B$	$I4/mcm$	$4^1 6^5$
TA7	$T_{(6,0)}^A, T_{(3,0)}^A, T_{(2,0)}^A, L_6^A, L_{4-6-12}^A$	$P6/mcc$	$4^1 6^5$
TB	$T_{(3,3)}^B, L_{3-12}^A$	$P6_3/mmc$	$3^1 6^5$
SA	$3G^A$	$P6_1 22 (P6_5 22)$	$5^3 8^1$
CA1	C_4^A	$Fd \bar{3} m$	$3^3 12^3$
CA2	$C_6^A, L_{3-12}^A, T_{(3,3)}^{*B}$	$P6_3/mmc$	$3^1 4^2 8^3$
CA3	$C_8^A, L_{4-8}^A, T_{(2,2)}^{*A}, T_{(2,2)}^{*B}$	$Im \bar{3} m$	$4^3 8^3$
CA4	$C_8^A, C_{24}^A, C_{48}^A, C_{48}^B$	$Pm \bar{3} m$	$4^3 6^2 8^1$
CA5	$C_{16}^A, L_{4-8}^A, T_{(2,2)}^{*A}$	$I4/mmm$	$4^3 8^3$
CA6	$C_{24}^A, L_{4-6-12}^A, C_{24}^B$	$Im \bar{3} m$	$4^2 6^4$
CA7	$C_{48}^A, C_{48}^B, C_{16}^A, C_{16}^B$	$Im \bar{3} m$	$4^3 6^1 8^2$
CA8	C_{48}^A, C_{12}^A	$Im \bar{3} m$	$4^3 6^1 8^2$
CA9	C_{24}^A, C_{12}^A	$Fd \bar{3} m$	$4^3 6^2 12^1$
CA10	C_{12}^A, L_{4-6-12}^A	$R \bar{3} m$	$4^3 6^1 8^2$
CA11	$C_{12}^A, L_{4-6-12}^A, T_{(3,3)}^{*A}$	$P6_3/mmc$	$4^3 6^1 8^2$
CB	$C_{48}^B, C_{12}^A, C_{24}^A$	$Fm \bar{3} m$	$3^1 4^1 6^2 8^2$

Таким образом, в результате выполненных исследований установлено, что полиморфные разновидности фаз с алмазоподобной структурой можно рассматривать как фазы, имеющие дефектную деформированную структуру по отношению к структуре идеального алмаза. Деформация структуры приводит к значительному изменению свойств фаз – плотности, энергии сублимации, объемного модуля и электронных свойств. Установленные зависимости позволяют предсказывать свойства полиморфных разновидностей фаз в зависимости от степени деформации их структуры. Установленные

закономерности должны быть справедливы не только для углеродных и кремниевых фаз, но и для других соединений с алмазоподобной структурой.

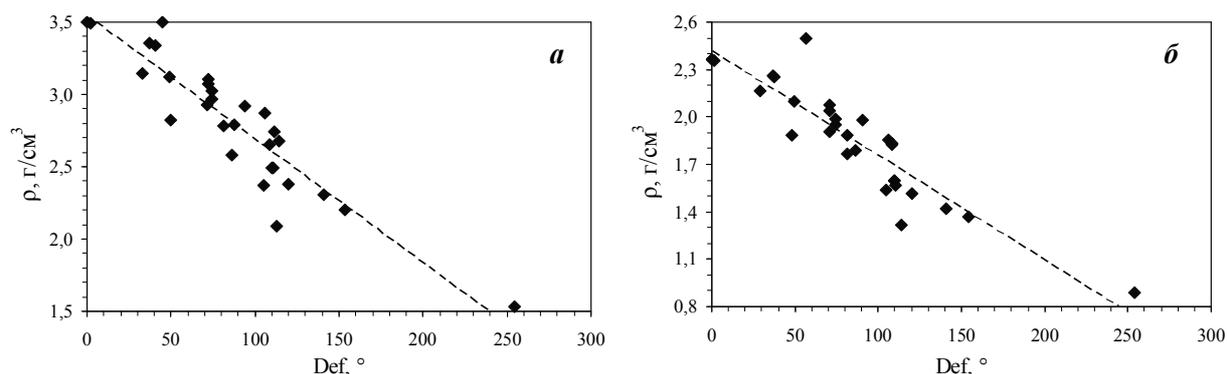


Рис. 1. Графики зависимости плотности (ρ) алмазоподобной фазы от параметра деформации (Def): а – для углеродных фаз; б – для кремниевых фаз.

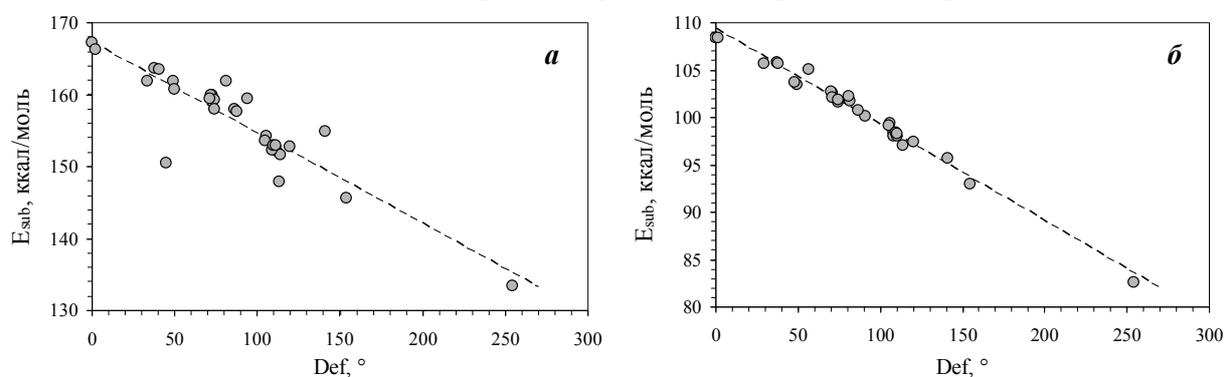


Рис. 2. Графики зависимости энергии сублимации (E_{sub}) алмазоподобной фазы от параметра деформации (Def): а – для углеродных фаз; б – для кремниевых фаз.

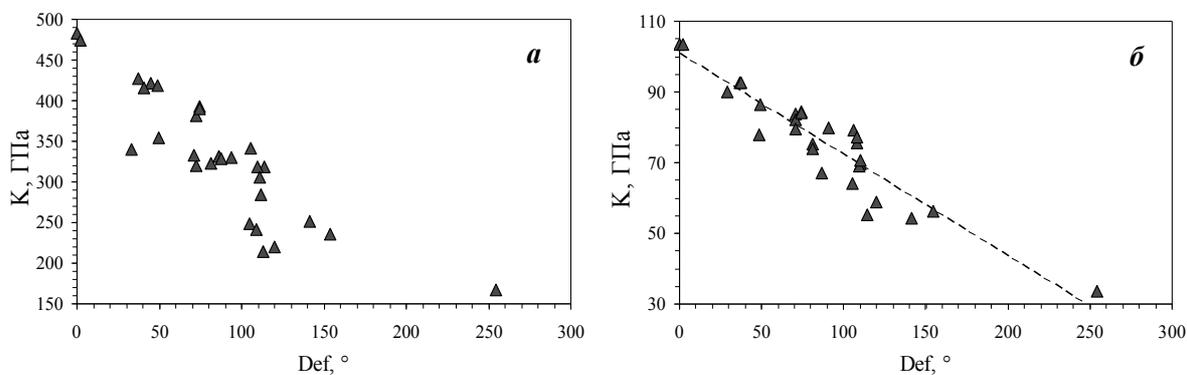


Рис. 3. Графики зависимости объемного модуля (K) от деформационного параметра (Def) алмазоподобной фазы из углерода (а) и кремния (б).

- [1] В.А. Грешняков, Е.А. Беленков. ЖЭТФ **140**, 99 (2011).
 [2] В.А. Грешняков, Е.А. Беленков, В.М. Березин. Кристаллическая структура и свойства углеродных алмазоподобных фаз. ЮУрГУ, Челябинск (2012). 150 с.
 [3] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. Вестник ЧелГУ. Физика **14** (284), 5 (2012).
 [4] Е.А. Беленков, Э.Н. Агалямова, В.А. Грешняков. ФТТ **54**, 404 (2012).
 [5] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. ФТТ **55**, 1640 (2013).

ОПТИЧЕСКИЕ И РАДИАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ LiKSO_4 , АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Кокетай Т.А., Балтабеков А.С., Тагаева Б.С., Мусенова Э.К., Кыстаубаева А.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова
100028, Казахстан, Караганда, ул. Университетская, 28

Введение гетеровалентных ионов приводит к появлению дополнительных вакансий, обеспечивающих электронейтральность кристаллов. Исследование влияния подобных примесных ионов замещения позволит установить не только их роль в радиационно-стимулированных процессах, но и ответить на некоторые вопросы о значимости в этих процессах дорадиационной дефектности кристаллической решетки. Из возможных двухвалентных примесных ионов нами выбраны ионы Co^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} . Все эти ионы имеют незаполненную d-оболочку. Подобный выбор обусловлен тем, что данные ионы в той или иной степени изучались в кристаллах сульфата калия [1,2]. Между сульфатами калия и литий-калия при рассмотрении радиационно-стимулированных процессов имеются ряд аналогий.

Целью данной работы является изучение спектров поглощения кристаллов сложного литий-калий сульфатов, активированных ионами переходных металлов.

Кристаллы LiKSO_4 , активированные ионами Ni^{2+} , Co^{2+} и Cu^{2+} , были выращены при добавлении в исходный раствор соответствующих сульфатных солей.

В кристаллах $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$ наблюдаются две полосы поглощения. Одна широкая и бесструктурная в красной области спектра, вторая в УФ-области. Полученный результат хорошо согласуется с литературными [3, 4]. Длинноволновое поглощение излучения ионами меди в кристалле $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$ аналогично подобной полосе поглощения в сульфате калия [3]. Она связывается с d-d-переходами в ионе двухвалентной меди. Возбужденное состояние этого примесного центра в кристаллическом поле низкой симметрии расщепляется на три уровня, что приводит к возникновению широкой полосы поглощения. В УФ-области спектра авторы работы [4] связывают наблюдаемую полосу поглощения с переносом заряда от примесного иона меди к кислородным лигандам. Этот вывод не подтверждается какими-либо другими измерениями, а делается только на основе анализа формы полосы поглощения. Измерения фотопроводимости в кристаллах $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Cu}^{2+}$ в полосе поглощения с максимумом при 240 нм, проведенный авторами работы [2], показали, что данная оптическая полоса не связана с переносом заряда. В работе [2] она связывается с переходами между термами ^2D и ^4F двухвалентной меди. Эта интерпретация согласуется с установленным значением для силы осциллятора полосы поглощения в УФ-области спектра. Оно составляет 0.11 [2], что является характерным по величине значением для полностью разрешенных переходов. Нами также было проведено измерение фотопроводимости в полосе поглощения ионов меди в УФ-области спектра для кристалла смешанного сульфата лития и калия. Здесь также нет фототока. Следовательно, данная полоса поглощения обусловлена внутрицентровыми переходами в примесном ионе.

Ионы Co^{2+} в кристаллах LiKSO_4 ранее не изучались. На рисунке 1 приведен полученный спектр поглощения, измеренный при комнатной температуре. Ионы двухвалентного кобальта в матрице LiKSO_4 дают три широких полосы поглощения, максимумы которых находятся при 213 нм, 236 нм и 310 нм. Качественно спектр поглощения подобен наблюдаемому в кристаллах $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Co}^{2+}$ [1]. Кроме наблюдаемых полос

поглощения в УФ-области спектра, ионы кобальта в матрице смешанного литий-калий сульфата имеют широкую бесструктурную полосу поглощения в области 800-1100 нм.

На рисунке 2 представлен спектр поглощения монокристалла $\text{LiKSO}_4\text{-Ni}^{2+}$, измеренный при комнатной температуре. Качественно он подобен спектру поглощения иону кобальта в данной матрице. Наблюдаются три сильно перекрывающиеся полосы поглощения в фиолетово-синей области спектра с максимумами при 310 нм, 350 нм и 390 нм. В области 550-700 нм имеется широкая бесструктурная полоса поглощения.

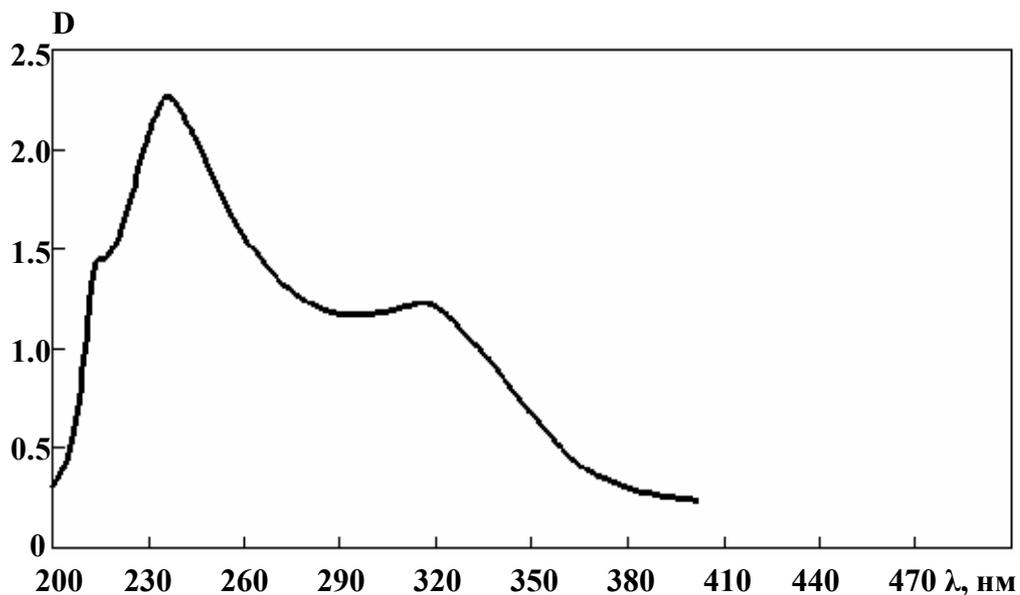


Рисунок 1 - Спектр поглощения $\text{LiKSO}_4\text{-Co}^{2+}$ при комнатной температуре

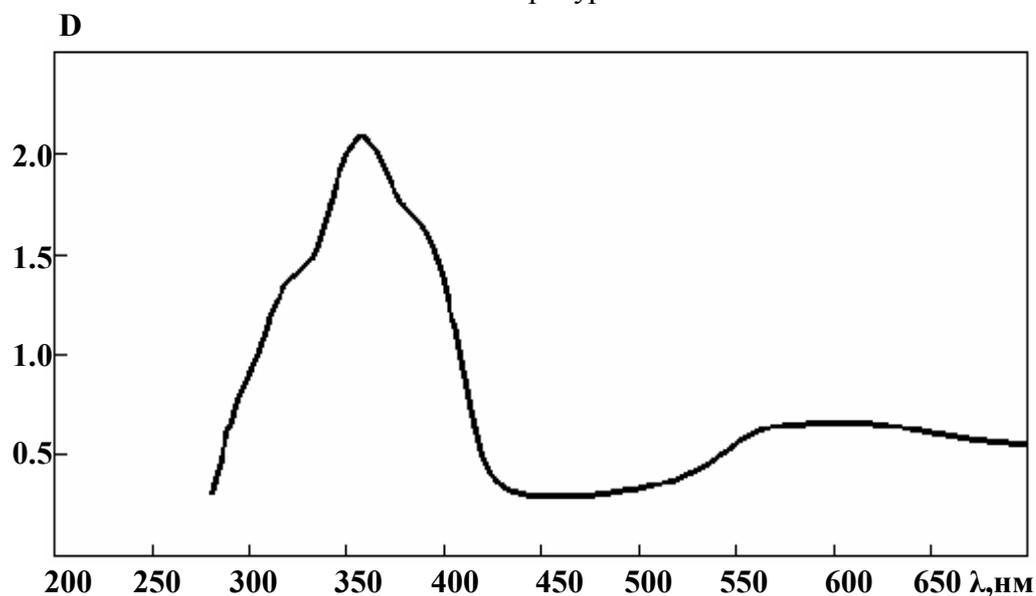


Рисунок 2 - Спектр поглощения $\text{LiKSO}_4\text{-Ni}^{2+}$ при комнатной температуре

Экспериментально установлено, что в кристалле LiKSO_4 , активированных ионами двухвалентной меди, никеля и кобальта, радиационно-наведенных полос поглощения, подобных наблюдаемым в сульфате калия, не обнаружено. Это в определенной степени затрудняет исследование радиационно-стимулированных процессов.

Кривая термостимулированной люминесценции (ТСЛ) для LiKSO_4 была измерена нами ранее [5]. Получена достаточно сложная картина, имеющая максимумы рекомбинационного свечения при 125К, 150К, 205К, 260К. Кроме того, в области 170К-180К наблюдается возрастание люминесценции, сопровождающееся стохастическими вспышками интенсивности. Последний пик свечения является сложным, поскольку на его высокотемпературном крыле имеется "плечо", которое свидетельствует о наличии еще одного пика рекомбинационной люминесценции с меньшей светосуммой и сильно перекрывающегося с люминесценцией при 260К.

Сравнение кривых ТСЛ приведенных для кристаллов LiKSO_4 и $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$, соответственно, показывает, что активация двухвалентными ионами меди приводит к существенному подавлению пиков рекомбинационной люминесценции в области 260-300К, перераспределению светосумм в этих пиках ТСЛ и к исчезновению свечения с максимумом при 125К. Введение ионов меди приводит к появлению двух новых пиков ТСЛ с максимумами при 220К и 330К.

Введение ионов кобальта и никеля, как и ионов меди, приводит к исчезновению пика свечения при 125К, наблюдаемого для неактивированного кристалла. Кроме того, светосумма в пиках ТСЛ при 260К незначительная. Активация изучаемых кристаллов ионами никеля приводит к появлению нового пика ТСЛ с максимумом при 230К. В кристалле, активированного ионами кобальта новых пиков ТСЛ не наблюдается. Однако, этот образец имеет существенно большую светосумму в пике ТСЛ при 205К, чем в чистом кристалле. Ранее было показано [5], что рекомбинационная люминесценция при 170-180К и с максимумом при 205К обусловлены распадом дефектов матрицы одной природы. Температурное разделение возникает из-за перестройки кристаллической решетки. Мы провели изотермический отжиг предварительно облученного кристалла $\text{LiKSO}_4\text{-Co}^{2+}$ при 175К. Установлено, что пик свечения в области 205К после этой процедуры наблюдается, тогда как в чистых кристаллах он исчезает. Следовательно введение ионов меди приводит к появлению нового пика ТСЛ в области 205К, который случайно накладывается на пик свечения матрицы.

В кристаллах LiKSO_4 , активированных одновалентными ионами лития, пик ТСЛ с максимумом при 125К наблюдается. Активация кристалла сложного сульфата лития и калия двухвалентными примесными ионами переходных металлов приводит к его исчезновению. Гетеровалентные примесные ионы замещения имеют по отношению к кристаллической решетки матрицы избыточный электрический заряд. Поскольку кристалл в целом должен оставаться электронейтральным, возникают вакансии, которые компенсируют избыточный заряд. Таким образом, гетеровалентные примесные ионы переходных металлов приводят к появлению катионных вакансий.

Было высказано предположение, что подавление рекомбинационной люминесценции при 125К связано с дорадиационной дефектностью, а именно с наличием в активированных кристаллах избыточной концентрации катионных вакансий. Для проверки данного утверждения были измерены кривые ТСЛ LiKSO_4 , активированные ионами Cl^- . Для этого в исходный равномолярный раствор сульфатов лития и калия добавлялась соль KCl в количестве 0.1 моль%. В результате получены кристаллы, не имеющие полос оптического поглощения. Поэтому о вхождении ионов хлора в решетку сложного сульфата можно судить только по косвенным фактам их влияния на вид кривой ТСЛ. Наличие гетеровалентной

анионной примеси проявляется в существенном изменении распределения накопления светосуммы в пиках ТСЛ матрицы. Новые пики ТСЛ не появляются. Пики рекомбинационной люминесценции при 125К и 260К существенно подавляются. Введение ионов хлора в кристаллическую решетку LiKSO_4 сопровождается появлением дополнительных катионных вакансий. Существенное уменьшение накопления светосуммы в пике ТСЛ при 125К наблюдается в кристаллах LiKSO_4 , активированных трехвалентными ионами редкоземельных элементов – Gd^{3+} и Sm^{3+} [6]. В [6] показано, что в данной матрице компенсация избыточного заряда у примесных ионов редкоземельных элементов нелокальная, т.е. катионные вакансии располагаются не в ближайшем окружении, а возникают случайно в узлах кристаллической решетки. Поэтому изменение в распределении светосуммы в пиках ТСЛ кристалла LiKSO_4 , активированного ионами никеля, кобальта и меди можно связать с дорадиационной дефектностью в катионной подрешетке. Однако примесные ионы переходных металлов приводят к полному подавлению пика рекомбинационной люминесценции с максимумом при 125К.

По литературным данным [3] из анализа спектров ЭПР следует, что ионы двухвалентной меди замещают катионы селективно. Они занимают катионный узел с октаэдрическим окружением, т.е. замещают ионы калия. Поскольку влияние ионов меди, кобальта и никеля на вид кривой ТСЛ подобны, можно предполагать, что все они замещают катионы селективно.

Измерения спектров поглощения кристаллов LiKSO_4 , активированных двухвалентными ионами переходных металлов (Cu^{2+} или Ni^{2+} , или Co^{2+}), при температуре 80К показывают, что оптическая плотность в полосах примесного поглощения уменьшается. Уменьшение оптической плотности в полосах примесного поглощения имеет единственное объяснение: при воздействии ионизирующей радиации происходит изменение их зарядового состояния.

Таким образом установлено, что ионы переходных металлов под действием ионизирующего излучения перезаряжаются. Радиационно-наведенные примесные центры приводят к появлению новых пиков на кривой ТСЛ. Возникающие катионные вакансии при активации кристаллов гетеровалентными примесными ионами существенно перераспределяют распределение светосумм по пикам ТСЛ матрицы. Сделано предположение, что ионы кобальта и никеля, как и ионы меди, селективно замещают катионы в кристаллической решетке сложного сульфата лития и калия.

- [1] 1. Radhakrishna S., Pande K.P. Optical and electrical properties of some sulphates doped with Cobalt // J. Phys.Chem.Solids - 1973.- Vol.34, №8. - P.2037-2044.
- [2] 2. Махметов Т.С. Механизмы рекомбинационной люминесценции в K_2SO_4 и $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Cu}^{2+}$: Автореф. дис. канд. - Караганда, 1998. - 17с.
- [3] 3. Alybakov A.A., Gubanova V.A., Kudabaev K., Sharsheev K. Optical absorption and EPR spectra of Cu^{2+} ions in LiKSO_4 single crystals // Phys.Status.Solidi(b). - 1988. - Vol.146. - K135-K139.
- [4] 4. Калдыбаев К.А., Клименко О.И. Исследование циркулярного дихроизма кристаллов KLiSO_4 и KNaSO_4 с примесью меди // Матер. 7-ой междунар. конф. «Физика твердого тела» - Усть-Каменогорск, 2002. – С.30-31.
- [5] 5. Ким Л.М., Мусенова Э.К. Особенности накопления радиационных дефектов в кристаллах LiKSO_4 // “Взаимодействие излучения с веществом”. / Сб. науч. трудов.- Караганда, 1998. С. 3-8.
- [6] 6. Ким Л.М., Салькеева А.К. Влияние ионов самария и гадолиния на радиолит сульфата калия // Вестник КарГУ, серия Химия, 2007, С. 14-18.

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ТАЛЛИЯ НА РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ ДИГИДРОФОСФАТА КАЛИЯ

Кокетай Т.А., Тусупбекова А.К., Балтабеков А.С., Тагаева Б.С., Мусина Г.С.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова
100028, Казахстан, Караганда, ул. Университетская, 28

Объектами исследования в данной работе были монокристаллы дигидрофосфата калия (KDP), активированные ионами одновалентного таллия. Цель данной работы – установить влияние ионов таллия на рекомбинационные процессы в KDP. Для этого были выращены монокристаллы дигидрофосфата калия. Рост кристаллов проводился из насыщенных водных растворов методом изотермического испарения растворителя при 40°C. Активатор добавлялся в исходный водный раствор в виде хлорида таллия в количестве 0,1 моль%. В данной матрице наличие этих примесных ионов приводит к появлению двух полос поглощения в области 206-210 нм и 225-230 нм. Возбуждение кристаллов в этих полосах поглощения приводит к появлению люминесценции примесных ионов с максимумом в области 277-280 нм.

Известно [1], что при воздействии ионизирующей радиации в ЩГК ионы таллия образуют центры типа Tl^0 и Tl^{2+} . В работе [6] показано, что в АГК под воздействием рентгеновских лучей происходит перезарядка этих примесных ионов. Однако, в отличие от ЩГК в АГК образуются только центры типа Tl^0 . Образование примесных радиационно-наведенных центров одного типа наблюдается в кристаллах K_2SO_4 . Установлено, что при облучении ионизирующей радиацией в этом сульфате образуются центры типа Tl^{2+} [7].

В настоящее время в KDP установлены следующие типы собственных радиационных дефектов: HPO_4^{2-} (А-радикал), $H_2PO_4^0$ (В-радикал), PO_3^- в различном окружении и атом водорода [8-10]. Методами квантовой химии показано, что образование А-радикала происходит в результате захвата протоном электрона [11]. В результате образовавшийся атомарный водород переходит в межузлие. В-радикал представляет собой автолокализованную дырку, которая «размазана» по двум кислородам фосфатного аниона. Образование иона PO_3^- связывается с тем, что в исходном кристалле при его росте часть анионов PO_4^{3-} заменяется PO_3^{2-} , локальная компенсация заряда которого производится вакансией в катионном узле либо в положении водорода. При захвате ионом PO_3^{2-} электрона образуется центр PO_3^- . Из-за вариаций положения ближайшей вакансии возникает несколько его модификаций, различающихся по виду спектра ЭПР [8-10].

Цель данной работы – установить влияние ионов таллия на рекомбинационные процессы в KDP. Для этого были выращены монокристаллы дигидрофосфата калия. Рост кристаллов проводился из насыщенных водных растворов методом изотермического испарения растворителя при 40°C. Активатор добавлялся в исходный водный раствор в виде хлорида таллия в количестве 0,1 моль%.

На рисунке 1 представлена кривая термостимулированной люминесценции (ТСЛ) полученная после облучения монокристалла KDP рентгеновскими квантами при температуре жидкого азота.

В неактивированном кристалле KDP пики рекомбинационной люминесценции после облучения образца рентгеновскими лучами при температуре жидкого азота наблюдаются в области 100К, 160-200К и 240К [12]. В чистом кристалле основная светосумма накапливается в пиках свечения в области 160-200К. Из рисунка 1 видно, что введение ионов таллия приводит к существенным изменениям на кривой ТСЛ: появляется пик с максимумом

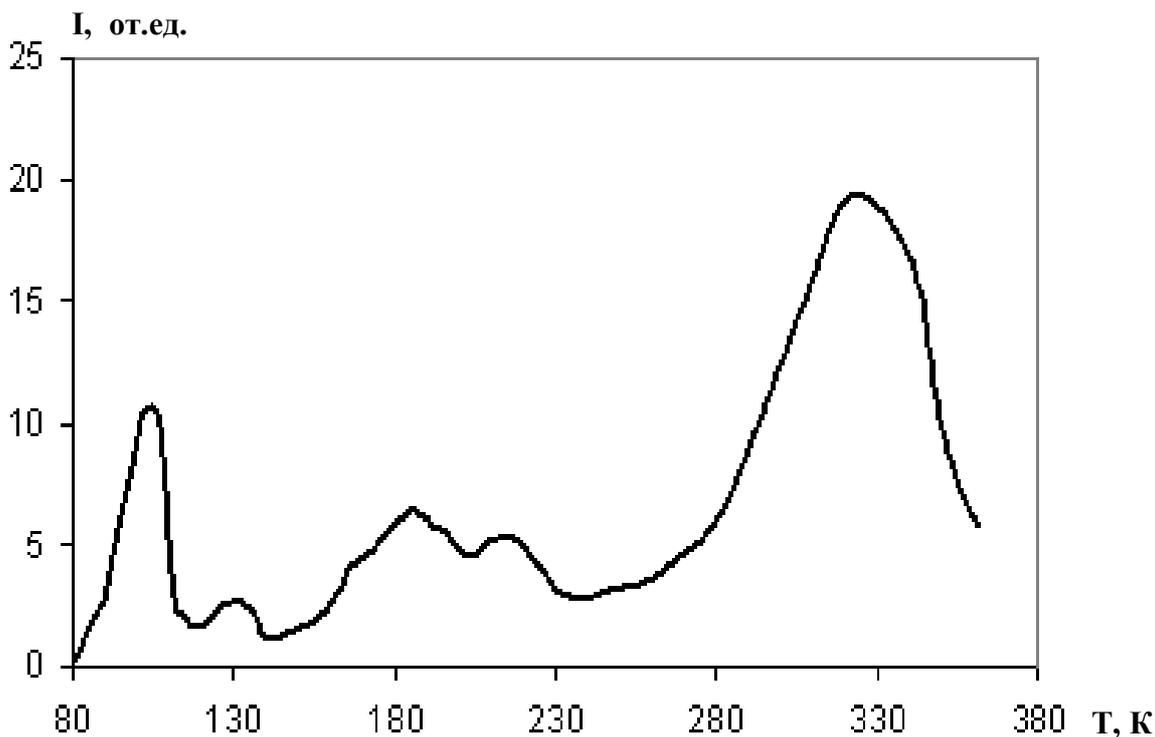


Рисунок 1. Кривая ТСЛ KDP, активированного ионами Tl^+ .
Доза облучения рентгеновскими квантами– 30 кГр

при 130К, происходит перераспределение накопленной светосуммы в группе пиков при 160-200К и доминирующим пиком свечения становится рекомбинационная люминесценция с максимумом при 330К. Данный высокотемпературный пик ТСЛ в неактивированном кристалле не наблюдается. Следовательно, его появление связано с наличием в образце примесных ионов таллия.

Пик свечения в области 130К по свойствам подобен пику свечения при 100К. Это позволяет утверждать, что наличие примесных ионов приводит к повышению уровня термической стабильности собственных радиационных дефектов матрицы, локализованных рядом с ионами таллия. Подобное явление для KDP наблюдалось ранее [13]. Было показано, что примесные ионы переходных металлов приводят к увеличению термической стабильности дефектов Бьерума, с которыми связываются низкотемпературные пики свечения.

Таким образом, примесные ионы таллия приводят к появлению нового рекомбинационного свечения в области 330К и к повышению термической стабильности некоторых дефектов матрицы.

Нами подробно изучен пик свечения при 330К. Из рисунка 1 видно, что данный пик рекомбинационной люминесценции имеет затянутое по температуре «крыло» разгорания свечения. Экспериментально показано, что из пика ТСЛ с максимумом при 330К выделяется пик рекомбинационной люминесценции с максимумом при 350 К. Следовательно, пик свечения с максимумом при 330К является сложным и его можно разделить на два с максимумами при 350К и 320К.

Таким образом, в активированном ионами таллия кристалле KDP, появляются два новых пика рекомбинационного свечения с максимумами при 320К и 350К.

На рисунке 2 приведены спектры рентгенолюминесценции, измеренные при температуре жидкого азота (кривая 1) и комнатной (кривая 2). При комнатной температуре наблюдается две полосы излучения. Максимум одной находится при 275 нм, вторая широкая полоса излучения имеет максимум в области 540 нм. Установлено, что неактивированный KDP при комнатной температуре при облучении рентгеновскими квантами практически не люминесцирует. Следовательно, наблюдаемое свечение связано с влиянием примесных ионов. Люминесценция при 275 нм связана с примесными ионами. Излучение в области 540 нм обусловлено рекомбинационными процессами в матрице, которые усилены присутствием примесных ионов.

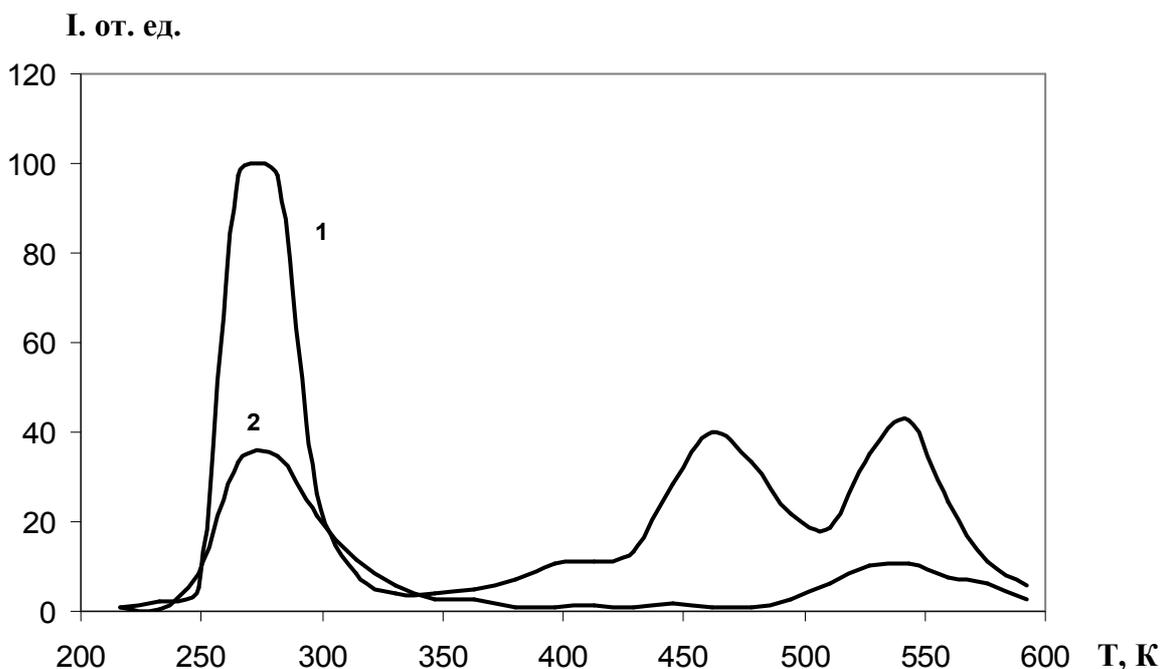


Рисунок 2 Кривая РЛ, 1- при температуре жидкого азота, 2- при комнатной температуре.

При температуре жидкого азота спектр рентгенолюминесценции изучаемых образцов существенно сложнее. Кроме полос излучения при 275 нм и 540 нм, наблюдается излучения с максимумами при 410 нм и 460 нм. Эти полосы излучения, как и 540 нм, являются характерными при 80К для неактивированного кристалла и хорошо согласуются с приведенными данными в работе [13]. Появления внутрицентральной люминесценции примесных ионов может быть обусловлено двумя причинами: в результате облучения возникают примесные радиационно-наведенные дефекты, которые являются центрами рекомбинации, или идут процессы передачи энергии электронных возбуждений примесным центрам люминесценции. Поскольку на кривых ТСЛ для активированных образцов наблюдаются новые пики рекомбинационной люминесценции, первый вариант выглядит более вероятным. Радиационно-наведенные примесные дефекты возникают в результате изменения зарядового состояния ионов таллия. Как уже упоминалось выше, ионы таллия могут быть ловушками для электронов или дырок. Приведенные выше результаты не позволяют ответить на этот вопрос.

Мы измерили кривые ТСЛ на длине волны внутрицентральной люминесценции ионов таллия. Установлено, что свечение примесных ионов наблюдается в области 320-350К, т.е. при температурах появления новых пиков рекомбинационной люминесценции.

Следовательно, эти примесные ионы при облучении преобразуются в дефекты, являющиеся центрами рекомбинации. Поскольку в решетке KDP имеются неэквивалентные катионные узлы возможно образование дефектов одной природы, различающиеся уровнем термической стабильности. С этим может быть связано появление двух пиков свечения.

Известно [9], что В-радикалы распадаются в области 160-200К. Введение примесных ионов таллия приводит к относительному подавлению накопления светосуммы в этой температурной области. В-радикалы по своей природе являются дырочными центрами. Подавление накопления дырок может быть обусловлено появлением в активированных кристаллах дополнительного источника электронов. Предполагается, что в результате облучения ионы таллия ионизируются, т.е. образуются центры типа Tl^{2+} . Для однозначной интерпретации необходимо проведения дополнительных экспериментов.

В результате проведенных исследований показано, что примесные ионы таллия увеличивают термическую стабильность некоторых дефектов матрицы. В результате облучения ионы Tl^+ перезаряжаются. Радиационно-наведенные примесные дефекты являются центрами рекомбинации. Сделано предположение, что таковыми являются Tl^{2+} .

- [1] Л.М. Ким, Т.А. Кукетаев, Э.К. Мусенова Радиационно-наведенные центры в кристаллах хлорида аммония, активированных ионами таллия//Вестник НацГУ им. Аль-Фараби: Серия физическая. -2005. - №2(20). – С.112-118.
- [2] Garces N. Y., Stevens K.T., Halliburton L.E., Demos S. G., Radousky, H. B., Zaitseva N. P. Identification of electron and hole traps in KH_2PO_4 crystals// J. Appl. Phys. – 2001. V.89, n.11. – P.47-52.
- [3] Garces N. Y., Stevens K.T., Halliburton L.E., Yan M., Zaitseva, DeYoreo J. J., Catella G. C., Luken J. R. Identification of the intrinsic self-trapped hole center in KD_2PO_4 //Appl. Phys. Lett. – 1999. –V.75, n.11. – P.1503-1505.
- [4] Рябов А.И., Стельмах Н.С., Пирогова Г.Н., Воронин Ю.В., Захаркин Б.И. Особенности радиационного окрашивания нелинейных кристаллов при пониженных температурах // ФТТ.-1991. –Т.33, №9.-С. 2660-2662.
- [5] Liu C.S., Zhang Q., Kioussis N., Demos S.G., Radousky H.B. Electronic structure calculations of intrinsic and extrinsic hydrogen point defects in KH_2PO_4 // Phys. Rev. B. -2003. -V.68, n.22. – P. 224107/1-224107/11.
- [6] Тагаева Б.С. ТСЛ активированных кристаллов KDP // Вестник КарГУ, серия физическая. –2005, №1 (37). –С.20-23.
- [7] Огородников И.Н. Электронные возбуждения, люминесценция и радиационные дефекты в широкозонных нелинейных оптических кристаллах /Автореф. дис. д.ф.-м.наук.- Екатеринбург, 2004.-48с.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АЗИДА КАДМИЯ $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$

Щучкин С.А.

Кемеровский госуниверситет,
650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6, E-mail: csmig@yandex.ru

Неорганические азиды типа $\text{Me}(\text{N}_3)_m$ составляют достаточно обширный класс соединений, которые, помимо большого практического значения, интересны как модельные системы для исследования закономерностей протекания химических реакций в твердой фазе [1].

В настоящей работе выполнены исследования электронной структуры одного из представителей семейства двухвалентных азидов - азида кадмия. Параметры кристаллической структуры для рассматриваемой модификации определены в работе [1]: $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$ имеет орторомбическую решетку, $a=7.820(2)$, $b=6.440(2)$, $c=16.073(3)$ Å, элементарная ячейка содержит 8 формульных единиц ($Z=8$), рис.1. Кристалл представляет собой достаточно сложную, скелетную структуру, образованную двойными октаэдрами $\text{Cd}(\text{N}_3)_{10}$, связанными друг с другом через азидные группы N_3^- [1]. Несимметричная пространственная группа симметрии D_{2h}^{15} содержит 8 элементов, включающих повороты второго порядка и отражения, сопровождаемые нецелочисленными трансляциями.

Расчет электронной структуры азида кадмия выполнен в локальном приближении (LDA) теории функционала плотности [3-6] с использованием первопринципных псевдопотенциалов, сохраняющих норму. Для самосогласованного решения уравнений Кона-Шэма [4] в рамках расчетной схемы, ранее применявшейся для исследования электронного строения азидов более простой структуры [7], использован базис численных псевдо-атомных функций $\text{Cd}(spd)$, $\text{N}(spd)$ полной размерности 504 функции. При расчете многоцентровых интегралов с базисными Блоховскими (псевдо)функциями учитывались плоские волны с энергиями до 81.0 Ry, общее число которых составляло порядка 68000.

Зонная структура азида кадмия представлена на рис.1 и, помимо общего минизонного характера, обусловленного большим числом атомов в элементарной ячейке, имеет ряд особенностей, характерных для азидов тяжелых металлов [8]. Валентная полоса энергий $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$ содержит 168 зон, хорошо разделенных по энергии на четыре области. Самые нижние, практически "плоские" зоны на глубине -22.7 и 19.0 эВ имеют чисто молекулярную природу и соответствуют состояниям N_3^- типа $3\sigma_g$ и $2\sigma_u$. В области от -8.0 до -3.0 эВ расположены 100 зон гибридных состояний молекулярного аниона типа ($4\sigma_g 1\pi_u 3\sigma_u$) и 4d-электронов атомов кадмия, при этом вклады катионов "сконцентрированы" в интервале энергий от -8.0 до примерно середины указанной полосы, где наблюдается высокая плотность электронных состояний. Верхняя валентная зона, состоящая из 32 подзон, по природе соответствует молекулярным состояниям типа $1\pi_g$, но также включает заметный вклад d-состояний атомов кадмия. Таким образом, в азиде кадмия, как и в других азидов тяжелых металлов, также наблюдается сильная перестройка спектра валентных состояний молекулярного аниона, обусловленная эффектами гибридизации. Зона проводимости $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$ также имеет сложное строение и состав, определяемый конкурирующими вкладами состояний всех типов атомов. Минимум расположен в точке Г, что дает для LDA-оценки ширины запрещенной величины 2.8 эВ.

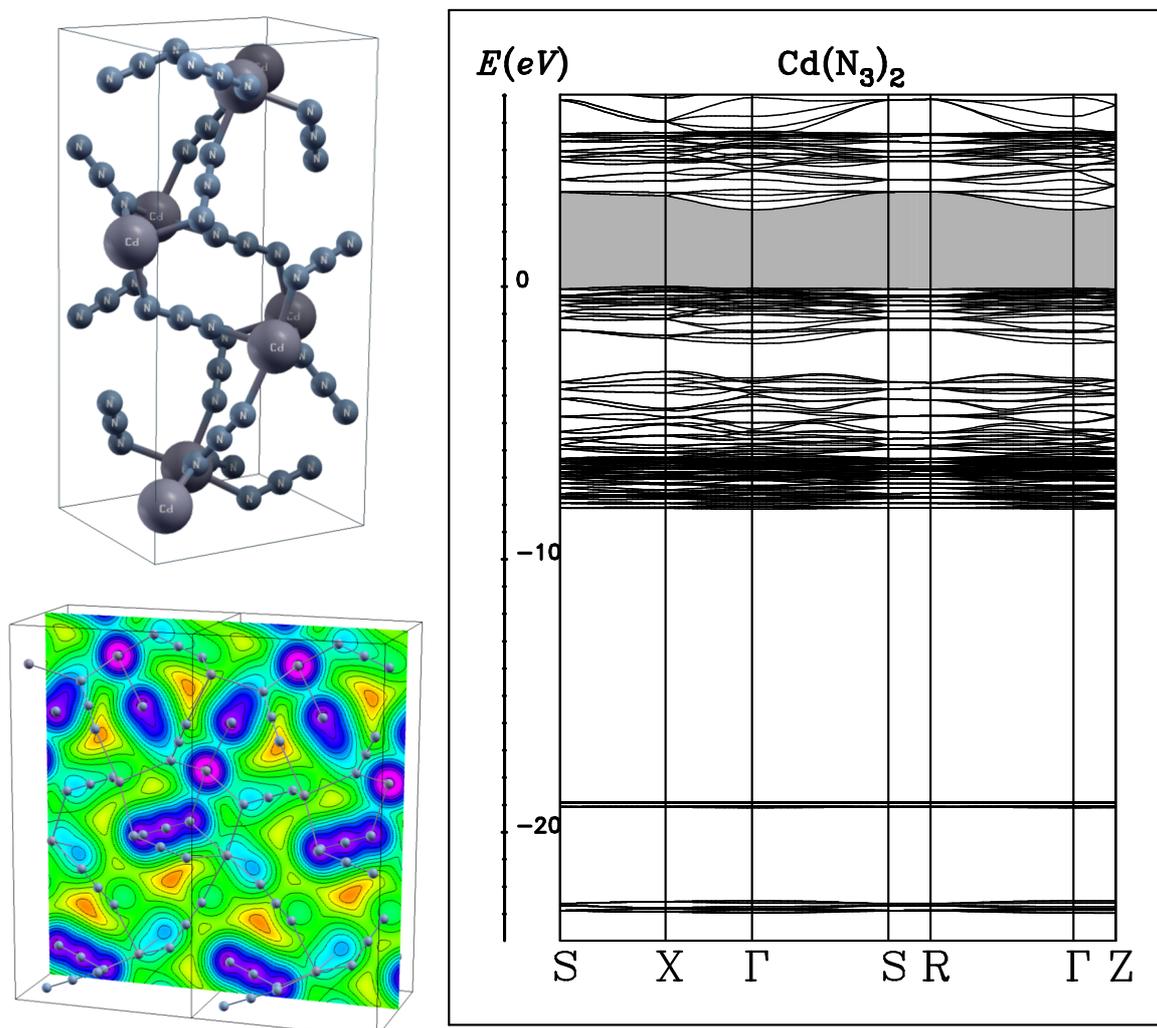


Рисунок 1 - Элементарная ячейка, зонная структура и распределение электронной плотности $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$

Особенности электронной структуры, отмеченные выше, находят отражение на картине распределения электронной плотности $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$, рис.1, которая указывает на смешанный, ионно-ковалентный характер химической связи.

- [1] Energetic Materials. 1. Physics and Chemistry of Inorganic Azides. Ed. H. D. Fair, R. F. Walker, New-York-London, Plenum Press (1977)
- [2] F. Karau, W. Schnick, Z. Anorg. Allg. Chem. **631**, 2315 (2005)
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B. **136**, 864 (1964)
- [4] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. B. **A140**, 1133 (1965)
- [5] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B. **23**, 10, 5048 (1981)
- [6] A. Ceperley, B. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 7, 566 (1980)
- [7] A. B. Gordienko, A. S. Poplavnoi, Phys. Stat. Sol. (b) **202**, 941 (1997)
- [8] A. B. Gordienko, A. S. Poplavnoi, Yu. N. Zhuravlev, Phys. Stat. Sol. (b) **198**, 707 (1996)

ЭВОЛЮЦИЯ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ В СЛОЯХ $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Шевцова В.И., Прокопьев С.Л., Королик О.В., Новиков А.Г., Ивлев Г.Д., Гайдук П.И.

Белорусский государственный университет,
220030, РБ, г. Минск, просп. Независимости, 4, e-mail: v.shautsova@gmail.com

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) широко используется как один из наиболее информативных методов исследования структурных свойств материалов. Особое место занимает техника спектроскопии микро-КР, которая позволяет получение спектров рассеяния с дифракционным пространственным разрешением. В сочетании со сканирующим пьезостолком данный метод позволяет создавать двумерные карты распределения интенсивностей спектров КР, что в свою очередь дает возможность проводить анализ пространственного распределения химического состава элементов образца. В настоящей работе исследованы спектры КР эпитаксиальных слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с целью выявления особенностей формирования микроскопической структуры при облучении наносекундными лазерными импульсами.

Образцы для исследования представляли собой слои $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0,15-0,5$) постоянного композиционного состава, выращенные на подложках из монокристаллического кремния ориентации (100) методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Толщина $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ слоя составляла 1,3 мкм. Для импульсной лазерной обработки (ИЛО) использовался рубиновый лазер ($\lambda=690$ нм) с плотностью энергии лазерного излучения $W=1,8-2,5$ Дж/см² и длительностью импульсов $\tau=80$ нс.

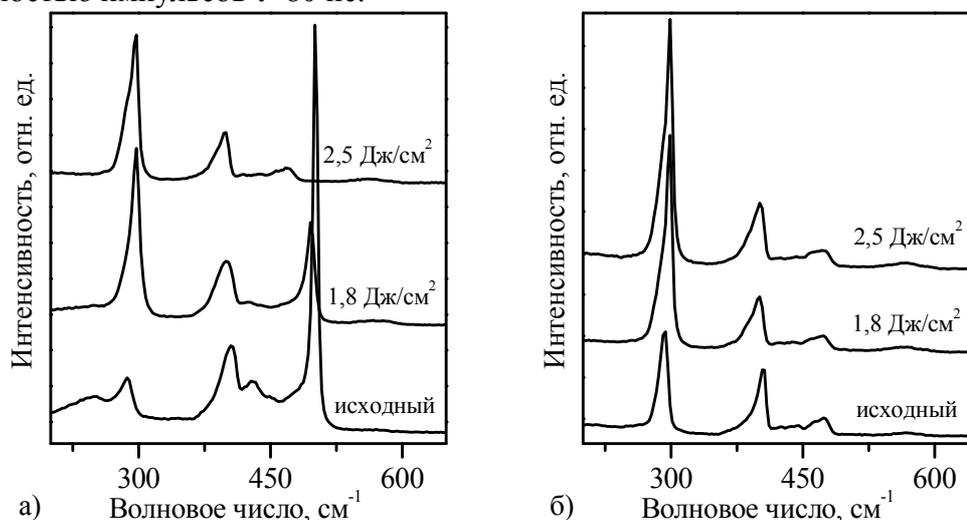


Рисунок 1 – Спектры КР образцов $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ (а) и $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ (б) исходные и после ИЛО с плотностями энергий 1,8 и 2,5 Дж/см².

Измерения спектров КР проводилось с помощью микрорамановского спектрометра Nanofinder High End (Lotis III, Belarus - Japan) при возбуждении твердотельным лазером с длиной волны 532 нм. Диаметр сфокусированного пучка на образце составлял менее 1 мкм. Спектры получены при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния света при падении излучения нормально к поверхности образца. Одновременно производилась регистрация двумерных карт распределения интенсивностей спектров КР с помощью техники сканирования по поверхности образца (mapping). Поверхностный микрорельеф

образцов исследовался методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа LEO-1455VP.

На рис. 1 представлены типичные спектры КР образцов со слоями $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ (рис 1а) и $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ (рис 1б) после выращивания и после ИЛО с плотностью энергии $W=1,8-2,5$ Дж/см². Во всех спектрах КР можно выделить три основные полосы в области 290-300, 400 и 470-500 см⁻¹. По данным [1,2] эти полосы соответствуют рассеянию света на оптических фононах, включающих Ge-Ge, Si-Ge и Si-Si колебательные связи, соответственно. Сравнивая спектры КР образцов со слоями $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ после выращивания и после ИЛО, можно видеть значительное смещение полосы Si-Si в сторону низких частот на 30 см⁻¹ (рис. 1а). При этом также наблюдается уменьшение интенсивности данной полосы. В то же время интенсивность Ge-Ge полосы значительно увеличивается. На спектрах КР от образцов $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ (рис. 1б) отмечается схожая тенденция. Так, при увеличении плотности энергии ИЛО наблюдается усиление Ge-Ge полосы, при этом смещение полос остается незначительным. Такие изменения в спектрах КР, вероятно, происходят вследствие изменения структурных свойств эпитаксиальных слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в результате воздействия ИЛО. Подобные результаты отмечались при исследовании спектров КР слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с различной концентрацией Ge [3]. В частности, было показано, что сдвиг линии Si-Si в низкочастотную часть спектра и перераспределение интенсивностей колебательных полос могут быть связаны с увеличением относительной доли Ge в слоях $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

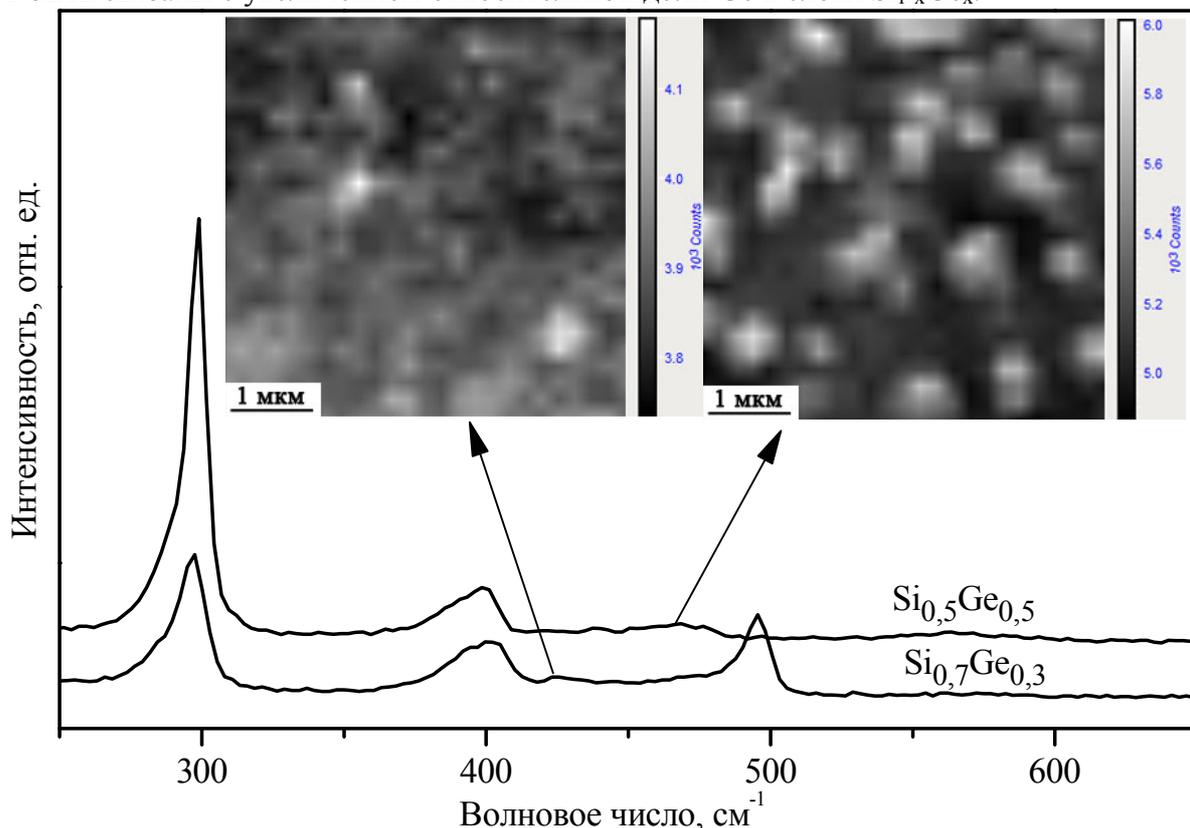


Рисунок 2 – Спектры КР и двумерные карты распределения интенсивности полосы Ge-Ge для образцов $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ (а) и $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ (б) после ИЛО с плотностью энергии 1,8 Дж/см².

Анализ двумерных карт распределения интенсивности полосы Ge-Ge (рис. 2) для образцов со слоями $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ и $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ позволил детализировать перераспределение Ge в эпитаксиальных слоях $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ после ИЛО с плотностью энергии 1,8 Дж/см². На

соответствующих изображениях (вставки рис. 2) отчетливо видны светлые области округлой формы, соответствующие повышенной концентрации Ge. Средний размер островков, обогащенных Ge, для обоих образцов составляет ~500 нм, однако, точность определения этой величины ограничивается дифракционным пределом метода микро-КР. Характерной особенностью также является увеличение поверхностной плотности островков при увеличении относительной доли Ge в слоях $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

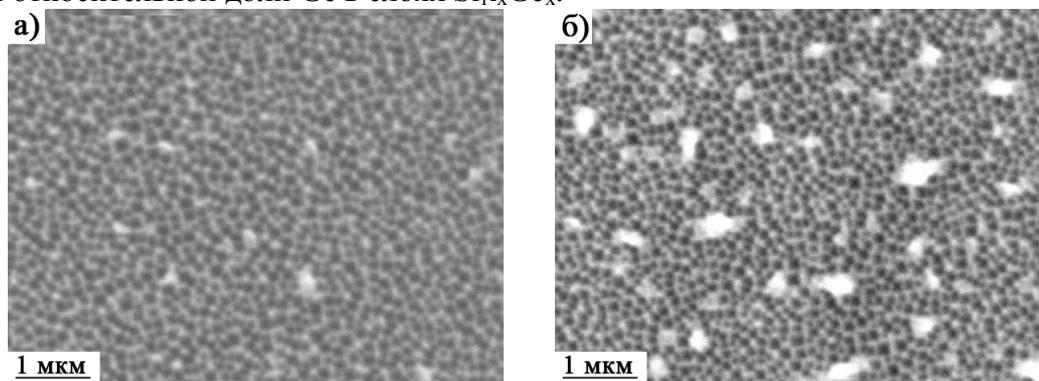


Рисунок 3 – РЭМ-микрофотографии поверхностного микрорельефа образцов $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ (а) и $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ (б) после ИЛО с плотностью энергии $W=1,8 \text{ Дж/см}^2$

Приведенные данные хорошо коррелируют с результатами, полученными методом РЭМ (рис. 3). Так, на РЭМ-микрофотографиях наблюдаются два вида структур: отмеченные ранее островки со средним размером порядка 200-250 нм, а также развитая ячеистая структура со средним размером ячеек ~150 нм и толщиной межъячеистых стенок ~20 нм, что не удалось разделить методом микро-КР. При этом также отмечается увеличение поверхностной плотности островков для образца с более высокой долей Ge. Дополнительным подтверждением перераспределения Ge в слоях являются результаты рентгеноспектрального анализа. В частности, на примере образцов со слоями $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ было показано, что композиционный состав слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ после ИЛО соответствовал $\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$ для островков и $\text{Si}_{0.55}\text{Ge}_{0.45}$ для ячеистой структуры.

Таким образом, показано, что спектры КР образцов со слоями $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ после ИЛО существенно различаются и определяются как композиционным составом образцов после выращивания, так и плотностью энергии ИЛО. По положению и интенсивности полос Si-Si, Si-Ge, Ge-Ge в полученных спектрах КР можно судить о характере структурных трансформаций в приповерхностном слое. Так, из представленных экспериментальных данных следует, что формирование ячеистой структуры и наноразмерных островков является результатом сегрегационных процессов, возникающих в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ слоях при перекристаллизации после ИЛО.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Электроника и фотоника» (задание 1.1.02 «Разработка и исследование процессов выращивания кремний-германиевых гетероструктур для создания полупроводниковых приборов») и при частичной поддержке БРФФИ по проекту Ф13К-117.

- [1] M. A. Renucci, J. B. Renucci, and M. Cardona, in *Light Scattering in Solids*, edited by M. Balkanski (Flammarion, Paris, 1971), p. 326.
- [2] G. M. Zinger, I. P. Ipatova, and A. V. Subashiev, *Fiz. fekh. Poluprovodn.* 11, 656 (1977) [*Sov. Phys.—Semicond.* 11, 383 (1977)]
- [3] Alonso, M. I., и K. Winer. «Raman spectra of c-Si_{1-x}Ge_x alloys». *Physical Review B* 39, № 14 (1989 г.): 10056–10062. doi:10.1103/PhysRevB.39.10056.

ВЛИЯНИЯ КОНФИГУРАЦИЙ ПРОТИВОПОЛОЖНОЙ ЧЕТНОСТИ И ЭФФЕКТОВ
КОВАЛЕНТНОСТИ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ
ИОНА Tm^{3+} В $YAl_3(BO_3)_4$

¹Фомичева Л.А., ²Корниенко А.А., ²Дунина Е.Б.

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П.Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь

² Витебский государственный технологический университет,
Московский пр, 72, 210035 Витебск, Беларусь

Выполнено теоретическое описание кристаллического поля иона Tm^{3+} в $YAl_3(BO_3)_4$. Учтено влияние возбужденных конфигураций противоположной четности и эффектов ковалентности. Из анализа штарковского расщепления получены параметры кристаллического поля нечетной симметрии и параметры ковалентности.

Для описания штарковской структуры мультиплетов в приближении слабого конфигурационного взаимодействия обычно используют гамильтониан [1]:

$$H_{cf} = \sum_{k,q} B_q^k C_q^k. \quad (1)$$

Для учета влияния возбужденных конфигураций на штарковскую структуру кристаллических систем, активированных f -элементами, расчеты можно выполнять в приближении промежуточного и сильного конфигурационного взаимодействия [2]. Однако для некоторых систем влияние возбужденных конфигураций настолько сильное, что для его учета необходимо использовать гамильтониан, полученный в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия [3, 4]:

$$H_{cf} = \sum_{k,q} \left\{ B_q^k + \left(\frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_J} + \frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(d) + \right. \\ \left. + \sum_i \left(\frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_J} + \frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(c) \right\} C_q^k. \quad (2)$$

При расчетах в приближении слабого конфигурационного взаимодействия (1) в качестве варьируемых выступают шесть параметров четного кристаллического поля B_q^k (таблица 2). В приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия (2) варьируемыми являются также параметры кристаллического поля нечетной симметрии S_q^k , параметры ковалентности γ_{cf}, γ_{ff} и параметры Δ_{ci} , соответствующие энергии конфигураций с переносом заряда (см. табл.3).

Применение гамильтониана (1) не позволило получить хорошего согласия теоретических данных с экспериментальными [5] для системы в $YAl_3(BO_3)_4: Tm^{3+}$. Поэтому для расчетов был взят гамильтониан (2), с помощью которого удалось заметно улучшить описание штарковской структуры мультиплетов иона Tm^{3+} . В таблице 1 приведены результаты расчетов для наиболее «проблемных» мультиплетов. Среднеквадратичное отклонение в приближении слабого конфигурационного взаимодействия составило 16.4 см^{-1} , в приближении аномально сильного – 11.7 см^{-1} , т.е. улучшение составило 29%.

Параметры кристаллического поля B_q^k в приближении слабого взаимодействия и в приближении аномально сильного взаимодействия имеют достаточно близкие значения (см. табл.2 и табл.3), что является дополнительным свидетельством в пользу гамильтониана (2).

Таблица 1. Экспериментальные [5] и вычисленные уровни энергии некоторых мультиплетов иона Tm^{3+} в кристалле $YAl_3(BO_3)_4$ в приближении слабого (1) и аномально сильного (2) конфигурационного взаимодействия

$^{2S+1}L_J$	E_{exp}	$E_{expt}-E_{calc1}$	$E_{expt}-E_{calc2}$	$^{2S+1}L_J$	E_{exp}	$E_{expt}-E_{calc1}$	$E_{expt}-E_{calc2}$
3H_6				1G_4			
1	0.0	10.3	6.5	37	21000.0	-4.0	3.0
2	29.0	4.3	3.8	38	21070.0	18.7	-2.7
3	105.0	-10.3	-2.6	39	21343.0	58.1	15.5
4	177.0	-17.4	-6.7	40	21365.0	32.9	5.3
5	219.0	-17.3	-12.2	41	21457.0	4.0	-3.0
6	325.0	-4.3	-3.8	42	-	(21462.1)	(21489.7)
7	-	(348.6)	(343.7)	27	-	(12771.2)	(12758.7)
8	-	(378.8)	(355.8)	28	12833.0	7.7	14.1
9	-	(425.9)	(405.0)	3F_3			
*	*	*	*	29	14468.0	-2.2	-0.1
3F_2				30	14497.0	-0.7	2.3
34	15038.0	21.2	1.2	31	14523.0	-4.0	6.1
35	15119.0	15.6	0.6	32	14535.0	-7.7	-6.9
36	15177.0	-21.2	-1.2	33	14550.0	2.2	0.1

Таблица 2. Параметры гамильтониана кристаллического поля (1), определенные в приближении слабого конфигурационного взаимодействия.

$B_0^2, \text{см}^{-1}$	$B_0^4, \text{см}^{-1}$	$B_3^4, \text{см}^{-1}$	$B_0^6, \text{см}^{-1}$	$B_3^6, \text{см}^{-1}$	$B_6^6, \text{см}^{-1}$
532	-1019	-623	129	-9	121

Таблица 3 – Параметры гамильтониана кристаллического поля (2), вычисленные, в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия.

$B_0^2, \text{см}^{-1}$	$B_0^4, \text{см}^{-1}$	$B_3^4, \text{см}^{-1}$	$B_0^6, \text{см}^{-1}$	$B_3^6, \text{см}^{-1}$	$B_6^6, \text{см}^{-1}$	$S_3^3, 10^{-4}$	$S_3^5, 10^{-4}$
528	-1013	-619	128	-9	120	499	825
γ_{of}	γ_{pf}	$\Delta_{c1}, \text{см}^{-1}$	$\Delta_{c2}, \text{см}^{-1}$	$\Delta_{c3}, \text{см}^{-1}$	$\Delta_d, \text{см}^{-1}$		
-0.0295	0.0201	8443	15036	21500	36065		

Учет влияния конфигураций противоположной четности и эффектов ковалентности позволил улучшить согласие теоретических значений штарковских уровней мультиплетов иона Tm^{3+} в $YAl_3(BO_3)_4$ с экспериментальными. Кроме того, применение гамильтониана (2) позволило получить параметры кристаллического поля нечетной симметрии и параметры ковалентности.

- [1] B.G. Wybourne. Spectroscopic Properties of Rare Earths. N.Y., London, Sydney: John Wiley and Sons, Inc. (1965) 236 p.
 [2] А.А. Корниенко. Теория спектров редкоземельных ионов в кристаллах. ВГУ, Витебск. (2003) 128с
 [3] E.B. Dunina, A.A. Kornienko, L.A. Fomicheva. Cent. Eur. J. Phys. **6**, 407 (2008)
 [4] Л.А. Фомичева, А.А. Корниенко, Е.Б. Дунина. ЖТФ **77**, 6 (2007)
 [5] I. Kebaïli, M. Dammak, E. Cavalli, M. Bettinelli. J. Lumin. **131**, 2010 (2011)

АНОМАЛЬНАЯ ЧАСТОТНАЯ ДИСПЕРСИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КРИСТАЛЛОВ Pb_2MoO_5

¹Волнянская И.П., ²Трубицын М.П.

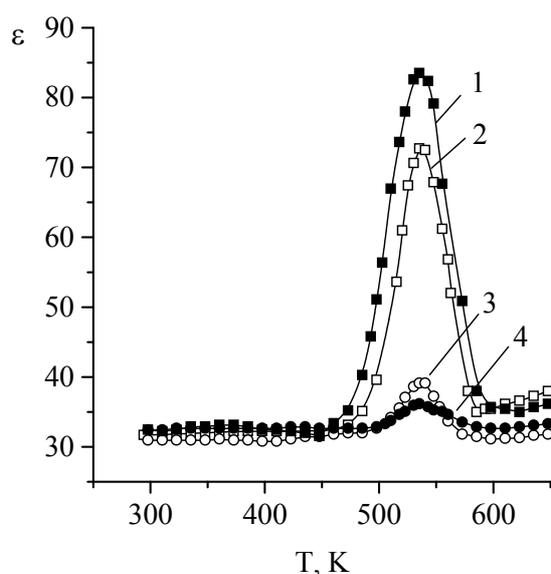
¹ Приднепровская Государственная Академия Строительства и Архитектуры,
ул. Чернышевского, 24а, г.Днепропетровск, 49600 Украина

² Днепропетровский национальный университет им. О.Гончара, пр.Гагарина 72,
г. Днепропетровск, 49010 Украина, e-mail: trubitsyn_m@ua.fm

Процессы поляризации и переноса заряда в диэлектрических материалах в значительной степени определяются наличием структурных дефектов. В работе проведено изучение температурных и частотных зависимостей диэлектрической проницаемости моноклинных кристаллов двойного молибдата свинца Pb_2MoO_5 , перспективных для использования в акустооптических устройствах [1].

Ранее при изучении температурных зависимостей диэлектрической проницаемости в [2] наблюдались специфический гистерезис поведения $\epsilon(T)$. При первом цикле нагрева от комнатной температуры при $T_{max} \approx 540$ К (частота измерительного поля $f=1$ kHz) наблюдался максимум зависимости $\epsilon(T)$, который исчезал после нагрева до 700 К и отсутствовал в последующих измерительных циклах охлаждения-нагрев. Восстановление пика $\epsilon(T)$ происходило после выдержки образца при комнатной температуре в течение двух-трех месяцев.

В настоящей работе зависимости $\epsilon(T)$ изучены при различных частотах f измерительного поля. Исследованные образцы вырезались из монокристаллов Pb_2MoO_5 , выращенных по методу Чохральского [3]. Главные поверхности образцов ориентировались параллельно плоскости (010) в установке, принятой для моноклинных кристаллов. Измерения проводились с использованием серебряных электродов мостовым методом в интервале температур $290 \div 700$ К и в диапазоне частот $0.2 \div 10$ kHz. Исследованные образцы готовились из одной пластины, вырезанной из монокристалла Pb_2MoO_5 , что позволило обеспечить их одинаковую термическую предысторию. Для каждого из образцов



зависимости $\epsilon(T)$ измерялись в процессе первого цикла нагревания при различных значениях частоты f . Полученные результаты представлены на рис.1. Видно, что при увеличении f величина проницаемости в максимуме ϵ_{max} существенно уменьшается, однако температурное положение пика T_{max} от частоты приложенного поля практически не зависит.

Рисунок 1 – Зависимости $\epsilon(T)$ кристаллов Pb_2MoO_5 , измеренные на частотах f : 1 – 0.5; 2 – 1; 3 – 3, 4 – 5 kHz.

Такие особенности частотной дисперсии ϵ , как отсутствие смещения пика $\epsilon(T)$ и резкое уменьшение значения ϵ_{\max} в максимуме при увеличении частоты f не соответствуют простой модели дебаевского релаксатора. Зависимость ϵ от термической предыстории образца позволяет предположить, что концентрация дипольных комплексов, дающих вклад в наблюдаемый при нагреве пик $\epsilon(T)$, зависит от температуры. Подобные комплексы могут образовываться в результате кулоновского притяжения двух противоположно заряженных дефектов, таких, как электрон-дырочная пара, индуцированная внешним облучением, ион гетеровалентной примеси и ассоциированный заряд-компенсирующий дефект и др. В процессе длительной выдержки образцов Pb_2MoO_5 при низких температурах образуется некоторая, равновесная для данных условий, концентрация дипольных комплексов. Можно предположить, что вклад указанных комплексов в диэлектрическую проницаемость описывается простой моделью релаксатора $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/(1 + i\omega\tau)$, где $\epsilon_0 - \epsilon_\infty = C/T$, C – постоянная Кюри, $\omega = 2\pi f$ – круговая частота измерительного поля, время релаксации $\tau = \tau_0 \exp(U/kT)$, U – энергия активации, k – постоянная Больцмана. Нагрев приводит к термическому возбуждению и диссоциации части дипольных комплексов. Тогда постоянная Кюри C , пропорциональная концентрации диполей, экспоненциально зависит от температуры $C(T) \sim \exp(W/kT)$, где W определяется энергией связи дипольных комплексов. В таком случае именно температурным уменьшением концентрации дипольных комплексов можно объяснить резкое понижение значений ϵ_{\max} в максимуме при увеличении частоты f (рис.1). По-видимому, времена образования (ассоциации) дипольных комплексов значительно превышают типичные времена их термического разрушения (диссоциации). Поэтому при обычных скоростях охлаждения от температур $T \sim 700$ К кристалл оказывается в неравновесном состоянии. Процессы образования дипольных комплексов протекают весьма медленно, и для перехода в равновесное состояние при комнатной температуре требуется длительное время порядка нескольких месяцев.

Для выяснения природы дипольных комплексов, ответственных за наблюдаемое поведение, необходима информация микроскопического характера, которая может быть получена путем изучения ЭПР и оптических спектров. С учетом результатов работы [4], можно предположить, что аномальная частотная дисперсия ϵ (рис.1) обусловлена вкладом поляронных комплексов $(MoO_4)^{3-}$, наличие которых типично для соединений группы $PbO-MoO_3$.

- [1] N. Uchida. Journ. of the Quantum Electronics **7**, 160 (1971).
- [2] М.П. Трубицын, И.П. Волнянская. Вестник Днепропетровского университета. Физика, радиоэлектроника **17**, 70 (2009).
- [3] А.М. Antonenko. Proc. of the Intern. Conf. "Crystal Materials" (May 30 – June 2, Kharkov), 93 (2005).
- [4] В.В.Лагута. Дефекты структуры оксидных кристаллических материалов со специальными электрофизическими свойствами. Дис. на соиск. науч. степ. д.ф.-м.н., ИПМ НАН Украины (2005). 324 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИВЫХ ДИФРАКЦИОННОГО ОТРАЖЕНИЯ ОТ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГГГ, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ He^+ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ОРИЕНТАЦИЙ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ

Остафийчук Б.К., Яремий И.П., Томин У.О.

Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника,
ул. Шевченка, 57, Ивано-Франковск, 76000, Украина

Свойства кристаллических материалов определяются их структурой, в частности – дефектами, как ростовыми, так и обусловленными различными техниками обработки, например, ионной имплантацией. Неразрушающим методом анализа структуры материалов является рентгеновская дифрактометрия, которая дает возможность определить тип, размер, концентрацию и профиль распределения дефектов. Но в случае дислокационных петель и цилиндрических или дискообразных кластеров важна еще и их пространственная ориентация в кристалле.

Существующие на сегодня методики основываются на предположении, что дефекты образуются во всех кристаллографических плоскостях с одинаковой вероятностью. С целью учета анизотропии в ориентации радиационно обусловленных дислокационных петель было записано соотношения для вычисления значения статического фактора Дебая-Валлера L и коэффициента экстинкции μ_{ds} , в которых учитывается взаимная ориентация вектора Бюргерса петли \vec{b} и вектора дифракции \vec{H} . Соотношение для μ_{ds} выводилось, исходя из теории, впервые изложенной в [1].

Полученные значения были использованы при расчете теоретических кривых дифракционного отражения (КДО) для отражений (444), (888) и (880) от монокристаллов галлий гадолиниевого граната (ГГГ), имплантированных ионами He^+ . При этом были рассмотрены 3 случая: а) наличие дислокационных петель во всех плоскостях вида $\{111\}$; б) наличие дислокационных петель только в плоскостях (111); в) наличие дислокационных петель только в плоскостях $(\bar{1}11)$.

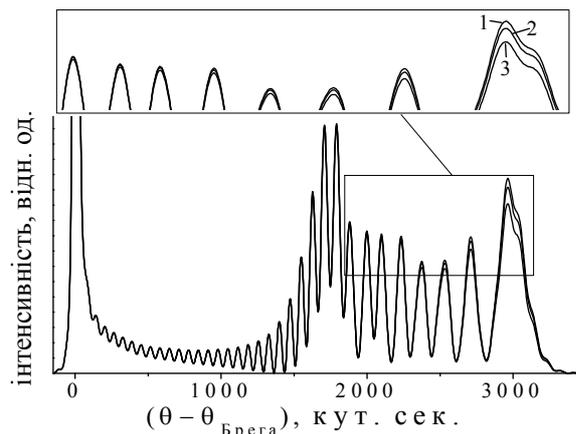


Рис. 1. Когерентные составляющие теоретических КДО (880) для значений статического фактора Дебая-Валлера, отвечающих наличию в кристалле радиационно обусловленных дислокационных петель: 1 – в плоскостях $(\bar{1}11)$, 2 – во всех плоскостях вида $\{111\}$, 3 – в плоскостях (111).

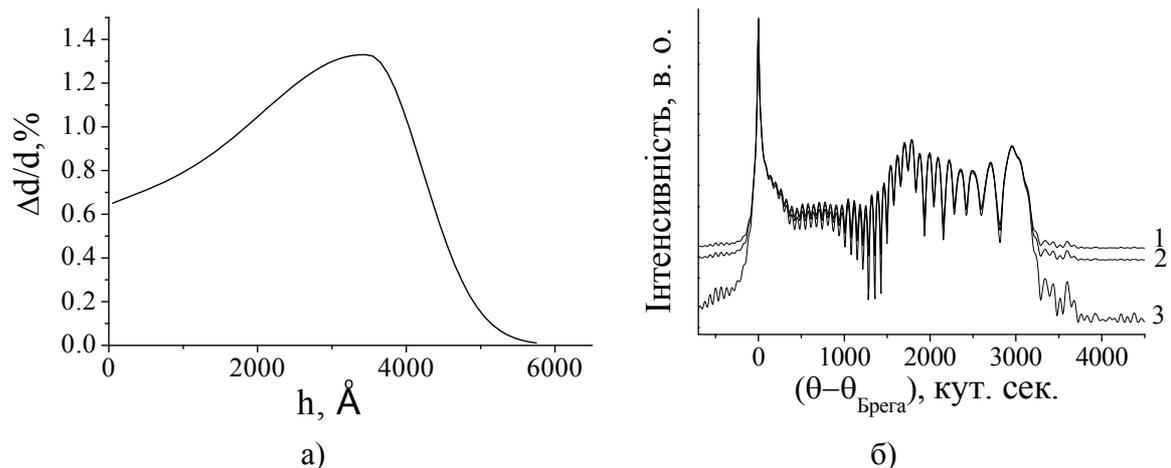


Рис. 2. Профиль деформации приповерхностного слоя имплантированного монокристалла ГГГ (а) и теоретические КДО (880) для значений коэффициента экстинкции, отвечающих наличию радиационно обусловленных дислокационных петель: 1 – в плоскостях (111), 2 – во всех плоскостях вида {111}, 3 - в плоскостях ($\bar{1}11$) (б).

Учитывая то, что распределение сгенерированных при ионной имплантации радиационных дефектов является сильно неоднородным, при моделировании концентрация и радиус дефектов в приповерхностном нарушенном слое задавались пропорциональными профилю относительной деформации. При низких дозах профиль относительной деформации пропорционален профилю дефектов, который, согласно динамической модели ионно-имплантированного слоя [2], является суммой двух составляющих: дефектов, формирующихся за счет ядерных потерь, и дефектов, которые формируются за счет электронных энергетических потерь. Как показали расчеты, профиль дефектов, а, следовательно, и профиль относительной деформации, имеет сложную зависимость с глубиной. Поэтому для получения простой аналитической формулы и без потери точности, он записывался в виде суммы асимметричной и нисходящей гаусиан [3]. Вектор Бюргерса дислокационной петли, как и в [4], считался равным $b = a\sqrt{3}/2$.

Смоделированные теоретические КДО представлены на рис. 1-2. Как видно с рисунков, значение статического фактора Дебая-Валлера и коэффициента экстинкции существенно влияют на вид КДО. При этом разница их интенсивностей для различных ориентаций дислокационных петель существенно преобладает экспериментальную погрешность и четко фиксируется средствами высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии. Поэтому учет анизотропных эффектов в ориентации радиационных дефектов является необходимым для более корректного расчета как профилей относительной деформации, так и параметров радиационных дефектов.

- [1] P. H. Dederics. Physical review B. **1**, 4, 1306 (1970).
- [2] Б. К. Остафійчук, В. Д. Федорів, В. И. Кравец, Б. В. Васишин. Металлофизика и новейшие технологии **17**, 2, 67 (1995).
- [3] Б. К. Остафійчук, В. Д. Федорів, С. І. Яремій, І. П. Яремій, В. О. Коцюбинський, О. Ю. Бончик. Металлофизика и новейшие технологии **30**, 9, 1215 (2008).
- [4] В. М. Пилипів, С. Й. Оліховський, Т. П. Владімірова, О. С. Скакунова, В. Б. Молодкін, Б. К. Остафійчук, Є. М. Кисловський, О. В. Решетник, С. В. Лізунова, О. З. Гарпуль. Металлофизика и новейшие технологии **33**, 9, 1147 (2011).

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА ЦИНКА ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Томила Т.В., Рагуля А.В.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
03142, Украина, Киев-142, ул Кржижановского, 3
E-mail tomila@ipms.kiev.ua, Киев, Украина, email: tomila@ipms.kiev.ua

Зависимость физико-химических свойств материалов от размера частицы рассматривались на примере оптических спектров многими авторами [1-5].

Согласно классификации [5] принято различать два типа размерных эффектов: собственный, или внутренний, связанный со специфическими изменениями в поверхностных, объемных и химических свойствах частицы, и так называемый внешний, который является размернозависимым ответом на внешнее действие сил, независимых от внутреннего эффекта. На основании такой классификации проявление размерных эффектов в ИК-спектрах нанопорошков относится к внутреннему (собственному) типу.

Целью настоящей работы явилось изучение методом инфракрасной спектроскопии особенностей формирования микроструктуры нанопорошков оксида цинка и размерных эффектов, имеющих место при механической и термической обработке.

Область спектра от 300 до 1000 см^{-1} представляет наибольший интерес, поскольку в ней расположены активные оптические фононы, дающие информацию о степени совершенства кристаллической структуры ZnO.

В ряде исследований [1-4] было показано, что в ИК-спектрах нанопорошков проявляются поверхностные фононные моды в зазоре между продольной LO и поперечной TO оптическими составляющими, которые характеризуют как морфологические особенности частиц, так и размер структурных образований, получаемых в процессе механических и термических воздействий.

Результаты исследований и их обсуждение

Нами были исследованы нанопорошки оксида цинка, подвергнутые механической обработке (МО) и полученные в процессе спрей-пиролиза.

Коммерческие порошки оксида цинка, удельная поверхность которых составляла около 3,3 $\text{м}^2/\text{г}$, подвергали МО в вибротельнице в воздушной среде. Продолжительность механоактивации составляла от 3 до 300 мин. ИК-спектроскопические исследования проводили на спектрометре Specord-M80. Для измерений порошок ZnO тщательно смешивали с растертым порошком KBr в соотношении (1:300) мг и полученную смесь прессовали в прозрачные таблетки (прямоугольные пластинки размером 5×26 мм^2).

ИК-спектры от полученных образцов приведены на рис.1, МО (I).

Проведенный анализ и использование графиков работы [1, 2] позволяют провести идентификацию регистрируемых полос поглощения в образцах с $\tau_{\text{изм.}} = 0 - 30$ мин. (рис. 1, МО I) и оценить параметры L_{\perp} и L_{\parallel} , отражающие геометрию частиц (табл.1).

Полосы $\nu_1 \sim 535\text{см}^{-1}$ и $\nu_3 \sim 488\text{см}^{-1}$ характерны для спектров эллипсоидальных частиц, имеющих отношение размера вдоль оси C к размеру вдоль оси, перпендикулярной оси C $L_{\perp} / L_{\parallel} \sim 2$. Полоса $\nu_2 \sim 510\text{см}^{-1}$ соответствует примерно равноосным частицам, для которых $L_{\perp} / L_{\parallel} \sim 1$. Полоса $\nu_4 \sim 435\text{см}^{-1}$ отнесена к игольчато-подобным частицам с $L_{\perp} / L_{\parallel} \sim 3.5-4.5$. Некоторое ослабление полос ν_1 , ν_3 и ν_4 и усиление полосы ν_2 с увеличением

продолжительности МО до 30мин. (рис.1, МО I, кр. б) свидетельствует об уменьшении в образце содержания удлинённых частиц

Таблица 1.

Положение и идентификация ν_{\max} в ИК-спектрах механически обработанного ZnO, значения деполаризационных параметров L_{\perp} и L_{\parallel} и параметра формы частиц $L_{\perp} / L_{\parallel}$

Образец	Частоты ИК-поглощения, см^{-1}						
	$\nu_1, (\nu_{T_{\perp}})$	$\nu_2, (\nu_{T_{\parallel}})$	$\nu_3, (\nu_{T_{\parallel}})$	$\nu_4, (\nu_{T_{\parallel}})$	L_{\parallel}	L_{\perp}	$L_{\perp} / L_{\parallel}$
Исходн.	537	510	488	435	0,22	0,39	1,7
					0,32	0,34	1
					0,2	0,4	2
					0,1	0,45	4,5
$\tau = 3\text{мин.}$	540	515	490	440	0,2	0,4	2
					0,33	0,33	1
					0,2	0,4	2
					0,11	0,45	4
$\tau = 30\text{мин.}$	537	513	485	442	0,22	0,39	1,7
					0,32	0,34	1
					0,2	0,4	2
					0,14	0,43	3

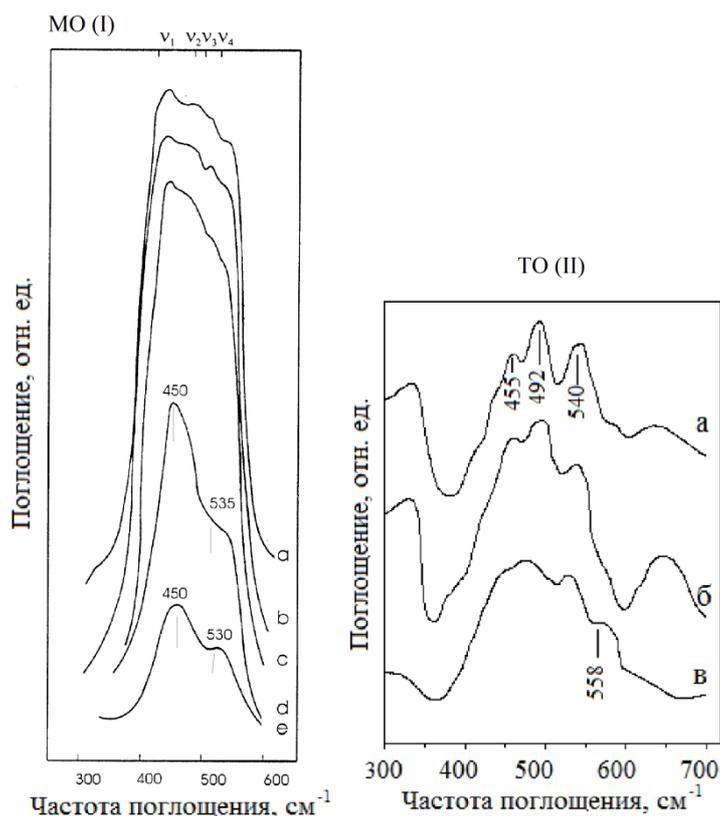


Рис. 1. ИК-спектры поглощения образцов оксида цинка. МО (I) – подвергнутых измельчению: а – исходный, б – $\tau = 3$ мин., с – $\tau = 30$ мин., д – $\tau = 300$ мин., е – $\tau = 3$ мин., $T = 900^\circ\text{C}$; ТО (II) – подвергнутых термообработке: а – 600°C , б – 800°C , в – 900°C .

На сужение дисперсного состава частиц с ростом $\tau_{\text{изм.}}$ указывает также уменьшение полосы поглощения на полувысоте: $\Delta\nu_{\text{исх, 3мин.}} \sim 170 \text{ см}^{-1}$, а $\Delta\nu_{30\text{мин.}} \sim 150 \text{ см}^{-1}$.

Дальнейшее увеличение $\tau_{\text{изм}}$ модифицирует вид ИК- спектров. Исчезают максимумы, характерные для системы невзаимодействующих частиц, ослабляется общая интенсивность, проявляются две достаточно широкие полосы при $\nu = 535$ и $\nu = 450\text{см}^{-1}$ (рис. 1, МО (I), кр. с). Эти изменения отражают коллективные процессы, происходящие в образце при продолжительной МО - процессы агломерации частиц. Так полоса $\nu = 450\text{см}^{-1}$ может быть отнесена к агломератам квазиравноосных частиц. Используя график $f(\nu)$ [2] оценим коэффициент заполнения таких агломератов. Фактор заполнения f оказался равным 0,64. Однако наличие полосы при $\nu = 535\text{см}^{-1}$, согласно [1, 2], указывает на присутствие в образце пластинчатоподобных агломератов, отношение толщины к длине (ширине) которых составляет 0,3 - 0,5. Отметим, что подобный характер модификации ИК-спектров наблюдался в образцах ZnO, полученных спеканием при температуре 950° в течение 30 мин. и активированных при $\tau = 3$ мин. (рис.1, МО (I), кр. е).

Термическая обработка дисперсной системы может изменять дефектную структуру индивидуальных компонентов смеси, их структурное и фазовое состояние, инициировать различные межчастичные и межфазные взаимодействия. Рассмотрим поведение дисперсной системы на основе оксида цинка в процессе спрей-пиролиза.

Полосы ИК-поглощения фазы ZnO приведены на рис.1, ТО (II). Расшифровка ИК-спектров показала, что для образцов с температурой пиролиза 600 и 800°C характерно присутствие набора слабо взаимодействующих анизотропных частиц ZnO, главный вклад в который дают частицы с соотношением $L_{\perp} / L_{\parallel} \sim 1, 2$ и 3 (рис. 1, ТО (II), кр. а - б). Наличие интенсивных узких полос, характерных для $L_{\perp} / L_{\parallel} \sim 2$ и 3 , позволяет предположить, что образование анизотропных частиц связано со сращиванием равноосных. Для образцов с $T_{\text{пир.}} = 900^\circ\text{C}$, проявляется ассиметричная полоса с максимумом при $\nu \sim 445\text{ см}^{-1}$ и плечом при $\nu \sim 558\text{ см}^{-1}$ (рис. 1, ТО (II), кр. в). Наличие таких полос позволяет рассматривать ИК-спектр с позиций плоских частично текстурированных дископодобных образований. Тогда, воспользовавшись данными расчетов [1], наблюдаемая интенсивная полоса с максимумом $\nu \sim 445\text{ см}^{-1}$ соответствует дискам с $L_{\parallel} = 0,85$, т.е. плоским компактным частично текстурированным агрегатам со средним отношением поперечных размеров к толщине $L_{\perp} / L_{\parallel} \sim 10$.

Выводы

1. Показано, что в процессе МО порошков оксида цинка формируются частицы с параметрами формы $L_{\perp} / L_{\parallel} = 1 - 4$. Интенсивность полос ν_1, ν_2, ν_3 и ν_4 отражает концентрацию в образцах соответствующего типа частиц.

2. Термическая обработка в процессе спрей-пиролиза привела к образованию плоских компактных агрегатов со средним отношением $L_{\perp} / L_{\parallel} \sim 10$. Полученные результаты позволяют управлять процессом спрей-пиролиза для получения частиц заданной формы.

[1]Томила Т.В. ИК-спектроскопия дефектных состояний, наведенных механической и термической обработкой микрокристаллических систем: Дисс. к. ф.-м. н. Киев: ИПМ, 1999.

[2]Kakazey M.G., Melnikova V.A., Sreckovic T., Tomila T.V, Ristic M.M. J. Mater. Sci. **34**, 1691-1697 (1999)

[3]Molosevic O., Kakazey M.G., Tomila T.V, Ristic M.M. Sci. Sinter. special issue, 293-298 (2000,)

[4]Andres-Verges M. and Serna C.J. Mater. Sci. Let. **7**, N9, 970-972. (1988)

[5]Сергеев Г.Б. Рос.хим. ж. XLVI, 5, 22-29 (2002)

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ МОДЫ А-ЦЕНТРА В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ

Толкачева Е.А.

ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, e-mail: talkachova@gmail.com

Природный кремний состоит из изотопов ^{28}Si (92.23 %), ^{29}Si (4.68 %) и ^{30}Si (3.09 %) [1]. Изотопный состав Si отчетливо проявляется в локальных колебательных модах (ЛКМ) междоузельного атома кислорода O_i . ИК спектр O_i связывается в настоящее время с нормальными колебаниями (и их комбинациями) в псевдомолекуле $\text{Si}_3\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv\text{Si}_3$ с линейной внутренней частью. Наиболее интенсивное асимметричное валентное колебание A_{2u} для ^{28}Si характеризуется волновым числом 1136.4 см^{-1} при криогенных температурах. Соответствующая полоса ИК поглощения является довольно узкой с полушириной порядка 0.6 см^{-1} . Поэтому изотопная подгруппа полос (когда один из ближайших соседних (относительно кислорода) атомов ^{28}Si заменен атомами ^{29}Si или ^{30}Si , либо оба атома ^{28}Si заменены изотопами) отчетливо наблюдается в спектрах поглощения [2]. В то же время полосы поглощения, обусловленные атомами кислорода, находящимися в вакансии, являются более широкими (полуширина порядка 2.5 см^{-1}) и ЛКМ, обусловленные комбинациями $^{28}\text{Si}-^{16}\text{O}_S-^{29}\text{Si}$ и $^{28}\text{Si}-^{16}\text{O}_S-^{30}\text{Si}$, проявляются в виде низкочастотного плеча основной полосы, обусловленной $^{28}\text{Si}-^{16}\text{O}_S-^{28}\text{Si}$ и расположенной у 835.8 см^{-1} . Поскольку в эту же область волновых чисел попадают полосы поглощения, обусловленные другими вакансионно-кислородными центрами [3], то при анализе сложных спектров требуется знание ЛКМ, обусловленных различными изотопными комбинациями.

Согласно данным работ [4, 5] частоты валентных колебаний междоузельных атомов кислорода (мода A_{2u}) для одной и той же квазимолекулы $\text{Si}-\text{O}_i-\text{Si}$, находящейся в решетке моноизотопного либо природного кремния, отличаются не более чем на 0.1 см^{-1} . Последний результат позволяет нам пренебречь возможными различиями в частотах кислородных ЛКМ для дефекта VO (для того же самого соединения $\text{Si}-\text{O}_S-\text{Si}$) в природном и моноизотопном кремнии и вывести геометрию (определить внутренний угол) трехатомного соединения $\text{Si}-\text{O}_S-\text{Si}$, подобной тому, как это было сделано для дефекта VO в германии [6]. Отношение частот валентного колебания ν_3 для двух квазимолекул $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ с различным изотопическим составом описывается следующим выражением:

$$\frac{\nu_3(k\text{Si}_l\text{O})}{\nu_3(\text{Si}_2\text{O})} = \sqrt{\frac{M_{\text{Si}^k}m_{\text{O}}(m_{\text{O}} + M_{\text{Si}^k} \sin^2 \alpha)}{M_{\text{Si}^k}m_{\text{O}}(m_{\text{O}} + M_{\text{Si}} \sin^2 \alpha)}} \quad (1)$$

где m_{O} и M_{Si^k} - массы O и соседних атомов Si, k и l индексы изотопов Si и O, соответственно, и 2α внутренний угол соединения $^m\text{Si}-\text{O}-^n\text{Si}$ ($m, n = 28, 29, 30$). Фактически, M_{Si^k} - эффективная масса, которая включает так называемую массу взаимодействия m^* (так как квазимолекула включена в кристалл, необходимо учитывать эффект матрицы) и атомную массу Si, то есть $M_{\text{Si}^k} = m_{\text{Si}^k} + m^*$. В уравнении (1) предполагается, что и силовая постоянная и угол идентичны для различных изотопных комбинаций. Если нам известны частоты по крайней мере для трех различных изотопных комбинаций, то возможно определить величины m^* и α , решая систему двух уравнений (1).

Для А-центра известны частоты комбинаций $\nu_3(^{28}\text{Si}_2^{16}\text{O}) = 835.8\text{ см}^{-1}$, ${}^2\nu_3(^{28}\text{Si}_2^{18}\text{O}) = 799.9\text{ см}^{-1}$ и ${}^3\nu_3(^{30}\text{Si}_2^{16}\text{O}) = 829.8\text{ см}^{-1}$ [5, 7].

Соответственно, можно составить систему двух уравнений (2) и (3):

$$\left(\frac{\nu_3}{2\nu_3}\right)^2 = \frac{(m_{16O} + 2(M_{28Si} + m^*) \sin^2 \alpha)m_{18O}}{(m_{18O} + 2(M_{28Si} + m^*) \sin^2 \alpha)m_{16O}} \quad (2)$$

$$\left(\frac{\nu_3}{3\nu_3}\right)^2 = \frac{(m_{16O} + 2(M_{28Si} + m^*) \sin^2 \alpha)(M_{30Si} + m^*)}{(m_{16O} + 2(M_{30Si} + m^*) \sin^2 \alpha)(M_{28Si} + m^*)} \quad (3)$$

В результате решения системы уравнений (2) и (3) для А-центра были определены такие характеристики как масса взаимодействия $m^* = 4.035$ а.е.м. и внутренний угол $\alpha = 62^\circ$.

Известно [2, 6], что асимметричная квазимолекула $^{M1}\text{Si-O-}^{M2}\text{Si}$ почти эквивалентна симметрической $^{M3}\text{Si-O-}^{M3}\text{Si}$ (ЛКМ практически совпадают), где M_3 - среднее арифметическое M_1 и M_2 . Т.е, можно определить значение ν_3 для изотопных комбинаций $^{28}\text{Si-}^{16}\text{O-}^{29}\text{Si}$ и $^{30}\text{Si-}^{16}\text{O-}^{30}\text{Si}$, а также объединенную моду для композиций $^{28}\text{Si-}^{16}\text{O-}^{30}\text{Si}$ и $^{29}\text{Si-}^{16}\text{O-}^{29}\text{Si}$, используя снова уравнение (1) и подставляя туда полученные значения m^* и α .

В таблице 1 представлены рассчитанные частоты валентных колебаний для различных изотопных модификаций структурной единицы $^m\text{Si-}^n\text{Si}$, а также изотопические сдвиги соответствующих колебательных полос поглощения.

Таблица 1

Модификация	Природный Si			
	Положение, см ⁻¹	Сдвиг, см ⁻¹	Вероятность P, %	Относительная интенсивность
$^{28}\text{Si-}^{16}\text{O}_S\text{-}^{28}\text{Si}$	835.8	0	85.06	1
$^{28}\text{Si-}^{16}\text{O}_S\text{-}^{29}\text{Si}$	834.2	1.6	8.63	0.1015
$^{28}\text{Si-}^{16}\text{O}_S\text{-}^{30}\text{Si}$	832.7	3.1	5.70	0.0670
$^{29}\text{Si-}^{16}\text{O}_S\text{-}^{29}\text{Si}$	832.7	3.1	0.22	0.0026
$^{29}\text{Si-}^{16}\text{O}_S\text{-}^{30}\text{Si}$	831.2	4.6	0.29	0.0034
$^{30}\text{Si-}^{16}\text{O}_S\text{-}^{30}\text{Si}$	829.9	5.9	0.09	0.0011

Мы также попытались оценить изотопические сдвиги соответствующих мод полуэмпирическим путем, то есть путем подгонки формы экспериментально измеренных полос поглощения [7], обусловленных комплексами VO в кислородосодержащих кристаллах кремния, облученных быстрыми электронами. Изотопный состав кремния хорошо известен, что позволило воспользоваться фиксированными соотношениями амплитуд полос поглощения, соответствующих различным изотопным комбинациям $^m\text{Si-}^n\text{Si}$. Для расчета соотношений концентраций различных изотопных модификаций $^m\text{Si-}^n\text{Si}$ был использован статистический подход [8].

Полученные значения вероятностей, благоприятствующих образованию изотопных модификаций структурной единицы $^m\text{Si-}^{16}\text{O}_S\text{-}^n\text{Si}$ (участием изотопа кислорода ^{18}O можно пренебречь, поскольку его природное содержание составляет всего ~0.2%) приведены в таблице 1.

При оценке изотопических сдвигов соответствующих мод полуэмпирическим путем суммарная интенсивность полос поглощения для изотопных модификаций $^{28}\text{Si-}^{16}\text{O}_S\text{-}^{30}\text{Si}$ и $^{29}\text{Si-}^{16}\text{O}_S\text{-}^{29}\text{Si}$ принималась равной 0.0696. Для подгонки использовались функции Лоренца. Подгоночными параметрами являлись положения ЛКМ и полуширина, которая для всех изотопных пиков принималась одинаковой. Было проанализировано большое количество спектров поглощения, экспериментально измеренных при $T \sim 20$ К для

кислородосодержащих образцов кремния с различным уровнем исходного легирования и облученных различными дозами быстрых электронов. В качестве примера на рис. 1 показан один из таких спектров. Полученные средние значения изотопических сдвигов оказались равными 1.51 cm^{-1} для $^{28}\text{Si}-^{16}\text{O}_S-^{29}\text{Si}$ и 2.92 cm^{-1} для $^{28}\text{Si}-^{16}\text{O}_S-^{30}\text{Si}$, что достаточно близко к вышеприведенным расчетным данным. Величина полуширины составила 2.34 cm^{-1} .

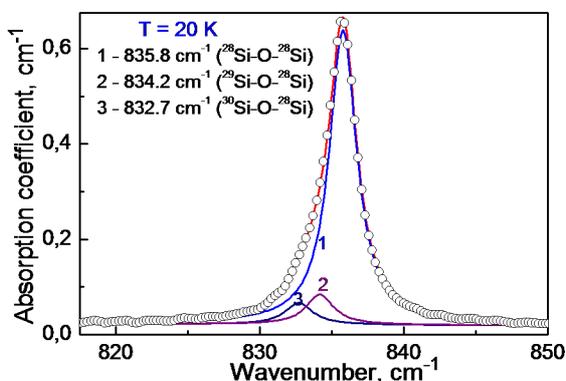


Рис.1. - Фрагмент спектра поглощения для образца Cz-Si ($[O_i] = 8.3 \times 10^{17}$, $[C_s] = 5 \times 10^{16}$, $[P] = 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$), облученного электронами с энергией 10 МэВ дозой $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ при комнатной температуре. Сплошные линии – подгоночные кривые.

Таким образом, в настоящей работе определено положение локальных колебательных мод, обусловленных валентными колебаниями примесных атомов кислорода в природном кремнии в изотопных комбинациях $^{28}\text{Si}-^{16}\text{O}_S-^{29}\text{Si}$ и $^{28}\text{Si}-^{16}\text{O}_S-^{30}\text{Si}$, используя различные подходы.

На основании анализа литературных данных определены геометрия квазимолекулы $^m\text{Si}-\text{O}-^n\text{Si}$ и значение массы взаимодействия. На основе полученных значений α и m^* рассчитаны изотопические сдвиги ЛКМ.

Рассчитана относительная интенсивность полос поглощения для различных изотопных модификаций структурной единицы $^m\text{Si}-^n\text{Si}$ в природном кремнии. Проведена оценка изотопических сдвигов соответствующих мод полуэмпирическим путем, то есть путем подгонки формы полосы поглощения VO, используя функции Лоренца с фиксированными соотношениями амплитуд, соответствующими относительным концентрациям различных изотопных комбинаций $^m\text{Si}-^n\text{Si}$.

- [1] K.J.R. Rosman, P.D.P. Taylor. Pure & Appl. Chem. **70**, 217 (1998).
- [2] B Pajot. In: Oxygen in Silicon / Ed. F. Shimura. New York (1994). P. 191.
- [3] L.I. Murin, B.G. Svensson, J.L. Lindström, V.P. Markevich, C.A. Londos. Solid State Phenomena **126-158**, 129 (2010).
- [4] J.Kato, K.M.Itoh, H.Yamada-Kaneta, H-J.Pohl. Phys. Rev. B **68**, 52051 (2003).
- [5] G.Davies, S.Hayama, S.Hao, B.Bech Nielsen, J.Coutinho, M.Sanati, S.K.Estreicher, K.M.Itoh. Phys. Rev. B **71**, 52121 (2005).
- [6] P.Vanmeerbeek, P.Clauws, H.Vrielinck, B.Pajot, L.Van Hoorebeke, A.Nylandsted Larsen. Phys. Rev. B **70**, 52031 (2004).
- [7] J.L.Lindstrom, L.I.Murin, V.P.Markevich, T.Hallberg, B.G.Svensson. Physica B: Condensed Matter **273-274**, 291 (1999).
- [8] Е.С. Вентцель, Л.А. Овчаров. Теория вероятностей. Наука, М. (1969). 368 с.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ ЭКСТРУДИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$

¹Тагиев М.М., ²Абдинова Г.Д.

¹Азербайджанский Государственный Экономический Университет
AZ 1001, AP, г.Баку, ул.Истиглалият 6, E-mail : mail_tagiyev@mail.ru

²Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана
AZ 1143, AP, г.Баку, ул. Г.Джавида 33

Кристаллы твердых растворов системы висмут - сурьма обладают высокими термо- и магнитотермоэлектрическими эффективностями в области температур ~ 77 К, что делает их перспективными материалами для создания различных электронных преобразователей. Недостатком этих кристаллов является их низкая механическая прочность, обусловленная слоистостью структуры. Образцы твердых растворов системы Bi-Sb, полученные методом горячей экструзии, обладают высокой механической прочностью по сравнению с их монокристаллическими образцами и повышенной термоэлектрической добротностью по сравнению с поликристаллическими образцами [1,2]. Электрофизические параметры образцов системы Bi-Sb существенно меняются и при введении различных примесей. Однако совместное действие акцепторных и донорных примесей на электрические свойства образцов твердых растворов системы почти не исследованы.

В данной работе приводятся результаты исследований влияния донорных примесей теллура на электрические и гальваномагнитные свойства экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$, содержащих 0,01 ат.% акцепторных примесей свинца в интервале температур ~ 77 -300 К и напряженности магнитного поля до ~ 74 А/м. Состав $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ обладает высокой и близкой к добротности монокристаллических образцов термо- и магнитотермоэлектрической добротностью [1,2].

Экструдированные образцы твердого раствора $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ были получены из высокочистых элементов по технологии, указанной в [3]. Легирующие примеси Pb в количестве 0,01 ат.% и Te в количестве 0,0001; 0,0005; 0,001; 0,005; 0,01; 0,05 и 0,1 ат.% вводились при синтезе. Электрические параметры (электропроводность σ , коэффициенты Холла R и термоэдс α) измеряли на постоянном токе зондовым методом вдоль оси экструзии – вдоль экструдированных прутков.

Полученные данные представлены на рисунке и в таблице.

Видно, что магнитное поле по-разному влияет на электрические параметры нелегированных и легированных примесями Pb и Te образцов. При этом в экструдированных образцах твердого раствора $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$, легированных 0,01 ат.% Pb, знаки α и R при ~ 77 К до напряженности магнитного поля равные $\sim 45 \cdot 10^4$ А/м и $\sim 56 \cdot 10^4$ А/м соответственно отрицательные, а выше этих напряженностей меняют свои знаки с отрицательного на положительный.

В нелегированном образце $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ основными носителями тока являются электроны. С введением атомов свинца происходит компенсация донорных центров и образец приближается к собственному состоянию, что сопровождается уменьшением значений α и R. Подвижность электронов в $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ при ~ 77 К на порядок превышает подвижность дырок. Вследствие этого, в магнитном поле сопротивление движению электронов больше, чем движению дырок. Поэтому с увеличением напряженности магнитного поля (H) относительная доля дырочной проводимости в общей проводимости при данной

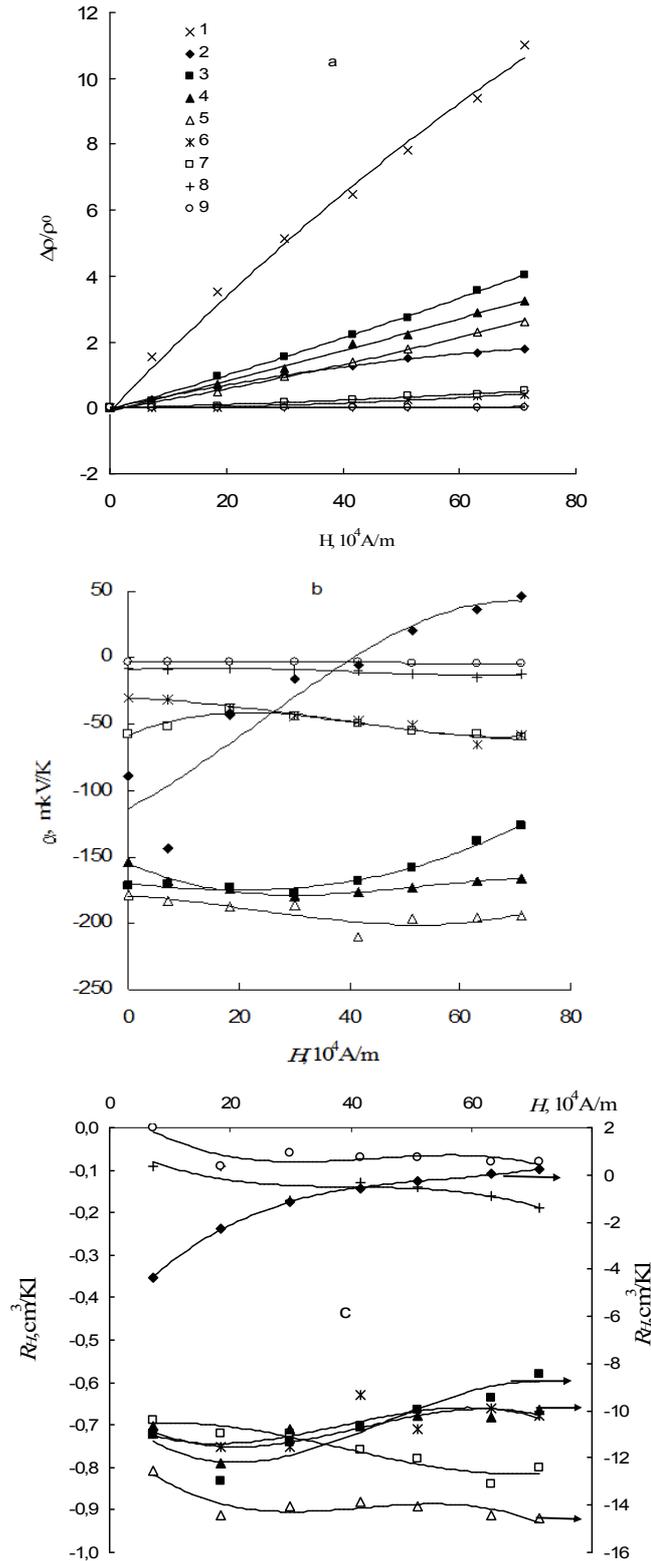


Рис. Зависимости магнитного сопротивления (а), коэффициентов термоэдс (b) и Холла (с) от напряженности магнитного поля при $\sim 77 \text{ K}$. Кривые 1-9 относятся к нелегированным образцам $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ и образцам $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15} + 0,01 \text{ ат.}\% \text{ Pb}$, содержащих 0,0001; 0,0005; 0,001; 0,005; 0,01; 0,05 и 0,1 ат. % Те.

Таблица. Зависимости электрических параметров экструдированных образцов $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ с 0,01 ат.% Pb от содержания примесей теллура.

ат.% Te	$\sigma, \text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$				$\alpha, \text{мкВ/К}$				$R, \text{см}^3/\text{Кл}$			
	77 К		300 К		77 К		300 К		77 К		300 К	
	H=0	H=74 · 10 ⁴ А/м	H=0	H=74 · 10 ⁴ А/м	H=0	H=74 · 10 ⁴ А/м	H=0	H=74 · 10 ⁴ А/м	H=0	H=74 · 10 ⁴ А/м	H=0	H=74 · 10 ⁴ А/м
*	5230	563	7520	4995	-181	-266	-95	-132	-26,5	-29,62	-1,93	1,0
0	1462	526	5382	4080	-90	-47	-86	-106	-4,3	+0,22	-0,96	-0,98
0,0001	2021	402	7395	563	-171	-127	-92	-118	-11,11	-8,47	-0,89	-0,79
0,0005	1604	381	6399	4753	-154	-166	-84	-112	-10,6	-9,98	-0,71	-0,62
0,001	1501	411	6251	4808	-179	-177	-85	-112	-12,52	-14,58	-0,96	-0,97
0,005	13752	9823	6857	5574	-30	-59	-71	-92	-0,72	-0,68	-0,93	-0,68
0,01	17026	11174	7946	6501	-57	-60	-66	-88	-0,69	-0,80	-0,93	-0,83
0,05	17941	17126	8191	7768	-8	-13	-32	-40	-0,96	-0,19	0	-0,22
0,1	15932	15932	8320	7882	-3	-5	-18	-30	-0,09	-0,07	-0,23	-0,12

* нелегированные экструдированные образцы твердого раствора $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$.

напряженности магнитного поля растет. В результате этого, у образца с 0,01 ат.% Pb с ростом напряженности магнитного поля знаки коэффициентов α и R меняются с отрицательного на положительный. Носители тока, которые слабее рассеиваются и, следовательно, имеют большее время свободного пробега, в магнитном поле отклоняются больше, чем сильно рассеивающиеся носители. В твердых растворах систем Bi-Sb в интервале 77-300 К преобладает рассеяние электронов и дырок на акустических колебаниях решетки, которому быстрые носители заряда подтверждены в большей мере, чем медленные. Поэтому при помещении образца $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ в магнитное поле вклад в общий ток быстрых носителей возрастает, а, следовательно, растут средняя энергия носителей заряда и коэффициент термоэдс. С ростом температуры от 77 до 300 К роль рассеяния носителей тока в образцах твердого раствора $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ от акустических колебаний решетки усиливается, что приводит к более существенному росту коэффициента термоэдс в образце под действием магнитного поля.

Слабая зависимость $\Delta\rho/\rho$ и R от напряженности магнитного поля для экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$, содержащих малые количества донорных примесей Te по сравнению с нелегированным образцом, также обусловлено тем, что в этих образцах, в проводимости участвуют и дырки, подвижность которых намного меньше, чем подвижность электронов.

Таким образом, полученные данные показывают, что сложным легированием и применением внешнего магнитного поля, можно управлять электрическими параметрами твердого раствора экструдированных образцов $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ и электронных преобразователей на их основе.

- [1] Тагиев М.М., Абдинов Д.Ш., Агаев З.Ф. Неорган.материалы, **30**, 375 (1994).
 [2] Тагиев М.М., Самедов Ф.С., Агаев З.Ф. Прикладная физика, **3**, 123 (1999).
 [3] Тагиев М.М., Абдинов Д.Ш. Неорган.материалы, **31**. 1405 (1995).

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛМАЗОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

¹Супрун Е.М., ²Чугунова С.И., ²Мильман Ю.В., ¹Ивахненко С.А.

¹Институт сверхтвёрдых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская, 2, 04074, Киев, Украина, alona_suprun@mail.ru

²Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, 03680, Киев-142, Украина, milman@ipms.kiev.ua

Алмаз – уникальный материал, имеющий химическую стойкость к агрессивным средам, уникальные механические свойства, высокую рабочую температуру и радиационную стойкость в сравнении с традиционными материалами в приборостроении. Поэтому исследование свойств полупроводниковых алмазов, полученных методом температурного градиента, имеет большое значение.

Выяснение влияния ростовой системы, давления и температуры на механические свойства синтетических алмазов является целью работы. Эти свойства исследовались с использованием методик локального нагружения индентором, разработанных в [1, 2].

Испытания проводили при температуре 900°C в вакууме на монокристаллах синтетических алмазов (рис. 1), полученных в виде пластинок ориентацией (100), размерами 2,5÷3,5 мм, выращенных со скоростью 1÷3 мг/час.



Рисунок 1 – Монокристаллы алмаза: а) типа Ib, масса 0,125 ст, б) типа IIa, масса 0,165 ст, в) типа IIb, масса 0,075 ст

Сложность выполнения эксперимента при высоких температурах включала необходимость фиксирования образцов в держателе в форме диска диаметром 15 мм и высотой 5 мм. Была разработана методика фиксирования кристаллов в керамических дисках из нитрида алюминия (рис. 2).

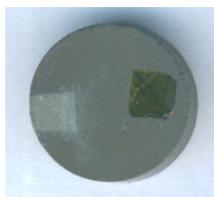


Рисунок 2 – Изображение образца, зафиксированного в держателе

Для индентирования использовали трехгранные пирамидальные алмазные инденторы с различными углами γ между осью пирамиды и её гранью. Температура 900 °C является наиболее приемлемой для микроиндентирования в связи с наличием при этой температуре микропластичности в алмазе. Используя методики [1, 2], были определены твёрдость по Мейеру, рассчитаны упругая, пластическая и общая деформации.

Монокристаллы природного алмаза имеют трещиностойкость $6,1 \div 7,6 \text{ МН/м}^{3/2}$. Трещиностойкость K_C кристаллов синтетического алмаза определяли по формуле Эванса [3]:

$$K_C = 0,016(E/H)^{0,5}(P/c^{3/2}),$$

где E – модуль Юнга, H – твёрдость, c – длина радиальной трещины, измеряемая от центра отпечатка, P – нагрузка на индентор. Полученные значения K_C для кристаллов типа Пб составляют $7,05 \div 8,2 \text{ МН/м}^{3/2}$, что практически совпадает с значениями K_C для природного алмаза.

На рис. 3 представлена полученная зависимость твёрдости от степени пластической деформации, которая имеет не параболический, а линейный характер.

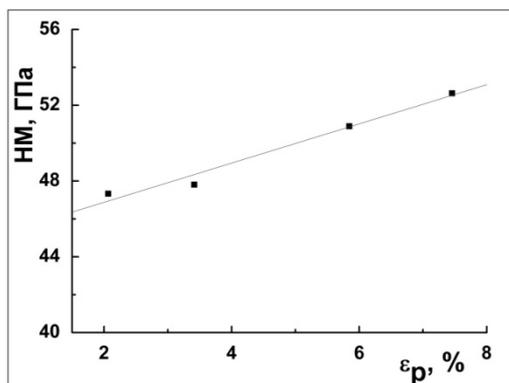


Рисунок 3 – Зависимость микротвёрдости от степени пластической деформации при 900 °C

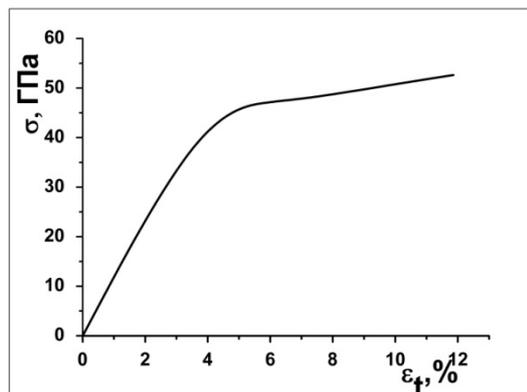


Рисунок 4 – Кривая деформации полупроводникового алмаза при 900 °C

Полученные значения твёрдости НМ были пересчитаны на напряжение течения σ по соотношению К.Джонсона, где $1 < \text{НМ}/\sigma < 3$ соответствует упруго-пластической деформации. Расчёты показали, что для алмаза $\text{НМ}/\sigma$ близко к 1, поэтому было принято $\text{НМ} = \sigma$. Часть кривой деформации на рис.4, которая относится к упругой области, построена теоретически на основании уравнения из работы [2]:

$$\epsilon_e = (1 - \nu - 2\nu^2) \frac{\text{НМ}}{E},$$

где ν – коэффициент Пуассона. Это уравнение можно рассматривать как закон Гука при деформации индентированием, учитывая, что на этом участке кривой $\epsilon_e = \epsilon_t$. Как видно из рис.4, пластическая деформация алмаза сопровождается деформационным упрочнением.

Показано, что значения микротвёрдости и трещиностойкости алмаза типа Пб, полученного методом температурного градиента, не меньше значений этих величин для природных кристаллов, при этом механизмы их деформации существенно не отличаются.

- [1] Ю.В. Мильман. Новые методики микромеханических испытаний материалов методом локального нагружения жестким индентором. В кн.: «Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя», К. Наук. думка, 1998, с.637-656.
- [2] Исследование механических свойств высокотвёрдых материалов методом индентирования. Б.А. Галанов, Ю.В. Мильман, С. И. Чугунова, И.В. Гончарова // Сверхтвёрдые материалы. – 1999. – № 3. – с.25-38.
- [3] Налетов А.М., Ключев Ю.А., Григорьев О.Н., Мильман Ю.В., Трефилов В.И. Влияние оптически активных центров на прочностные свойства алмаза // Доклады академии наук СССР – Т. 246, № 1 – 1979. – С. 83-86.

ПРЕДЕЛЫ РАСТВОРИМОСТИ МАРГАНЦА В InSb ПРИ РАВНОВЕСНЫХ И НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА

Саныгин В.П., Пашкова О.Н., Филатов А.В., Изотов А.Д.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки,
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр., д.31, e-mail: sanygin@igic.ras.ru

В работе [1] свойство дислокаций притягивать к себе атомы примеси рассмотрено с точки зрения возможности создания принципиально новых магнитных полупроводников, в которых ячейками магнитной памяти служат дислокации, легированные d-элементами. Направление исследований в рамках концепции примесного дислокационного магнетизма в полупроводниковых соединениях III-V требует тщательного анализа как новых экспериментальных данных по участию дислокаций в формировании электрических и магнитных свойств магнитных полупроводников, так и данных уже имеющих в литературе.

Целью проведенных исследований являлось определение нижнего концентрационного предела преципитации марганца на дислокациях в закаленных образцах InSb<Mn> и сравнение полученных результатов с данными работы [2].

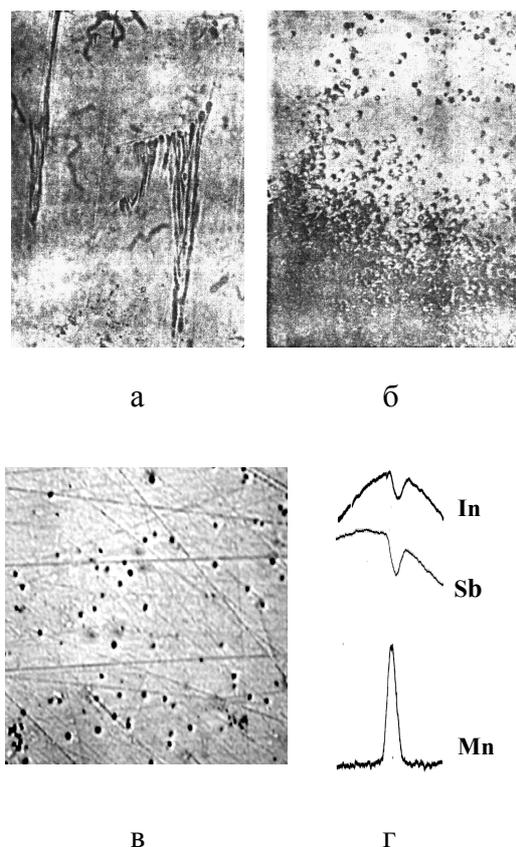


Рисунок 1 - Начало выпадения второй фазы (а) и дислокационные ямки травления на поверхности монокристаллического образца InSb<Mn> (б) по [2]; выходы дислокаций на поверхность закаленного образца InSb<Mn> (в) и распределение в них элементов (г) по [3].

В [2] для получения монокристаллов использовался зонноочищенный InSb с концентрацией остаточных доноров $(0,9 - 5) \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и марганец чистоты 99,77%. Монокристаллы, легированные марганцем с концентрациями примесей Na-Nd от 10^{12} до 10^{18} см^{-3} , выращивались методом Чохральского в атмосфере спектрально чистого гелия на затравку. Содержание марганца определялось химическим и спектральным методами. Продольные и поперечные сечения образцов подвергались металлографическим исследованиям. На продольных шлифах монокристаллических образцов InSb, легированных марганцем в условиях, максимально приближенным к равновесным, были обнаружены включения второй фазы игольчатого типа (рис. 1 а). При этом выпадению второй фазы всегда сопутствовало появление дислокационных ямок травления на индиевой стороне поперечных шлифов (рис. 1 б).

В [3] для получения слитков закаленного InSb<Mn> использовали монокристаллы марки ИСЭ-2 «в» с концентрацией остаточных доноров $(3,97 - 4,57) \times 10^{14}$ и марганец чистоты 99,77%. Образцы получали закалкой в воду расплава InSb<Mn>, выдержанного в течение суток при температуре 800°C в вакуумированной вертикально расположенной ампуле. Установлено, что наблюдаемые в магнитных полупроводниках InSb<Mn> микровключения, обогащенные марганцем, являются выходами на поверхность образцов дислокаций решетки InSb, легированных марганцем, которые определяют электрические и магнитные свойства синтезируемых материалов в целом (рис. 1 в, г).

Магнитные измерения закаленных образцов InSb<Mn> проводили на вибрационном магнитометре и магнитных весах Фарадея. Электрические свойства определяли 6-зондовым компенсационным методом. По данным магнитных исследований при 0,25 - 0,5 ат.% Mn основу микровключений в InSb<Mn> составлял ферримагнитный Mn_2Sb , а выше 0,5 ат.% Mn – ферромагнитный MnSb.

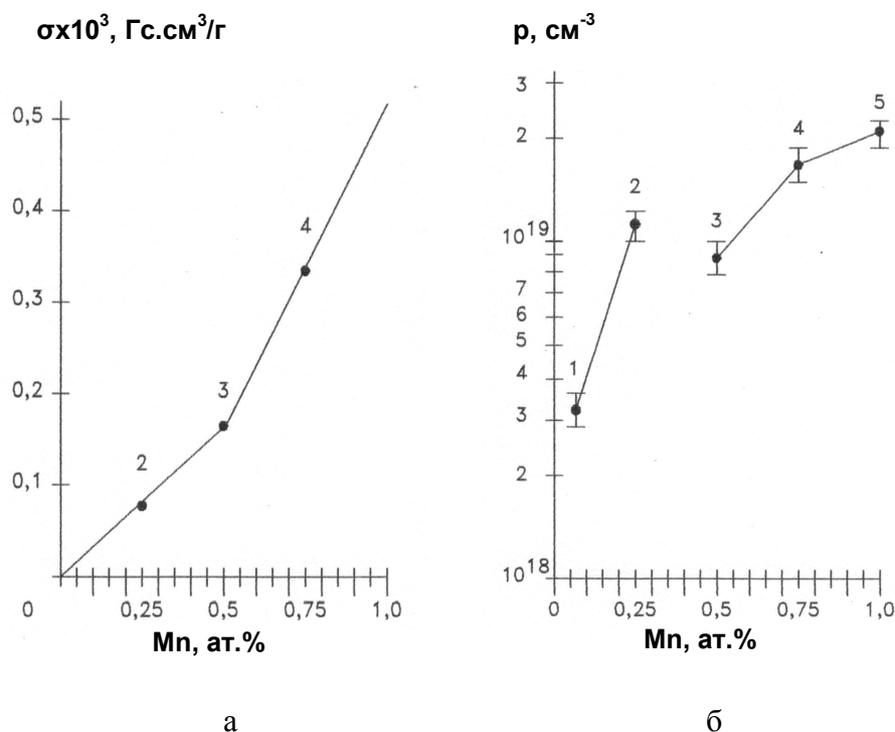


Рисунок 2 - Концентрационные зависимости удельной намагниченности (а) и плотности носителей заряда (б) в закаленных образцах InSb<Mn>

На рис. 2а смена составов микровключений в $\text{InSb}<\text{Mn}>$ характеризуется изломом кривой удельной намагниченности. На зависимости концентрации дырок от состава в интервале 0,25 – 0,5 ат.% Mn обнаружен скачок плотности носителей заряда (рис. 2 б).

Поскольку легирование марганцем дислокаций в InSb наблюдается при его содержании более 0,25 ат%, область неоднородного распределения магнитных и электрических свойств 0,25 – 0,5 ат.% Mn была определена нами как нижний концентрационный предел преципитации марганца на дислокациях в InSb .

Результаты исследований электрических и магнитных свойств закаленных образцов $\text{InSb}<\text{Mn}>$ были сравнены с результатами исследований поведения марганца в монокристаллическом антимониде индия.

На рис. 3 а представлена зависимость концентрации дырок от концентрации марганца в закаленных образцах $\text{InSb}<\text{Mn}>$, на рис. 3 б – зависимость концентрации марганца от концентрации дырок в монокристаллических образцах $\text{InSb}<\text{Mn}>$. На обеих зависимостях указаны нижние пределы преципитации марганца на дислокациях. Из рис. 3 следует, что полученное нами значение $(0,8-1,6)\times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ для закаленных образцов превышает нижний предел преципитации марганца на дислокациях $(5-8)\times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в образцах монокристаллического InSb .

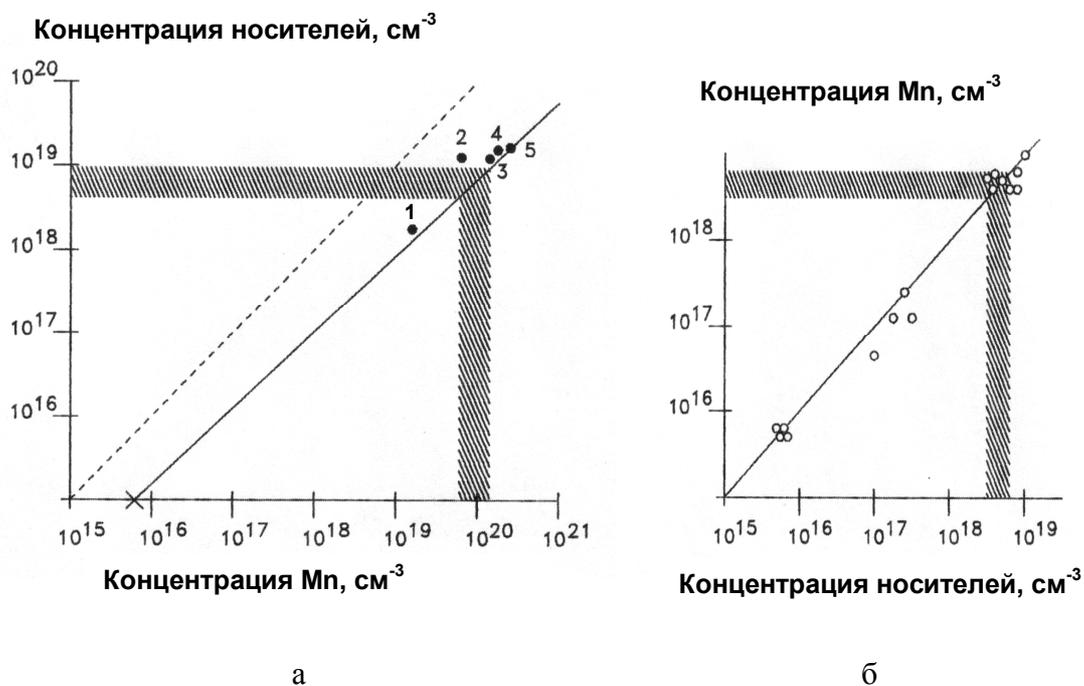


Рисунок 3 - Зависимости концентрации дырок от концентрации марганца в закаленных образцах $\text{InSb}<\text{Mn}>$ (а) и концентрации марганца от концентрации дырок в монокристаллических образцах $\text{InSb}<\text{Mn}>$ (б).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-03-00851-а)

[1] В.П. Саньгин, Э.А. Тищенко, Дау Хьеу Ши, А.Д. Изотов. Неорган. мат. **49**, 8 (2013).
 [2] М.Я. Дашевский, В.С. Ивлева, Л.Я. Кроль и др. ФТП **5**, 858 (1971).
 [3] В.П. Саньгин, А.В.Филатов, А.Д. Изотов, О.Н. Пашкова. Неорган. мат. **48**, 1103 (2012).

ИЗОМЕРИЯ АГРЕГАТНЫХ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ И НАНОКРИСТАЛЛАХ ФТОРИДА ЛИТИЯ

Рунец Л.П., Ступак А.П.

Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси,
220072, РБ, г. Минск, просп. Независимости, 68, e-mail:runets@imaph.bas-net.by

Изомерия — явление, заключающееся в существовании химических соединений (изомеров), одинаковых по составу и молекулярной массе, но различающихся по строению или расположению атомов в пространстве. Чем больше атомов содержится в молекуле, тем более вероятно наличие изомеров. Точечные радиационные дефекты в щелочно-галогидных кристаллах могут агрегироваться и состоять из нескольких структурных единиц. Такие дефекты часто рассматриваются как аналоги молекул с числом атомов, равным числу вакансий. Дефекты, содержащие три и более вакансии (F_3 , F_4), могут различаться расположением структурных единиц в решетке кристалла, т.е. существовать в виде изомеров.

В данной работе экспериментально исследуются центры окраски (ЦО) F_3 в кристаллах и нанокристаллах фторида лития (LiF). Для этих ЦО ранее найдены две полосы поглощения R_1 и R_2 [1]. Они приписываются модификации центров, у которой вакансии расположены в вершинах равностороннего треугольника в плоскости $\{111\}$ [1]. В литературе приводятся длины волн $\lambda_{0,abs}$ максимумов этих полос поглощения и длины волн $\lambda_{0,lum}$ соответствующих максимумов полос фотолюминесценции (ФЛ): $\lambda_{0,abs}(R_1) = 350$ и $\lambda_{0,lum}(R_1) = 414$, [2]; $\lambda_{0,abs}(R_2) = 380$ и $\lambda_{0,lum}(R_2) = 490$ [2, 3]. В докладе показано, что центры $F_3(R_1)$ и $F_3(R_2)$, характеризуемые указанными полосами поглощения и ФЛ, являются различными структурными модификациями, т.е. фактически конформационными изомерами. Находится третья структурная модификация (третий изомер) центров F_3 , обозначаемая в дальнейшем, как $F_3(R_3)$. Изучаются трансформация изомеров $F_3(R_3)$ в изомеры $F_3(R_1)$ при световом воздействии на кристалл и восстановление их равновесных концентраций после прекращения воздействия. Определяется высота энергетического барьера, разделяющего равновесные состояния изомеров $F_3(R_1)$ и $F_3(R_3)$ и вклад энтропии в высоту барьера.

Исследовались образцы в виде кристаллических пластинок и таблеток, формируемых из нанокристаллов размерами сотни нанометров. Образцы облучались при комнатной температуре гамма квантами от источника ^{60}Co , что приводило к образованию ЦО различных типов. После этого они дополнительно облучались ультрафиолетовой радиацией, что увеличивало концентрацию F_3 центров всех трех типов.

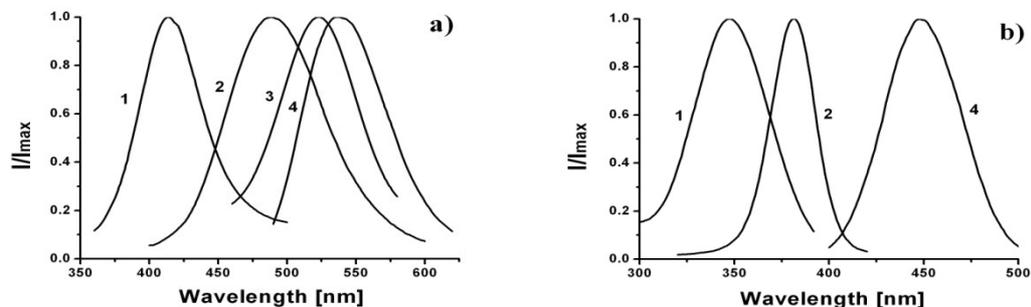


Рисунок 1 - Нормированные к максимумам спектры ФЛ (а) и возбуждения ФЛ (ВФЛ) (б) для центров: 1 – $F_3(R_1)$, 2 – $F_3(R_2)$, 3 – $F_3(R_3)$, 4 – F_3^+

На рис. 1 представлены полосы ФЛ и ВФЛ (поглощения) для всех модификаций ЦО F_3 , а также для центров F_3^+ . Спектры измерялись при комнатной температуре. Длина волны максимума полосы ФЛ дефекта $F_3(R_3)$ равна 519 нм (рис. 1, а, кривая 3). В эту измеренную полосу вносит вклад люминесценция центров $F_3(R_2)$ и F_3^+ , поскольку полосы ВФЛ и ФЛ этих двух типов центров перекрываются с соответствующими полосами дефектов $F_3(R_3)$. Спектр ВФЛ дефектов $F_3(R_3)$ не удается зарегистрировать из-за сильного перекрытия тех же полос и малой концентрации дефектов.

Воздействие на образец интенсивным излучением с длиной волны $\lambda = 350$ нм (а также с другой длиной волны в пределах полосы поглощения центров $F_3(R_3)$) приводит к увеличению свечения (концентрации) центров $F_3(R_1)$ и к уменьшению свечения (концентрации) центров $F_3(R_3)$.

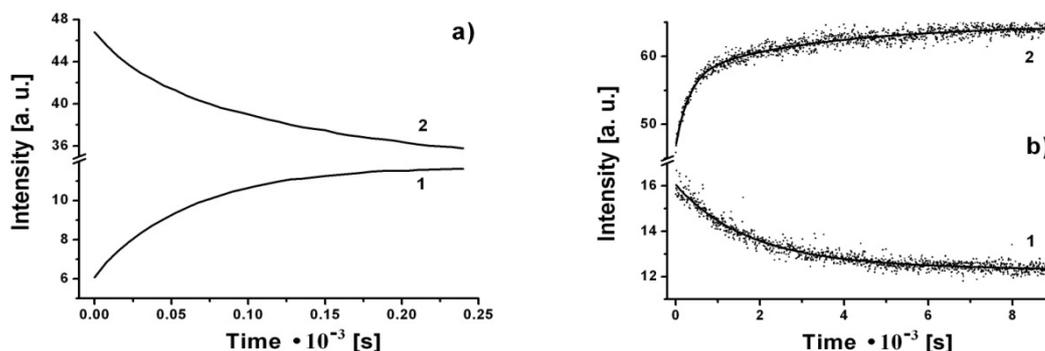


Рисунок 2 - Кинетика ФЛ центров $F_3(R_1)$ (1) и $F_3(R_3)$ (2) во время воздействия на кристалл интенсивным излучением с длиной волны $\lambda = 350$ нм (а) и после его прекращения (б)

Один из примеров таких изменений ФЛ представлен на рис.2, а. Данные рис 2, а получены при возбуждении ФЛ тем же излучением, которое влияло на концентрации центров. Проведенные эксперименты показывают также, что и прирост, и падение концентраций увеличиваются с ростом интенсивности воздействующего излучения. После прекращения воздействия интенсивным излучением концентрации дефектов $F_3(R_1)$ и $F_3(R_3)$ стремятся к значениям, имевшим место до воздействия. Это демонстрируется данными рис. 2, б, где приведена измеренная кинетика восстановления интенсивностей ФЛ (концентраций) центров $F_3(R_1)$ и $F_3(R_3)$. И для кристаллов, и для нанокристаллов получены аналогичные результаты.

Измерения люминесценции центров $F_3(R_2)$ показали, что их концентрация не изменяется ни при воздействии на образец интенсивного излучения, ни после прекращения такого воздействия. Таким образом, дефекты $F_3(R_1)$ и $F_3(R_2)$ в действительности являются различными структурными образованиями.

И в кристаллах, и в нанокристаллах в перекрывающихся спектрах ФЛ дефектов $F_3(R_1)$ и $F_3(R_3)$, зарегистрированных после воздействия на образец интенсивного излучения, изменяющего соотношение концентраций дефектов, уверенно фиксируется изоэмиссионная точка (рис. 3). Это обстоятельство позволяет заключить, что при воздействии интенсивного излучения с длиной волны в пределах полосы поглощения центров $F_3(R_3)$ эти ЦО превращаются в центры $F_3(R_1)$.

Константа скорости $V_{31} = 1/\tau_{31}$ перехода изомеров из одного состояния в другое дается формулой Эйринга [4]:

$$V_{31} = kT/h \exp(-\Delta G/kT), \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, ΔG – высота энергетического барьера,

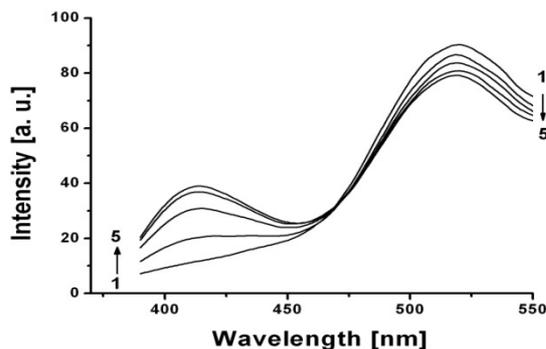


Рисунок 3 - Суммарные спектры ФЛ ($\lambda_{\text{exc}} = 340$ нм) центров $F_3(R_1)$ и $F_3(R_3)$ при различных интенсивностях излучения ($\lambda = 350$ нм), которое предварительно, до измерения каждого спектра, воздействует на кристалл и изменяет соотношение концентраций этих центров. Интенсивность воздействующего излучения увеличивается в последовательности 1 \rightarrow 5

разделяющего равновесные состояния изомеров $F_3(R_1)$ и $F_3(R_3)$, $\Delta G = \Delta E - T\Delta S$, ΔE и $T\Delta S$ – вклады энтальпии и энтропии в высоту барьера изомеризации. Уравнение (1) может быть записано в виде:

$$\ln[1/(T \cdot \tau_{31})] = \ln(k/h) - \Delta E/kT + \Delta S/k. \quad (2)$$

Функция $\ln(1/T \cdot \tau_{31}) = f(1/T)$ представляет прямую линию. Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс дает значение $\Delta E/k$ и, следовательно, величину ΔE . Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен величине $\ln(k/h) + \Delta S/k$, что позволяет определить вклад энтропии в высоту барьера изомеризации.

Из экспериментальных данных найдено: $\Delta E = 0.86 \pm 0.03$ eV, $\Delta S = - (1.48 \pm 0.08) \cdot 10^{-4}$ eV \cdot K $^{-1}$. Указанные ошибки величин ΔE и ΔS определены из стандартных ошибок, характеризующих аппроксимацию экспериментальных данных прямой линией.

В кристаллах и нанокристаллах фторида лития, облученных гамма квантами, имеются три изомера дефектов F_3 . Для определения конфигураций этих изомеров, необходимы дополнительные исследования, включая расчеты минимумов потенциальных энергий изомеров. Можно с большой степенью вероятности предполагать, что дефекты F_4 также могут иметь различные конфигурации. Нет никаких принципиальных запретов на то, чтобы изомеры дефектов, состоящих из трех и более структурных единиц, существовали в других кристаллах. Наличие изомеров изменяет характеристики кристаллов. Это обстоятельство, также как и имеющие место процессы изомеризации дефектов должны учитываться при применениях кристаллов.

Проведенные измерения образцов фторида лития также показали следующее: 1) и в кристаллах и в нанокристаллах дефекты F_3 имеют одинаковые характеристики: спектры ФЛ и ВФЛ, времена жизни первого возбужденного состояния (для дефектов $F_3(R_2)$), барьеры изомеризации; в нанокристаллах регистрируется тип ЦО, который не наблюдается в кристаллах. Характеристики и природа этого типа ЦО исследуются.

- [1] F. Agullo-Lopez, C.R.A. Catlow and P.D. Townsend. Point Defects in Materials, Academic Press, London, 444 (1988).
- [2] A.P. Voitovich, A.N. Harbachova, V.S. Kalinov, A.P. Stupak. Journal Applied Spectroscopy **75**,791 (2008).
- [3] A. Okuda. Journal Physics Society Japan **16**, 1746 (1961).
- [4] J.E. House. Principles of Chemical Kinetics, Academic Press, New York, 337 (2007).

ДИНАМИКА ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ПРИ НАНОИМПУЛЬСНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Прокопьев С.Л., Ивлев Г.Д., Гайдук П.И.

Белорусский государственный университет,
220030, РБ, г. Минск, просп. Независимости, 4, e-mail: st-prokopyev@yandex.ru

Контроль динамики отражательной способности полупроводниковых материалов в процессе импульсной лазерной обработки (ИЛО) является эффективным методом наблюдения происходящих при этом фазовых превращений и оценки их пространственно-временных характеристик. Отражательная способность R поверхности жидкой фазы существенно (около 2 раз) превышает аналогичную для твердого состояния при фазовом переходе кристалл→расплав, что характерно для Si, Ge и большинства соединений A_3B_5 [1]. Имеется определенный дефицит знаний о динамике отражательной способности композиционных материалов на основе элементов IV группы при наносекундном лазерном воздействии. Такие материалы, в частности, твердые растворы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, могут быть использованы при разработке оптоэлектронных интегральных устройств на основе существующей кремниевой технологии [2,3]. В настоящей работе исследована динамика отражательной способности $R(t)$ тонкопленочных эпитаксиальных структур SiGe/Si и, соответственно, происходящие фазовые превращения в условиях наносекундного лазерного облучения на $\lambda=0,69$ мкм.

Образцы для исследований выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). В качестве исходных подложек использовались подложки Si ориентации (100). Затем выращивались слои $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0,15-0,5$) заданного композиционного состава, причем с низкой концентрацией дефектов дислокационного типа. Толщина $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ слоя составляла 1,3 мкм. Выращенные структуры $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ подвергались ИЛО рубиновым лазером. Длительность τ импульсов излучения по уровню 0,5 от максимума составляла 80 нс при варьировании плотности энергии облучения W от 1,5 до 2,5 Дж/см². Здесь и далее примем во внимание, что при всех режимах ИЛО происходило плавление только слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, и подложка Si воздействию ИЛО не подвергалась. Поэтому мы исключим подложку Si из дальнейшего рассмотрения и для упрощения изложения обозначим слой $\text{Si}_{70}\text{Ge}_{30}$ – Ge(30), а слой $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ – Ge(50). В эксперименте на двух длинах волн – 1,06 и 0,53 мкм – регистрировалась динамика отражательной способности образцов. Источником зондирующего пучка был лазер на стекле, активированном неодимом, с частичным преобразованием излучения удвоителем частоты во вторую гармонику. Условия регистрации динамики отражательной способности в части ориентации зондирующих лазерных пучков аналогичны использованным в [4]. Исследования структуры SiGe/Si слоев непосредственно после выращивания, а также после ИЛО проводились методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Морфология поверхности исследовалась с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) Nanoscope III.

На рис. 1 представлены типичные осциллограммы динамики отражательной способности $R(t)$ образцов Ge(30) (рис. 1а) и Ge(50) (рис. 1б), а также Si (рис. 1а, б) при ИЛО с плотностью энергии $W=1,5-2,5$ Дж/см². На рисунке индексами t_0 , t_{si} , t_1 , t_2 отмечены характерные моменты времени, соответствующие началу и/или завершению этапов плавления или кристаллизации. Начальный момент времени t_0 соответствует началу плавления образца Ge(50). Анализ осциллограмм показывает, что ИЛО кремния с

плотностью энергии вплоть до максимальной ($2,5 \text{ Дж/см}^2$ – нижняя осциллограмма на рис. 1 а, б) приводит к монотонному увеличению длительности одиночного сигнала (импульса, близкого по форме к прямоугольному). Длительность импульса t_{Si} при $W=2,5 \text{ Дж/см}^2$ максимальна и составляет около $0,3 \text{ мкс}$. Осциллограммы $R(t)$ сигналов от образцов Ge(30) и Ge(50) (рис. 1а и 1б соответственно), напротив, имеют общие для обеих структур характерные участки (плато) длительностью t_2-t_1 , сигнал $R(t)$ от которых составляет $(0,3 \div 0,6)R_{\max}$, где R_{\max} – максимальный уровень сигнала $R(t)$, зарегистрированного для данной W при ИЛО образцов Ge(30) и/или Ge(50). При этом длительность существования расплава также имеет монотонную зависимость от W и достигает максимума (около $t_2=2,2 \text{ мкс}$) для ИЛО образца Ge(50) при $W=2,5 \text{ Дж/см}^2$. Задние фронты импульсов сигналов от образцов Ge(30) и Ge(50) более пологие, по сравнению с образцом Si, что указывает на многостадийность процесса кристаллизации. Также следует отметить, что сигнал $R(t)$ от слоев Ge(30) и Ge(50) регистрируется на несколько десятков наносекунд раньше, по сравнению с Si, что, очевидно, связано с более низкой температурой плавления $T_{пл}$ слоев $Si_{1-x}Ge_x$. Отличительной особенностью осциллограмм, относящихся к образцам Ge(30) и Ge(50), облучаемых ИЛО при $W=2,5 \text{ Дж/см}^2$, является повышение R на начальном этапе плавления, в момент $t_0+(0,15 \div 0,25) \text{ мкс}$, наиболее заметное для образца Ge(50). Длительность этого «пика» приблизительно соответствует длительности существования расплава на образце Si при ИЛО с той же плотностью энергии. Это свидетельствует о развитии сегрегации уже на начальной стадии отвердевания расплавленного слоя, т.е. с началом движения границы раздела фаз к поверхности.

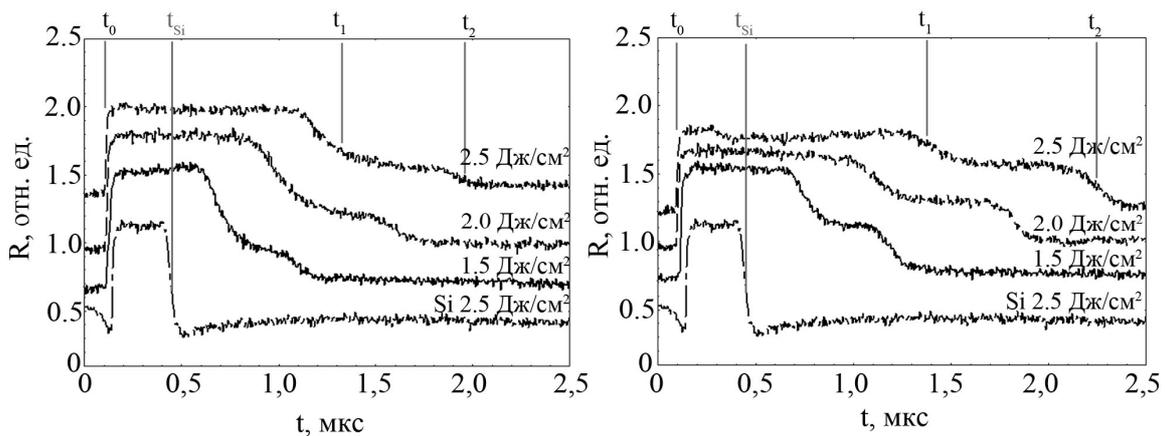


Рисунок 1 – Динамика отражательной способности R образцов Ge(30) (а) и Ge(50) (б), а также Si (а, б) при ИЛО с плотностью энергии $1,5\text{--}2,5 \text{ Дж/см}^2$

Данные из осциллограмм $R(t)$ для образцов Si, Ge(30) и Ge(50) представлены в таблице 1. Они показывают монотонное увеличение длительности существования расплава с увеличением W . При этом длительность существования расплава, измеряемая длительностью плато t_2-t_1 , составляет около $0,3t_2$ (столбец $(t_2-t_1)/t_2$), где t_2 – суммарная длительность существования расплава в образцах со слоями $Si_{1-x}Ge_x$.

По данным ПЭМ (рис. 2) ИЛО приводит к формированию ячеек с вертикальными стенками. При этом хорошо различима как периодичность ячеистой структуры в латеральном направлении, так и граница между ячеистой структурой и нижележащими слоями, имеющая светлый контраст. Эта граница соответствует максимальной глубине проплавления слоев SiGe.

Таблица 1 – Временные характеристики осциллограмм R(t) для образцов Si, Ge(30) и Ge(50)

Образец	W, Дж/см ²	Длительность существования расплава, мкс			(t ₂ -t ₁)/t ₂
		t ₁	t ₂ -t ₁	t ₂	
Si	1,5	0,11	0	0,11	1
	2,0	0,27	0	0,27	1
	2,5	0,3	0	0,3	1
Ge(30)	1,5	0,67	0,33	1,0	0,33
	2,0	1,02	0,47	1,49	0,32
	2,5	1,27	0,49	1,76	0,28
Ge(50)	1,5	0,79	0,29	1,08	0,27
	2,0	1,15	0,56	1,71	0,32
	2,5	1,42	0,7	2,12	0,33

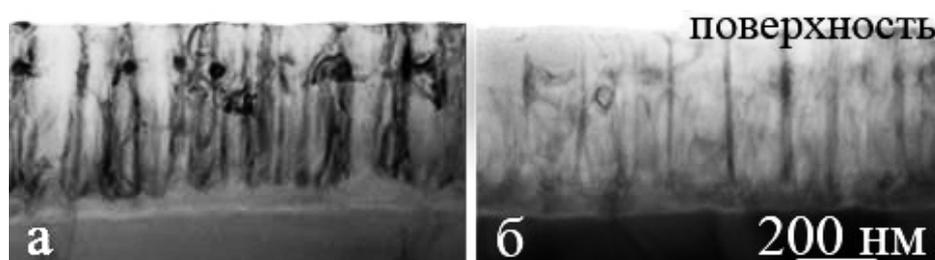


Рисунок 2 – ПЭМ-микрофотографии в режиме светлого поля образцов Ge(50) в поперечном сечении при ИЛО с плотностью энергии W=1,5 Дж/см² (а) и W=2,5 Дж/см² (б)

Светлый абсорбционный ПЭМ-контраст границы раздела может быть обусловлен тем, что в ее состав входят более легкие атомы, например, Si. Это косвенно подтверждается осциллограммами (см. рис. 1) для сигнала от образцов Ge(30) или Ge(50), облученных ИЛО при W=2,5 Дж/см², для которых является характерным повышение R на начальном этапе плавления (около t₀+(0,15÷0,25) мкс), наиболее заметное для образца Ge(50).

Таким образом, показано, что динамика отражательной способности при ИЛО образцов со слоями Si_{1-x}Ge_x/Si и монокристалла Si существенно различна. В первой ситуации обнаруживаются две характерных области (плато) на осциллограммах зависимостей R(t), что свидетельствует о поэтапной кристаллизации бинарного расплава. Контроль динамики отражательной способности образцов во время протекания лазерно-индуцированных фазовых превращений является эффективным методом исследования быстропротекающих процессов плавления и отвердевания, инициируемых наноимпульсным воздействием лазерного излучения.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Электроника и фотоника» (задание 1.1.02 «Разработка и исследование процессов выращивания кремний-германиевых гетероструктур для создания полупроводниковых приборов») с частичной поддержкой БРФФИ по проекту Ф13К-117.

- [1] M. Birnbaum, T.L. Stocker. Journal of Applied Physics **39**, 6032 (1968).
- [2] J. Wang, S. Lee. Sensors **11**, 696 (2011).
- [3] J. Michel, J. Liu, L.C. Kimerling. Nature Photonics **4**, 527 (2010).
- [4] Е.И. Гацкевич, Г.Д. Ивлев, А.М. Чапланов. Квантовая электроника **22**, 805 (1995).

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ, КОНЦЕНТРАЦИЙ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НАНООБЪЕКТОВ В ОБЛУЧЕННЫХ МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ МЕТОДОМ ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Графутин В.И., Илюхин В.А., Илюхина О.В., Мясищева Г.Г.,
Прокопьев Е.П., Фунтиков Ю.В.

ФГБУ «ГНЦ РФ ИТЭФ им. А.И. Алиханова
ул. Б. Черемушкинская, 25, Москва, Россия, 117218, eprokopiev@mail.ru

Проведенные исследования позитронной аннигиляции в компактированных нанокристаллических металлах и сплавах, а также в полупроводниках и пористом кремнии [1-13] показали, что позитроны эффективно зондируют свободные объемы нанобъектов (в основном вакансии, дивакансии и поры) с размерами $\leq 1-10$ нм как в металлах и сплавах, так и в полупроводниках и пористых системах. Нами получены на основе модели движения частицы в плоскости, ограниченной сферической абсолютно непроницаемой стенкой, формулы для определения радиусов R_{sp} сферических (символ sp) нанопор по ширинам компонент углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) $\theta_{1/2}$ и энергиям E_{1c} и E_{sp} основного состояния позитрона, аннигилирующих в порах в металлах и сплавах

$$R_{sp}[A] = \left(\frac{37,7}{E_{1sp}} \right)^{1/2}, E_{1sp} = E_g - E_{sp}, \quad (4)$$

где $E_g = 6,9 \cdot 10^{-2} (\theta_{1/2})_g^2$ - экспериментальные значения энергий, эВ. Табличные значения энергий электронов $E_{sp}(eV)$ внешних оболочек атомов железа и иона железа составляют величины 7,89 и 16,19 эВ [14].

Объектами исследования являлись образцы сварных соединений с различным содержанием фосфора и с различной степенью облучения. Цель работы с применением метода УРАФ состояла в выяснении влияния нейтронного облучения и последующего отжига на свойства конструкционных материалов (сплавы LP), используемых в реакторах. Образцы исследуемых сталей облучались в каналах реактора Ровенской АЭС. Химический состав и состояние предназначенных для исследования образцов сталей представлен в табл. 1. В табл.2 и 3 приведены данные исследований методом УРАФ образцов сталей LP реакторов ВВЭР-440 с различным содержанием фосфора, облученные нейтронами до флюенсов $6 \cdot 10^{19}$ н/см², облученные и отожженные.

Величина скорости захвата k_{tr} в свою очередь может быть определена на основе известного выражения

$$k_{tr} = \sigma_{tr} \nu N_{tr}, \text{ с}^{-1} \quad (5)$$

Здесь σ_{tr} - сечение захвата дефектами позитрона; ν - скорость термализованного позитрона; N_{tr} - средняя концентрация дефектов (в дефектной области кристалла). Средняя тепловая скорость позитрона при комнатной температуре $T = 293K$ оценивалась по формуле $\nu = (8k_0T / \pi m_+^*)^{1/2} \approx 1,05 \cdot 10^7$ см/с, где k_0 – постоянная Больцмана, $m_+^* \approx m_0$ - эффективная масса позитрона, $m_0 = 9,1 \cdot 10^{-28}$ г – масса свободного позитрона. Предполагаем, что сечение захвата позитронов центрами захвата примерно равно среднему значению площади геометрического сечения дефекта $\sigma_{tr} \approx \pi R_{tr}^2 = 3,14 \cdot 0,25 \cdot 10^{-14} \approx 8 \cdot 10^{-15}$ см² (приняли, что

$R_{sp} \approx 0,5$ нм). Имея определенные нами выше значения $R_{tr} \approx 0,5 \cdot 10^{-7}$ см, k_{tr} и \mathcal{V} , определили по формуле (5) среднее значение центров захвата позитронов в облученных образцах стали $N_{tr} = k_{tr} / \sigma_{tr} \nu = 6,25 \cdot 10^8 / 8 \cdot 10^{-15} \cdot 10^7 \approx 8 \cdot 10^{15}$ см⁻³. В случае наличия отжига $R_{sp} \approx 2 \overset{0}{A}$ и для центров захвата второго рода аналогично получаем $N_{tr} \sim 4,8 \cdot 10^{16}$ см⁻³ (см. табл.4).

Далее из табл.1 видим, что разность между интенсивностями гауссовых компонент I_{gi} (Irradiated), то есть облученными образцами стали LP , и I_{gi} (Not irradiated) (исходными необлученными образцами стали LP) в спектрах УРАФ, может быть записана в виде

$$\Delta I_{gi} = I_{gi}(\text{Irradiated}) - I_{gi}(\text{NotIrradiated}) \sim k_{tr} \tau_1, \quad (2)$$

то есть среднее значение скорости захвата порами составляет величину

$$k_{tr} \sim \Delta I_{gi} / \tau_1, \quad (3)$$

Оценим значение k_{tr} , определяемое выражением (3), для значения $\Delta I_{g1} = 0,10$ (см. значения ΔI_{g1} в последней строке второго столбца табл.4) и значения $\tau_1 = (1,60 \pm 0,05) \cdot 10^{-10}$ с для железа. С этим значением ΔI_g по формуле (3) получаем $k_{tr} \cong 0,10 / 1,60 \cdot 10^{-10} = 6,25 \cdot 10^8$ с⁻¹.

Рассмотрение кинетической схемы аннигиляционных распадов и превращения позитрона в стали LP дает возможность получить связь между их скоростью захвата k_{tr} центрами первого рода и интенсивностью компоненты I_{g1} [1-7]

$$k_{tr} \cong I_{g1} \lambda_{cr}, \text{ с}^{-1} \quad (4)$$

Величина скорости захвата k_{tr} в свою очередь может быть определена на основе известного выражения

$$k_{tr} = \sigma_{tr} \nu N_{tr}, \text{ с}^{-1} \quad (5)$$

Здесь σ_{tr} - сечение захвата дефектами позитрона; ν - скорость термализованного позитрона; N_{tr} - средняя концентрация дефектов (в дефектной области кристалла). Средняя тепловая скорость позитрона при комнатной температуре $T = 293K$ оценивалась по формуле $\nu = (8k_0 T / \pi m_+^*)^{1/2} \approx 1,05 \cdot 10^7$ см/с, где k_0 – постоянная Больцмана, $m_+^* \approx m_0$ - эффективная масса позитрона, $m_0 = 9,1 \cdot 10^{-28}$ г – масса свободного позитрона. Предполагаем, что сечение захвата позитронов центрами захвата примерно равно среднему значению площади геометрического сечения дефекта $\sigma_{tr} \approx \pi R_{tr}^2 = 3,14 \cdot 0,25 \cdot 10^{-14} \approx 8 \cdot 10^{-15}$ см² (приняли, что $R_{sp} \approx 0,5$ нм). Имея определенные нами выше значения $R_{tr} \approx 0,5 \cdot 10^{-7}$ см, k_{tr} и \mathcal{V} , определили по формуле (5) среднюю концентрацию центров захвата позитронов в облученных образцах стали $N_{tr} = k_{tr} / \sigma_{tr} \nu = 6,25 \cdot 10^8 / 8 \cdot 10^{-15} \cdot 10^7 \approx 8 \cdot 10^{15}$ см⁻³. В случае наличия отжига $R_{sp} \approx 2 \overset{0}{A}$ и для центров захвата второго рода аналогично получаем $N_{tr} \sim 4,8 \cdot 10^{16}$ см⁻³ (см. табл.4).

Заключение. По методу УРАФ определены химический состав среды в месте аннигиляции: на внешних валентных электронах атомов кремния «стенки» вакансии (поры), размеры и концентрации нанодфектов в нанокристаллических металлах и сплавах и конструкционных материалов.

- [1] В.И.Графутин, О.В.Илюхина, Г.Г.Мясищева, Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко, Ю.В.Фунтиков, Р.Бурцл. Позитроника и нанотехнологии: возможности изучения нанообъектов в материалах и наноматериалах методом позитронной аннигиляционной спектроскопии. Ядерная физика. Т.72. №10. 2009. С.1730-1739.

AB INITIO РАСЧЕТ ЭНЕРГИЙ ФОРМИРОВАНИЯ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ У КРИСТАЛЛАХ ТелЛУРИДОВ ЦИНКА И КАДМИЯ

Паращук Т.А., Чобанюк В.М., Горичок И.В., Бойчук В.М.

Физико-химический институт,
Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника,
ул. Шевченка, 57,76018, г. Ивано-Франковск, Украина
E-mail: taras-parashchuk@i.ua

Главной причиной повышенного интереса к полупроводникам типа $A^{II}B^{VI}$ является их широкое применение как в практической деятельности, так и в модельных исследованиях. В частности, теллуриды цинка и кадмия применяются в полупроводниковой и квантовой электронике - солнечных батареях и детекторах X-и γ -излучения, лазерах, приемниках инфракрасного излучения и др.. Основные рабочие характеристики всех вышеперечисленных приборов определяются энергетическими характеристиками материалов, на которые значительное влияние имеет дефектная подсистема. Управление концентрацией собственными точечными дефектами (вакансиями металла и халькогена) позволит получать материалы с заданными свойствами.

За счет своей кристаллической структуры экспериментальные исследования и кадмий теллуридов связанные с рядом проблем: высокой себестоимости материалов, сложности проведения синтеза, отсутствием необходимого оборудования для эксперимента, и тому подобное. Поэтому все более использованными в данном плане есть теоретические расчетные исследования. Среди которых плотное место занимают методы компьютерной квантовой химии. Это связано с тем, что с каждым днем возрастает мощность электронных вычислительных машин, увеличивается качество алгоритмов расчетов: это приводит к расширению круга задач, которые доступны для исследования. Возрастает, также, доля практических задач, решаемых с помощью расчетных методов.

Однако, несмотря на длительные научные исследования, проблема изучения энергетических параметров дефектов для ZnTe, ZnSe, ZnS является актуальной и сегодня. При вычислениях такого плана часто возникают проблемы непригодности уже созданных алгоритмов расчета к другим объектам, наличии больших погрешностей, необходимости в мощной компьютерной технике. Поэтому, важным есть поиск альтернативных подходов, что и является задачей данной работы, которая посвящена квантово-химическим расчетам структуры и энергии образования собственных точечных дефектов типа в решетке ZnTe, ZnSe, ZnS (вакансий цинка V_{Zn} и вакансий халькогена $V_{Te, Se, S}$).

Структурные и электронные параметры вакансий цинка и теллура рассчитаны методом функционала плотности. Для вычислений использовали кластерное приближение: из объема кристалла был выбрано ограниченнейший фрагмент, в котором исходные положения атомов соответствуют их положению в узлах реальной кристаллической решетки. Все расчеты проводились с помощью программного пакета Firefly (pcgames) [1]. Волновые функции атомов описывались базисным набором V3LYP [2], использование которого позволяет достаточно точно рассчитывать энергии химических связей в кристаллических структурах.

В качестве исследуемой модели например был выбран 29-атомный фрагмент кристаллической решетки ZnX ($X = Te, Se, S$), общая формула которого $Zn_4C_6H_6X_{13}$. Для насыщения предельных связей использовались шесть лигандов состав HCX_2 (рис. 1), которые устранили искажения электронной структуры, вызванные неспаренными электронами на поверхности кластера.

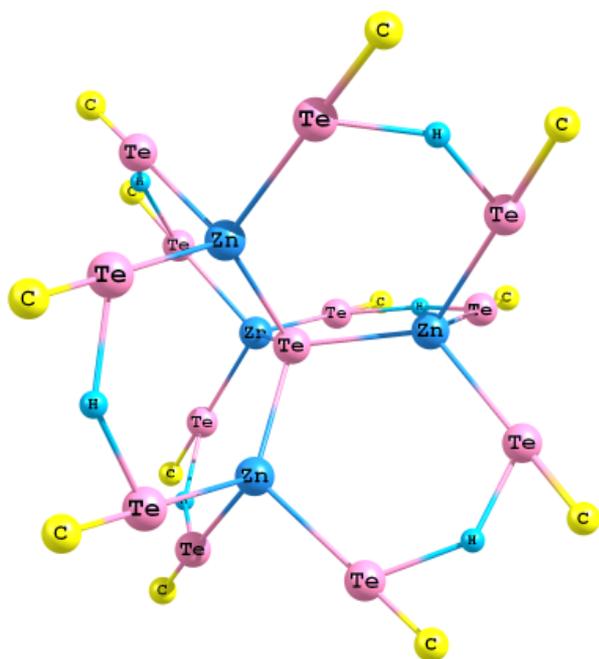


Рис. 1. Модель кластера $Zn_4Te_{13}C_{12}$.

Построение компьютерной модели вакансии осуществлялась посредством удаления из узла кластера соответствующего атома: Zn в случае V_{Zn} или Te в случае V_{Te} (для теллурида цинка). Длина связи Zn-Te в кластере выбиралась равной 2,64 Å, при этом постоянная решетки отвечала постоянной решетки объемного кристалла ZnTe - 6,01 Å.

В результате расчета были получены энергии, необходимые для образования кристалла ZnTe из составляющих атомов для сфалеритной модификации. Для учета начальных условий расчета, полученное значение общей энергии T необходимо уточнить по формуле [2]:

$$E_{tot} = T - \sum E_{el} + \sum \Delta H_{at}, \quad (1)$$

где ΔE - энергия, необходимая для образования кластера; T - общая энергия

системы, E_{el} - электронная энергия атомов, составляющих систему, ΔH_{at} - энергия атомизации атомов. Общая и электронная энергия системы бралась из результатов расчета, а все остальные величины - с справочных материалов.

Для расчета структуры дефекта проводилась полная градиентная оптимизация геометрических характеристик кластера (длины связей, валентные и торсионные углы) в пределах первой координационной сферы. Данный подход позволяет определить релаксацию кристаллической решетки в области дефекта с учетом влияния кристаллического поля окружения.

Энергию формирования дефекта E_{def} рассчитывали как разницу полной квантово-механической энергии E_{tot} при наличии дефекта кластера и кластера с бездефектной структурой. Причем, число дополнительных атомов углерода и атомов водорода, которые замыкают оборванные связи должно совпадать в обоих случаях:

$$E_{def} = E_{tot} - E_{tot}(\text{defect}).$$

В результате расчета было получено энергий образования вакансий металла и халькогена. Значение энергии рассчитанные для ZnTe: вакансия цинка - 2,25 эВ, вакансия теллура - 2,84 эВ.

The work supported by project of MES of Ukraine (N 0107U006768)

[1] Granovsky, PC GAMESS version 7.0, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.

[2] David C. Young. John Wiley & Sons(2001)

[3] Зефирова Н.С. (гл. ред.) и др., - Ятрохимия Москва, Большая Российская энцикл.(1995)

МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ Nb₂O₅ И Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O₅

¹Палатников М.Н., ¹Щербина О.Б., ¹Ефремов В.В., ¹Сидоров Н.В., ²Борманис К.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН), 184200, Россия, г. Апатиты, Мурманская обл., мкр. Академгородок, д. 26а, e-mail: palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

²Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Latvia

Растворы для получения Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O₅ готовили, растворяя пентаоксиды металлов в плавиковой кислоте. Необходимые соотношения металлов получали, варьируя соотношения сливаемых растворов пентаоксидов ниобия и тантала. Смесь соосажденных гидрооксидов получали быстрым осаждением плавиковокислого раствора аммиачной водой. После удаления летучих примесей и кристаллизации получены смеси Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O₅ с Nb₂O₅ в низкотемпературной полиморфной: 1-y=0.068, 2-y=0.111, 3-y=0.363 (табл. 1). Понижение температуры кристаллизации с уменьшением содержания тантала в смеси гидрооксидов объясняется тем, что гидрооксид ниобия кристаллизуется при более низких температурах, чем гидрооксид тантала [1,2]. Смесь гидрооксидов кристаллизуется, как единая система: состав соосажденной смеси влияет на тип полиморфной модификации смешанных пентаоксидов. Ta₂O₅, подавляет превращение Nb₂O₅ в высокотемпературную тем более эффективно, чем больше его содержание [1].

Таблица 1. Результаты РФА прокаленных смесей соосажденных гидрооксидов

№	T, °C	t _{прок.} , ча	Фазовый состав
1	600	6	L-Nb ₂ O ₅ ,
2			L-Nb ₂ O ₅ , с выраженной аморфизацией
3			L-Nb ₂ O ₅ , β-Ta ₂ O ₅ с аморфизацией
1	700	6	L-Nb ₂ O ₅ , β-Ta ₂ O ₅ незначительное кол-во
2			L-Nb ₂ O ₅ , β-Ta ₂ O ₅ незначительное кол-во
3			L-Nb ₂ O ₅ , β-Ta ₂ O ₅
1	800	6	L-Nb ₂ O ₅ , β-Ta ₂ O ₅ незначительное кол-во
2			L-Nb ₂ O ₅ , β-Ta ₂ O ₅
3			L-Nb ₂ O ₅ , β-Ta ₂ O ₅
1	900	6	L-Nb ₂ O ₅ , β-Ta ₂ O ₅ незнач. кол-во, H-Nb ₂ O ₅
2			L-Nb ₂ O ₅ , β-Ta ₂ O ₅
3			L-Nb ₂ O ₅ , β-Ta ₂ O ₅
1	1000	6	H-Nb ₂ O ₅
2			H-Nb ₂ O ₅
3			L-Nb ₂ O ₅ , β-Ta ₂ O ₅ , H-Nb ₂ O ₅ незн. кол-во

Керамические образцы Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O₅ получали по традиционной керамической технологии (ТКТ) и путем обработки концентрированными световыми потоками (КСП) [3].

Микроструктура керамики Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O₅, полученной по ТКТ, существенно зависит от содержания тантала. Микроструктура керамического Nb₂O₅ состоит из зерен, преимущественно характерной правильной огранки (рис.1 а). Зерна имеют четкие границы-границы, между которыми довольно большое количество пор. Основная доля в размерном составе образцов (рис.1б) приходится на зерна ~ 1-3 мкм. Средний размер зерен около 5,4

мкм. При $y = 0.068$ в керамике $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ средний размер зерен увеличивается до 28,7 мкм и они теряют четкость огранки. Выделяются отдельные крупные кристаллиты размером более 50 мкм. При этом, как видно из рисунка 2б, зерна имеют свою слоистую структуру с распределением слоев по толщине, показанным на рисунке 2 в. При дальнейшем увеличении содержания тантала ($y = 0.111$, $y = 0.363$) в керамике $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ средний размер зерен уменьшается до 10,3 и 5 мкм соответственно (рис.3).

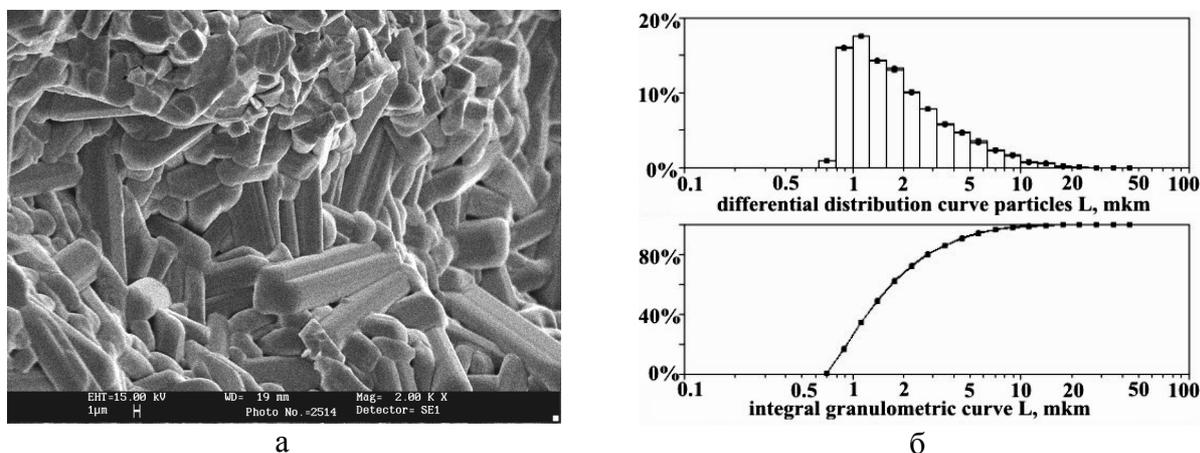


Рисунок 1 – Структура (а) и размерный состав (б) керамики Nb_2O_5 , полученной по ТКТ.

При обработке КСП из-за локального различия физических процессов возникает конкуренция нескольких центров образования структур за доминирование на плоскости и в объеме.

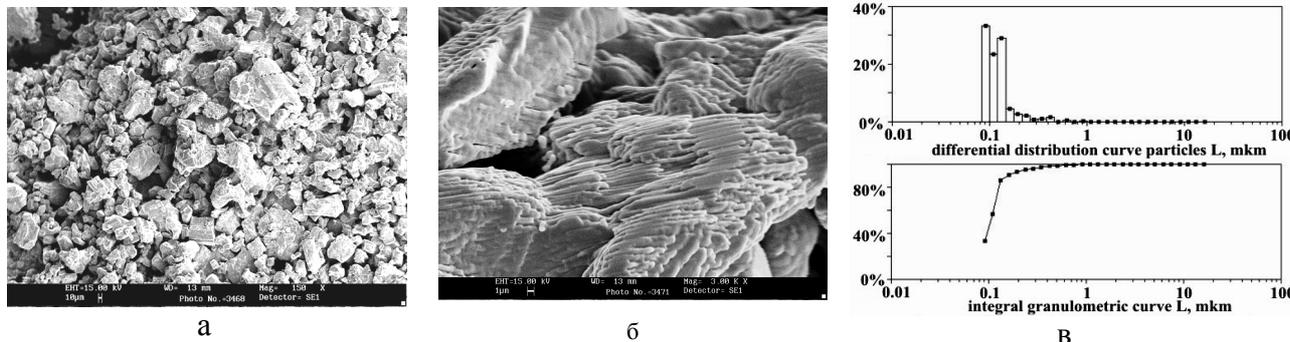
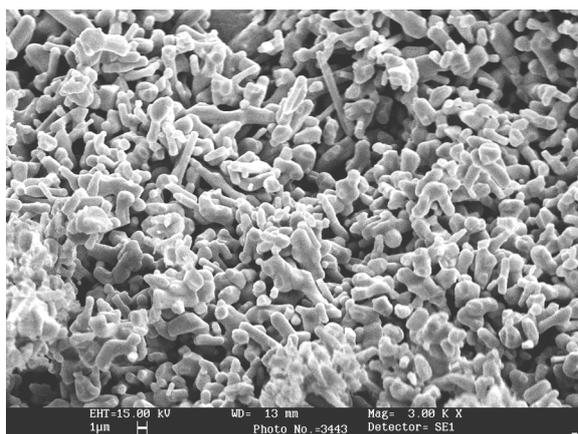
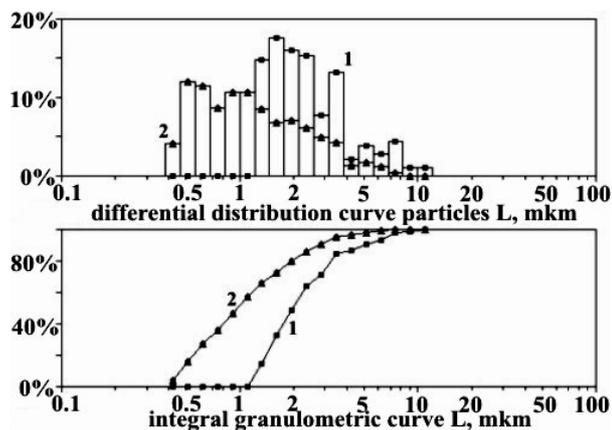


Рисунок - 2. Структура керамики $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, полученной по ТКТ, $y = 0.068$ (а), структура (б) и размерный состав отдельного зерна (в).

Образовавшиеся в условиях самоорганизации реальные структуры в керамике $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ являются суммой типов структур с различной фрактальной и топологической размерностью (рис.4). Это сложные нитевидные или пластинчатые структуры (разветвлённые взаимновложенные дендриты, вероятно, эвтектических фаз) с толщиной $\sim 100-500$ нм и длиной до ~ 50 мкм. Результаты определения модуля Юнга керамик, обработанных КСП и полученных по ТКТ по кривым подвода кантилевера и твердости исследуемых керамик методом сравнительной склерометрии представлены в таблице 2.



а



б

Рисунок -3. Структура керамики $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, полученной по ТКТ, $y = 0.363$ (а) и размерный состав керамики того же состава, полученной (1) по ТКТ и (2) в оптической печи (б).

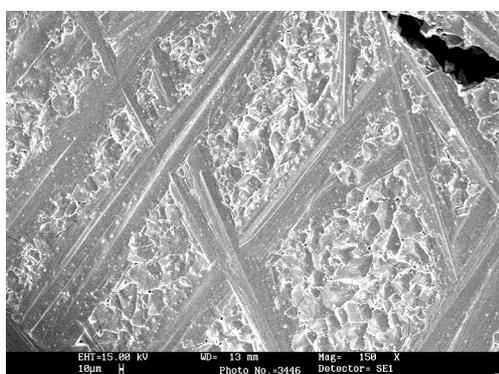


Рисунок - 4. Структура керамики $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$.

Прочность керамики $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, численной характеристикой которой является модуль Юнга, понижается с увеличением содержания Та. Из двух полиморфных модификаций, низкотемпературная модификация, как оказалось, обладает меньшей твердостью. Воздействие КСП при получении керамики на основе соосажденных пентаоксидов $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ несколько увеличило модуль Юнга за счет увеличения доли более мелких зерен в структуре (рис.3б), но не явилось определяющим фактором для улучшения механических характеристик материала

Таблица 2. Микротвердость и модуль Юнга керамики Nb_2O_5 и $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$

Вид керамики	Микротвердость, Н, ГПа Среднее значение		Модуль Юнга, Е, ГПа	
	ТКТ	КСП	ТКТ	КСП
Nb_2O_5	9,43±1,30	11,82±1,43	134,1±0,6	205,9±0,9
Nb_2O_5 -6,8 мол. % Ta_2O_5	6,37±0,65	6,34±0,94	141,3±1,6	153,4±0,7
Nb_2O_5 -11,1 мол. % Ta_2O_5	5,45±0,78	6,78±0,99	124,0±2,8	141,4±1,5
Nb_2O_5 -36,3 мол. % Ta_2O_5	5,57±0,5	5,06±1,04	114,8±1,5	131,7±5,2

[1] Ф. Файрбротер. Химия ниобия и тантала. Химия, М. (1972). 276 с.

[2] А.Г. Бабкин, Г.Н. Дубошин, В.Г. Майоров, М.Л. Михайлова, Ю.И. Балабанов. В сб.: Физико-химическое исследование соединений и сплавов редких элементов / Под ред. Г.И. Кадыровой. КФ АН СССР, Апатиты. (1978). С.93.

[3] M. Palatnikov, O. Shcherbina, O. Makarova, P. Chufyrev. Integrated Ferroelectrics. **108**, 89 (2009).

СОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ – МЕТОД СОЗДАНИЯ ПОРИСТЫХ НАНОСТРУКТУР

Новиков В.П., Филиппович С.Р.

ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»
19, ул. П.Бровки, Минск, 220072, Беларусь

Актуальность исследования обусловлена потребностью материаловедения в разработке новых методов получения структурно–упорядоченных материалов из нанобъектов, которые находят широкое применение в магнитных устройствах хранения информации, сенсорах, катализаторах, мембранных материалах [1].

Наноструктурированные материалы имеют большое отношение площади к объему, что приводит к увеличению химической активности вещества, поэтому методы синтеза наноструктур тесно связаны с методами стабилизации. Чтобы исключить взаимодействие и стабилизировать нанобъекты их изолируют друг от друга в массивных или пористых телах (матрицах). Методы получения нанопроволок с использованием шаблонов обеспечивают воспроизводимость геометрических и физических характеристик объектов, но при использовании одного типа матрицы можно получить лишь наноструктуру заданного размера и морфологии, поскольку размер образующихся наночастиц не может превосходить размер соответствующего нанореактора [2].

В данной работе продемонстрирован новый принцип создания наноструктурированных материалов, основанный на явлении сокристаллизации соли и металла на катоде в процессе электролиза. Выявлены закономерности роста и определены основных факторов, влияющие на формирование иерархически-организованной структуры.

Для получения нанокомпозиционной структуры типа «нановолокно / неорганическая соль» были использованы электролиты: электролит, состоящий из соли металлов одного из следующих катионов Sn^{+2} , Pb^{+2} , Fe^{+3} и соль хлорида кальция безводного, растворенные в демитилформамиде (ДМФА), а также электролит, содержащий водный раствор соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и соль $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Электролиз проводили на постоянном токе на катоде с плотностью тока в интервале 50-100мА/см². В качестве катода использовали графитовый стержень, а анода – железный или медный.

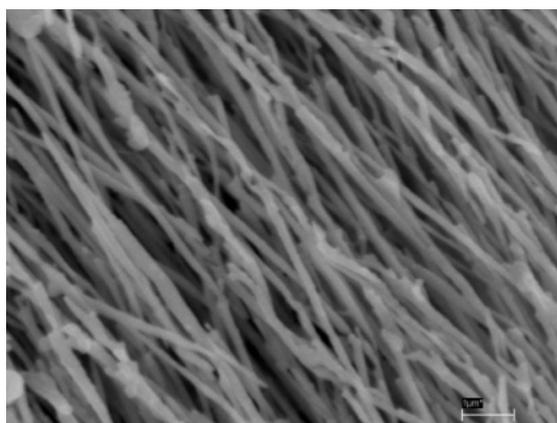


Рис.1. Морфология нанопроволок олова в частично удалённой солевой матрице.

Исследование методом сканирующей электронной фотографией, а так же методом микропробного анализа показала, что осадок представлял собой массив упорядоченных нанопроволок олова толщиной 50-200 nm, в матрице из хлорида двухвалентного железа. Нанопроволоки олова в этом композите параллельны друг другу и ориентированы под определенными углами относительно граней кристаллов соли, формируют упорядоченную пористую наноструктуру. Длина металлических волокон определяется размером растущего кристалла. Кристаллы соли являются шаблоном для растущих проволок, определяя их длину, а так же ориентацию и упорядоченное расположение их в пространстве. Аналогичные результаты были получены с электролитами на основе хлорида железа с хлоридом кальция в диметилформамиде содержащими в качестве дополнительной компоненты соли свинца, меди.

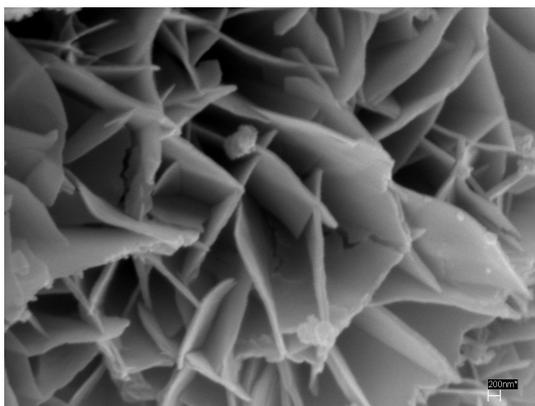


Рис 2. . Морфология нанопроволок свинца.

Для объяснения формирования нанопроволок в описанных выше условиях экспериментов мы предлагаем следующую модель. При достаточно высоких концентрациях электролита параллельно с осаждением металла на поверхности электрода осаждается соль. Этот процесс является следствием пресыщения приэлектродных областей одним из компонентов электролита. В этом случае возможно совместное протекание двух процессов: рост фазы металла и осаждение соли. Осаждение соли протекает по той причине, что металл может в результате электродного окислительно-восстановительного процесса переходить в одновалентное состояние. Соли одновалентной металла имеют существенно более низкую растворимость в воде. Оба эти процесса протекают синхронно, поскольку связаны отрицательной обратной связью. Образование пространственного порядка в данной композиции может быть объяснено минимизацией суммы межфазной энергии упругих напряжений в растущей композиции и поверхностной энергии структуры, а так же влиянием анизотропии кристаллов растущей соли.

Таким образом, впервые разработан уникальный метод получения упорядоченных нанокомпозитов, основанный на явлении самосогласованной сокристаллизации металл/соль. В рамках работы данное явление впервые использовано для одностадийного получения упорядоченных пористых наноструктур Fe, Cu, Sn, Pb, защищенных от механических повреждений и коррозии солевой матрицей.

- [1] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нанокристаллические м-лы. Физматлит, Москва, 2000.
- [2] Б.Д. Сумм, Н.И. Иванова. Успехи химии, 69, 995 (2000).

ГЕНЕРАЦИЯ СОЛИТОННОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

Никифоренко В.Н.

Институт измерительной техники «Циклон», Украина, г. Харьков
e-mail: iitcyclone@ukr.net

В связи с обнаружением во ФТИНТ НАН Украины явления излучения метастабильными структурными формированиями в виде дислокационных скоплений [1, 2] СВЧ солитонных волн зарядовой плотности (ВЗП), представляет очевидный интерес использовать его при решении технологических задач.

Принципиально новые характеристики дислокаций, обнаруженные при этом, сводятся к следующим положениям:

1. Свойства дислокаций при низких температурах определяются нелинейным взаимодействием атомов в дислокационных ядрах, лишаящим их возможности находиться в состоянии покоя при $T \rightarrow 0$.

2. Наличие СВЧ колебаний с \min частотой до $\nu_a = 2 \cdot 10^{11}$ Гц в области дислокационных ядер является неотъемлемым свойством дислокаций.

3. Дислокации, закрепленные в гексагональные сетки можно представить метастабильными СВЧ источниками монохроматических волн внутренних напряжений, несущих заряд.

Практическое значение обнаруженного явления заключается в появившейся возможности управления электрическим полем, локализованным на искажениях кристаллической решетки, способном ускорять электроны и ионы. Эти ускоренные электроны обуславливают тормозное и характеристическое излучение. Следовательно, дислокации в скоплении представляют своеобразные «микроскопические ускорители», которые, располагаясь друг от друга на расстоянии в несколько мкм., могут обеспечить ускорение ионов до энергий, обуславливающих электрон-нуклонное взаимодействие.

При создании быстроменяющегося НЧ импульсного электрического поля, возможно ускорение протонов до умеренно высоких энергий в 10 ТэВ, соответствующего максимальной энергии электронов. Однако процессы, происходящие в локальных местах в условиях низких температур, активируют появление частиц сверхгигантских энергий $\sim 10^{10}$ ТэВ [3]. В таком случае дислокационные ядра, находящиеся в состоянии гигантского возбуждения, следует рассматривать как своеобразные «черные дыры» в твердом теле, испускающие очень мощное излучение, которое при соответствующих условиях способно активировать протоны внутри дислокационных ядер. Взаимодействие этого излучения с протонами позволяет ускорять протоны до энергий в 10^{10} ТэВ. При таких энергиях возможно управление ядерным синтезом. На ускорителях элементарных частиц достичь подобного уровня энергий пока не представляется возможным. Вместе с тем, активируемые в образцах сплава АБМ-1 в среде жидкого азота НЧ электрические импульсы [3], делают возможным достижение уровня энергий в локальной зоне в $2,3 \cdot 10^{10}$ ТэВ, что более чем достаточно для ускорения протонов. В этих условиях на вольт-амперной характеристике сплава появляется нелинейность. Поскольку в эволюционных системах солитоны являются основным типом нелинейных возбуждений [4], следует предположить, что регистрируемое отклонение от закона Ома связано с вероятным электрон-нуклонным взаимодействием, обусловленным распространением солитонных волн ВЗП.

Необходимо отметить, что с помощью электрического поля, локализованного на структурных несовершенствах, формирующихся в ходе низкотемпературной деформации, можно генерировать СВЧ колебания ВЗП в пределах локальных частот до $\nu_d = 10^{16}$ Гц [5], отвечающей плазменной частоте колебаний, которой вполне достаточно, чтобы возбудить в локальной зоне ядерную компоненту.

Естественно, что рассматриваемые процессы в твердом теле сопровождаются тепловыделением. К настоящему времени именно тепловой механизм диссипации энергии представляется наиболее разработанным и согласующимся с экспериментом [6, 7].

Однако имеется достаточно оснований [5] полагать, что основные факторы, определяющие характеристики в локальной зоне деформации связаны преимущественно с изменением внутренних напряжений, дислокационного потенциала U_d и величиной локальных колебаний ν_d . Так, в опытах, проведенных при деформации вблизи предела текучести на Zn, Zr, Ti, Cu, Al, ряде сплавов титана и алюминия при 4,2 К замечено выделение энергии в $6,2 \cdot 10^3$ ТэВ \div $6,2 \cdot 10^7$ ТэВ, что существенно превышает тепловую: $6,2 \cdot 10^{-2}$ эВ. Причиной тому, вероятно, являются особенности преимущественного взаимодействия структурных несовершенств как источников солитонов с электронами, стимулируемых электрон-нуклонным процессом. На рис. 1-2 представлены некоторые энергетические зависимости для образцов различных материалов, деформированных вблизи предела текучести при 4,2К.

Таким образом, можно предположить, что именно солитонные механизмы, являются основными в энергетическом балансе деформированного твердого тела и служат доминирующим источником энергии, выделяемой в материале при низких температурах.

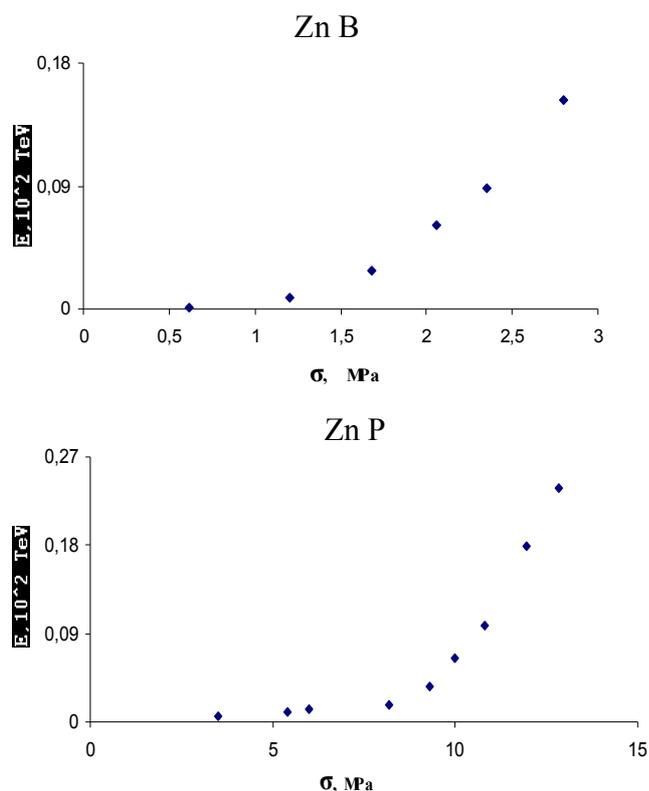


Рис.1 Изменение энергии при деформации монокристаллов цинка Zn (Zn B – базисное скольжение, Zn P – пирамидальное скольжение).

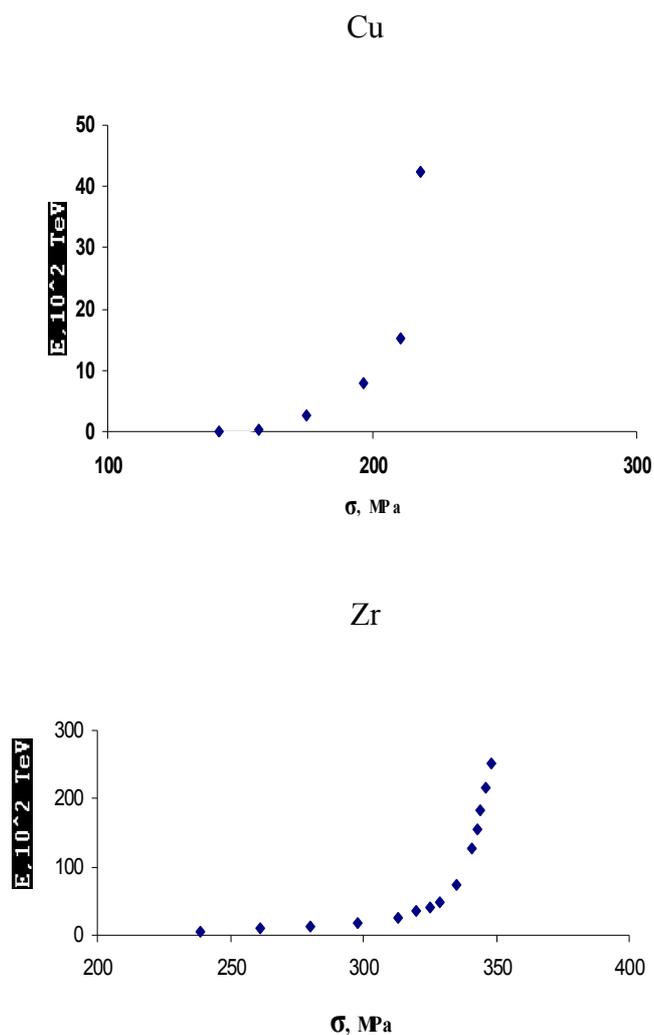


Рис.2. Изменение энергии при деформации поликристаллов циркония Zr и меди Cu.

- [1] В.Н. Никифоренко, Ф.Ф. Лаврентьев. Докл. РАН 323, 178 (2000).
- [2] В.Н. Никифоренко. Материалы международной конференции. «Актуальные проблемы прочности» 2, 168 (2012).
- [3] В.Н. Никифоренко, Ф.Ф. Лаврентьев. И.С. Брауде, О.П. Салита. Проблемы прочности 4, 115 (1996).
- [4] А.М. Косевич, А.С. Ковалев. Введение в нелинейную физическую механику (1989).
- [5] В.Н. Никифоренко, М.Е. Босин. ИФЖ 82, 6, 1194 (2009).
- [6] Г.А. Малыгин. ФТТ 40(10), 1778 (1998).
- [7] В.В. Пустовалов. ФНТ 26(6), 515 (2000).

КРИТЕРИЙ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ В РАМКАХ НЕРАВНОВЕСНОЙ ЭВОЛЮЦИОННОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ С УЧЕТОМ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СООТНОШЕНИЙ

¹Метлов Л.С., ²Мышляев М.М.

¹Донецкий физико-технический институт НАН Украины им. А.А. Галкина,
ул. Р.Люксембург, 72, Донецк, 83114, Украина, lsmet@fti.dn.ua

²Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. И.П. Бардина РАН, Москва, Россия

Сверхпластичность является одним из наиболее загадочных явлений современной науки. Для ее объяснения предложены различные модели – ротационная [1], модель, основанная на представлениях о полосах кооперированного зернограничного проскальзывания [2], основанная на локальном плавлении границ зерен [3], термодинамическая теория сверхпластичности [4] и т.д.

Известно, что в процессе сверхпластической деформации (СПД) материал может деформироваться без разрушения до 1000% и больше. В то же время, с ростом количества циклов наблюдается деградация структуры материала, которую можно ассоциировать с его разрушением. Ранее авторами была предложена модель СПД [5], которая базировалась на неравновесной эволюционной термодинамике (НЭТ) [6]. Полагается, что деградация материала в случае СПД происходит в результате накопления в процессе деформирования некоторого дополнительного дефекта структуры, который не учитывался ранее. Это могут быть, например, дислокации ориентационного несоответствия, скользящие делокализованные дислокации, стыковые дисклинации или граничные дислокации.

Поэтому для правильного описания нужно одновременно учитывать кинетику, как основного, так и дефектов более глубокого (скрытого) уровня. С учетом этого обстоятельства систему кинетических уравнений для описания явления сверхпластичности в более адаптированном варианте НЭТ можно записать в виде:

$$\frac{\partial h_g}{\partial t} = \gamma_g (\varphi_{0g} - \varphi_{1g} h_g + \varphi_{gD} h_D), \quad (1)$$

$$\frac{\partial h_D}{\partial t} = \gamma_D (\varphi_{0D} - \varphi_{1D} h_D + \varphi_{gD} h_g), \quad (2)$$

где h_g и h_D – плотности границ зерен и граничных дислокаций, γ_g и γ_D – кинетические коэффициенты, φ_{im} ($i = 0, 1, \dots, m = g, D$) – коэффициенты степенного представления. Коэффициенты φ_{im} , особенно при низших степенях представления, в свою очередь зависят от инвариантов упругих деформаций ε_{ij}^e

$$\begin{aligned} \varphi_{0m} &= \varphi_{0m}^* - g_m \varepsilon_{ii}^e + \left(\frac{1}{2} \bar{\lambda}_m (\varepsilon_{ii}^e)^2 + \bar{\mu}_m (\varepsilon_{ij}^e)^2 \right), \\ \varphi_{1m} &= \varphi_{1m}^* - 2e_m \varepsilon_{ii}^e, \end{aligned} \quad (3)$$

где ε_{ii}^e и $(\varepsilon_{ij}^e)^2 = \varepsilon_{ij}^e \varepsilon_{ji}^e$ – первый и второй инвариант тензора деформаций, $\bar{\lambda}_m$, $\bar{\mu}_m$ – коэффициенты, дающие поправки в упругие постоянные Ламе по каждому из типов дефектов.

Соотношение Тейлора для граничных дислокаций с учетом 2D размерности задачи можно записать в виде.

$$\varepsilon^e = \varepsilon_0^e + Ah_d - Bh_d^2. \quad (4)$$

Здесь первое слагаемое предел начала движения граничных дислокаций, второе слагаемое – упрочнение (торможение) на «лес» граничных дислокаций, последнее слагаемое – «ослабление» материала за счет проскальзывания по границам зерен при большом количестве граничных дислокаций (возможно, за счет эффектов локального плавления).

В рамках НЭТ отсутствует связь параметров модели с накопленной деформацией. Поэтому возникла необходимость расширить систему уравнений известным реологическим соотношением

$$\dot{\varepsilon}_b = A_b \left(\frac{\sigma}{G} \right)^2 \left(\frac{b}{d} \right)^2 \left(\frac{G\Omega}{kT} \right) \left(\frac{D_b \delta}{b^3} \right) \quad (5)$$

где b – вектор Бюргерса, d – средний размер зерна, G – модуль сдвига, D_b – коэффициент поверхностной диффузии, k – постоянная Планка, T – абсолютная температура, δ – ширина границы зерна.

Уравнение (5) можно рассматривать, как некоторый тип эволюционного уравнения. Переписывая его в терминах НЭТ, получим следующее «эволюционное» уравнение

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \gamma_\varepsilon A_b^* (\varepsilon_{ij}^e)^2 h_g^2 \varphi_g. \quad (6)$$

Здесь учтено, что ширина границы является, по сути, мерой ее энергии, поэтому вместо ширины границы в этой формуле фигурирует эта величина $\varphi_g = \varphi_{0g} - \varphi_{1g} h_g + \varphi_{2g} h_g^2$.

Имея формулу (6) мы можем рассчитать скорость деформации $\dot{\varepsilon}$ и накопленную деформацию ε , по факту эволюции состояния системы, и использовать их для расчета истинных коэффициентов скоростной чувствительности напряжения пластического течения $m = \partial \ln \sigma / \partial \ln \dot{\varepsilon}$. Можем отметить, что для выбранных параметров модели он лежит в области значений 0.5, что соответствует критерию сверхпластичности (рис. 1).

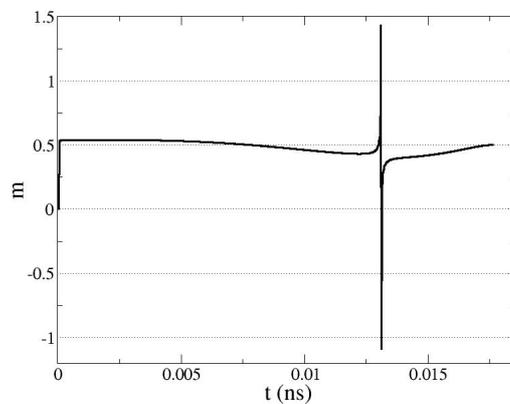


Рис. 1. Эволюция коэффициента скоростной чувствительности напряжения течения

- [1] V. Paidar, S. Takeuchi. J. Phys. III 1, 957 (1991).
- [2] А.И. Пшеничнюк, О.А. Кайбышев, В.В. Астанин. ФТТ 39, 2179 (1997).
- [3] В.Н. Перевезенцев, Ю.В. Свирина, А.Ю. Угольников. ЖТФ 72, 4, 11 (2002).
- [4] Д.А. Катаева, Ш.Т. Пазылов Я.И. Рудаев. Математическое моделирование систем и процессов 15, 46 (2007).
- [5] Л.С. Метлов, М.М. Мышляев. ФТВД 19, 4, 57 (2009).
- [6] L.S. Metlov. Phys. Rev. Lett. 106, 165506 (2011).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ, ФОРМИРУЕМЫХ ИСТОЧНИКОМ ФРАНКА-РИДА В КРИСТАЛЛАХ С ЗАРЯЖЕННЫМИ ДИСЛОКАЦИЯМИ

Манухина Д.В., Потапов А.Е., Лосев А.Ю., Супрун И.В.

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Калужский филиал, Россия, Калуга, ул. Баженова, 2

Целый ряд физических свойств твердого тела связан с движением заряженных дислокаций. Это, например, фотопластический эффект, электропластический эффект, деформационная люминесценция окрашенных ЩГК [1], дислокационные токи и эффект Степанова в ЩГК и в соединениях A^2B^6 [2] и другие. Движение заряженных дислокаций при пластической деформации аналогично протеканию электрического тока через деформируемый образец. Существует целый ряд методов, позволяющих определить величину линейной плотности заряда дислокаций. Так, в [3] определена величина линейной плотности заряда дислокаций методом дислокационных токов; она составила, примерно, величину элементарного заряда e на 50 параметров решетки, и другие методы дают близкие по величине значения. Одним из экспериментальных методов изучения динамики мезоскопических дефектов в диэлектриках и полупроводниках является метод электромагнитной эмиссии (ЭМЭ), основанный на измерении и анализе собственного электромагнитного излучения деформируемым кристаллом. В работе [4] данный метод экспериментально тестирован на монокристаллах LiF.

Поэтому для полного понимания процессов пластической деформации материалов необходимо учитывать не только упругие, но и электростатические поля. Но экспериментальное наблюдение рассмотренных явлений сталкивается с большими трудностями, связанными с многочисленными одновременно протекающими процессами (образование и дрейф дефектов решетки и электронных дефектов, появление электростатического заряда, процесс образования трещин, пластическая деформация). Большое число работ посвящено моделированию механоэлектрических явлений в кристаллах, в которых пластическая деформация связана с движением заряженных дислокаций.

Одним из основных механизмов размножения дислокаций в ходе пластической деформации является источник Франка-Рида. Источником Франка-Рида может служить отрезок дислокации, закрепленный на концах. Под действием приложенного напряжения он прогибается, пока не отщепится замкнутая дислокационная петля и восстановится исходный отрезок. Если в кристалле нет других дислокаций и дефектов, то процесс генерации петель повторится, как только петля достигнет такого расстояния от источника, при котором ее поле напряжения, тормозящее работу источника, станет мало. Но при приложенном постоянном напряжении источник не будет генерировать неограниченное число петель, т.к. процесс испускания дислокаций прекращается, когда напряжения уже испущенных дислокаций становятся равными напряжению трения в месте расположения очередной испускаемой дислокации. Если же кроме постоянного напряжения в плоскости источника будет действовать еще и переменная во времени нагрузка (ультразвук), то поведение источника существенно изменяется.

В рамках данной работы исследовались электростатические характеристики поведения источника Франка-Рида в условиях сложного нагружения, а именно одновременного воздействия постоянной и ультразвуковой нагрузок килогерцового диапазона. В качестве источника Франка-Рида рассматривалась краевая дислокация, жестко закрепленная на

дислокациях леса. Компьютерное моделирование производилось применительно к кристаллам с решеткой типа NaCl согласно методике подробно описанной в [5]. Краевая дислокация считалась равномерно заряженной с линейной плотностью заряда λ , которую рассчитывали через число f элементарных зарядов e , приходящихся на параметр решетки. Такое предположение о равномерном распределении электрического заряда вдоль линии дислокации будет достаточно хорошим приближением и для дискретного распределения носителей заряда на дислокации, если расстояние между точечными зарядами будет меньше среднего расстояния между дислокациями, т.е. $\lambda = ef/b$. Электростатические характеристик поля рассчитывались согласно методике, предложенной в [6].

Результатом работы является программный комплекс, позволяющий в режиме реального времени изучать эволюцию источника Франка-Рида в условиях сложного нагружения, а также выгружать численные результаты моделирования для дальнейшей обработки. Визуализируется изменение потенциала, напряженности электростатического поля формируемого при работе источника (рисунок 1), в каждой точки плоскости которого можно получить соответствующие числовые значения потенциала и напряженности. В рамках работы исследовалась динамика электростатических характеристик поля эволюционирующей краевой дислокации вдоль радиальных срезов. Согласно анализу полученных результатов, наблюдается инверсия знака электростатического поля, порождаемого краевой дислокацией. Такие данные были получены для горизонтального среза (рисунок 2).

Всплеск напряженности и потенциала электростатического поля соответствует критическому напряжению, т.е. напряжению срабатывания источника Франка-Рида. Полученный факт инверсии знака электростатического поля, подтверждается результатами экспериментальной работы [7], в которой отмечается смена знака наблюдается еще до достижения предела текучести.

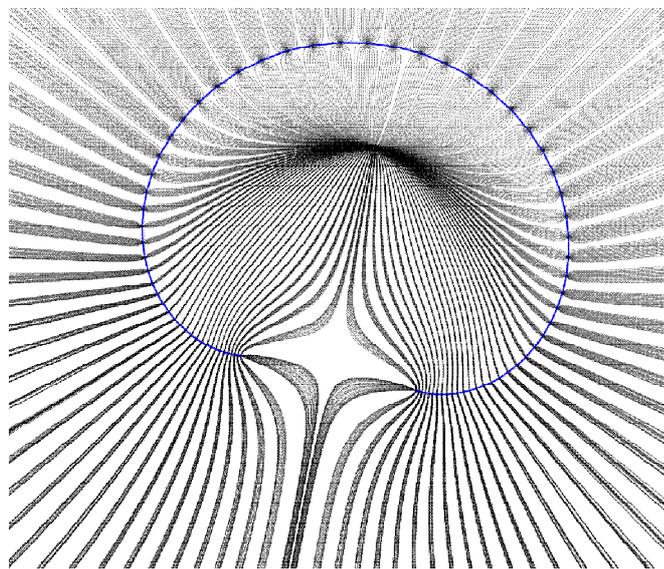


Рисунок 1– Визуализация силовых линий электростатического поля закрепленной краевой дислокации

После инверсии напряженность электрического поля возрастает, достигая максимального значения на площадке текучести, а затем быстро убывает при дальнейшем нагружении. В работе [8] объясняется убывание сигнала после прохождения площадки

текучести зависимостью заряда на дислокациях от скорости их движения, которая, в свою очередь, достигает максимального значения на площадке текучести.

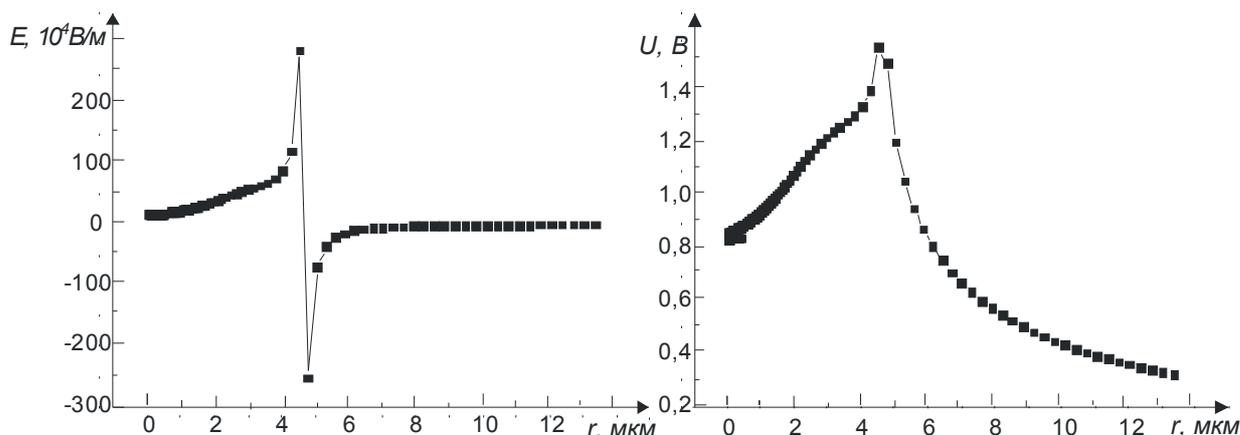


Рисунок 2. Зависимость напряженности и потенциала от радиуса дислокационной петли: частота УЗК 60 КГц, амплитуда УЗК 2,8МПа, постоянное напряжение 1 МПа, материал NaCl, первоначальная длина сегмента 2 мкм

Кроме того в работе[15] приводится исследование электрических характеристик кристаллов кремния методом постановки вольфрамовых микро зондов в ямки травления на дислокациях. В результате сравнения вольт-амперных характеристик авторы сделали вывод, что величина тока, пропускаемого вдоль дислокации, определяется действием двух приповерхностных диодов, включенных навстречу друг другу. Мильштейн С.Х., Никитенко В.Н. выдвинули предположение, что причиной наблюдаемого эффекта может являться электрический заряд дислокации, который вызывает перераспределение заряда поверхностных состояний и обуславливает появление инверсного (запирающего) слоя у поверхности образца.

- [1] А.В. Полетаев, С.З. Шмурак. ФТТ **12**, 3567 (1984).
- [2] А.Ю. Осипьян, В.Ф. Петренко. Физика соединений A_2B_6 . Наука, М. (1986). 71 с.
- [3] Физика соединений / под ред. А.Н. Георгобиани, М. К. Шейнкмана. Наука, М. (1986).С. 320.
- [4] А.А. Шибков. Заводская лаборатория **71**, 20 (2005).
- [5] Д.В. Манухина, А.Е. Потапов, А.Ю. Лосев, И.В. Супрун. Различные подходы к математическому и компьютерному моделированию эволюции источника Франка-Рида в ультразвуковом поле. Вестник ТГУ им Г.Р. Державина **17**, 1095 (2012).
- [6] Ю.И.Тялин, В.А. Тялина, Д.В. Золотова. Перспективные материалы **2**, 580 (2007).
- [7] Н.А. Тяпунина, Э.П. Белозерова. УФН **156**, 706 (1988).
- [8] С.Х. Мильштейн, В.Н. Никитенко. Письма в ЖЭТФ **13**, 329 (1971).

МОДИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕРМАНИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПРОТОНАМИ

Жарких Ю.С., Лысоченко С.В., Лебедь С.А., Кухаренко О.Г., Толмачев Н.Г., Третьак О.В.

Институт высоких технологий Киевского национального университета
имени Тараса Шевченко,
01601 Украина, г.Киев, ул. Владимирская 64, e-mail: lys@univ.kiev.ua

В современной микроэлектронике нашла широкое применение технология модификации полупроводников пучками ионов. Она применяется для легирования полупроводников ионами примеси, ядерного легирования, легирования дефектами и др. Одним из основных применений такой модификации свойств полупроводников является создание насыщенных дефектами скрытых слоев большой площади при облучении протонами в технологии “Smart Cut”. В процессе отжига локальные дефекты кристаллической решетки сливаются и образуются поры наноразмерного масштаба. Это приводит к ослаблению механической прочности кристалла и позволяет производить отрыв тонкой пленки кремния при изготовлении структур типа “кремний на изоляторе” [1]. Сходные процессы ослабления механических свойств материалов используются и в технологии РВМ (Proton Beam Micromachining), которая позволяет с прецизионной точностью “рисовать” пучками протонов различные структуры на точно заданной глубине. В тоже время оборванные связи (ОС) образующиеся при облучении могут быть также и электрически активными центрами, которые влияют на электрофизические характеристики полупроводника. Например, акцепторные свойства ОС были обнаружены при исследовании проводимости поверхностей германия, получаемых сколом [2-5]. В этой связи большой интерес может представлять метод создания электрически активных областей в германии при имплантации протонов. Принимая во внимание высокую проникающую способность хорошо сфокусированного пучка протонов, этот способ применим для создания в глубине полупроводника проводящих образований низкой размерности (двумерных каналов, одномерных шнуров, квантовых точек). В работе приведены первые результаты электрофизических исследований проводящих каналов, формируемых протонным облучением германия.

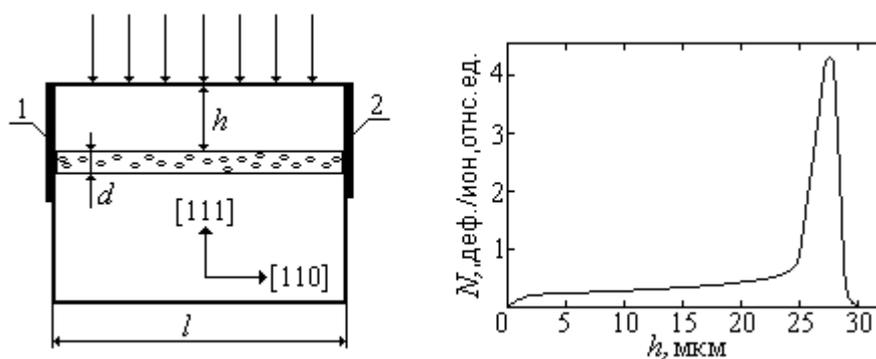


Рис.1. (а) - Конструкция образца в разрезе и его ориентация по кристаллографическим направлениям. $h \approx 30$ мкм – глубина залегания, $d \approx 2$ мкм - толщина, l - длина проводящего канала, 1-2 контакты из индия. Направление имплантации протонов показано стрелками. (б) – Рассчитанное распределение дефектов по глубине образца.

В экспериментах образцы (рис. 1(а)) изготавливались из германия, легированного сурьмой ($2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) и золотом ($4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) и имели удельное сопротивление $\rho \geq 2 \cdot 10^5$ Ом·см при температуре $T=77\text{К}$. Уровень легирования германия выбирался для исключения влияния проводимости необлученной части образца на результаты измерений. Для создания контактов в боковые грани образцов вплавливались полоски из индия.

Импламентация протонов с энергией $E=(1,8 \pm 0,0002)\text{МэВ}$ проводилась вдоль направления [111] при температуре $T=300\text{К}$ по технологии РВМ (Proton Beam Micromachining) [6]. Образцы облучали по пикселям, диаметр которых составлял 40 мкм. Длина области имплантации l и ее ширина w варьировались в пределах (0,8-5,5) мм и (0,055-3) мм соответственно. Дозы имплантированных протонов составляли $1,8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $3,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и 10^{15} см^{-2} . При выбранных параметрах пучка, рассчитанный по программе SRIM максимум дефектообразования в германии располагался на глубине $h \approx 30$ мкм, а толщина области, в которой сосредотачивалась основная часть радиационных дефектов $d \approx 2$ мкм. Распределение дефектов по глубине образца при облучении показано на рис 1(б).

После имплантации протонов образцы помещались в жидкий азот в котором и происходили электрофизические исследования. При всех дозах имплантации между контактами 1 и 2 фиксировалась проводимость σ_p , приблизительно на два порядка превосходящая проводимость контрольных образцов, что позволяло сделать вывод о произошедшей модификации электрофизических свойств германия после облучения протонами. Поскольку модифицирование материала протонным пучком происходит, в основном, в тонком слое в глубине образца, то и появление проводимости связано с возникновением здесь проводящего канала (рис.1(а)).

Проводимость каналов σ_p при всех дозах облучения составляла $\approx 10^{-3} \Omega^{-1}/\square$ и не изменялась если электрическая мощность, рассеиваемая на образце $P \leq 10 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$.

Обычной практикой ионного легирования является проведение постимплантационного отжига. Нами для прогрева материала на образец подавались импульсы напряжения длительностью $\Delta t \approx 3$ с с подводимой мощностью $P \geq 200 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$. Проводимость образца при этом увеличивалась и после проведения серии таких отжигов она достигала своего максимального значения $\sigma_{p \max} \approx 10^{-2} \Omega^{-1}/\square$. Значения σ_p и $\sigma_{p \max}$ не изменялись при выдержке образцов в жидком азоте в течении более одного месяца, а при выдержках на воздухе при $T=300\text{К}$ в течении не менее 3-4 суток.

Холловскими исследованиями, проведенными при дозе имплантации $3,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, было установлено, что проводимость $\sigma_{p \max}$ осуществляется свободными дырками с концентрацией $\Gamma_p \approx 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и подвижностью $\mu_p \approx 10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Дырочный тип проводимости канала свидетельствует о том, что ОС, образующиеся под поверхностью образца при бомбардировке протонами, являются такими же акцепторными центрами, как ОС на сколотой поверхности германия [2-5].

Механизм увеличения числа оборванных связей в данном случае может быть таким же, как хорошо изученный в технологии "Smart Cut". Действительно, плотность протонов, внедренных в область канала была более 10^{18} см^{-3} , что намного превышает предельно возможную растворимость водорода в германии ($\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Поэтому здесь образуются поры наноразмерного масштаба, заполненные водородом под высоким давлением. Давление становится еще большим при повышении температуры области канала во время прогревов.

Это приводит к увеличению размеров пор за счет разрыва межатомных связей кристаллической решетки. Размеры изменяются анизотропно: преимущественный рост пор происходит вдоль плоскости (111), которая в германии является плоскостью легкого скалывания [2]. По мере роста, соседние поры сливаются. Проводимость канала достигает своего предельного значения σ_{pi} после того, как исчерпываются возможности возникновения ОС за счет разрастания нанопор. При этом заканчивается формирование области скрытого расслоения под поверхностью образца. Она состоит из параллельных участков плоскостей (111), которые распределены по толщине канала таким же образом, как были распределены исходные поры. На переходах от одного участка к другому возникают ступени, на краях которых остаются ненасыщенные ОС. Захватывая электроны, они приводят к появлению дырочной проводимости так же, как на механически сколотой поверхности германия [3-5]. Размеры таких электрически активных областей в германии и составляющих их нанопор могут целенаправленно контролироваться с целью создания проводящих образований низкой размерности (двумерных каналов, одномерных шнуров, квантовых точек). Для этого могут использоваться такие технологические параметры процесса как энергия и доза имплантированных ионов, кристаллографическая ориентация образца во время имплантации, а также длительность и температура отжига.

Оборванные ковалентные связи химически активны. При взаимодействии с окружающей средой они насыщаются и перестают выполнять функцию акцепторов. Скорость этого процесса определяется условиями доступа и активностью среды. Так, проводимость открытой механически сколотой поверхности исчезает после выдерживания образца на воздухе в течение нескольких секунд [3]. В нашем случае проводимость канала мало изменялась при выдерживании образца в атмосфере лаборатории (300К) течение трех суток, а затем постепенно падала до нуля на протяжении более десяти суток. Относительно большое время релаксации проводимости может быть связано с затруднением доступа воздуха к скрытому в объеме образца каналу. Более вероятной причиной насыщения оборванных валентностей является их взаимодействие с химически активным водородом, внедренным при протонной имплантации [1]. Реакция имеет активационный характер и практически не протекает при 77К. Этот вывод следует из того установленного факта, что проводимость канала оставалась практически неизменной при хранении образцов в жидком азоте в течение месяца.

В заключение отметим установленное различие подвижностей дырок в поверхностном μ_{ps} и скрытом μ_p проводящих каналах. При толщине скрытого канала $d \approx 2$ мкм $\mu_p \approx 10^4$ см²·В⁻¹·с⁻¹, что типично для объема германия при 77К. А в канале у сколотой поверхности подвижность дырок на порядок ниже $\mu_{ps} \approx 10^3$ см²·В⁻¹·с⁻¹. Здесь дырки зажаты в тонком канале ($\approx 10^{-2}$ мкм) и поэтому эффективно рассеиваются на поверхностных заряженных центрах [2-5].

- [1] В.В. Козловский, В.А. Козлов, В.Н. Ломасов, ФТП **34**, 129 (2000).
- [2] V.N. Dobrovolskii, Yu.S. Zharkikh, Phys. Stat.Sol. **6a**, 655 (1971).
- [3] Ю.С. Жарких, С.В. Лысоченко, Письма в ЖЭТФ **31**, 753 (1980).
- [4] Yu.S. Zharkikh, S.V. Lysochenko, Surf. Sci. Lett. **145**, 1513 (1984).
- [5] Yu.S. Zharkikh, S.V. Lysochenko, Surf. Sci. **177**, 615 (1986).
- [6] С.О. Лебедь, О.Г. Кухаренко, М.Г. Толмачев и др., Вопросы атомной науки и техники: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение №5, 131 (2012).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЫДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ ZnSe ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ

Левченко В.И., Труханова Е.Л.

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», 220072, г.Минск, ул.П.Бровки, 19

В настоящее время нелегированный селенид цинка широко применяется в инфракрасной оптике, для изготовления пассивных элементов оптических приборов, в качестве материала подложек сине-зеленых инжекционных лазеров, а также в качестве кристаллической матрицы легированных переходными металлами генерирующих сред и пассивных затворов среднего инфракрасного диапазона [1]. Монокристаллы этого материала получают различными методами, среди которых следует особо отметить метод выращивания из собственного пара при минимальном полном давлении. Этот метод позволяет обеспечить стабильную и воспроизводимую скорость роста, что важно для получения высокого качества кристаллов. Однако в большинстве случаев на стадии, послеростового охлаждения, качество кристаллов катастрофически ухудшается: в объеме их выделяются малоразмерные темные включения и значительно увеличиваются оптические потери.

Целью настоящей работы было изучение механизма образования этих включений и разработка методики недопущения их выделения в процессе охлаждения кристаллов.

Экспериментальные исследования проводились в закрытой горизонтальной ростовой системе для выращивания кристаллов при минимальном полном давлении собственного пара. В качестве исходного материала использовался предварительно синтезированный из элементарных компонент, (Zn(6N), Se(5N6)), селенид цинка. Шихта для минимизации загрязнений синтезировалась при относительно низкой (~ 800 °C) температуре путем взаимодействия элементарных Zn и Se в паровой фазе, минуя жидкую. Ростовые эксперименты проводились в горизонтальной двухзонной трубчатой печи с независимой регулировкой и автоматической стабилизацией температуры зон с точностью ± 1 °C. В качестве ростового контейнера использовались цилиндрические ампулы из плавленого кварца, включающие ростовой отсек с внутренним диаметром 10 мм и длиной 100 мм и пароотводную трубку диаметром 2 мм, конец которой находился вне печи. Полученная таким образом исходная поликристаллическая шихта измельчалась до размера гранул 1-1,5 мм и загружалась в ростовой отсек ампулы, после чего ампула откачивалась до остаточного давления $\sim 1 \times 10^{-5}$ Тор. Для гарантированного обезгаживания нагретую ампулу обрабатывали по методике [2]. Процесс выращивания кристаллов проводился при фиксированной температуре 1050 °C и перепаде температуры между зонами испарения и кристаллизации 10-20 °C. Режим послеростового охлаждения кристаллов варьировался с целью исследования механизма выделения селена. После завершения стадии охлаждения кристалл извлекался из ампулы и разрезался на пластины. Далее пластины подвергается механической шлифовке и полировке.

Особенности выделения селена исследовались методом оптической микроскопии в поляризованном свете, на просвет и отражение, а также методом исследования оптического поглощения в диапазоне длин волн 400-3000 нм. Для проведения микроскопических исследований применялся поляризационный микроскоп AMPLIVAL pol-u. Измерения спектров оптической плотности при комнатной температуре проводились на автоматизированном спектрофотометре Cary 500.

Прежде всего, была исследована зависимость количества выделений от скорости послеростового охлаждения кристалла. Для этого было выращено два кристалла

цилиндрической формы, отличающихся только скоростью охлаждения (5 и 500 °С/ч). После охлаждения до комнатной температуры оба кристалла были разрезаны на пластины перпендикулярно направлению роста. Далее пластины подвергались механической шлифовке и полировке.

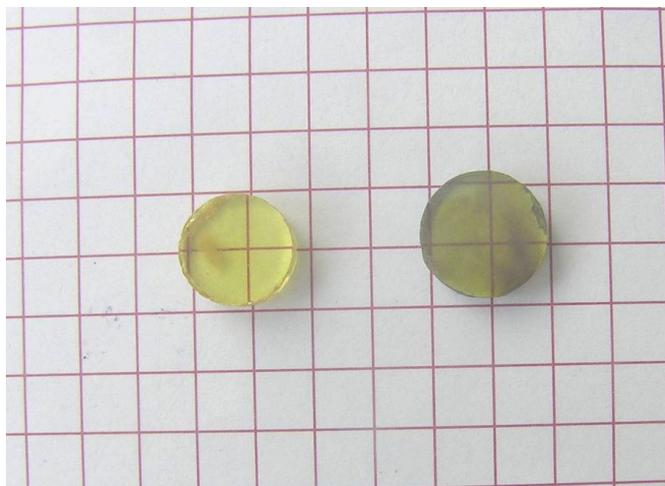


Рис1. Внешний вид пластин, вырезанных из медленно (1) и быстро (2) охлажденных слитков ZnSe.

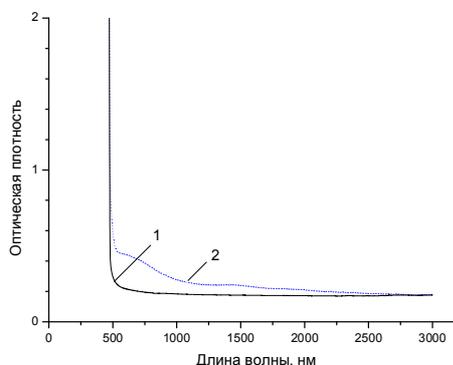


Рис2. Оптическая плотность пластин, вырезанных из медленно (1) и быстро (2) охлажденных слитков ZnSe.

Рис.1 иллюстрирует внешний вид пластин, вырезанных из медленно (1) и быстро охлажденных (2) слитков. Как видно в цветном изображении невооруженным глазом, медленно охлажденная пластина имеет желтый цвет и высокую прозрачность, в отличие от зеленого цвета и низкой прозрачности быстро охлажденной. Микроскопические исследования в поляризованном свете показали, что “мутность” зеленых кристаллов обусловлена наличием в их объеме малоразмерных темных включений. Как видно, эти включения распределены по площади пластины хаотически, имеют овальную форму и большой разброс по величине. Сканирование фокуса микроскопа по толщине пластин показывает, что включения присутствуют по всей толщине всех пластин быстро охлажденного слитка, следовательно, во всем объеме слитка. При этом, как видно из сопоставления спектров оптической плотности пластин ZnSe, вырезанных из медленно и быстро охлажденного материала (Рис. 2), для быстро охлажденных кристаллов характерно повышенное поглощение в прикраевой области спектра, что свидетельствует о повышенном содержании выделений. Спектральное положение повышенного поглощения свидетельствует о том, что наблюдаемые выделения есть выделения селена.

Распределение выделений по длине слитка исследовано путем измерения оптической плотности пластин, вырезанных последовательно от основания к вершине слитка ZnSe. Полученные результаты представлены на Рис.3. Как видно оптические потери, зависящие от количества выделений, монотонно уменьшаются в направлении от основания слитка к его вершине.

Таким образом, в отличие от хаотического распределения в плоскости, перпендикулярной направлению роста, по оси роста количество включений закономерно и уменьшается в направлении роста.

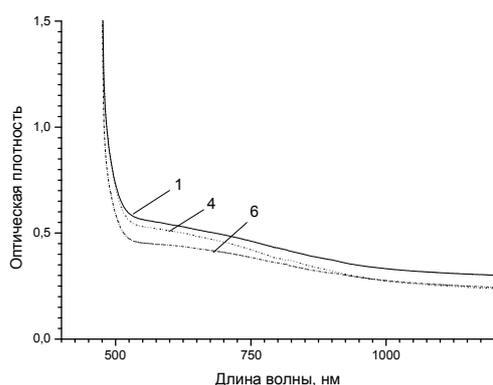


Рис.3. Оптическая плотность пластин, последовательно вырезанных от основания к вершине быстро охлажденного слитка ZnSe. Номера кривых на графике соответствуют номерам пластин.

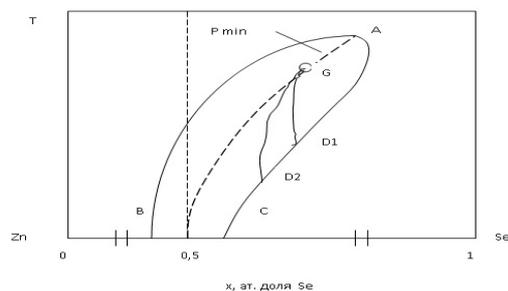


Рис.4. T-x проекция в области гомогенности ZnSe гипотетической диаграммы селенида цинка.

Наблюдаемые экспериментально зависимости роста кристаллов ZnSe из собственного пара при минимальном полном давлении объясняются особенностью T-x проекции фазовой диаграммы, в частности зависимостью P min [3] и от температуры. Как видно на Рис.3, при понижении температуры состав кристалла должен изменяться в сторону уменьшения селена последовательно путем диффузии в слитке, испарения в свободный объем ампулы и конденсации в пароотводную трубку ампулы. При этом важна скорость принудительного охлаждения кристалла. Если она достаточно мала, все вышеуказанные стадии массопереноса завершаются. При этом единственным изменением кристалла в процессе охлаждения будет изменение его состава, выделения селена не происходит. Если же скорость принудительного охлаждения кристалла недостаточно мала, и все стадии массопереноса не успевают завершиться, то избыточный селен выделяется в объеме кристалла.

- [1] L.D. DeLoach, R.H. Page, G.D.Wilke, S.A.Payne, W.F. Krupke. IEEE J. of Quantum Electronics **32**, 6, 885 (1996).
- [2] Левченко В.И., Постнова Л.И., Якимович В.Н. Способ термической обработки шихты для выращивания кристаллов селенида цинка // Патент на изобретение РБ, приоритет 2010.12. 23, дата опубликования 2012.03.14.
- [3] В. П. Зломанов, А. В. Новоселова. P-T-x-диаграммы состояния систем металл-халькоген.- М: Наука, 1987.208 с.

ФОРМИРОВАНИЕ ТРИВАКАНСИЙ В КРЕМНИИ N-ТИПА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОНАМИ С $E = 4$ МэВ

¹Ластовский С.Б., ¹Мурин Л.И., ¹Богатырев Ю.В., ²Литвинко А.Г., ³Markevich V.P.

¹ ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,

220072, Минск, ул. П. Бровки, 19, E-mail: lastov@ifftp.bas-net.by

² Белорусский национальный технический университет, г. Минск

³ The University of Manchester, Manchester M13 9PL, UK

В работах [1, 2] идентифицированы акцепторные и донорные уровни тривакансии V_3 в кремнии. Показано, что V_3 в Si является бистабильным дефектом, который в нейтральном и однократно отрицательно заряженном состоянии может находиться в двух конфигурациях, четырехкратно-координированной (*FFC*) и планарной (110). Структура *FFC* имеет самую низкую конфигурационную энергию для центра V_3 в нейтральном зарядовом состоянии. В *FFC* конфигурации V_3 имеет тригональную симметрию и акцепторный уровень у $E_c - 0,075$ эВ. Планарная (110) структура с C_{2v} симметрией обладает самой низкой конфигурационной энергией для V_3 в зарядовых состояниях 2-, 1-, 1+, и 2+. Энергетические уровни тривакансии, находящейся в планарной (110) конфигурации, следующие: $E(2-/-) = E_c - 0,36$ эВ, $E(-/0) = E_c - 0,46$ эВ, $E(0/+) = E_v + 0,19$ эВ, и $E(+/2+) = E_v + 0,105$ эВ [1, 2].

В работе [2] отмечалось, что в облученном электронами с $E = 6$ МэВ p-Si концентрация тривакансий составляла по отношению к концентрации дивакансий 20÷25%. Результаты детального исследования кинетики накопления V_3 в кремнии *n*-типа на сегодняшний день практически отсутствуют. Целью данной работы является исследование эффективности введения тривакансий в базовую *n*-область кремниевых диодных $p^+—n$ -структур в результате облучения электронами с $E = 4$ МэВ.

Исследуемые диодные $p^+—n$ -структуры изготавливались на пластинах с эпитаксиальным слоем кремния КЭФ-28 (подложка ЭКЭС-0,01) толщиной порядка 48 мкм. *P-n*-переход создавался имплантацией бора в *n*-базу с последующим отжигом при 1470 К. Глубина залегания *p-n*-перехода составляла 11÷12 мкм, площадь — $9,4 \cdot 10^{-2}$ см². В качестве омических контактов напылялся алюминий.

Облучение образцов проводилось на линейном ускорителе электронов ЭЛУ-4 (номинальная энергия электронов $E_e = 4$ МэВ) в НПЦ НАН Беларуси по материаловедению. Величина энергии электронов определялась по длине их пробега в меди с точностью $\pm 1,0$ %. Дозиметрический контроль (измерение плотности потока электронов) осуществлялся с помощью цилиндра Фарадея.

Термический отжиг облученных образцов при температурах 50÷150°C проводился в печи на воздухе. Температура в зоне отжига контролировалась термопарой платина—платина-родий.

Определение характеристик радиационных дефектов (энергия активации, сечение захвата носителей заряда) в базовой области *p—n*-структур осуществлялось методом нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (Deep Level Transient Spectroscopy — *DLTS*). Все спектры измерялись в режиме перезарядки ловушек основными носителями заряда с длительностью импульса заполнения 10 мкс, окном скорости эмиссии 190 с⁻¹, напряжениями смещения -10 В и заполнения — 0.

На рис. 1а показаны *DLTS* спектры диодных $p^+—n$ -структур, облученных электронами с $E = 4$ МэВ разными флюенсами (F) электронов и отожженных в течение 30 минут при 100 °С. Все пики, наблюдаемые на *DLTS*-спектрах, связаны с радиационными дефектами.

Вид представленных спектров характерен спектрам, приводимым в литературе для облученных электронами кислородсодержащих кристаллов Si:P [3]. Сравнение измеренных значений параметров ловушек, ответственных на спектрах за пики с максимумами при 135 и 230 К, с известными литературными данными для радиационных дефектов в кристаллах Si:P позволяет соотнести их с эмиссией электронов из дву- и однократно отрицательных зарядовых состояний дивакансий (V_2) [3]. Отметим, что на DLTS-спектрах не показан пик комплекса кислород-вакансия (А-центра) с максимумом при $T = 95$ К. Его амплитуда превышает амплитуды пиков V_2 в 5-6 раз. Так как целью данной работы не является исследование А-центра, то для большей наглядности спектры рассматриваются в интервале температур выше 110 К.

На рис. 1б показаны аналогичные DLTS спектры для тех же диодных p^+n -структур, что и на рис. 1а, после пропускания через структуры прямого тока $I_{np} = 0,4$ А в течение 3 минут при 200 К. Инжекция неосновных носителей заряда (дырков) в n -базу облученных диодов приводит к заметному изменению спектров при 170÷270 К. Как отмечалось в работах [1, 2], здесь появляются дополнительно два новых DLTS пика, принадлежащих акцепторным уровням тривакансии. То есть, инжекционная обработка облученных диодных p^+n -структур позволяет перевести V_3 из FFC конфигурации с тригональной симметрией и акцепторным уровнем у $E_c - 0,075$ эВ в планарную (110) с C_{2v} симметрией с акцепторными

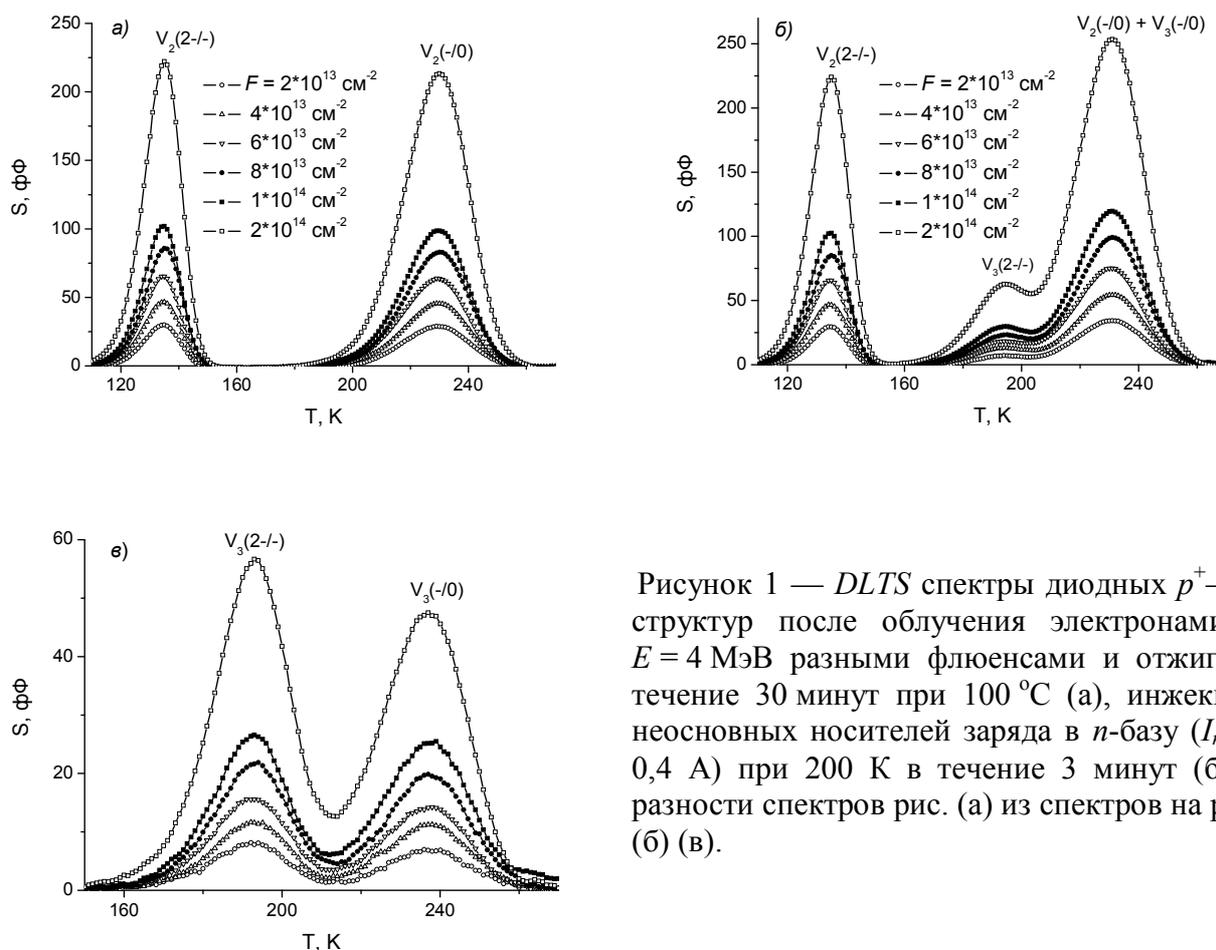


Рисунок 1 — DLTS спектры диодных p^+n -структур после облучения электронами с $E = 4$ МэВ разными флюенсами и отжига в течение 30 минут при 100°C (а), инжекции неосновных носителей заряда в n -базу ($I_{np} = 0,4$ А) при 200 К в течение 3 минут (б) и разности спектров рис. (а) из спектров на рис. (б) (в).

уровнями в $y E_c - 0,36$ и $E_c - 0,46$ эВ [1, 2]. Отжиг образцов при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 минут возвращает V_3 обратно в FFC конфигурацию и $DLTS$ -спектры приобретают вид, как и на рис. 1а. Следует отметить, что аналогичные трансформации $DLTS$ -спектров имеют место и при повторных (многократных) инжекционно-термических обработках облученных диодных p^+n -структур.

По своим параметрам уровни V_3 близки к параметрам уровня $V_2(-/0)$ и на спектрах соответствующие им пики накладываются друг на друга. Наиболее отчетливо пики $V_3(2-/)$ и $V_3(-/0)$ можно наблюдать после вычитания спектров на рис. 1а из аналогичных спектров на рис. 1б. Результат такого вычитания представлен на рис. 1в.

Амплитуда $DLTS$ пика напрямую зависит от концентрации ловушек [4]. Следовательно, полученные результаты позволяют сравнить скорости введения дивакансий и тривакансий в n -базу диодных p^+n -структур при облучении электронами с энергией 4 МэВ. На рис. 2 показаны зависимости амплитуд $DLTS$ -пигов $V_2(2-/)$, $V_2(-/0)$, $V_3(2-/)$ и $V_3(-/0)$ от флюенса электронного облучения. Видно, что в исследуемом диапазоне флюенсов полученные зависимости можно описать линейными функциями типа: $S_{\max} = k \cdot F$. Для уровней дивакансии значение коэффициента $k = 1,09 \cdot 10^{-12}$, а для тривакансий — $2,77 \cdot 10^{-13}$ фФ·см². Отношение указанных коэффициентов позволяет судить об эффективности введения тривакансий по сравнению с дивакансиями. Это отношение с точностью до нескольких сотых долей близко к 4.

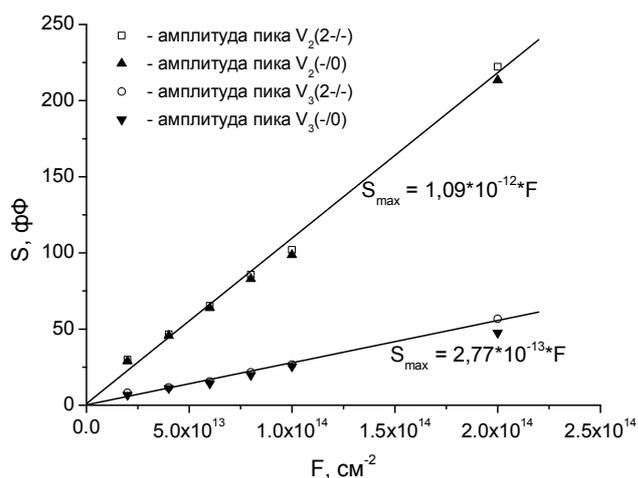


Рисунок 2 — Зависимости амплитуд $DLTS$ -пигов $V_2(2-/)$, $V_2(-/0)$, $V_3(2-/)$ и $V_3(-/0)$ от флюенса электронного облучения.

Таким образом, концентрация тривакансий, вводимых в n -базу при облучении электронами с $E = 4$ МэВ кремниевых диодных p^+n -структур, составляет порядка 25% от концентрации дивакансий.

[1] V.P. Markevich, A.R. Peaker, S.B. Lastovskii, L.I. Murin, J. Coutinho, V.J.B. Torres, P.R. Bridson, L. Dobaczewski, E.V. Monakhov, B.G. Svensson. Phys. Rev. **B80**, 235207 (2009).
 [2] V.P. Markevich, A.R. Peaker, B. Hamilton, S.B. Lastovskii, L.I. Murin, J. Coutinho, V.J.B. Torres, L. Dobaczewski, B.G. Svensson. Phys. Status Solidi **A208**, 568 (2011).
 [3] V.P. Markevich, A.R. Peaker, S.B. Lastovskii, L.I. Murin, J.L. Lindstrom. J. Phys.: Condensed Matter. **15**, S2779 (2003).
 [4] D.V. Lang. J. Appl. Phys. **45**, 3023 (1974).

ГЕКСАДЕКАПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СПЕКТРАХ ЯКР ^{115}In В InSe

¹Ластивка Г.И., ¹Хандожко А.Г., ¹Хандожко В.А., ²Ковалюк З.Д.

¹Черновицкий национальный университет им. Ю. Федыковича,
58012 Украина, г. Черновцы, ул. Коцюбинского, 2

²Институт проблем материаловедения НАН Украины, Черновицкое отделение,
58001 Украина, г. Черновцы, ул. Ирины Вильде, 5, E-mail: zakhar.kovalyuk@gmail.com

Присутствие гексадекапольного взаимодействия в ЯКР предсказано во многих научных публикациях, однако прямые экспериментальные доказательства найдены лишь в некоторых случаях для ядер с большим массовым числом, таких как ^{127}I , ^{121}Sb , ^{123}Sb или ^{175}Lu . Проблема обнаружения такого взаимодействия заключается в том, что оно является исчезающе малым и, по утверждению исследователей, находится на границе обнаружимости измерительной техники [1]. Кроме того, ситуация усугубляется и тем, что данный эффект существует на фоне большой величины квадрупольного момента этих же ядер, который маскирует проявление гексадекапольного взаимодействия малой величины.

Проявление гексадекапольного взаимодействия возможно в слоистых кристаллах с сильной анизотропией химической связи, таких например, как InSe для ядер ^{115}In , обладающих значительным квадрупольным моментом [2]. Этот факт подтвержден при исследовании ЯКР в подобных соединениях с сильной анизотропией физических свойств, а также указаны принцип отбора и условия измерения гексадекапольного взаимодействия [3].

Более приемлемыми для таких исследований являются также некубические кристаллы, в которых расщепленный зеемановский спектр ядер позволяет возбуждать переходы между каждой парой уровней в отдельности, а значительное время спин-решеточной релаксации дает возможность проводить исследования при комнатных температурах [4].

В общем виде, ядерные квадрупольные и гексадекапольные взаимодействия в кристаллах можно описать гамильтонианом [5]:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_M, \quad (1)$$

где \mathcal{H}_Q – гамильтониан, описывающий ядерные квадрупольные взаимодействия и \mathcal{H}_M – гамильтониан, описывающий ядерные гексадекапольные взаимодействия.

Для ядер при отсутствии внешнего магнитного поля гамильтониан \mathcal{H}_Q может быть представлен в виде [5]:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 Qq}{4I(2I-1)} \left[(3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I} \cdot \mathbf{I}) + \frac{\eta}{2} (\mathbf{I}_+^2 + \mathbf{I}_-^2) \right], \quad (2)$$

где I – спин ядра, \mathbf{I} – оператор ядерного спина ($\mathbf{I}_\pm = \mathbf{I}_x \pm i\mathbf{I}_y$), eQ – квадрупольный момент ядра, eq – вторая производная электрического потенциала в месте расположения ядра, η – параметр асимметрии, и $e^2 Qq$ – константа квадрупольной связи.

Гамильтониан \mathcal{H}_M имеет следующий вид

$$\mathcal{H}_M = \frac{e^2 Hh}{128I(I-1)(2I-1)(2I-3)} \left[35\mathbf{I}_z^4 - 30\mathbf{I}_z^2 (\mathbf{I} \cdot \mathbf{I}) + 3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{I})^2 + 25\mathbf{I}_z^2 - 6(\mathbf{I} \cdot \mathbf{I}) \right], \quad (3)$$

где eH – гексадекапольный момент ядра, eh – четвертая производная электрического потенциала в месте расположения ядра ядра, $e^2 Hh$ – константа гексадекапольной связи.

При аксиально-несимметричном окружении ядра частота для ЯКР может быть определена с учетом параметра асимметрии и для изотопов со спином $I = 9/2$ равна [7]

$$\nu = \frac{eQq_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где q_{zz} – градиент электрического поля в месте расположения ядра. Параметр асимметрии, указывающий степень отклонения q_{zz} от аксиального распределения будет определяться как

$$\eta = \left| \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}} \right|, \quad (5)$$

где направление осей выбрано таким образом, что $q_{xx} < q_{yy} < q_{zz}$ и $0 < \eta < 1$. Для слоистых кристаллов ряда GaS, GaSe, InSe с гексагональной структурой характерно наличие аксиальной симметрии градиента электрического поля, поэтому параметр асимметрии η для ЯКР в этих соединениях можно исключить. Другой особенностью InSe является сильная анизотропия физических свойств, что отражается и в химической связи In – Se.

Можно предполагать, что если наибольший вклад в ядерные квадрупольные взаимодействия вносят валентные p – электроны резонирующего атома, а в ядерные гексадекапольные взаимодействия – валентные d – или f – электроны [5], тогда наибольшие значения гексадекапольного момента должны иметь ядра с максимально искаженной фигурой зарядового распределения, а именно – ядра с максимальным квадрупольным моментом.

В данной работе, с целью интерпретации природы возникновения мультиплетности спектров ЯКР в слоистом кристалле InSe, проведены исследования спектров ЯКР ^{115}In .

Как отмечалось, для атомных ядер с большим массовым числом характерно неравномерное распределение электрических зарядов в окружении ядра. При значительном квадрупольном моменте и благодаря наличию гексадекапольного момента ядра, а также его взаимодействия с анизотропным электрическим полем кристалла, это приводит к дополнительному возбуждению квадрупольных энергетических уровней. Возможность появления дополнительных линий в InSe, вызванных гексадекапольным расщеплением резонансных линий в спектрах ЯКР была замечена в работе [8].

Для эксперимента использованы монокристаллы InSe выращенные методом Бриджмена. С целью ослабления влияния на спектры ЯКР несовершенств кристаллической решетки в виде дефектов упаковки, дислокаций, а также разупорядочения в системе политипов, проводился длительный отжиг в вакууме при пониженных температурах ($150 \div 250^\circ\text{C}$).

Спектры ЯКР получены на образцах объемом $\leq 0,25 \text{ см}^3$ с помощью импульсного спектрометра ЯКР с Фурье - преобразованием сигнала спиновой индукции. Спектры записаны при температуре $T = 290 \text{ К}$. В процессе регистрации спектра температура образца поддерживалась постоянной. Для увеличения соотношения сигнал/шум применялось цифровое усреднение спектров.

Нами наблюдались сложные мультиплетные спектры ЯКР, которые по форме существенно отличаются для четырех спиновых переходов $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$, $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$, $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 9/2$. В эксперименте радиочастотное поле (H_1) было направлено вдоль атомных слоев кристалла, т. к. в этом случае наблюдается максимум интенсивности резонансного сигнала [9].

Поскольку кристаллическая структура InSe обладает осевой симметрией градиента электрического поля ($\eta = 0$), то соотношение частот переходов должно соответствовать $\nu_1:\nu_2:\nu_3:\nu_4=1:2:3:4$ [7]. Экспериментально измеренные частоты для характерных линий спектра четырех резонансных переходов показали, что это соотношение справедливо только

для частот ν_1 и ν_2 , в то время когда для высших частот (ν_3, ν_4) наблюдаются отклонения: 10,25; 20,5; 30,76; 41,05 МГц.

Наблюдаемую разницу в спектрах ЯКР нельзя связать с изменением политипной структуры кристалла либо параметра асимметрии η с увеличением частоты энергетических переходов. Также, это различие трудно объяснить появлением волн зарядовой плотности в кристалле, наблюдение которых более вероятно для низких температур, чем для комнатных.

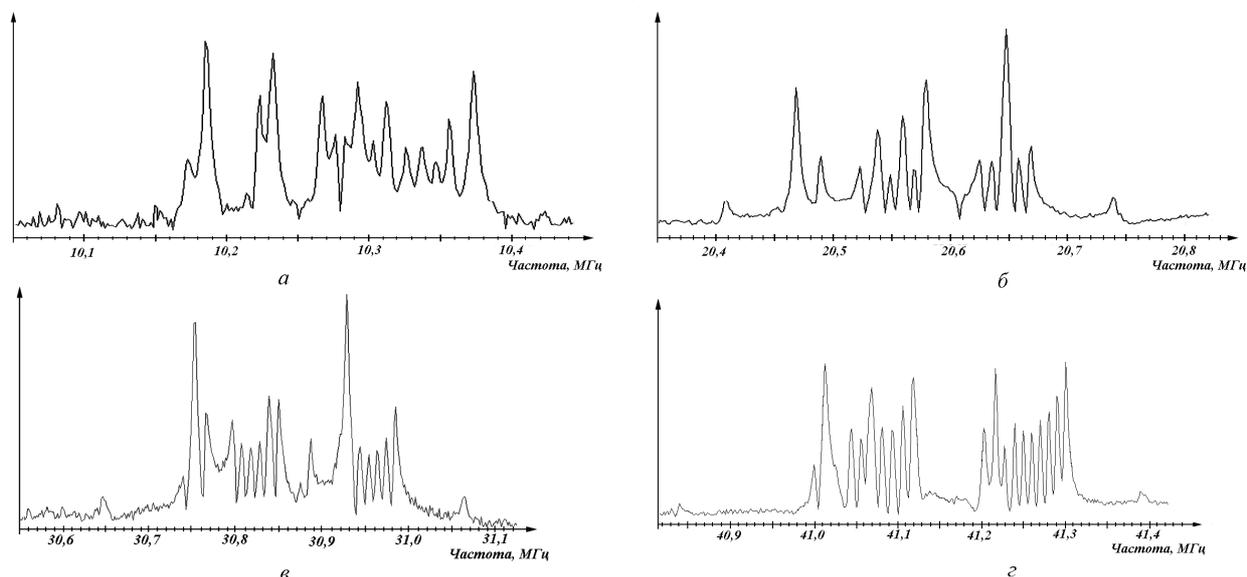


Рисунок 1 – Форма спектров ^{115}In в InSe для переходов: $a - \pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$; $b - \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$; $v - \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$; $z - \pm 7/2 \leftrightarrow \pm 9/2$

Из эксперимента следует, что для высших переходов с увеличением резонансной частоты наблюдаются дополнительные линии, которые, по нашему мнению связаны с наличием гексадекапольного взаимодействия в спектрах ЯКР. Именно, участие в квадрупольном взаимодействии градиента электрического поля кристалла и заряда ядра ^{115}In кроме p – электронов, также и d – и f – электронов, дает возможность выявить гексадекапольное взаимодействие в слоистом кристалле InSe .

Мы считаем, что в данном случае ядерно-гексадекапольное взаимодействие наблюдается за счет возбуждения электронов с d – или f – оболочек атома индия и может вызвать дополнительное возмущение основного квадрупольного взаимодействия, что в свою очередь проявляется в виде дополнительных линий в мультиплетных спектрах ЯКР. Возможно, именно это явление наиболее ярко наблюдается на спиновом переходе с наивысшей резонансной частотой (в приведенном спектре ЯКР на рис. 1, z).

- [1] T.C. Wang. Phys. Rev **99**, 566 (1955).
- [2] R.J. Mahler. Phys. Rev **152**, 325 (1966).
- [3] G.K. Semin, A.M. Raevsky, S.I. Gushin. Chem. Phys. Lett. **121**, 214 (1985).
- [4] В.В. Анисимов, В.Л. Комашня. Письма в ЖЭТФ. **31**, 81 (1980).
- [5] Г.К. Семин, А.М. Раевский. Письма в ЖЭТФ **44**, 461 (1986).
- [6] Ming-Yuan Liao, G.S. Harbison. J. Chem. Phys. **100**, 1895 (1994).
- [7] В.С. Гречишкин. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. Наука, М. (1973). 263 с.
- [8] T.J. Bastow, I.D. Cambell, H.J. Whitfeld. Solid State Commun. **39**, 307 (1981).
- [9] Z.D. Kovalyuk, A.G. Khandozhko, G.I. Lastivka, A.P. Samila. Semiconductor physics, Quantum electronics and Optoelectronics. **14**, 164 (2011).

ЗАВИСИМОСТЬ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОНОКРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА ОТ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ

Гусаков Г.А., Шумович Ю.М.

НИИ прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко БГУ,
220108, г.Минск, ул. Курчатова, 7, e-mail: rhusakou@rambler.ru

Основной целью настоящей работы являлось изучение закономерностей изменения оптических характеристик монокристаллов синтетического алмаза в зависимости от температуры синтеза. Синтез кристаллов производился в НТЦ «Адамас БГУ» методом температурного градиента с использованием беспрессовых аппаратов высокого давления (АВД) типа «разрезная сфера» (БАРС-технология) /1/. Исследованные кристаллы были выращены в системе металла-катализатора Ni-Fe-C. Ростовая система изготавливалась методами порошковой металлургии из порошков карбонильного железа и никеля со средним размером частиц порядка 5 мкм. В качестве источника углерода использовался синтетический графит марки МГ10сч. Затравочный кристалл представлял собой частицу алмазного порошка марки АС100 размером 250...300 мкм. Начальная температура синтеза варьировалась в интервале от 1670 до 1850 К. Рабочее давление изменялось в диапазоне от 5,1 до 5,6 ГПа. Значения давления и температуры согласовывались таким образом, чтобы обеспечить скорость роста кристаллов порядка 2,5 мг/час. Длительность синтеза во всех экспериментах составляла 64 часа. Оптические характеристики выращенных кристаллов исследовались с использованием двулучевого спектрофотометра Cary 300 (Varian, США) и ИК-спектрометра Nicolet-740 (Nicolet, США). Цвет кристаллов алмаза определялся визуально на фоне белой бумаги при освещении специальной лампой, близкой по спектральным характеристикам к рассеянному солнечному свету.

На рисунке 1 приведены спектры ИК-поглощения в однофоновой области монокристаллов синтетического алмаза, выращенных при различных температурах. Для кристаллов, выращенных при низких температурах ($T \leq 1700$ К), в спектрах доминируют широкая полоса поглощения 1130 см^{-1} и связанная с ней узкая полоса 1344 см^{-1} . Данные полосы соответствуют одиночным атомам азота в положении замещения (С-дефект) /2/. При температурах $T \geq 1750$ К начинает проявляться поглощение в полосе 1280 см^{-1} , обусловлен-

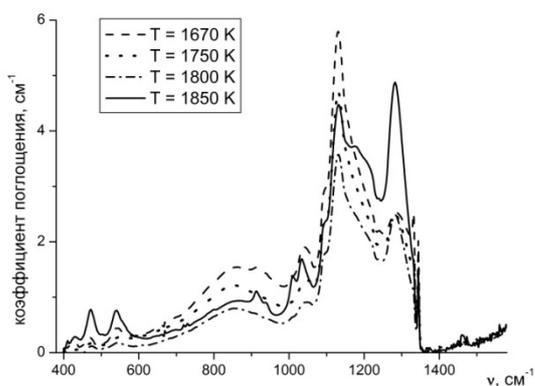


Рисунок 1 - Спектры ИК-поглощения в однофоновой области монокристаллов синтетического алмаза, выращенных при различных температурах.

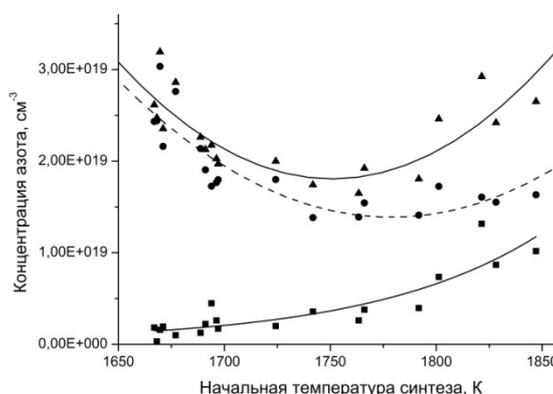


Рисунок 2 – Зависимость концентрации примеси азота в монокристаллах алмаза от температуры синтеза:

(●) – С-дефект; (■) – А-дефект; (▲) – общее содержание примеси азота

ной А-дефектом (пара атомов в соседних замещающих положениях) /2/. обусловленной А-дефектом (пара атомов в соседних замещающих положениях) /2/. Интенсивность поглощения, связанного с А-дефектами, увеличивается с ростом температуры синтеза. Таким образом, можно предположить что при температурах $T \geq 1750$ К начинает происходить агрегация одиночных примесных атомов азота в комплексы непосредственно в процессе синтеза. На рисунке 2 приведена зависимость содержания примеси азота в выращенных кристаллах алмаза от температуры синтеза, полученная на основании данных ИК-спектроскопии. Хорошо видно, что зависимость общего содержания азота в выращенных кристаллах от температуры синтеза имеет выраженный минимум вблизи $T = 1750$ К.

На рисунке 3 (а и б) приведены спектры поглощения исследованных кристаллов в диапазоне длин волн 400...850 нм. Для всех кристаллов в спектрах наблюдается характерный край примесного поглощения в диапазоне 430...480 нм, связанный с наличием С-дефектов в решетке алмаза. В диапазоне длин волн 500...850 нм наблюдается также ряд дополнительных относительно слабых полос. Характер поглощения в диапазоне 500...850 нм существенно изменяется с ростом температуры синтеза. Для кристаллов, выращенных при низких температурах, в спектрах присутствуют широкие полосы поглощения с максимумами вблизи 620, 660 и 720 нм, которые, по-видимому, связаны с наличием в кристаллах субмикронных включений металла-катализатора /2/. С ростом температуры синтеза интенсивность указанных полос поглощения снижается вплоть до полного их исчезновения при $T \geq 1773$ К. Очевидно, что при температурах, меньших 1773 К, не происходит полной гомогенизации расплава металла-катализатора. В этих условиях расплав содержит твердые микрочастицы исходных порошков, которые и захватываются поверхностью растущего кристалла.

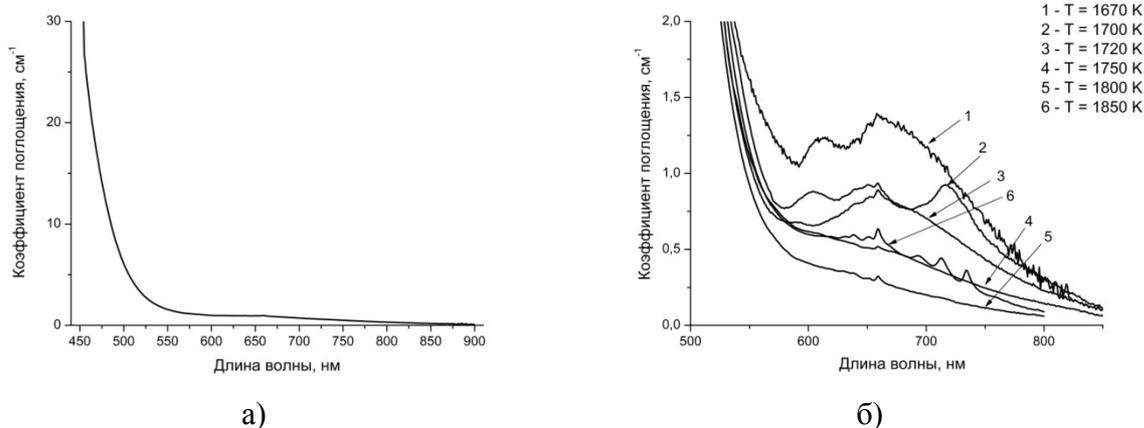


Рисунок 3 - (а) характерный спектр поглощения монокристалла синтетического алмаза в видимой области спектра и ближнем ИК-диапазоне;
(б) характер изменения поглощения в диапазоне 500...850 нм с ростом температуры синтеза

Кроме полос, связанных с микровключениями металла-катализатора, в спектрах исследованных кристаллов наблюдается система полос поглощения с главной полосой 658,4 нм. Поглощение в системе 658,4 нм увеличивается с ростом температуры синтеза вплоть до 1750 К, а затем начинает уменьшаться. При температурах синтеза $T > 1800$ К в спектрах начинает проявляться поглощение в системе 732 нм, интенсивность которого увеличивается с ростом температуры. Обе эти системы соответствуют сложным дефектным комплексам, содержащим атомы никеля и азота в положении замещения /2/. Таким образом, при температурах синтеза $T \geq 1773$ К растущие монокристаллы алмаза захватывают примесь

никеля преимущественно в форме одиночных атомов, которые встраиваются в кристаллическую решетку.

На рисунке 4 приведена зависимость цветовых характеристик исследованных кристаллов от температуры синтеза. Рост температуры синтеза в диапазоне 1670...1800 К приводит к заметному увеличению прозрачности кристаллов в видимом диапазоне спектра и к постепенному изменению их цвета в ряду коричневый – желто-коричневый – желтый. Дальнейший рост температуры снова приводит к возникновению коричневого оттенка. Согласно экспериментальным данным, цвет кристалла определяется прежде всего положением края пропускания (рисунок 4), которое в свою очередь определяется концентрацией С-дефектов в выращенном кристалле (рисунок 5). Дополнительные полосы поглощения в диапазоне длин волн 500...900 нм, по-видимому, оказывают второстепенное влияние на цветовые характеристики кристаллов. Однако, следует отметить, что кристаллы, выращенные при низких температурах ($T < 1700$ К), имели высокую оптическую плотность, скорее всего обусловленную рассеянием света на мелкодисперсных включениях металла-катализатора, и, как следствие, темно-коричневую окраску.

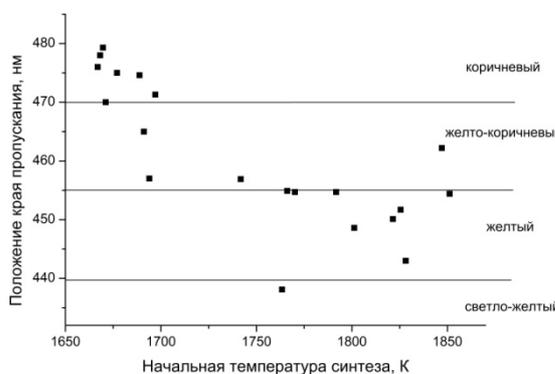


Рисунок 4 Зависимость цвета кристаллов и положения края пропускания от начальной температуры синтеза.

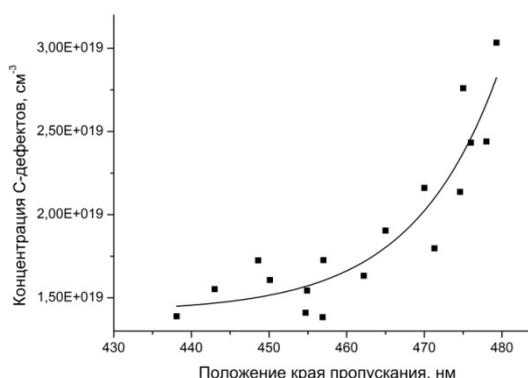


Рисунок 5 Взаимосвязь между положением края пропускания и концентрацией С-дефектов в монокристаллах синтетического алмаза.

В результате проведенных исследований установлено, что температура синтеза оказывает существенное влияние на дефектно-примесную структуру и оптические характеристики монокристаллов синтетического алмаза. Показано, что для используемого в НТЦ «Адамас» технологического процесса оптимальным является диапазон температур 1775...1825 К. Дальнейшее увеличение температуры синтеза приводит к увеличению захвата поверхностью растущего кристалла примесей азота и никеля, что отрицательно влияет на прозрачность и цветовые характеристики выращиваемых алмазов. Наиболее вероятное объяснение наблюдаемого эффекта заключается в росте давления в зоне роста кристалла, вызванного фазовыми переходами в материалах, образующих камеру сжатия АД «разрезная сфера». Однако, для окончательного ответа на данный вопрос требуются дополнительные исследования. Полученные экспериментальные данные могут быть также использованы для контроля отклонения технологических параметров синтеза от заданных значений.

[1] Ю.Н. Пальянов, И.Ю. Малиновский, Ю.М. Борздов и др. ДАН СССР **315**, №5, 1221 (1990).

[2] A.M. Zaitsev. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook (Berlin, Springer, 2001).

ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Кидибаев М.М., Денисов Г.С.

Институт физико-технических проблем и материаловедения НАН Кыргызстана
720065 г. Бишкек, пр. Чуй 265А, e-mail: denges@list.ru

Кристаллы LiF и NaF с примесью урана были выращены на воздухе методом Киропулоса. Облучение производилось на рентгеновской установке (10 мА, 70 кВ).

При больших дозах облучения в спектрах поглощения обнаруживаются дополнительные очень широкие интенсивные полосы, положение и форма которых отличаются от параметров полос поглощения общеизвестных центров окраски. Эти новые полосы хорошо видны в спектрах кристаллов, облученных при комнатной температуре.

Для определения положения максимумов широких полос были построены дифференциальные кривые поглощения, представляющие собой разность между спектрами образца после облучения и до него (рис.). Максимумы полос поглощения расположены при 440 и 520 нм у LiF-U и при 560 нм у NaF-U. В чистых кристаллах LiF и NaF, а также в кристаллах, содержащих железо, серебро или уран с кислородом (U₂O₇), при такой же дозе облучения полосы поглощения в этой области не появляются.

Образование коллоидных частиц лития в кристаллах LiF впервые экспериментально наблюдал, по-видимому, Прингсхейм [1] при отжиге рентгенизованных кристаллов с высокой исходной концентрацией F-центров. В результате отжига при температурах 360-450°C в спектрах поглощения возникала полоса в области 260-270 нм. Положение и полуширина этой полосы оставались практически неизменными при понижении температуры измерения от комнатной до температуры жидкого азота. Эти особенности полосы поглощения позволили автору приписать ее коллоидным частицам лития.

В дальнейшем радиационное образование коллоидных частиц щелочного металла исследовалось в основном в кристаллах, подвергнутых нейтронному облучению. Французскими учеными проводились эксперименты по дифракции рентгеновских лучей на облученных в реакторе кристаллах LiF [2]. По их данным, начиная с доз (флюенсов) порядка 10^{17} н/см² в кристаллах LiF появляются пластинки металлического лития толщиной от 1 до 3 атомных слоев, ориентированные в плоскостях (100), с линейными размерами около 50 Å. С увеличением дозы облучения пластинки утолщаются, число их растет, но линейные размеры почти не меняются.

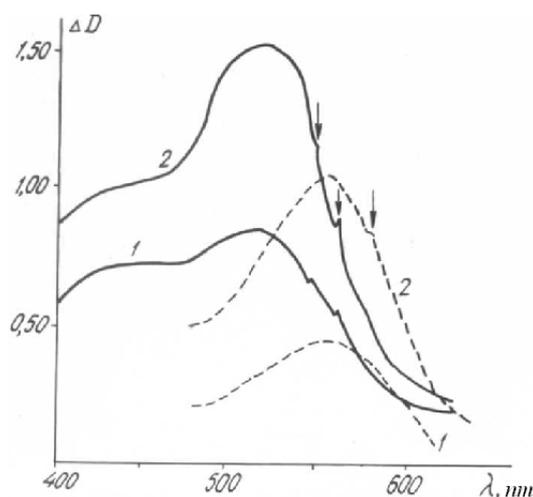
Начиная с доз $5 \cdot 10^{18}$ н/см² в кристаллах появляются объемные осаждения лития с гранецентрированной кубической решеткой. Линейные размеры этих частиц увеличиваются (порядка сотен Å), а концентрация их достигает нескольких процентов. Отжиг облученных кристаллов при температурах 200°C и выше перестраивает нетипичную для металлического лития гранецентрированную кубическую решетку в обычную объемноцентрированную. Одновременно растут размеры кристаллитов, которые достигают 1000 Å. Дифференциальный термический анализ таких кристаллов показал наличие эндотермического пика около 180°C, что соответствует температуре плавления лития в LiF.

При отжиге кристаллов, облученных нейтронами дозами более 10^{17} н/см², наблюдалось несколько полос поглощения. Авторы считают, что они обусловлены квазиколлоидными частицами, из которых в ходе продолжающегося отжига образуются как коллоидные, так и атомарные центры лития. При термических превращениях таких

центров могут реализоваться две предельные ситуации - преимущественное образование атомарных частиц и преимущественное образование коллоидных частиц. Анализ результатов исследования кристаллов различной чистоты показал, что наличие ионов гидроксидов и других кислородсодержащих примесей стимулирует процесс образования квазиметаллических и коллоидных частиц. В более чистых кристаллах, не содержащих таких примесей, при такой же радиационно-термической обработке преобладают атомарные центры.

К. Кубо [3] исследовал образование коллоидных частиц лития в облученных нейтронами кристаллах LiF непосредственно во время отжига. При различных температурах отжига он наблюдал образование окрашенных крупинок коллоидного металла различного размера. С помощью микро-спектрофотометра ему удалось измерить спектры поглощения отдельных крупинок. Крупинки разных размеров имели разную окраску от оранжевой до красной, а их спектры поглощения представляли собой широкие полосы с различными положениями максимумов.

Коэффициенты ослабления света коллоидальными частицами могут быть вычислены по теории Ми. Формулы выведены для случая взаимодействия плоской электромагнитной волны со сферической частицей с произвольным показателем преломления, находящейся в прозрачной среде, при этом считается, что оптические постоянные коллоидных частиц такие же, как и для массивного металла.



Дифференциальные кривые поглощения кристаллов LiF+0.01 м% U (сплошные линии) и NaF+0.1 м% U (пунктир):
1 - после рентгенизации в течении 3 ч.; 2 - в течении 9 ч

Расчеты по полным формулам Ми для коллоидных частиц [] лития в кристаллах LiF позволяют приближенно оценить размеры частиц коллоидального лития. Сопоставление с теоретическими спектрами, показывает, что поглощение в области 500-515 нм обусловлено частицами с радиусом около 25-30 нм, в области 530-540 нм - частицами с радиусом 25-40 нм.

Процессы образования коллоидальных центров тесно связаны с миграцией атомов, ионов и дефектов решетки. В принципе возможны два пути образования коллоидального металла в ионных кристаллах: первый - образование скоплений атомов металла в микрополостях кристалла дорадиационного происхождения или в кластерах катионных вакансий, которое может иметь место в случае образования междуузельных

атомов металла, которые к тому же должны обладать хорошей диффузионной способностью; второй - обеднение некоторых участков кристалла по ионам галогена.

В настоящее время общепризнанным является механизм образования коллоидального металла путем коагуляции F-центров. В общем виде схема этого процесса может быть представлена следующим образом:

F-центры → F-агрегатные центры → X-центры → коллоидальный металл

X-центр представляет собой комплекс F-центра и иона лития, в котором, однако, эти компоненты сохраняют свою относительную "независимость". Расчеты показали, что такой центр в LiF должен иметь две полосы поглощения - около 213 нм (т.е. на высокоэнергетической стороне F-полосы) и около 274 нм (т.е. на ее низкоэнергетической стороне). Фактом свидетельствующим в пользу предложенной этой модели X-центров, можно считать то, что обе полосы поглощения наблюдались ранее в экспериментах различных авторов.

Коагуляция F-центров возможна как в процессе облучения при достаточно высокой их концентрации (т.е. после больших доз облучения), так и при термообработке кристаллов, облученных меньшими дозами, в результате увеличения подвижности дефектов. Наши эксперименты показали, что возможность образования электронных центров окраски в кристаллах LiF-U повышается при добавлении в качестве соактиватора титана и в особенности меди, поэтому в этих кристаллах образование коллоидальных частиц лития наблюдалось уже в процессе облучения.

С повышением температуры подвижность F-центров, а также анионных вакансий увеличивается, что приводит к значительному ускорению процессов коллоидообразования - в наших экспериментах это область температур до 200°C. При дальнейшем повышении температуры, когда начинают преобладать процессы рекомбинации, коллоидообразование прекращается. Для примесных кристаллов LiF это область температур 200-250°C. Дальнейший нагрев приводит к разрушению уже образовавшихся коллоидных частиц, что в конечном итоге через стадию квазиколлоидных и атомарных центров металла приводит к восстановлению регулярной решетки кристалла. Исследование эволюции частиц металлического лития в процессе отжига [4] показало, что они быстро разрушаются в интервале температур 350-400 °C и исчезают полностью после нагрева до 600°C.

Подобные, но менее резко выраженные изменения спектров поглощения наблюдались и у кристаллов NaF-U,Me. В этом случае широкие полосы поглощения, связанные с образованием коллоидных частиц натрия, появлялись только при отжиге кристаллов, облученных большими дозами (рентгенизация в течение 12-15 часов, что соответствует 10^4 Гр). Максимум поглощения у всех исследованных кристаллов расположен в области 570-580 нм. Ранее полоса поглощения коллоидального натрия с максимумом при 570 нм наблюдалась [5] в спектре окрашенного аддитивно кристалла NaF.

- [1]. P.Pringsheim, P. Phys.Rev.**78**, N1, 293 (1950).
- [2] M.Lambert, P.Berge. C.R.Acad.Sci., **249**, 2054 (1959)
- [3] K.Kubo. J.Phys.Soc.Japan, **18**, N11, 1703 (1963)
- [4] С.А.Рудь, И.С. Радченко. Вестник ТУ. **27**, 149 (2011)
- [5] W.C.Collins and all. Appl.Phys.Lett., **24**, N9, 403 (1974)

AB INITIO ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ: ДИМЕР АТОМОВ КИСЛОРОДА В КРЕМНИИ

Гусаков В.Е.

ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, e-mail: gusakov@ifftp.bas-net.by

Исследование димера кислорода в кристаллах кремния представляет интерес как с практической точки зрения - считается, что димер кислорода играет ключевую роль при формировании термодоноров и рекомбинационных центров, понижающих эффективность p+n солнечных элементов [1, 2, 3], так и с фундаментальной точки зрения – развитие методов компьютерного материаловедения для изучения механизма коррелированной диффузии сложных дефектов в кристаллах. В настоящей работе представлены результаты ab initio исследования димера кислорода в кристалле кремния. Использование более строгих приближений DFT (по сравнению с [3]) и предложенный нами в [4] метод расчета коэффициента диффузии позволили определить структуру, колебательный спектр и коэффициент диффузии димера кислорода в кремнии и полностью описать имеющиеся экспериментальные результаты.

Методика расчета. Структура димера рассчитывалась в рамках двух моделей кристалла – кластерной и кристаллической расширенной элементарной ячейки (КРЭЯ). Кластер строился из узла решетки и включал в себя 59 атомов кремния. Оборванные связи на границе кластера насыщались атомами водорода. В приближении КРЭЯ расширенная элементарная ячейка содержала 64 атома кремния (в отдельных случаях рассматривалась ячейка из 216 атомов кремния) с периодическими граничными условиями. Расчет полной энергии структуры проводился в рамках функционала плотности. В отличие от [1, 2, 3] DFT расчеты для кластера были выполнены без использования приближения псевдопотенциала. Волновая функция кластера разлагалась по базису STO 3-21G. Обменно-корреляционная энергия рассчитывалась в приближении B3LYP. В случае КРЭЯ расчет проводился в рамках стандартного приближения DFT (LDA). Суммирование проводилось по сетке 3x3x3 в зоне Бриллюэна.

Структура и колебательный спектр димера. Расчет структуры димера как в кластерном приближении, так и в приближении КРЭЯ показал, что в зарядовом состоянии $Z=0$ наиболее устойчивой является конфигурация Si-[O-Si-O]-Si (см. рис 1). Энергии ΔE_f (O-Si-O) = - 0.513 эВ; ΔE_f (O-Si-Si-O) = - 0.123 эВ, где $\Delta E_f(\text{димер})=E_{\min}(\text{димер})-E_{\min}(\text{O-Si,O-Si})$, $E_{\min}(\text{димер})$ - полная энергия КРЭЯ после оптимизации структуры, $E_{\min}(\text{O-Si,O-Si})$ - энергия КРЭЯ, с двумя невзаимодействующими друг с другом междоузельными атомами кислорода. Конфигурация Si-[O-Si-Si-O]-Si может рассматриваться как предвестник формирования димера кислорода Si-[O-Si-O]-Si. В зарядовых состояниях $Z=0$ и $Z=+1$ кольцевая конфигурация, как в кластерной модели, так и модели КРЭЯ была неустойчивой и всегда перестраивалась в Si-[O-Si-O]-Si конфигурацию. Величина энергии $\Delta E = E(\text{Si} \overset{\ominus}{\text{O}} \text{Si}, Z=0) - E(\text{Si-[O-Si-O]-Si}, Z=0)$ составила $\Delta E(\text{кластер})=2,88$ эВ, $\Delta E(\text{КРЭЯ})=1,4$ эВ. В зарядовом состоянии $z=+2$ конфигурация Si-[O-Si-O]-Si была метастабильной и более низкой энергией формирования обладала конфигурация $\text{Si} \overset{\ominus}{\text{O}} \text{Si}$. Расчеты в модели КРЭЯ показали, что энергия формирования димера в конфигурации Si-[O-Si-O]-Si не зависит от зарядового состояния. Так для $Z=+2$ величина ΔE_f оказалась равной ΔE_f (O-Si-O, $z=+2$) = - 0.51 эВ; ΔE_f (O-Si-Si-O, $z=+2$) = - 0.124 эВ и практически совпала с ΔE_f при $Z=0$. Это возможно только в

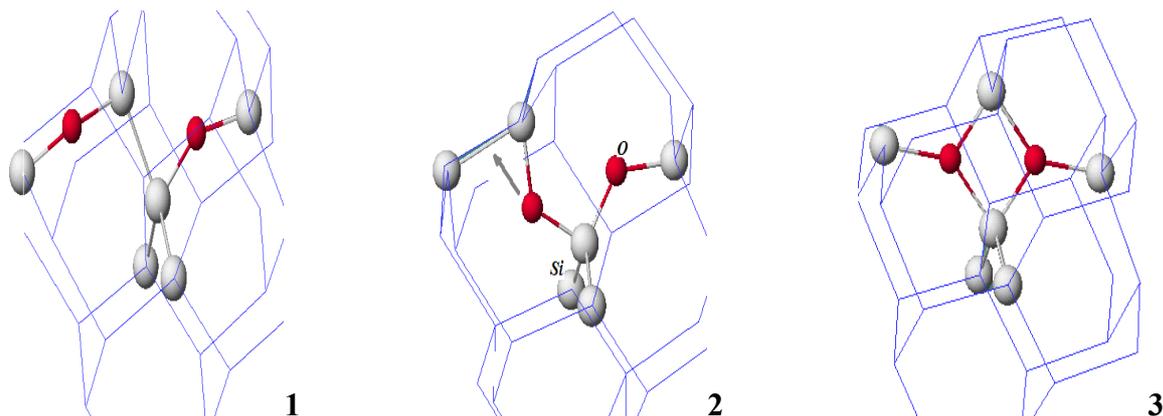


Рисунок 1 - Возможные атомные конфигурации димера кислорода в кристаллической решетке кремния. 1 - Si-[O-Si-Si-O]-Si (skewed) конфигурация – атомы кислорода связаны через связь Si – Si; 2 - Si-[O-Si-O]-Si (staggered) конфигурация - два атома кислорода связаны с одним атомом кремния; 3 – $Si-O-Si$ кольцевая (ring) конфигурация. Стрелкой на панели 2 показано направление вектора нормального колебания $\nu = 1037.7 \text{ см}^{-1}$.

том случае, когда дефект не вносит заполненные электронами уровни в запрещенную зону и удаление электрона происходит с делокализованных орбиталей, принадлежащих всему кластеру. Следовательно, димер в конфигурациях Si-[O-Si-O]-Si и Si-[O-Si-Si-O]-Si не вносит заполненные уровни в запрещенную зону. Расчет кольцевой конфигурации в кластерной модели, с удалением электронов из кластера, показал, что кольцевая конфигурация димера устойчива только при $Z=+2$, а при $Z=+1$ и $Z=0$ неустойчива и перестраивается в Si-[O-Si-O]-Si конфигурацию. Для всех конфигураций димера была рассчитана полная энергия дефекта в триплетном возбужденном состоянии. Разность между полной энергией дефекта в синглетном и триплетном состояниях оказалась равной $E_{\text{triplet}}(\text{O-Si-O}) - E_{\text{singlet}}(\text{O-Si-O}) = 2.88 - 2.93 \text{ эВ}$, $E_{\text{triplet}}(\text{O-Si-Si-O}) - E_{\text{singlet}}(\text{O-Si-Si-O}) = 2.89 \text{ эВ}$. Аналогичный расчет для дефекта в кольцевой конфигурации и $Z=+2$ дал $E_{\text{triplet}}(\text{Si-O-Si}) - E_{\text{singlet}}(\text{Si-O-Si}) = 2.93 \text{ эВ}$, что практически совпадает с соответствующими значениями для димера в конфигурациях Si-[O-Si-O]-Si и Si-[O-Si-Si-O]-Si. Данный результат непосредственно показывает, что кольцевая конфигурация димера не вносит энергетические уровни в запрещенную зону. Значит при любых положениях уровня Ферми (любая степень легирования кристалла), кольцевая конфигурация будет находиться в нулевом зарядовом состоянии, которое является неустойчивым, то есть кольцевая метастабильная конфигурация не реализуется в кристалле кремния. Именно данный результат следует из экспериментальных данных работы [3]. Дальнейший анализ структуры димера был выполнен путем расчета частот и интенсивностей ИК активных колебательных мод димера и их сопоставления с имеющимися экспериментальными результатами. В таблице 1 представлены рассчитанные наиболее интенсивные колебательные моды, изотопические смещения данных мод и соответствующие экспериментальные результаты [5, 6]. Также были рассчитаны колебательные моды для димера в кольцевой конфигурации (зарядовое состояние кластера $Z=+2$) $\nu_1 = 633 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 762 \text{ см}^{-1}$. Обратим внимание, что колебательные моды для кольцевой структуры не наблюдались экспериментально в кристаллах кремния n- и p-типа [3]. Анализ колебательных мод позволил связать наблюдаемые экспериментально ИК линии поглощения с конкретной структурой димера.

Диффузия димера. В нашем случае наиболее вероятным диффузионным путем будет переход димера из Si-[O-Si-O]-Si конфигурации в Si-[O-Si-Si-O]-Si и далее, Si-[O-Si-Si-O]-Si конфигурация трансформируется в новую Si-[O-Si-O]-Si конфигурацию. Интересно отметить, что направление диффузионной траектории, в данном случае, близко к Таблица 1

Экспериментальные [5, 6] и теоретические значения наиболее интенсивных частот ИК активных колебательных мод димера кислорода в кремнии.

Волновое число ν , см^{-1}		Изотопическое смещение ν , см^{-1} , ($^{18}\text{O} \rightarrow ^{16}\text{O}$)		Изотопическое смещение ν , см^{-1} , ($^{29}\text{Si} \rightarrow ^{28}\text{Si}$)		Изотопическое смещение ν , см^{-1} , ($^{30}\text{Si} \rightarrow ^{29}\text{Si}$)	
Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент
Конфигурация димера Si-[O-Si-O]-Si							
1060.5	1060	57,5	58	3.6	2.2	3.6	4.2
1037.7	1012	44,7	43	3.1	3.4	4.0	3.5
665	690	10	10	9.1	-	7.7	-
543	556	0,6	0	9.5	-	7.7	-

направлению вектора смещений атома кислорода для нормального колебания с частотой 1037.7 см^{-1} (рис. 1). Расчет процесса диффузии был выполнен аналогично расчету процесса диффузии междоузельного атома кислорода, детально описанному в [4]. На рисунке 2 представлена зависимость полной энергии КРЭЯ от положения атома кислорода вдоль диффузионной траектории. Рассмотрим изменение полной энергии структуры при смещении атома кислорода вдоль диффузионной кривой из Si-[O-Si-O]-Si в Si-[O-Si-Si-O]-Si структуру (рис. 2, кривая 1). Смещение атома кислорода приводит к увеличению полной энергии Si-[O-Si-O]-Si структуры. В точке J_1 конфигурация атомов, соответствующая Si-[O-Si-O]-Si структуре, благодаря перестройке электронной подсистемы, становится неустойчивой и перестраивается в Si-[O-Si-Si-O]-Si структуру (на рис. 2 показано стрелкой). При обратном переходе атомов (из Si-[O-Si-Si-O]-Si в Si-[O-Si-O]-Si, кривая 2) неустойчивость структуры наблюдается в точке J_2 . Величина энергии КРЭЯ в точке $J_{1,2}$ ($E(J_{1,2})$) определяют верхнюю границу величины диффузионного барьера. Обратим внимание, что в точке пересечения данных диффузионных траекторий (точка А на рис. 2) промежуточные конфигурации димера кислорода имеют равные полные энергии, однако пространственные конфигурации окружающих атомов кремния различаются. По определению седловая точка соответствует переходу системы с диффузионной траектории 1 на диффузионную траекторию 2 и, следовательно, точка А лежит в окрестности (по шкале энергий) седловой точки. Более того, поскольку положение атомов кремния в точке пересечения диффузионных кривых 1 и 2 (точка А, рис. 2) соответствует минимуму полной энергии, при данном положении атома кислорода, то энергия КРЭЯ в точке А - $E(A)$ определяют наименьшее возможное значение величины активационного барьера $\Delta E_{a,\min} = E(A) - E(\text{Si-[O-Si-O]-Si})$ для данной диффузионной траектории. В нашем случае для димера кислорода в кремнии величина $\Delta E_{a,\min}$ оказалось равной $\Delta E_{a,\min} = 1.8 \text{ эВ}$. Как было показано нами в работе [4] в седловой точке не все окружающие атомы кремния занимают оптимальное положение (соответствующее минимуму полной энергии). Выполненный анализ возможных конфигураций ближайших атомов кремния для случая димера кислорода показал, что оптимальной (приводящей к минимальной величине энергии КРЭЯ в седловой точке (точка S, рис. 2)) соответствует определённому расстоянию между двумя ближайшими к димеру атомами кремния. Рассчитанная зависимость полной энергии КРЭЯ в окрестности седловой

точки представлена на рис. 2 (кривая 3). Зная значение $E(S)$ получаем величину активационного барьера для диффузии димера кислорода в кристаллах кремния $\Delta E_a = E(S) - E((\text{Si}-[\text{O}-\text{Si}-\text{O}]-\text{Si})) = 2.05$ эВ.

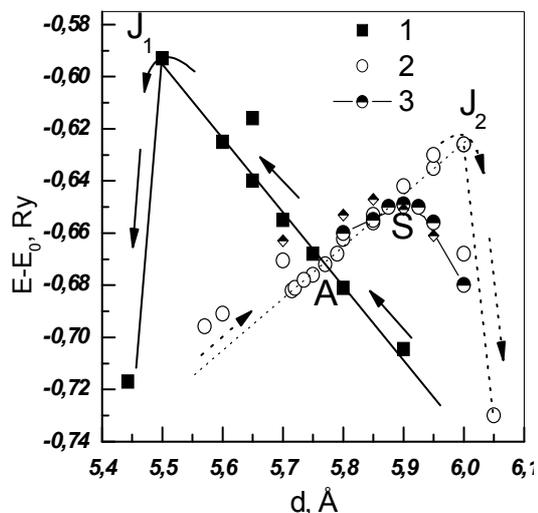


Рисунок 2 -. Зависимость полной энергии КРЭЯ от положения атома кислорода вдоль диффузионной траектории. Стрелками указаны направления смещения атома кислорода вдоль диффузионной траектории. Кривые 1, 2 – соответствуют случаю, когда для атома кислорода фиксировалось только расстояние вдоль данной диффузионной траектории, а положения атомов кремния оптимизировались; 3 – поведение полной энергии КРЭЯ вблизи седловой точки S; $E_0 = 570$ Ry.

Расчет предэкспоненциального фактора коэффициента диффузии проводился на основании метода [4]. Анализируя вторые производные полной энергии КРЭЯ в окрестности седловой точки S, был рассчитан предэкспоненциальный фактор для диффузии димера кислорода $D_0 = (0.01 - 0.03) \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Прежде всего, отметим, что рассчитанный (с использованием полученных значений D_0 и ΔE_a) коэффициент диффузии димера кислорода при $T = 753 \text{ K}$ $D_{\text{theor}} = 1 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ хорошо согласуется с экспериментальными оценками, выполненными в [7] $D_{\text{exp}}(753 \text{ K}) = (2-9) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Обратим внимание также на тот факт, что в момент прохождения седловой точки полной энергии атомом кислорода (точка S, рис. 2), седловую точку по энергии проходит также второй атом кислорода и соседний атом кремния, что непосредственно показывает коллективный характер диффузионного перехода сложного дефекта. Группа атомов, одновременно проходящих седловую точку, может рассматриваться как квазичастица процесса диффузии дефекта в кристалле.

Заключение. Ab initio методами квантовой химии выполнено исследование димера кислорода в кристаллах кремния. Рассчитанные параметры димера кислорода - равновесная структура, электрическая активность, колебательный спектр, механизм диффузии - полностью описывают имеющиеся экспериментальные результаты. Показано, что в процессе диффузии сложного дефекта седловую точку энергетической поверхности проходит группа атомов (диффундирующий атом + ближайшие атомы кристаллической решетки), которая может рассматриваться как квазичастица процесса диффузии.

- [1] Mau-Hua Du, H. M. Branz, R. S. Crandall, S. B. Chang. Phys. Rev. Lett. **97**, 256602 (2006).
- [2] J. Adey et al. Phys. Rev. Lett. **93**, 055504 (2004).
- [3] L. I. Murin et al. Appl. Phys. Lett. **98**, 182101 (2011).
- [4] Vasilii Gusakov. J Phys: Condens. Matter **17**, S2285 (2005).
- [5] L. I. Murin, T. Hallberg, V. P. Markevich, J. L. Lindström. Phys. Rev. Lett. **80**, 93 (1998).
- [6] Daisuke Tsurumi, Kohei M. Itoh, Hiroshi Yamada-Kaneta. Physica B. **376–377**, 959 (2006).
- [7] Nikolai Yarykin, Jorg Weber. Physica B **404**, 4576 (2009).

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО НАУГЛЕРОЖИВАНИЯ СОВМЕСТНО С ОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ И ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ

¹Кобзарева Т.Ю., ¹Райков С.В., ¹Вашук Е.С., ^{2,3}Иванов Ю.Ф., ¹Будовских Е.А., ¹Громов В.Е.

¹ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»,
654007, РФ, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42, e-mail: vaschuk@bk.ru

²ФГБУН Институт сильноточной электроники СО РАН,
634055, РФ, просп. Академический, 2/3, e-mail: yufi55@mail.ru

³ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
634050, РФ, г. Томск, пр. Ленина, 30, e-mail: yufi55@mail.ru

Одним из новых методов упрочнения является электровзрывное легирование (ЭВЛ) [1], заключающееся в модификации структуры и свойств металлов и сплавов путем формирования при электрическом взрыве проводников многофазной плазменной струи, оплавлении ею упрочняемой поверхности и насыщении расплава продуктами взрыва с последующей самозакалкой. Дополнительное улучшение свойств поверхности после ЭВЛ возможно при последующей электронно-пучковой обработке (ЭПО), вызывающей импульсно-периодическое переплавление поверхности легирования. Вместе с тем, процессы формирования структуры и свойств поверхностных слоев металлов и сплавов при ЭВЛ и последующей ЭПО изучены недостаточно. Целью настоящей работы является изучение поверхностных слоев титанового сплава ВТ6 методом электровзрывного науглероживания с оксидом циркония и последующей электронно-пучковой обработки.

ЭВЛ проводили на лабораторной установке ЭВУ 60/10. В качестве взрываемого проводника использовали углеграфитовое волокно, закрепляемую на электродах плазменного ускорителя коаксиально-торцевого типа. В область взрыва вводили порошковую навеску оксида циркония. Режимы обработки обеспечивали поглощаемую плотность мощности q_p , равную $6,5 \text{ ГВт/м}^2$. Взрываемые углеграфитовые волокна имели массу, равную 140 мг. В области взрыва размещали порошок оксида циркония массой 50 мг. Последующую ЭПО поверхности легирования осуществляли на установке Института сильноточной электроники СО РАН «Соло» при плотности энергии E_s составляла 45 и 60 Дж/см², длительность импульсов $\tau = 100$; частота их следования $f = 0,3 \text{ Гц}$; число импульсов $N = 10$ имп. Исследования структуры упрочненных слоев проводили с использованием электронной сканирующей (LEO EVO 50) микроскопии.

Электровзрывное легирование титанового сплава ВТ6 титана приводит к формированию модифицированного поверхностного слоя неоднородного по толщине, элементному составу и структурно-фазовому состоянию материала, что в ряде случаев ограничивает практическое применение данного метода.

Электронно-пучковая обработка поверхностного титанового сплава ВТ6 после ЭВЛ позволяет формировать плотные, с зеркальным блеском поверхностные слои, обладающие субмикро- и нанокристаллической многофазной структурой, характеризующиеся высоким уровнем однородности по легирующим элементам.

После электровзрывного легирования технически чистого титана ВТ1-0 и титанового сплава ВТ6 основной фазой является α -Ti, объемная доля которой составляет 42 и 60 %, соответственно. Дополнительными фазами являются TiC, ZrO₂ и α -ZrO_{0,35}. После электронно-пучковой обработки содержание α -Ti увеличивается с ростом плотности энергии пучка электронов от 68 % до 90 %.

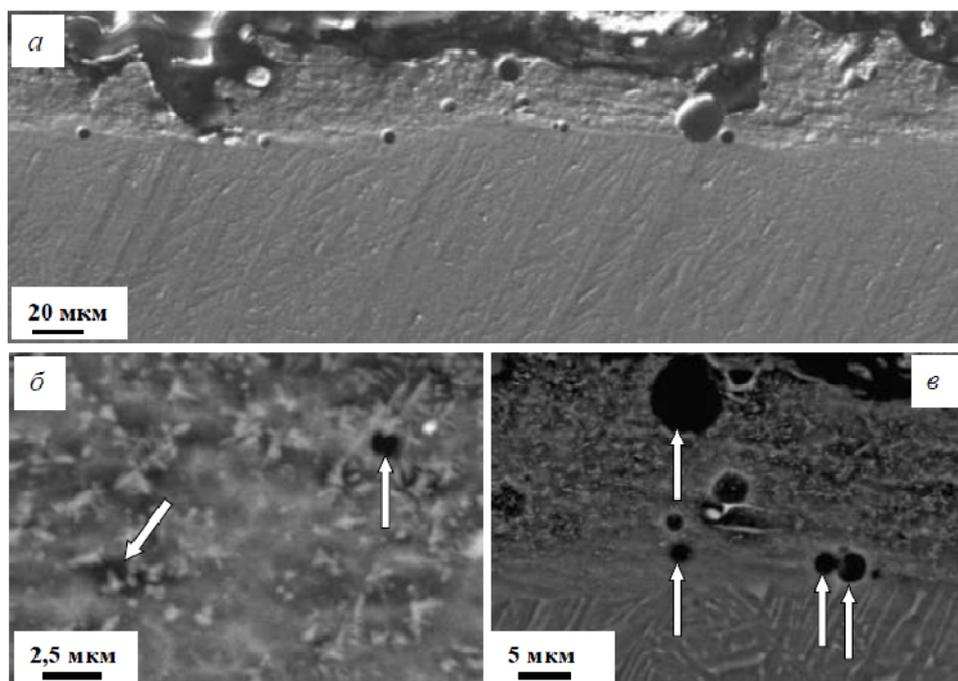


Рисунок 1 – Морфология поперечного сечения сплава ВТ6, подвергнутого электровзрывному легированию (УГВ + ZrO). Стрелками обозначены осколки углеграфитового волокна (б), макро- и микропоры (в)

Электронно-пучковая обработка поверхностного титанового сплава ВТ6 после ЭВЛ позволяет формировать плотные, с зеркальным блеском поверхностные слои, обладающие субмикро- и нанокристаллической многофазной структурой, характеризующиеся высоким уровнем однородности по легирующим элементам.

После электровзрывного легирования технически чистого титана ВТ1-0 и титанового сплава ВТ6 основной фазой является α -Ti, объемная доля которой составляет 42 и 60 %, соответственно. Дополнительными фазами являются TiC, ZrO₂ и α -ZrO_{0,35}. После электронно-пучковой обработки содержание α -Ti увеличивается с ростом плотности энергии пучка электронов от 68 % до 90 %.

После облучения электронным пучком модифицированного слоя образцов титанового сплава ВТ6 относительное содержание карбида титана с увеличением плотности энергии пучка электронов возрастает, достигая 47 % при 60 Дж/см². Одновременно с этим снижается относительное содержание α -титана до 39 % и окиси циркония до 14 %.

При легировании сплава ВТ6 микротвердость поверхностного слоя увеличивается в ~ 3 раза при общей толщине упрочненного слоя ~ 45 мкм. и некотором снижении микротвердости поверхности облучения. Последующая ЭПО приводит к увеличению микротвердости в ~ 5 раз при общей толщине упрочненного слоя до 70 мкм.

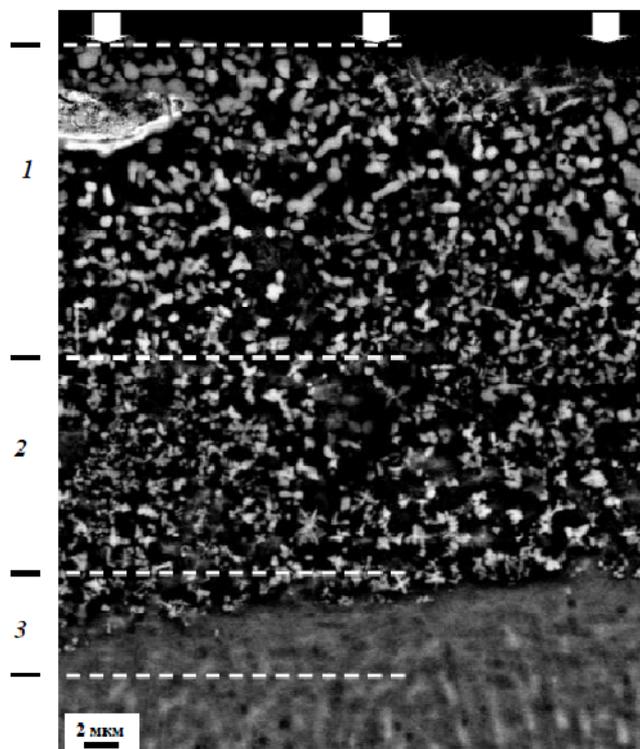


Рисунок 2 – Структура поперечного сечения сплава ВТ6, подвергнутого электровзрывному легированию (УГВ + ZrO) и последующей ЭПО (45 Дж/см²; 200 мкс; 10 имп.):
1 – поверхностный; 2 – промежуточный; 3 - переходный слой.
Стрелками указана поверхность ЭВЛ

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (проекты № 11-02-91150-ГФЕН-а, № 11-02-12091-офи-м-2011) и госзадания Минобрнауки №2.4807.2011.

[1] А.Я. Багаутдинов, Е.А. Будовских, Ю.Ф. Юванов, В.Е. Громов. Новокузнецк: изд. СибГИУ. (2007). 301 с.

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ $Cd_xZn_{1-x}Te:Cl(V)$ ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ СУБЛИМАЦИИ

Британ В.Б., Пелешак Р.М., Павловский Ю.В.

Дрогобычский государственный педагогический университет имени Ивана Франко,
Украина, 82100, Дрогобич, ул. И.Франко, 24
E-mail: vbrytan@yandex.ru

Неравновесные условия роста больших слитков кристаллов $A^{II}B^{VI}$ приводят к возникновению разного типа дефектов структуры, а также к их естественной самоорганизации. Возникновение дефектов в процессе роста кристаллов приводит к существенным изменениям физических свойств. Для кристаллов $Cd_xZn_{1-x}Te$ характерно пространственно неоднородное распределение электрически активных дефектов разного типа и разного масштаба [1]. Поэтому установление корреляции между условиями выращивания и физическими свойствами необходимо для уточнения наших представлений о природе физических свойств реальных кристаллов. Результаты этих исследований позволят обнаружить существенные вклады ланжевеневского диамагнетизма и парамагнетизма взаимодействующих между собой донорно-акцепторных пар в суммарную величину магнитной восприимчивости.

В данной работе были проведены исследования магнитной восприимчивости образцов $Cd_xZn_{1-x}Te$ легированных хлором и ванадием, выращенных методом сублимации в кварцевых ампулах [2], который дает возможность выращивать эти материалы при температуре ниже температуры солидуса заданного состава. Для шихты все использованные компоненты перед загрузкой имели чистоту не ниже 6N. Этим методом выращены монокристаллические слитки диаметром ~ 18 мм и длиной ~ 50 мм. Структурный анализ образцов $Cd_xZn_{1-x}Te$ проводили методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3.0 с использованием $Cu - K_\alpha$ излучения.

Образцы для исследования магнитной восприимчивости получались путем резания выращенных монокристаллических слитков телуриду кадмия цинка. Кристаллы разрезались на параллелепипеды размером $10 \times 3 \times 3$ мм³. После этого они поддавались механическому шлифованию, а также полированию, в бром-метаноловому травителю.

Измерение магнитной восприимчивости проводилось методом Фарадея [3] в магнитных полях (0,3–5,0) кЕ при 77 и 300 К. Максимальная погрешность измерения, при азотной температуре, не превышала 3%.

Экспериментальные зависимости $\chi(\vec{H})$ можно рассматривается как сумма двух составляющих: независимой (χ^{ind}) и зависимой от поля составляющей (χ^{ord}), которая связана с благоустройством магнитных центров в кристалле:

$$\chi(\vec{H}) = \chi^{ord}(\vec{H}) + \chi^{ind}. \quad (1)$$

Составляющая (χ^{ind}) содержит в себе восприимчивость решетки (χ_L) и независимую от напряженности магнитного поля парамагнитную составляющую (χ^{par}):

$$\chi^{ind} = \chi^{par} + \chi_L. \quad (2)$$

За характером хода зависимости $\chi^{ord}(\vec{H})$ сделан вывод о суперпарамагнитной природе парамагнетизма. Подтверждением этого является также и то, что на исследованных кристаллах не наблюдался гистерезис. Физической причиной появления этого парамагнетизма можно считать образование в кристаллах «квазиферромагнитных» группировок (кластеров), которые ведут себя подобно ланжевеновскому парамагнетизму атомов, которые владеют магнитным моментом.

Следовательно, в работе исследовано магнитные свойства кристаллов $Cd_xZn_{1-x}Te$ с примесями хлора и ванадия, построены теоретические модели и осуществлена интерпретация полученных результатов. Показано, что легирование приводит к появлению нелинейной зависимости магнитной восприимчивости от напряженности магнитного поля. Нелинейная зависимость предопределена образованиям магнитных кластеров, которые имеют суперпарамагнитную природу. Проведена оценка концентрации и величина магнитного момента кластера.

- [1] V. Komar, A. Gektin, D. Nalivaiko, I. Klimenko, V. Mygal, O. Panchuk, A. Rybka. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., **458** (1–2), 113 (2001).
- [2] Британ В.Б., Пигур О.М., В.Д. Попович, Д.И. Цюцюра Получение и электрические свойства кристаллов $Cd_xZn_{1-x}Te$ / Неорганические материалы. – 2005. – том 41. – №7. – С.782-784.
- [3] В.М. Цмоць та др. Устройство для измерения магнитной восприимчивости материалов / Патент Украины на изобретение №77284 от 15.11.2006.

УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ И ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МНОГОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК И ПОЛИМЕРА

¹Бабаев А.А., ¹Хохлачев П.П., ²Николаев Ю.А., ²Теруков Е.И., ³Фрейдин А.Б.,
³Филиппов Р.А., ⁴Филиппов А.К., ⁵Манабаев Н.К.

¹Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН,
367003 Махачкала. Ярагского 94, Россия.
E-mail: babaev-arif@mail.ru

²Физико-технический институт им. АФ. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург,
Политехническая 26, Россия.

³Институт проблем машиноведения РАН, 199178 Санкт-Петербург,
Большой проспект В.О. 61, Россия.

⁴ООО «ПЛАЗМАС», 195427, Санкт-Петербург, ул. Академика Константинова 1, Россия.

⁵Казахский Национальный университет им Аль-Фараби,
050012. Алмата., ул. Толе би, Казахстан

Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических результатов составных нановключений становится управляемым параметром, зависящим от термомеханических воздействий на технологической стадии изготовления композита. Исследования, в настоящее время нет ясных представлений о механизме роста углеродных нанотрубок, четко не определены такие характеристики, как плотность носителей заряда, их эффективная масса. Это связано в первую очередь со слабой разработанностью микроскопических моделей переноса заряда. В настоящее время нет надежных теоретических предсказаний и экспериментальных данных об их использовании в электрическом соединении нанотрубок, что связано, с одной стороны, трудностями идентификации нанотрубок с определенной хиральностью, и с другой стороны- трудностью в измерении электрической проводимости отдельных нанотрубок. Одна из важных проблем, возникающих при создании нанокомпозитов, связана с необходимостью однородного распределения наночастиц в материале матрицы. Неоднозначны результаты исследований, в частности электрических свойств УМСНТ, полученных разными методами и их модификаций, особенно, в области температур выше комнатной. Первые результаты исследования удельного сопротивления (ρ) пленок композита, полученного нами из модифицированных УМСНТ и полимера, (95 / 5 мас.%, соответственно) методом направленного спиннинга были приведены в работе [1]. Однако, проведенные исследования температурной зависимости ρ пленок композита при постоянной скорости нагрева и охлаждения, привели к наблюдению неожиданных результатов, которые представлены в настоящей работе. Целью данной работы является исследование и выявление особенности температурной зависимости удельного сопротивления (ρ) пленок композита в интервале $T=77\text{K}-410\text{K}$ вдоль и поперек трубок в процессе циклического нагрева, охлаждения и вольтамперных характеристик (ВАХ) при различных температурах. На рис.1 приведены результаты исследования температурной зависимости ρ пленок композита полученного на бумаге. Измерения проводились на 7 образцах у которых $\rho = 1,5-3,5$ Ом м. При первом нагреве композита в интервале $T = 77 - 300\text{K}$ наблюдается плавное незначительное уменьшение ρ . В этом интервале температур циклическое охлаждение и нагрев не изменяет величину ρ . При $T > 310\text{K}$ обнаружен рост ρ , который достигает максимума при $T \approx 340\text{K}$ с последующим уменьшением до $T \approx 410\text{K}$. Охлаждение композита от 410K (В) до 340K

приводит к уменьшению ρ , наблюдается металлический характер проводимости, а от 340К до 77К ρ незначительному увеличению. Дальнейшее температурное циклирование в интервале 77К - 410К ρ изменяется по нижней кривой. Кривые зависимости ρ от температуры в процессе охлаждения с точек А, В, С. приведены на рис.1. Отжиг композита при постоянной температуре в интервале $T=310 - 340$ К и охлаждение до 77К приводит к медленному росту ρ , а в интервале $T = 340 - 410$ К к уменьшению ρ на 0,1 - 0,15 Ом.м в течение 40 минут. Идентичные процессы наблюдаются для композитов полученные без бумаги, ρ у которых меньше на 2 порядка. Из-за анизотропии нанотрубок, величина ρ композита вдоль трубок в 2-4 раза больше поперек.

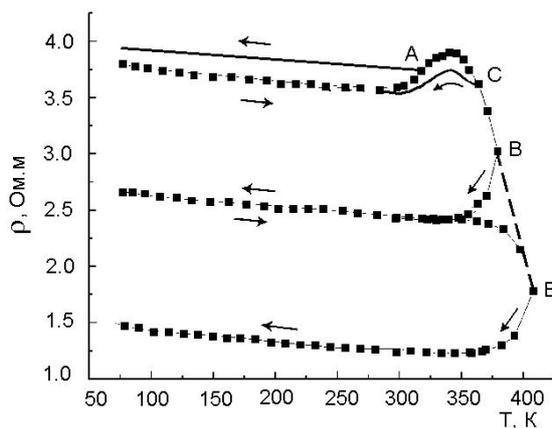


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления пленок композита УМСНТ на бумаге, толщиной 30 мкм.

Несмотря на существенные различия абсолютных значений ρ в различных УНТ, их проводимость имеет металлическую природу, поскольку ширина запрещенной зоны нанотрубок не превышает 0,1 эВ. Для изучения проводимости исследуемых образцов и поведения контактов в температурном интервале 300 - 410К были измерены ВАХ до 30в. вдоль и поперек трубок. Результаты измерений приведены на рис.2.

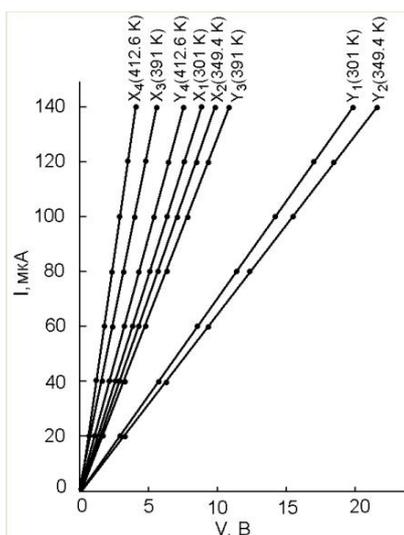


Рис. 2. Вольтамперные характеристики композита вдоль (y) и поперек (x) трубок при различных температурах.

Во всем интервале приложенных напряжений ВАХ носят чисто линейный характер. Измеренные наклоны кривых находятся в хорошей корреляции с температурными изменениями ρ . Отметим, что измерения в двух направлениях тока подтверждают идентичность ВАХ и хорошее омическое поведение контактов.

Наблюдаемый максимум ρ при 340К можно объяснить следующим образом. Известно, что температуру Кюри определяют по максимуму ρ , теплоемкости, переходу ферромагнитное в парамагнитное состояния (фазовые переходы второго рода). Разрабатываются новые методы измерения температуры Кюри, Авторы [2] предложили новый метод измерения температуры Кюри отдельной нанопроволоки на основе анализа вольт- амперных характеристик, полученных при различных начальных температурах образца. Исследования, выполненные на массиве никелевых нанопроволок круглого сечения, показывают, что температура Кюри начинает уменьшаться для проволок диаметром менее 200 нм. Для проволок никеля диаметром 20 нм наблюдается снижение температуры Кюри на 90К по сравнению с объемным металлом и зависит от формы сечения [3]. В то же время для никелевых пленок снижение температуры Кюри наблюдается только при толщине меньше 20 нм [4]. Аналогичные результаты вероятны для УМСНТ. По аналогии с никелевыми нанопроводами, максимум ρ при 340К в нанокompозите соответствует температуре Кюри и вероятно будет изменяться в зависимости от диаметра, структуры сечения нанотрубок. Для окончательного подтверждения соответствия температуры Кюри при 340К будут проведены исследования температурной зависимости теплоемкости

- [1] А.А. Бабаев, П.П. Хохлачев, Ю.А. Николаев, Перспективные материалы, 13 с. 846 (2011)
- [2] Н.И. Нургазизов, Д.А. Бизяев, А.А. Бухараев. Письма в ЖЭТФ 142, 5(11), с.1044 (2013)
- [3] M.V. Kamalakar, A.K. Raychaudhuri, Phys. Rev.B 82. 195495 (2010)
- [4] R. Zhang and R.F. Willis, Phys. Rev. Lett 86, 2665 (2001)

СТРУКТУРНЫЕ ДЕФЕКТЫ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ PbTe

Багиева Г.З., Алиева Т.Д., Мустафаев Н.Б., Ахундова Н.М., Абдинов Д.Ш.

Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана
AZ 1143, AP, г. Баку, ул. г. Джавида 33, E-mail: aliyevat@yahoo.com

Теллурид свинца кристаллизуется наличием большого количества электрически активных собственных дефектов (вакансий в подрешетках свинца и теллура). Поэтому введением избыточных атомов свинца или теллура можно варьировать концентрацией вакансий, получить образцы с различными концентрациями носителей тока (дырок и электронов).

Учитывая это, нами выращены и исследованы электропроводность σ , коэффициенты термоэдс α и Холла R монокристаллов PbTe, содержащих сверхстехиометрический Pb или Te, с целью определения закономерностей зависимости электрических параметров этих кристаллов от содержания собственных структурных дефектов (вакансий).

Монокристаллы PbTe с избытком Pb или Te были выращены методом Бриджмена из особо чистых элементов. Сверхстехиометрические Pb и Te в количестве до 0,5 ат.% вводились при синтезе. При выращивании температуры горячей и холодной зоны составляли 1230 и 1130 К; температурный градиент на фронте кристаллизации ~ 15 град/см, скорость роста кристаллов ~ 2 мм/час. Скорость охлаждения расплава составляла 10-15 град/час. Чтобы предотвратить переохлаждение расплава температура его не превышала температуру плавления более чем на $(10 \div 20)$ К. Монокристалличность выращенных слитков была подтверждена рентгеновским методом. Параметр решетки в случае стехиометрического образца был равен 6,4605 Å. Однородность и однофазность монокристаллических образцов проверяли измерением распределения потенциала вдоль слитка и микроструктурным анализом.

Из монокристаллических слитков на электроэрозионной установке вырезались для исследования образцы в виде прямоугольных параллелепипедов с геометрическими размерами 3x5x12 мм. Удаление нарушенного слоя, образующегося на поверхности образцов при резке, осуществлялось химическим травлением. Электрические параметры измеряли на постоянном токе зондовым методом в направлении роста кристаллов.

Результаты измерений представлены на рис. 1 и 2.

Видно, что электропроводность и коэффициент Холла стехиометрического образца в интервале $\sim 130-260$ К имеют полупроводниковый характер с энергией активации $\sim 0,10$ эВ. При концентрации избыточного свинца 0,005 ат.% электропроводность образца кристалла при ~ 77 К возрастает в ~ 1000 раз, а зависимость электропроводности от температуры $\sigma(T)$ обладает металлическим характером. Дальнейший рост избыточного Pb приводит к монотонному уменьшению σ и $\sigma(T)$ образцов с 0,05 и 0,5 ат.% Pb в интервале $\sim 120-230$ К обладают полупроводниковым характером.

Значение σ образцов с избытком Te по сравнению со значением σ стехиометрического образца при ~ 77 К в $\sim 600 \div 1000$ раз больше, а $\sigma(T)$ для этих образцов носит металлический характер. Зависимость σ от концентрации избыточного Te в образцах, т.е. $\sigma(N_{Te})$ хорошо коррелируется с зависимостями $R(N_{Te})$ и $\alpha(N_{Te})$ при 77 К. В случае образцов с избытком теллура концентрация и подвижность дырок в этой области температур составляют

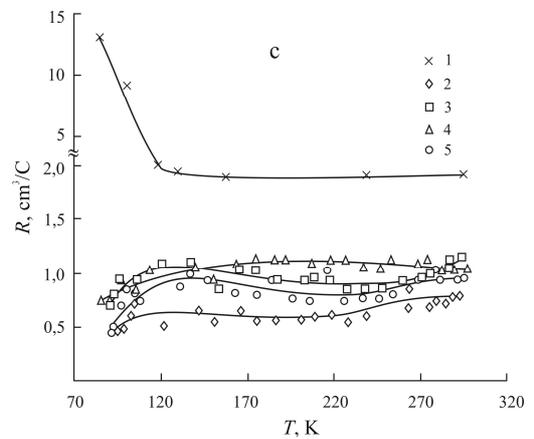
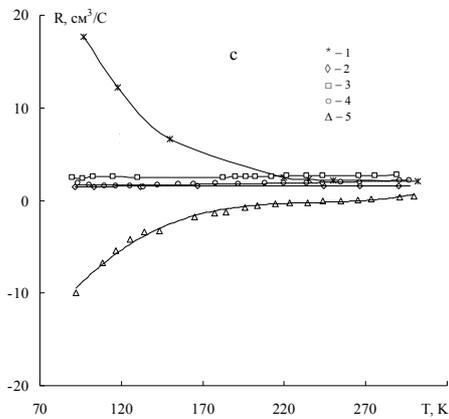
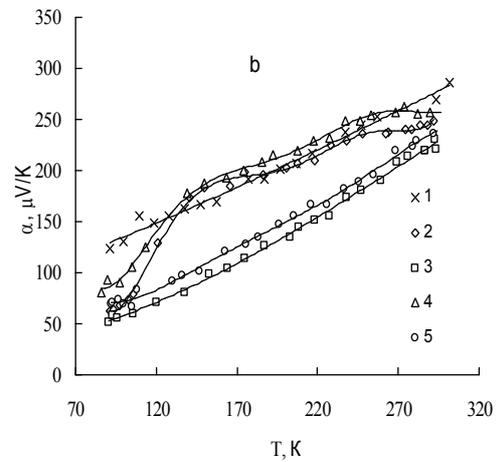
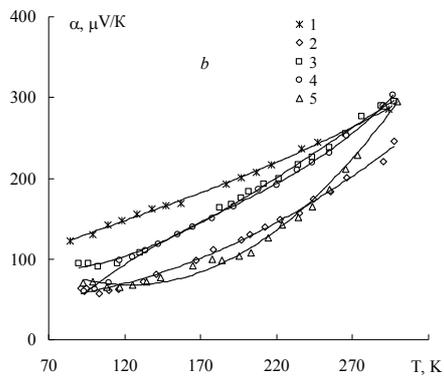
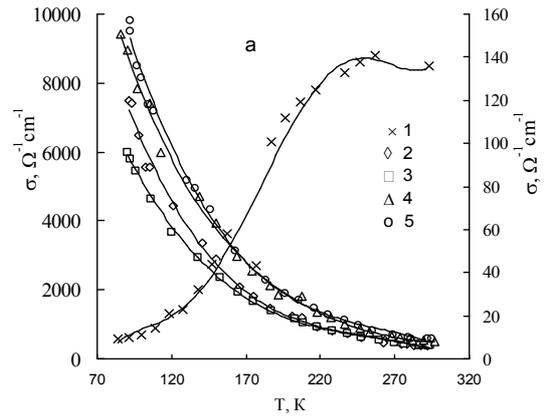
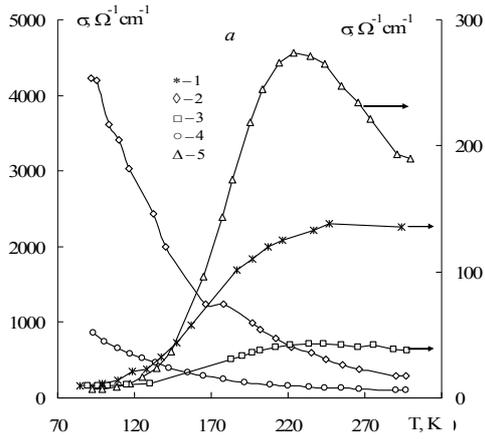


Рис.1. Зависимости электропроводности (а), коэффициентов термо-эдс (b) и Холла (с) монокристаллов PbTe от температуры. Кривые 1-5 относятся к образцам, несодержащим и содержащим 0,005; 0,05; 0,1; 0,5 ат.% избыточного Pb, соответственно.

Рис.1. Зависимости электропроводности (а), коэффициентов термо-эдс (b) и Холла (с) монокристаллов PbTe от температуры. Кривые 1-5 относятся к образцам, несодержащим и содержащим 0,005; 0,05; 0,1; 0,5 ат.% избыточного Te соответственно.

$\sim 7,2 \cdot 10^{18} \div 1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $1500 \div 3300 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ соответственно (концентрация дырок в стехиометрическом образце при 77 К равна $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$).

Знаки α и R как стехиометрического образца, так и образцов с избытком свинца до 0,5 ат.% и теллура во всем интервале температур положительные, а для образца с 0,5 % Pb при температурах ниже $\sim 230 \text{ К}$ - отрицательные.

Принимается, что малые концентрации избыточного Pb, распределяясь по кристаллу, создают примесные центры и приводят к росту концентрации дырок, т.е. к увеличению σ и уменьшению α и R . Дальнейший рост концентрации избыточного свинца сопровождается уменьшением вакансий в подрешетке свинца и, следовательно, концентрации дырок в образце, поэтому в образцах с ростом концентрации сверхстехиометрического свинца постепенно превалирует электронная проводимость, коэффициент α уменьшается и имеет тенденцию к инверсии знака с положительного на отрицательный, а R при 0,5 ат.% Pb обладает отрицательным знаком при $T < 230 \text{ К}$. Согласно [1,2] в запрещенной зоне монокристаллов PbTe, кроме мелких акцепторных и донорных уровней, существуют и глубокие акцепторные уровни с энергией активации $\sim 0,1 \text{ эВ}$. Эти уровни проявляются в образцах с удельной электропроводностью $< 50 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Поэтому с уменьшением концентрации вакансий в подрешетке свинца, т.е. с уменьшением концентрации дырок в образце, начинают выявляться акцепторные уровни с энергией активации $\sim 0,1 \text{ эВ}$ и на кривых температурной зависимости электропроводности $\sigma(T)$ образцов монокристаллов PbTe с 0,05 и 0,5 ат.% избыточного Pb наблюдается участок полупроводникового характера.

Избыточные атомы теллура в монокристаллах PbTe, играя роль акцепторных примесных центров дают дополнительные дырки в валентной зоне, что приводит к уменьшению коэффициентов α и R и увеличению σ , а также металлическому характеру $\sigma(T)$ во всем интервале температур (от 77 до 300 К).

Рост коэффициента термо-эдс с температурой образцов PbTe стехиометрического состава и составов с избытком свинца или теллура объясняется существованием второй валентной зоны (зоны тяжелых дырок) с относительно большой эффективной массой (около $1,2 m_0$). В PbTe, кроме главного L-экстремума валентной зоны, имеется второй дополнительный максимум в точке Σ [3,4]. Энергетический зазор между краями тяжелых и легких дырок при низких температурах равен $\sim 0,17 \text{ эВ}$. С ростом температуры ширина запрещенной зоны уменьшается $E_g / \Delta T \approx 4 \cdot 10^4 \text{ эВ/К}$ при $T > 50 \text{ К}$, а зазор между двумя максимумами валентной зоны уменьшается с температурой приблизительно с той же скоростью. Поэтому эффективные массы вблизи L-экстремумов изменяются приблизительно пропорционально E_g при вариациях температуры, что обуславливает значительную температурную зависимость эффективных масс и, вследствие этого, коэффициента термо-эдс образцов монокристаллов PbTe.

Таким образом, введением избыточных атомов Pb и Te можно управлять концентрацией собственных дефектов (вакансий в подрешетках свинца и теллура) и, следовательно, электрическими параметрами в монокристаллах PbTe.

- [1] Н.Б.Мустафаев, Г.З.Багиева, Г.А.Ахмедова, З.Ф.Агаев, Д.Ш.Абдинов. ФТП, **43**, 149 (2009).
- [2] Г.А.Ахмедова, Г.З.Багиева, З.Ф.Агаев, Д.Ш.Абдинов, ФТП, **43**, 1456 (2009).
- [3] Ю.И.Равич, Б.А.Ефимова, И.А.Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS М.:Наука (1968).
- [4] R.N.Tauber, A.A.Machonis, I.V.Cadofi, J.Appl.Phys. **37**, 4855 (1966).

ПРЕДПЕРЕХОДНОЕ СОСТОЯНИЕ В ОБЛАСТИ СТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЕРХЛОРАТАХ

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

Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН
Россия, 367003, Махачкала, ул. Ярагского 94. E-mail: amilaliev@ Rambler.ru

Исследованиям структурных фазовых переходов (СФП) в кристаллах в последние годы уделяется большое внимание [1-9]. Многие из них являются переходами первого рода. Известно, что в области фазового перехода первого рода «кристалл – расплав» имеют место явления предплавления [1-5]. Можно предположить, что подобные предпереходные явления могут наблюдаться и при некоторых СФП первого рода в кристаллах. Поэтому исследование предпереходных явлений при СФП первого рода в кристаллах методом комбинационного рассеяния (КР) света может способствовать установлению характера изменения механизма ионной динамики при изменении температуры и при СФП [6-9]. В связи с этим целью данной работы является выявление предпереходной области вблизи СФП в ионных кристаллах. В качестве объектов исследования выбраны перхлораты щелочных металлов [1-9].

При 300⁰С в КСlO₄ происходит СФП II – I, сопровождающийся $\Delta H=15.1$ Дж/моль. Спектры КР снимали в области колебаний $\nu_1(A)$, $\nu_2(E)$, $\nu_4(F_2)$ аниона ClO₄⁻ в интервале 20 – 410⁰С. Оценку параметров переориентации по спектрам КР проводили на основании температурных зависимостей их ширины. Для $\nu_1(A)$ при $T < 227^0$ С температурная зависимость δ_R имеет экспоненциальный характер, а затем приобретает более плавный наклон, частота на этом интервале линейно уменьшается. В области СФП наблюдается излом температурных зависимостей частоты и ширины. При исследовании $\nu_2(E)$ мы не наблюдали снятия вырождения, что может быть связано с тем, что ряд полос, обусловленных внутренними и внешними колебаниями кристаллической решетки, перекрываются. Также как и для $\nu_1(A)$ с увеличением температуры происходит линейное убывание положения максимума и экспоненциальный рост ширины. От 200⁰С до 250⁰С практически не происходит изменения ширины, при СФП происходит излом температурных зависимостей ширины и частоты, после СФП резко возрастает частота и ширина. При исследовании $\nu_4(F_2)$ мы наблюдаем особенности изменения спектральных параметров с температурой. В фазе II проявляются все три линии $\nu_4(F_2)$ активных в КР (627 – 640 см⁻¹). Анализ температурных зависимостей частот показывает, что основная частота $\nu_4(F_2)$ (627 см⁻¹) с ростом температуры линейно возрастает, в области СФП происходит излом и после СФП частота линейно уменьшается. Остальные линии $\nu_4(F_2)$ с ростом температуры линейно убывают и после 200⁰С оба пика исчезают. На температурной зависимости ширины можно выделить три участка.

От 20 до 200⁰С ширина растет, при 200⁰С происходит перегиб, а при 305⁰С происходит резкое возрастание ширины. Сравнительный анализ $\nu_1(A)$, $\nu_2(E)$ и $\nu_4(F_2)$ позволяет сделать следующие выводы. Экспоненциальный рост ширины свидетельствует о том, что здесь проявляются процессы ориентационной релаксации, носящие активационный характер. Малое изменение ширины с ростом температуры в предпереходной области можно связать с насыщением вращательной подвижности аниона, что свидетельствует об изменении локального окружения и межйонных взаимодействий в направлении ограничения поворотной подвижности перхлорат-иона (рис. 1). Дальнейшее увеличение температуры приводит к неустойчивости фазы II и переходу к фазе I. В области СФП наблюдается излом

температурных зависимостей частоты и ширины. Скачок ширины и частоты колебаний $\nu_2(E)$ и $\nu_4(F_2)$ при СФП связан с изменением симметрии кристалла в результате СФП.

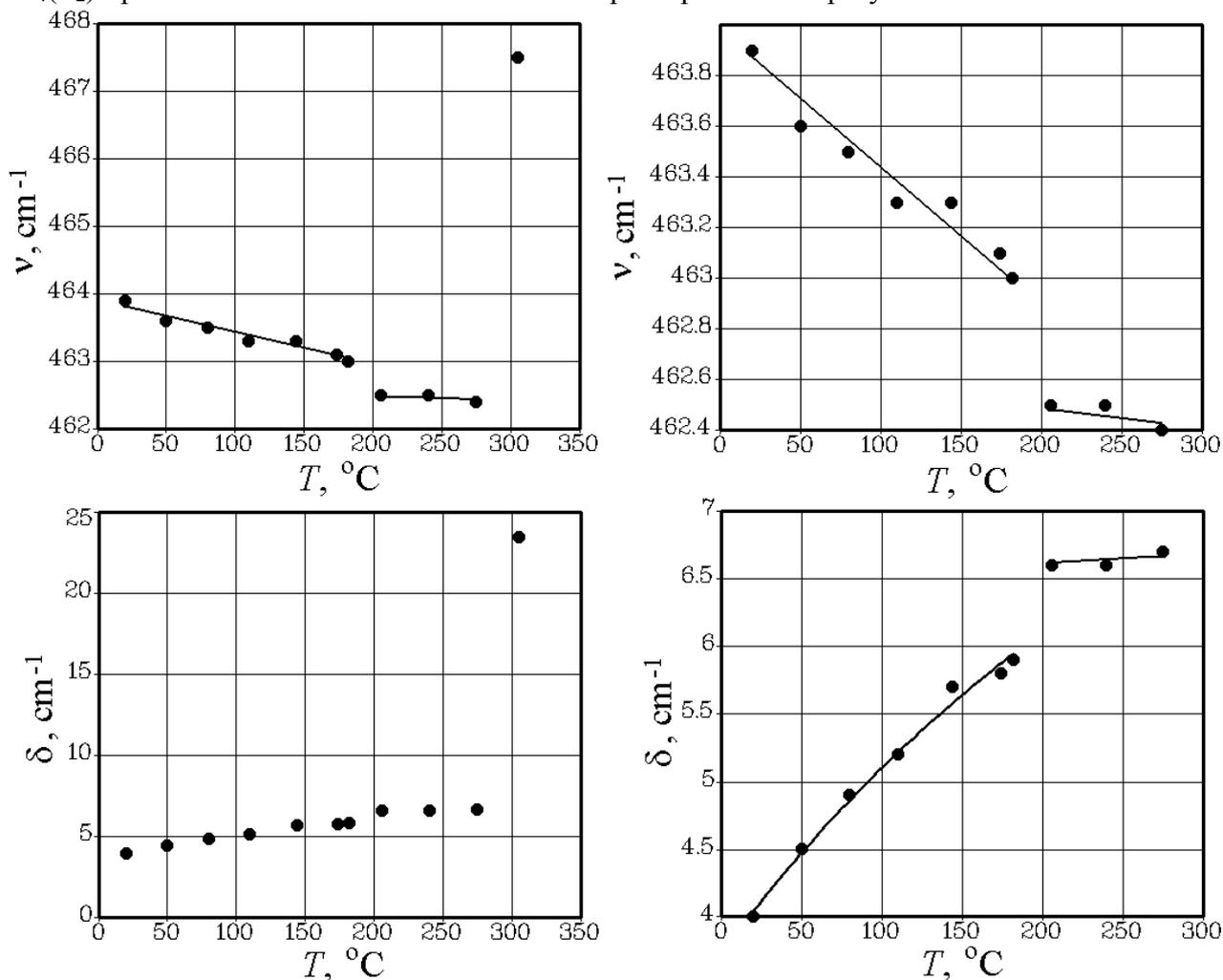


Рис. 1. Температурная зависимость частоты $\nu(T)$ и ширины $\delta(T)$ спектрального контура $\nu_2(E)$ аниона ClO_4^- в кристаллическом перхлорате калия.

При дальнейшем увеличении температуры KClO_4 становится нестабильным и разлагается. Анализ экспериментальных данных и времен переориентации дает основание полагать, что в KClO_4 переориентация происходит по френкелевскому типу, т.е. представляет собой активационный процесс. Сравнительно малое изменение ширины, начиная с температуры 200°C и перегиб на температурной зависимости ширины моды $\nu_4(F_2)$ свидетельствуют о выявлении в этой области предпереходных явлений.

В CsClO_4 СФП III-II происходит при $T=209^\circ\text{C}$ с $\Delta H=7,5\text{кДж/моль}$. Спектры КР CsClO_4 исследовались в интервале $25 - 351^\circ\text{C}$. На температурных зависимостях (рис. 2) интенсивности, частоты и ширины контуров $\nu_1(A)$, $\nu_2(E)$, $\nu_4(F_2)$ наблюдаются три участка: $25 - 135^\circ\text{C}$, $152 - 209^\circ\text{C}$, $233 - 351^\circ\text{C}$. В области $135 - 152^\circ\text{C}$, а также в области СФП при 209°C наблюдаются изломы температурных зависимостей интенсивности, частоты и ширины. Объяснить такую корреляцию в поведении температурных зависимостей спектральных характеристик можно, предположив наличие предпереходной области в CsClO_4 на участке $130 - 208^\circ\text{C}$. Сравнительный анализ спектральных параметров колебаний $\nu_1(A)$, $\nu_2(E)$ и $\nu_4(F_2)$ для CsClO_4 позволяет сделать вывод, о том, что изменение локального окружения перхлорат-

иона происходит задолго до СФП при 130 – 160⁰С и в интервале 130 – 208⁰С наблюдается предпереходная область.

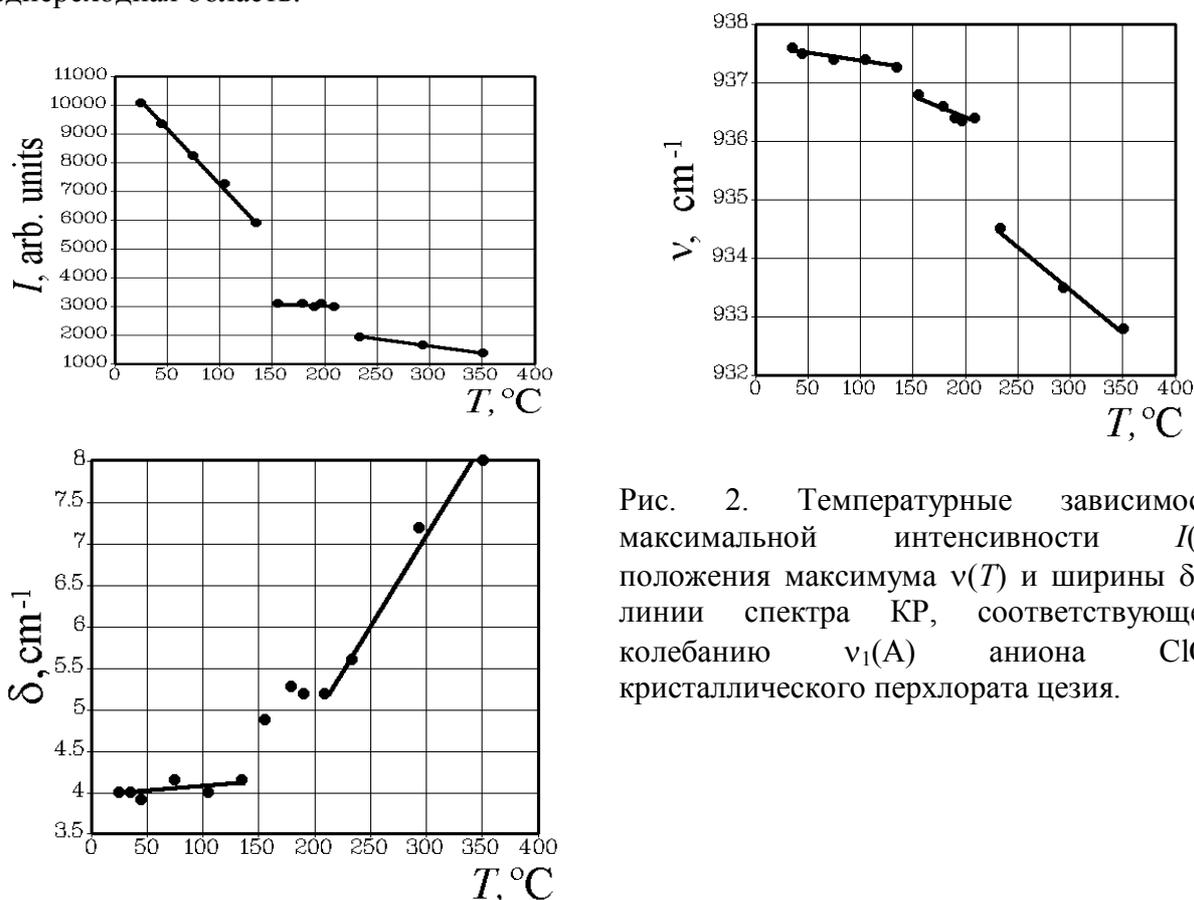


Рис. 2. Температурные зависимости максимальной интенсивности $I(T)$, положения максимума $\nu(T)$ и ширины $\delta(T)$ линии спектра КР, соответствующего колебанию $\nu_1(A)$ аниона ClO_4^- кристаллического перхлората цезия.

Установлено, что СФП первого рода в ионных солях растянут по температуре. Величина температурного интервала предпереходной области тем больше, чем выше симметрия иона. В этой области происходит насыщение поворотной подвижности и имеют место трансляционные перескоки ионов. Интенсификация трансляционных перескоков с ростом температуры приводит к СФП.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра Российской академии наук при поддержке Министерства образования и науки России (Государственные контракты № 16.552.11.7018, № 16.552.11.7092) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-96503).

- [1] А.Р.Алиев, А.И.Акаева, А.З.Гаджиев. Ж. прикладной спектроскопии, **65**, 6, 931 (1998).
- [2] А.Р.Алиев, А.И.Акаева, А.З.Гаджиев. Известия вузов. Физика, **43**, 12, 48 (2000).
- [3] А.Р.Алиев, А.И.Акаева, А.З.Гаджиев. Вестник ДГУ, **4**, 7 (2000).
- [4] А.Р.Алиев, А.И.Акаева, А.З.Гаджиев. Расплавы, **4**, 59 (2002).
- [5] А.Р.Алиев, А.И.Акаева, А.З.Гаджиев. Вестник ДНЦ РАН, **12**, 5 (2002).
- [6] А.И.Акаева, А.Р.Алиев, А.З.Гаджиев. Вестник ДГУ, **4**, 12 (2004).
- [7] А.Р.Алиев. Актуальные проблемы физики твердого тела. Том 3. Минск, 2007, с. 239-242.
- [8] А.И.Акаева, А.Р.Алиев. Физическая электроника. Махачкала, ДГУ, 2008, с. 236 – 239.
- [9] А.Р.Алиев, А.И.Акаева, И.Р.Ахмедов, и др. Вестник ДГУ, **1**, 16 (2012).

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНТАКТА СПЛАВА (Bi-Sn) С ЭКСТРУДИРОВАННЫМИ ОБРАЗЦАМИ $\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{1,3}\text{Te}_{2,93}\text{Se}_{0,07}$ <Dy>

Бархалов Б.Ш., Абдинова Г.Д., Алиев Р.Ю., Исмайылова Р.А.

Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана
AZ 1143, г. Баку, пр. Г. Джавида, 33, E-mail: bbarhal@mail.ru

Применение метода экструзии для получения термоэлектрических материалов на основе твердых растворов теллуридов висмута и сурьмы, широко применяемых в качестве материала для *n*- и *p*-ветвей для термоэлектрических преобразователей, в частности, электронных твердотельных охладителей, предназначенных для работы в интервале температур 200÷350 К, позволяет существенно повысить их прочностные характеристики, сохраняя при этом термоэлектрические параметры близкими к таковым для монокристаллических образцов [1, 2].

Одним из путей повышения термоэлектрических характеристик термоэлектрических материалов для конкретных интервалов температур, является легирование примесями, которые могут приводить к заметному увеличению флуктуаций термоэлектрических свойств, связанных со статистическим характером распределения примесных атомов в решетке матрицы [1].

Эффективность термоэлементов, изготовленных на основе указанных материалов наряду с параметрами самого термоэлектрического материала существенно зависит также от сопротивления границы раздела контактного сплава с термоэлектрическим материалом – переходного контактного сопротивления r_k .

Целью настоящей работы является выяснение механизм протекания тока в контакте контактного сплава Bi-Sn с образцами экструдированного термоэлектрического материала $\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{1,3}\text{Te}_{2,93}\text{Se}_{0,07}$ *p*-типа, легированными атомами редкоземельного металла диспрозия.

Образцы для исследований состояли из припаянных друг к другу торцами двух одинакового размера кристаллов. Припаянные торцы кристаллов предварительно были обработаны электрохимическим травлением и залужены контактным сплавом Bi-Sn. На боковой поверхности образца вдоль образующей были нанесены контакты диаметром 0,2÷0,3 мм. Расстояние между контактами составляло ~ 2 мм. После сплавления контактов и охлаждения до комнатной температуры измерялись вольт-амперные характеристики в интервале температур 80-300 К между первым и остальными контактами. Полученные линейные вольт-амперные характеристики свидетельствовали о том, что контакты являются омическими.

Для разделения сопротивления омического контакта r_k и сопротивления толщи полупроводника $R_{объем}$ определялась зависимость измеренного сопротивления $R_{изм}$ от расстояния между контактами d . Таким образом,

$$R_{изм} = 2r_k + R_{объем} = 2r_k + \frac{\rho d}{S} = 2r_k + \frac{d}{qn\mu_n S}, \quad (1)$$

где ρ - удельное сопротивление толщи полупроводника, S - площадь контакта, μ_n - подвижность. В случае омических контактов зависимость $R_{изм}$ от d должна быть линейной. Отсечка этой прямой на оси ординат должна соответствовать удвоенному сопротивлению контакта, а наклон этой зависимости должен соответствовать удельному сопротивлению толщи полупроводника $\rho = 1/qn\mu_n$.

Контактные сопротивления образцов измеряли в интервале температур 80-300 К.

На рис. 1 представлены температурные зависимости переходного контактного сопротивления на границе раздела контактного сплава Bi-Sn и p-Bi_{0,7}Sb_{1,3}Te_{2,93}Se_{0,07}, легированного атомами редкоземельного металла диспрозия.

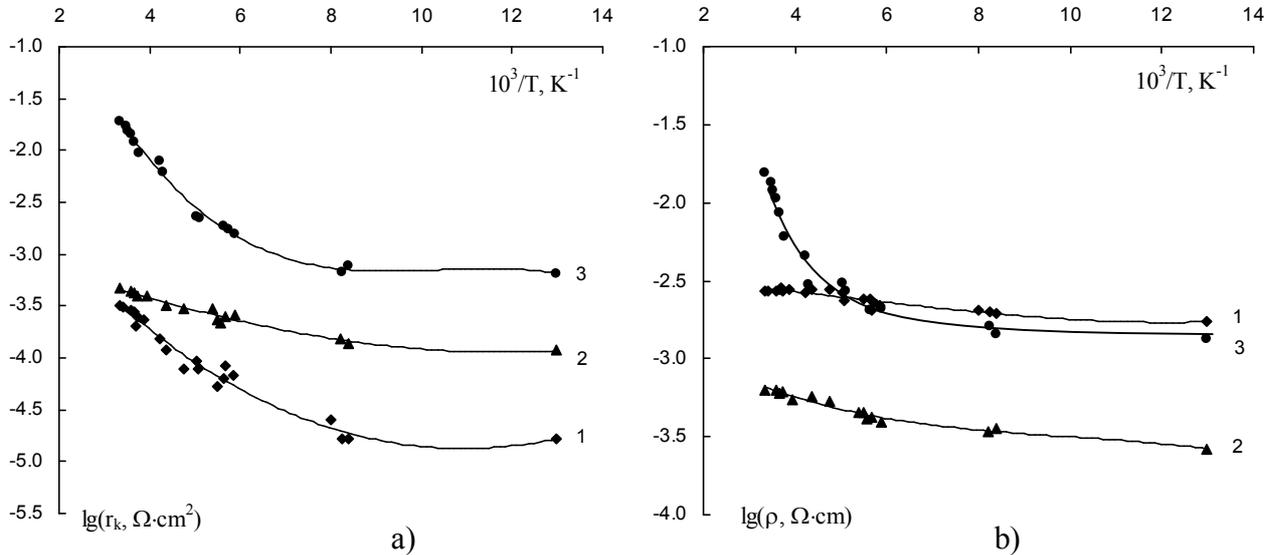


Рис 1. Зависимость контактного сопротивления (а) и удельного сопротивления (б) структур (Bi-Sn) / Bi_{0,7}Sb_{1,3}Te_{2,93}Se_{0,07} с различным содержанием диспрозия: 1- 0; 2 - 0,005; 3 - 0,02 ат.% Dy

Из рис. 1 видно, что контактное сопротивление r_k с ростом температуры возрастает. С ростом температуры также возрастает и удельное сопротивление образцов.

Как известно [3], основными механизмами протекания тока в омическом контакте являются:

- термоэлектронная эмиссия: при этом приведенное к единице площади сопротивление омического контакта R_k уменьшается с ростом температуры T и увеличивается с ростом высоты барьера металл-полупроводник φ_B :

$$R_k = \left(\frac{k}{qA^*T} \right) \exp\left(\frac{q\varphi_B}{kT} \right) \quad (1)$$

где k - постоянная Больцмана, q - заряд электрона, A^* - эффективная постоянная Ричардсона.

- полевая эмиссия: R_k не зависит от T и возрастает с ростом высоты барьера металл-полупроводник φ_B :

$$R_k \propto \exp\left[\left(\frac{2\sqrt{\varepsilon_s \varepsilon_0 m^*}}{h} \right) \left(\frac{\varphi_B}{N_d^{1/2}} \right) \right], \quad (2)$$

где ε_s - диэлектрическая проницаемость полупроводника, ε_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума, m^* - эффективная масса электрона в полупроводнике, h - постоянная Планка, N_d - концентрация ионизованных примесей в полупроводнике.

- термополевая (туннельная) эмиссия: сопротивление R_k слабо уменьшается с ростом температуры T и увеличивается с ростом высоты барьера металл-полупроводник φ_B :

$$R_k \propto \exp\left(\frac{\varphi_B}{E_{00} \operatorname{cth}(qE_{00} / jT)}\right), \quad (3)$$

для случая полупроводника n -типа критерий Падовани-Стратона E_{00} равен:

$$E_{00} = \frac{h}{2} \sqrt{\frac{N_d}{\varepsilon_s \varepsilon_0 m^*}} = 18,5 \cdot 10^{-15} \sqrt{\frac{N_d}{\varepsilon_{sr} m_r}}, \quad (4)$$

где $m_r = m^*/m_0$ - относительная эффективная масса электрона в полупроводнике, ε_{sr} - относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника.

Расчеты показывают [3], что при высоких температурах $kT \gg E_{00}$ основным механизмом протекания тока является термоэлектронная эмиссия, при средних температурах ($kT \approx E$) – термополевая эмиссия, при низких температурах ($kT \ll E_{00}$) – полевая (туннельная эмиссия).

Из рис 1 видно, что контактное сопротивление, приведенное к единице площади, в интервале температур 80-300 К возрастает, что противоречит основным теориям протекания тока в омическом контакте – термоэлектронной, термополевой и полевой эмиссии, согласно которым контактное сопротивление должно либо уменьшаться с ростом температуры, либо оставаться постоянной.

В [4] было показано, что в сплавных омических контактах металл-полупроводник, когда в процессе создания контакта или термообработки происходит растворение полупроводника в контактном сплаве и рекристаллизация может проявляться еще один механизм протекания тока – по металлическим шунтам. Возрастание контактного сопротивления с ростом температуры характерно для металлов, и поэтому, следуя [5] можно предполагать, что образование омического контакта связано с металлическими шунтами, представляющими собой атомы металла, осажденные по линиям несовершенств, например, дислокаций, которые закорачивают слой объемного заряда. Поэтому, можно считать, что механизм протекания в омическом контакте $\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{1,3}\text{Te}_{2,93}\text{Se}_{0,07}$ со сплавом Bi-Sn характеризуется механизмом протекания тока по металлическим шунтам.

В [6] нами было показано, что при нанесении контактного сплава Bi-Sn на поверхность кристаллов систем Bi-Sb-Te-Se происходит растворение полупроводника в контактном сплаве и вследствие реактивной диффузии образуются промежуточные фазы в виде теллуридов и селенидов компонентов этого сплава. Поэтому можно предположить, что шунты образуются из таких промежуточных фаз.

Таким образом, основным механизмом протекания тока в омическом контакте (масс. %: 57 $\text{Bi}+43\text{Sn}$) / $\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{1,3}\text{Te}_{2,93}\text{Se}_{0,07} \langle \text{Dy} \rangle$ является протекание тока по шунтам из образовавшихся промежуточных фаз с металлической проводимостью.

- [1] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука (1972).
- [2] М.Г. Дик, Агаев З.Ф., Дубровина А.Н., Абдинов Д.Ш., Неорганические материалы, **23**, 1393 (1987).
- [3] Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг, ФТП, **43**, 1204 (2009).
- [4] Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг, ФТП, **41**, 1281 (2007).
- [5] Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг, О.В. Константинов и др., ФТП, **40**, 1204 (2006).
- [6] Б.Ш. Бархалов, Т.Д. Алиева, Д.Ш. Абдинов, Неорганические материалы, **31**, 194 (1995).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ С НАНОЧАСТИЦАМИ SiO₂ В ПОЛЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Белко А.В., Валько Н.Г.

Гродненский государственный университет им. Я. Купалы, г. Гродно,
ул. Ожешко, 22, 230023, Беларусь,
тел.: +375(15)2721508, e-mail: N.Valko@grsu.by

Актуальной задачей современного машиностроения является изучение влияния радиационных факторов на электролитическое нанесение композиционных покрытий (КЭП) на основе никеля с целью создания на поверхности деталей и металлических конструкций высокопрочных защитных слоев [1-2].

Для оптимизации процесса изучения влияния облучения и режимов электролиза на электролитическое осаждение КЭП на основе никеля разумнее всего использовать метод полного факторного эксперимента (ПФЭ), поскольку он позволяет получить математические зависимости влияния облучения, режимов электролиза и концентрации наночастиц в электролите на выход по току при ограниченном числе опытов.

Целью работы являлось на основании экспериментальных данных с помощью ПФЭ построение статистических моделей электроосаждения КЭП на основе никеля с наночастицами SiO₂ в поле рентгеновского излучения.

При планировании опытов использовали методику ПФЭ первого порядка с двухуровневым варьированием факторов (мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения P , плотности силы тока i , температуры окружающей среды t , концентрации наночастиц SiO₂ [SiO_2]). Статистической моделью объекта исследования являлась функция отклика (выход по току КЭП), связывающая выходной параметр BT с факторами ($P, i, t, [SiO_2]$), которыми варьируют при проведении опытов.

В таблице 1 представлены данные, полученные при преобразовании независимых переменных в натуральном масштабе ($P, i, t, [SiO_2]$) соответственно к безразмерным переменным (x_1, x_2, x_3, x_4) с кодируемыми значениями: -1, +1.

Таблица 1. Значения факторов

x_1, x_2, x_3, x_4	$P, \text{кВм/см}^2$	$i, \text{мА/дм}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$[SiO_2], \text{г/см}^3$
-1	0	1,2	22	0,1
+1	100	4	40	1

На первоначальном этапе была построена матрица планирования эксперимента в соответствии с ПФЭ [3-4], в которой были представлены все возможные комбинации факторов и получены покрытия при соответствующих режимах электроосаждения. Для этого КЭП осаждали на подложках из низкоуглеродистой стали 08кп в течение 1 ч из сульфатного электролита. Концентрация наночастиц и режимы электролиза варьировались в соответствии с таблицей 1. В качестве источника рентгеновского излучения была использована установка при напряжении на рентгеновской трубке 50 кВ и токе 15 мА с молибденовым анодом ($P_{\text{экс}} = 100 \text{ кР/ч}$). Величина выхода по току определялась как отношение реального прироста массы к теоретическому.

Для построения статистической модели (уравнения регрессии) необходимо было выполнить проверку следующих гипотез: об однородности оценок дисперсии, полученных

для разных опытов; о значимости коэффициентов регрессии; об адекватности уравнений экспериментальным данным.

Проверка гипотезы об однородности дисперсий была выполнена по критерию Кохрена. Расчитанное значение критерия Кохрена составило 0,18. Это значение меньше критического значения (0,68). В этом случае можно рассчитать значение дисперсии однородности, которое приняло значение, равное 5,79.

Далее в соответствии с методикой ПФЭ были рассчитаны коэффициенты уравнения регрессии и определена их значимость. Оценка значимости была выполнена по t -критерию Стьюдента. Для каждого из коэффициентов уравнения регрессии рассчитан t -критерий Стьюдента и проведено сравнение полученного значения с критическим значением, равным 2,12. Расчет показал, что значимыми являются все коэффициенты за исключением тех, которые учитывают взаимное парное влияние рентгеновского излучения и концентрации наночастиц SiO_2 (значение t -критерия Стьюдента равно 0,32), плотности силы тока и концентрации наночастиц SiO_2 (значение t -критерия Стьюдента равно 1,83). Полученное уравнение регрессии может быть представлено в виде:

$$BT = 74,5 + 6,47x_1 + 13,3x_2 - 7,18x_3 - 1,21x_4 - 1,06x_1x_2 + 1,62x_1x_3 + 4,78x_2x_3 - 2,75x_3x_4 - 1,4x_1x_2x_3 + 2,12x_1x_2x_4 - 2x_1x_3x_4 + 2,08x_2x_3x_4 + 1,02x_1x_2x_3x_4 \quad (1)$$

В соответствии с методикой ПФЭ необходимо было определить адекватность построенной модели экспериментальным данным. Для этого был выполнен расчет дисперсии адекватности (значение равно 9,96) и определен критерий Фишера (которое оказалось равным 1,72). Расчет показал, что рассчитанное значение критерия Фишера меньше критического значения 3,6, что позволяет сделать вывод об адекватности регрессионной модели экспериментальным данным.

Если перейти от кодированных значений факторов x_1, x_2, x_3, x_4 в уравнении (1) соответственно к факторам в натуральном масштабе ($P, i, t, [\text{SiO}_2]$), то получим уравнение:

$$BT(P, i, t, [\text{SiO}_2]) = 72,8 - 24,2P + 11,9i - 1,09t + 5,82[\text{SiO}_2] + 7,81Pi + 1,64Pt + 0,008it + 42,1P[\text{SiO}_2] - 9,16i[\text{SiO}_2] - 0,42Pit - 4,42Pi[\text{SiO}_2] - 1,92Pt[\text{SiO}_2] + 0,008t[\text{SiO}_2] + 0,19it[\text{SiO}_2] + 0,36Pit[\text{SiO}_2] \quad (2)$$

Анализ коэффициентов в уравнениях регрессии при факторах, влияющих на выход по току, позволил заключить, что действие рентгеновского излучения на электроосаждение КЭП позволяет расширить интервал рабочей плотности катодного тока осаждения КЭП и уменьшить зависимость скорости осаждения массы на катоде от концентрации наночастиц в растворе. Разработанная модель позволяет адекватно определить оптимальные режимы осаждения КЭП на основе никеля при воздействии рентгеновского излучения для получения осадков с требуемыми эксплуатационными свойствами при максимальном выходе по току.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского Фонда фундаментальных исследований (Ф12МБ-044)

- [1] В.М. Анищик, Н.Г. Валько, В.В. Война // Поверхность. 1. 4 (2010).
- [2] А.К. Пикаев. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. М.: Наука (1986) 440 с.
- [3] Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука (1976) 278 с.
- [4] А.Ю. Закгейм Введение в моделирование химико-технологических процессов. М.: Химия (1982) 288 с.

ОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ТИТАНИЛ-ФОСФАТОВ

¹Лугинец А.М., ¹Колесова И.М., ¹Кравцов А.В., ²Митьковец А.И., ³Линкевич А.А.

¹ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
220072 РБ, г.Минск, ул.П.Бровки, 19, e-mail: crystal2@ifftpbas-net.by

²Институт физики НАН Беларуси, 220072 РБ, г.Минск, пр-т Независимости, 68,
e-mail:a.mitkovets@dragon.bas-net.by

³ГП «Институт НИИСМ», 220014 РБ, г.Минск, ул.Минина, 23, e-mail: info@niism.by

Нелинейно-оптические кристаллы KTiOPO_4 (КТР) являются одними из наиболее востребованных благодаря высокому значению тензора квадратичной нелинейной восприимчивости $\chi(2)$. Они широко используются в качестве нелинейных элементов для генерации второй и смешанных гармоник лазерного излучения, в параметрических генераторах света, для создания электрооптических элементов. Кроме того установлено, что характеристики кристаллов KTiOPO_4 можно изменять в широких пределах с помощью легирования их примесями различной валентности [1], что делает данное семейство материалов перспективными объектами как для научных исследований в области физики твердого тела по установлению взаимосвязей состав–структура–свойства, так и для разнообразных практических приложений.

Установлено, что нелинейно-оптические свойства чувствительны к изменению состава кристаллов $\text{KTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{OPO}_4$ и могут существенно улучшаться с введением в катионную подрешетку замещающего иона Zr^{4+} . В частности выявлено изменение направления синхронизма и существенное возрастание интенсивности ГВГ лазерного излучения с длиной волны 1.064 мкм в кристаллах легированных цирконием. Однако в этом случае требуется проводить аттестацию монокристаллов, чтобы отобрать монокристаллы наиболее пригодные для изготовления нелинейно-оптических элементов.

В работе изучали структурные и нелинейно-оптические свойства кристаллов $\text{KTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{OPO}_4$. Кристаллы данного типа были синтезированы методом управляемой кристаллизации из высокотемпературных растворов-расплавов с поверхностным затравлением. Нами использовались растворы-расплавы на основе исходных окислов TiO_2 - K_2HPO_4 - KH_2PO_4 , содержащих 40 - 43 мол.% K_2O , 27 – 32 мол. % P_2O_5 и 27 - 32 мол.% TiO_2 . Полученные кристаллы имели следующий состав $\text{KTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{OPO}_4$. Было найдено, что рост кристаллов со структурой КТР затруднен из-за появления в области кристаллизации двух тройных соединений со структурами $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{K}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ даже при незначительных концентрациях Zr^{4+} ($x=0.15$; 0.3). Был проведен химический анализ, который показал, что процентное содержание x циркония в кристаллах менялось от $0.001 < x < 0.044$. Выращивание кристаллов проводилось в температурном диапазоне $1040 - 940^\circ\text{C}$ на ориентированную кристаллическую затравку при скорости охлаждения раствора-расплава $1.0 \div 1.2^\circ\text{C}/\text{сут}$ в начальный период синтеза с пропорциональным увеличением до $8.0 \div 10.0^\circ\text{C}/\text{сут}$ в конечный период синтеза. Соответствующим образом по мере увеличения размера кристалла скорость вращения затравочного кристалла изменялась от 110-120 об/мин в начальный период синтеза до 30-40 об/мин в конечный период.

В отличие от спонтанной кристаллизации [2], где наблюдалось ограничение по концентрации и коэффициенту вхождения циркония, кристаллы $\text{KTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{OPO}_4$ синтезированные в динамическом режиме имели высокое структурное и оптическое качество. Полуширина кривой качания для образцов ($x=0.15$ и 0.3) составляла менее 2 угл.

минут и коэффициент вхождения циркония был равен единице. В результате исследований показано, что внедрение в структуру КТР атомов циркония приводит к увеличению параметров элементарной ячейки и ее объема, что коррелирует с величинами ионных радиусов катионов титана и циркония. При этом атомы Zr^{4+} преимущественно заселяют вторую титановую позицию Ti(2).

Для определения линейной неоднородности распределения показателя преломления по объему выращенного кристалла использовался широкоапертурный интерферометр с совмещенными рабочей и эталонной ветвями (типа интерферометра Физо). Источником излучения служил одномодовый He-Ne лазер с поляризацией излучения расположенной в горизонтальной плоскости. Регистрация интерферограмм осуществляется CCD-камерой с выводом изображения на экран монитора для дальнейшей обработки информации. Точность измерения флуктуации показателя преломления Δn была не хуже 2×10^{-6} .

Однородность нелинейного преобразования изучалась по методике основанной на анализе интерференционной картины второй гармоники (ВГ), генерируемой в кристалле КТР сильно расходящимся лазерным пучком [3]. Исследование кристаллических пластинок, вырезанных перпендикулярно направлению синхронизма для генерации второй гармоники (ГВГ), проводилось на стенде, основными узлами которого являлись одномодовый YAG:Nd³⁺ лазер, юстировочный He-Ne лазер, короткофокусная линза, столик от теодолита, с расположенной на нём двухкоординатной подвижкой, экран и система регистрации изображения. Точность измерения углов на стенде была не хуже нескольких угловых минут. На выходе из образца с высокой нелинейно-оптической однородностью, расходящийся луч второй гармоники образует на экране хорошо различимую двумерную картину чередующихся прямых или слегка изогнутых зелёных и тёмных контрастных полос, которые можно наблюдать как справа, так и слева от главного (самого яркого) максимума ВГ.

Установлено, что монокристаллы КТР, допированные ионами циркония, имели незначительные флуктуации показателя преломления и отличались высокой нелинейно-оптической однородностью.

На данных образцах были исследованы нелинейно-оптические параметры. Установлено изменение направления синхронизма при увеличении концентрации циркония существенное возрастание интенсивности ГВГ лазерного излучения 1.064 мкм. Так при концентрации $x=0.15$ направление синхронизма составляло $\varphi=30.7^\circ$, $\theta=90^\circ$, а при $x=0.3$ $\varphi=39.0^\circ$, $\theta=90^\circ$. Измерение эффективности преобразования проводилось на образцах размером $5 \times 5 \times 5$ мм³. На длине волны 1.064 мкм и плотности мощности излучения 100-120 МВт/см² коэффициент преобразования был более 40% с гауссовским распределением поля по сечению пучка.

[1] Н.И.Сорокина, В.И. Воронкова Кристаллография. Т.51, №6, СЛ067-1080 (2006)

[2] О.А Алексеева, А.П.Дудка, Н.И. Сорокина и др. Эл.журнал «Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы», №12, с.1(2007).

[3] В.Э Якобсон. Автореферат дис., к.ф.-м.н., Санкт-Петербургский ГУ информационных технологий, механики и оптики (2009).

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ПРИРОДНОМ АЛМАЗЕ, ИМПЛАНТИРОВАННОМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ БОРА

Поклонская О.Н.

Белорусский государственный университет,
220030, пр. Независимости 4, г. Минск, Республика Беларусь

Недавно при температуре жидкого гелия обнаружена сверхпроводимость синтетических алмазов, сильно легированных бором в процессе синтеза (см., например, [1]). Однако в монокристаллах природного алмаза типа Па, легированных бором (посредством имплантации и последующего термического отжига), сверхпроводимость не была выявлена [2]. Возможно это обусловлено тем обстоятельством, что после имплантации бора и термического отжига (в вакууме при температуре до 1700 °С в течение часа) только малая доля внедренных атомов бора (согласно [3] до 30% и согласно [4] до 50%) замещает атомы углерода в узлах кристаллической решетки алмаза (и становится водородоподобными акцепторами с энергией ионизации ≈ 0.37 эВ; см. [5]). К тому же атомы бора в алмазе эффективно образуют различные ассоциаты с атомами азота, водорода и собственными дефектами алмазной матрицы [6–8]. Все это обуславливает актуальность исследования свойств легированных бором кристаллов алмаза. Так, в работе [9] методом температурного градиента (при давлении ≈ 5.5 ГПа и температуре ≈ 1600 К) синтезированы монокристаллы алмаза Пв (легированного в процессе роста бором) размерами до 4 мм. Оптимизация параметров синтеза качественных алмазов *p*-типа требует развития методов их контроля. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), или рамановская спектроскопия, используется для исследования дефектов структуры в кристаллической матрице алмаза [10]. Именно применению этого метода к анализу распределения радиационных дефектов в имплантированном ионами бора кристалле природного алмаза посвящена данная работа.

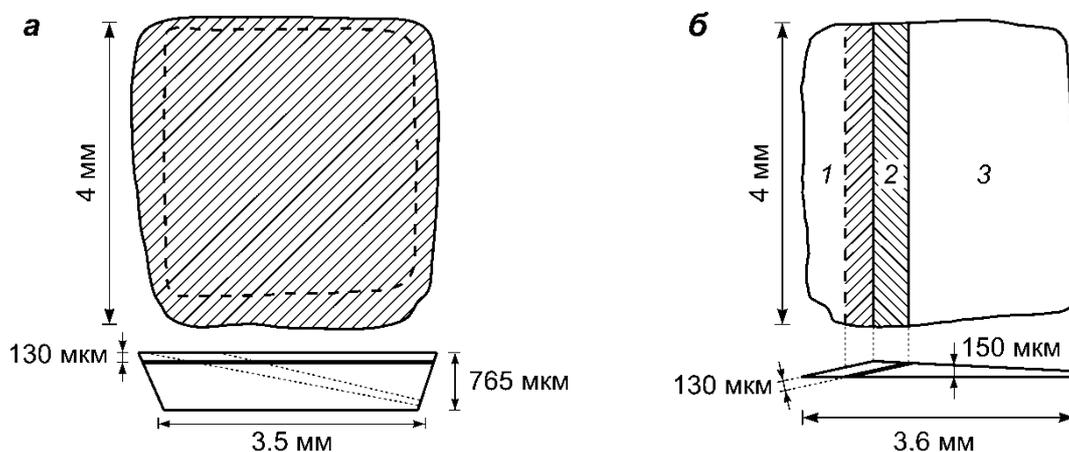


Рис. 1. Образец алмаза, имплантированного бором (энергия иона 92 МэВ, флюенс $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, проекционный пробег ионов ≈ 130 мкм): *a* — до шлифовки (вид сверху и сбоку; двойной косой шлиф выделен двумя пунктирными линиями), *б* — после шлифовки; области 1, 2 — радиационно-нарушенный слой алмаза, 2, 3 — косой шлиф.

Пластина кристалла алмаза типа Ia (содержание азота $\approx 0.2\%$, плоскость (100)) имплантировалась бором (кинетическая энергия иона 92 МэВ, доза (флюенс) $\approx 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) при температуре ≈ 30 °С; см. рис. 1. Имплантация проводилась в ОИЯИ, г. Дубна, Россия.

Регистрация КРС проводилась на спектрометре Nanofinder HE (LotisTIII - Tokyo Instruments) с конфокальным микроскопом. Длина волны возбуждающего алмаз лазера 532 нм. Измерения выполнялись при комнатной температуре на воздухе. (Заметим, что КРС этого образца без шлифа (рис. 1,а) исследовалось в работе [11]. Однако затрудняющим исследованием фактором было заметное проявление фотолюминесценции. Поэтому в данной работе образец был сошлифован.) Использование конфокального микроскопа позволило фокусировать лазерный пучок в пятно диаметром 2–3 мкм (на глубину 3 мкм от поверхности косо шлифа), которое перемещалось по косому шлифу от границы областей 1 и 2 и далее в область 3. Это соответствует перемещению от поверхности в глубь образца со стороны имплантации. Мощность лазерного излучения на алмазе ≈ 3 мВт. Анализировалась зависимость интенсивности линии 1332 см^{-1} в спектре КРС алмаза (см. [10, 12]) от глубины поврежденного слоя алмаза. Разрешающая способность по частоте составляла 0.5 см^{-1} . Результаты измерений КРС представлены на рис. 2 и 3. На рис. 3 показан профиль отношения интенсивности I_{hd} широкой полосы, обусловленной разупорядоченным алмазом, к интенсивности алмазного пика I_{1332} (при 1332 см^{-1} , обусловленной полностью симметричными колебаниями решетки алмаза [13]) по глубине имплантированного алмаза. Поскольку форма низкочастотной полосы КРС в области $1100\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ изменяется незначительно, то для определения амплитуды этой полосы использовалась методика из [14] (см. рис. 2).

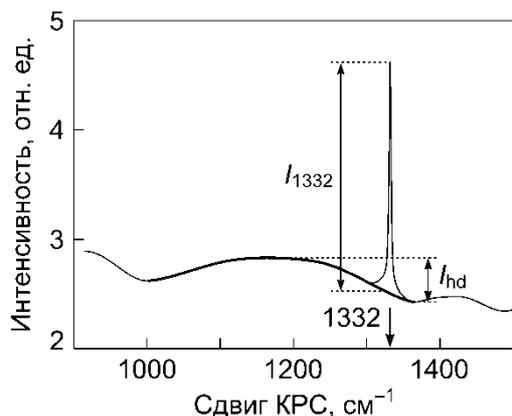


Рис. 2. Схема методики [14] определения интенсивности пика КРС кристаллическими областями алмаза I_{1332} (1332 см^{-1}) и интенсивности I_{hd} полосы КРС разупорядоченными областями алмаза, возникающими вследствие имплантации в алмаз ионов бора (энергия 92 МэВ, флюенс $3 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-2}$).

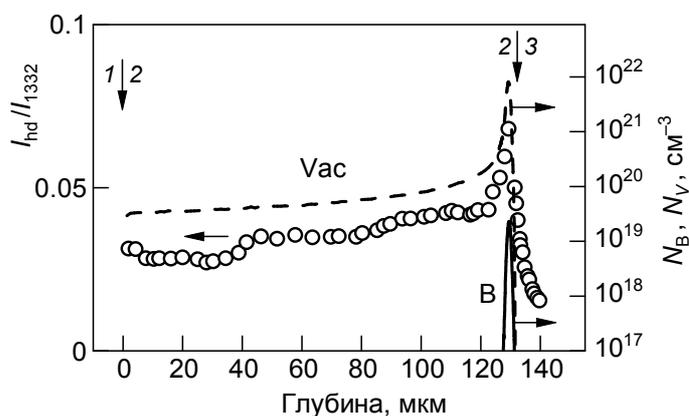


Рис. 3. Зависимость отношения интенсивности полосы КРС разупорядоченными областями алмаза I_{hd} к интенсивности КРС кристаллическими областями алмаза I_{1332} (1332 см^{-1} ; рис. 2) от глубины в радиационно-поврежденном слое алмаза. Линии — рассчитанные в SRIM-2013 профили распределения атомов бора (сплошная) и вакансий углерода (штриховая) в алмазной матрице.

Относительно полосы разупорядоченного (hd) алмаза (см. рис. 2) заметим, что в [15] представлен подобный рамановский спектр от разупорядоченных областей, созданных в кристалле алмаза в результате облучения его ионами гелия (с энергией 3.5 МэВ). Внутри алмазной матрицы имплантация создает разупорядоченные (см., например, [16]) sp^3 -связанные скопления дефектов вдоль и вблизи ионных треков. Кристаллическая матрица предотвращает релаксацию этих скоплений к sp^2 -связанным [17] углеродным структурам.

Можно принять (см., например, обзоры [18–20]), что в результате имплантации ионов бора с энергией 92 МэВ в алмазе образуются как треки, так и точечные радиационные дефекты (оборванные C–C-связи, или радикалы). Возможен также самоотжиг вакансий и междоузельных атомов углерода, а также их ассоциатов с примесными атомами во время

имплантации [21]. Из рис. 3 видно, что на глубинах примерно 35 и 80 мкм от поверхности, через которую проводилась имплантация ионов бора, наблюдаются «перегибы» на профиле I_{hd}/I_{1332} , которые могут быть обусловлены сочетанием различных радиационных эффектов.

Согласно вычислениям с помощью программы SRIM-2013 [22] имплантированного в алмаз бора средний проективный пробег ионов $R_p \approx 129.4$ мкм и разброс проективных пробегов $\Delta R_p \approx 1$ мкм. Из рис. 3 видно, что размеры области сильных искажений кристаллической решетки примерно $10 \cdot \Delta R_p$. Отметим, что заметная величина I_{hd}/I_{1332} регистрируется и на глубине большей $R_p + 3 \cdot \Delta R_p$ (область 3 на рис. 1). Это может быть обусловлено эффектами дальнего действия (см., например, [23]) при ионной имплантации кристаллов в области глубже расчетной величины проекционного пробега R_p ионов.

Итак, методом комбинационного рассеяния света показано, что сильнодефектный (разупорядоченный) слой алмаза имеет толщину ≈ 10 мкм и его центр расположен на глубине ≈ 130 мкм от поверхности, в которую проводилась имплантация ионов бора (кинетическая энергия иона 92 МэВ, доза (флюенс) $\approx 3 \cdot 10^{15}$ см⁻²).

Работа поддержана БРФФИ (гранты Ф12МВ-033 и Ф12Д-003) и программой «Кристаллические и молекулярные структуры».

- [1] T. Doi, T. Fukaishi, C. Hiramatsu, T. Wakita, M. Hirai, Y. Muraoka, T. Yokoya, Y. Kato, Y. Izumi, T. Muro, Y. Tamemori. *Diam. Relat. Mater.* **25**, 5 (2012).
- [2] V. Heera, R. Höhne, O. Ignatchik, H. Reuther, P. Esquinazi. *Diam. Relat. Mater.* **17**, 383 (2008).
- [3] T. Vogel, J. Meijer, A. Zaitsev. *Diam. Relat. Mater.* **13**, 1822 (2004).
- [4] N. Tsubouchi, M. Ogura. *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 7047 (2008).
- [5] В.С. Вавилов. *УФН* **167**, 17 (1997).
- [6] В.С. Вавилов. *УФН* **164**, 429 (1994).
- [7] S. Dannefaer. *Phys. Status Solidi C* **4**, 3605 (2007).
- [8] P. Muret, M. Pernot, A. Kumar, L. Magaud, C. Mer-Calfati, P. Bergonzo. *Phys. Rev. B* **81**, 235205 (2010).
- [9] S.S. Li, H.A. Ma, X.L. Li, T.C. Su, G.F. Huang, Y. Li, X.P. Jia. *Chin. Phys. B* **20**, 028103 (2011).
- [10] S. Praver, R.J. Nemanich. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362**, 2537 (2004).
- [11] О.Н. Поклонская, Н.М. Лапчук, Н.А. Поклонский, Я.И. Дидковский, М.Р. Последович, А.А. Минько. В сб.: Взаимодействие излучений с твердым телом: матер. 8-й Междунар. конф., (Минск, 23–25 сент. 2009 г.) Минск: Изд. центр БГУ (2009) С. 120–122.
- [12] Л.А. Фальковский. *УФН* **174**, 259 (2004).
- [13] С. Багавантам, Т. Венкатарайуду. *Теория групп и ее применение к физическим проблемам*. ИЛ, М. (1959) 301 с.
- [14] J.O. Orwa, K.W. Nugent, D.N. Jamieson, S. Praver. *Phys. Rev. B* **62**, 5461 (2000).
- [15] S. Praver, K.W. Nugent, D.N. Jamieson. *Diam. Relat. Mater.* **7**, 106 (1998).
- [16] J. Robertson. *Diam. Relat. Mater.* **14**, 942 (2005).
- [17] В.А. Грешняков, Е.А. Беленков. *ЖЭТФ* **140**, 99 (2011).
- [18] Д.П. Ерчак, В.Г. Ефимов, В.Ф. Стельмах. *ЖПС* **64**, 421 (1997).
- [19] А.М. Митерев. *УФН* **172**, 1131 (2002).
- [20] Ф.Ф. Комаров. *УФН* **173**, 1287 (2003).
- [21] J.F. Prins. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 3003 (2001).
- [22] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack. *Nucl. Instrum. Meth. B* **268**, 1818 (2010).
- [23] В.В. Овчинников. *УФН* **178**, 991 (2008).

**Секция Д:
Сверхтвердые и
тугоплавкие
материалы**

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА

¹Игнатенко О.В., ¹Гончаров В.С., ¹Комар В.А., ¹Шемпель Н.А., ²Азарко И.И., ³Antoaneta E.,
⁴Фронтасьева М.В.

¹ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Беларусь
²БГУ, Беларусь

³Dunarea de Jos University of Galati, 47 Domneasca St, 800008 Galati, Romania

⁴Объединённый институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Московская область, Россия

Нитрид бора имеет четыре полиморфных модификации, однако наиболее интересной с точки зрения прикладного применения является кубическая или алмазоподобная. Кубический нитрид бора возможно получать: прямым фазовым превращением из гексагонального нитрида бора, каталитическим преобразованием гексагонального нитрида бора в присутствии катализаторов-растворителей и в виде наноструктур используя методы осаждения и химические реакции. Начиная с первого положительного эксперимента по получению кубического нитрида бора перед исследователями стояло, в основном, две задачи: снижение давления и температуры синтеза, получение материала с заданными свойствами. Активируя исходный гексагональный нитрид бора можно изменять условия кристаллизации и характеристики кубического нитрида бора.

Кристаллическая решётка нитрида бора представлена на рисунке 1 [1]. Структура BN_r описывается чередованием слоев $AA'AA'$, где использованные символы свидетельствуют о том, что слои находятся точно друг под другом, а разноименные атомы в них чередуются между собой в направлении оси c . Гексагональный и ромбоэдрический нитриды бора являются более мягкими и подобными графиту фазами, которые состоят из гексагонально-сопряженных слоев. Поэтому невозможно изменить последовательность укладки из BN_r в BN_p прямым «резанием». И в BN_r и в BN_p в плоскости атомы связаны сквозной локализованной sp^2 гибридизацией, в то время как за пределами слоев являются связанными делокализованными слабыми π - орбиталями [2]. Прямое сжатие по c -осям BN_r и BN_p приводит к образованию, соответственно, BN_v и BN_k структур (так называемый механизм гофрировки) [3]. Решетка BN_p по своей геометрии аналогична трехслойной решетке ромбоэдрического графита и характеризуется чередованием слоев $ABCABC$. Кроме перечисленных, есть две других BN фазы: турбостратный (BN_t) [4] и аморфный (BN_a).

В ячейке BN_t укладка sp^2 гибридизированных слоев случайна и ориентирована беспорядочно относительно c -оси. Турбостратный нитрид бора характеризуется широким и диффузным дифракционным изображением, которое отличается от BN_r и BN_p модификаций [5]. Аморфная фаза BN_a обладает атомным уровнем структурного беспорядка. Обычно трудно строго отличить BN_a от BN_t , используя дифракционные методы: обе фазы имеют размытые дифракционные изображения. Фазовый переход в BN_t происходит при меньших давлениях и температурах [6]. Таким образом, структурные характеристики гексагонального нитрида бора существенно влияют на процесс образования кубической модификации.

Целью настоящей работы являлось выявление изменений происходящих в гексагональном нитриде бора при проведении

Механохимическая активация проводилась помолом гексагонального нитрида бора в шаровой мельнице. Емкость для помола и мелющие тела изготовлены из нелегированной стали. После каждой операции они травились, промывались и сушились с целью минимизации загрязнений.

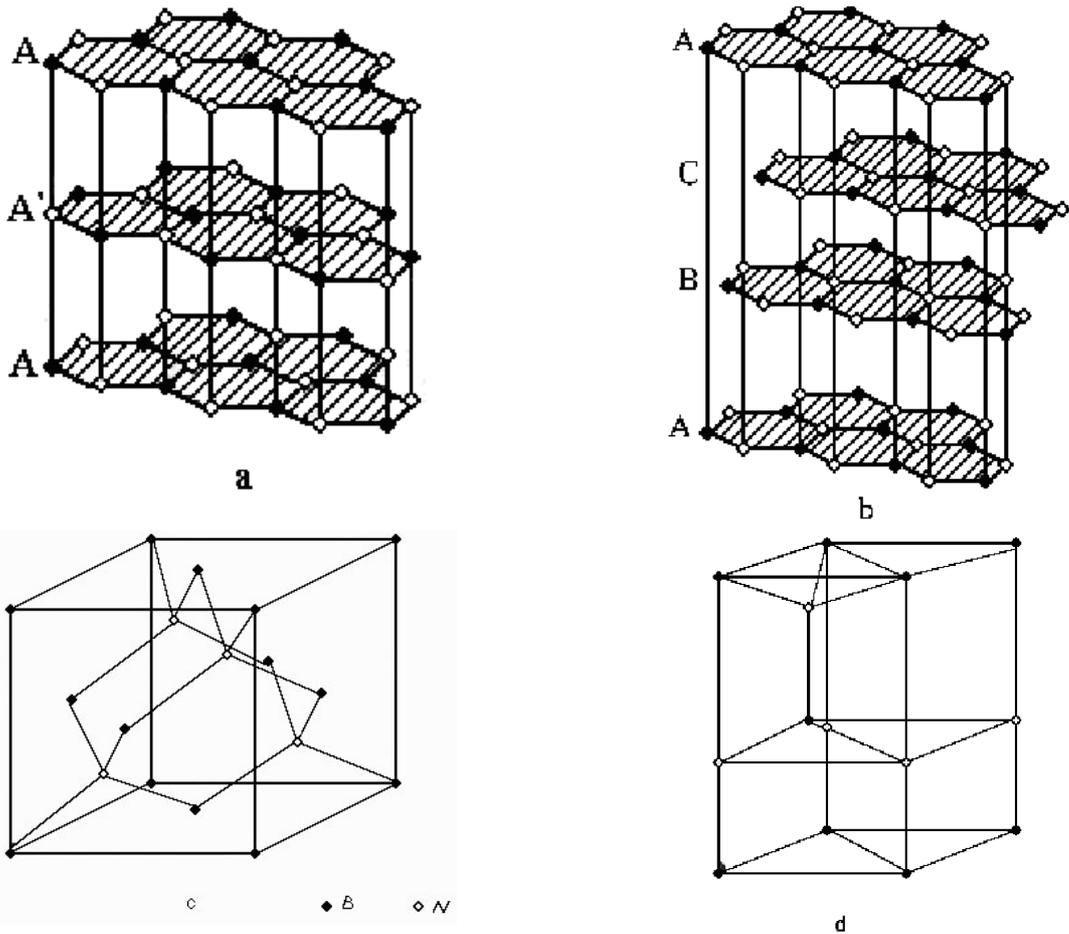


Рисунок 1 – Кристаллическая решётка нитрида бора гексагональная (а), ромбоэдрическая (б), кубическая (с) и вюрцитная (d) модификации [2]

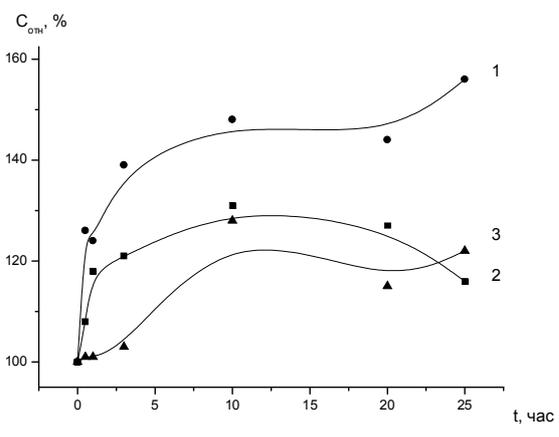


Рисунок 2. Зависимости относительного содержание железа (кривая 1), циркония (кривая 2), кальция (кривая 3) от времени активации.

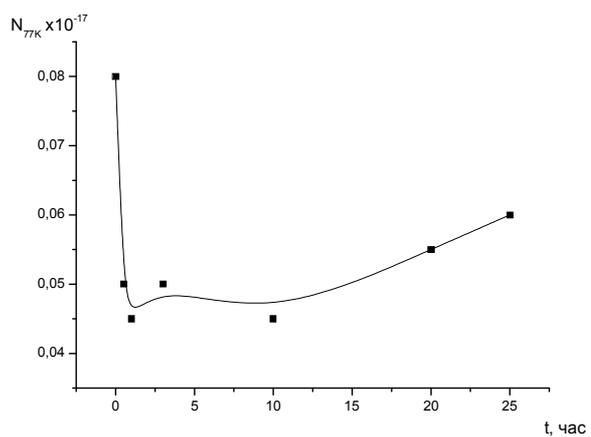


Рисунок 3. Зависимость концентрации парамагнитных центров регистрируемых при 77К от времени активации.

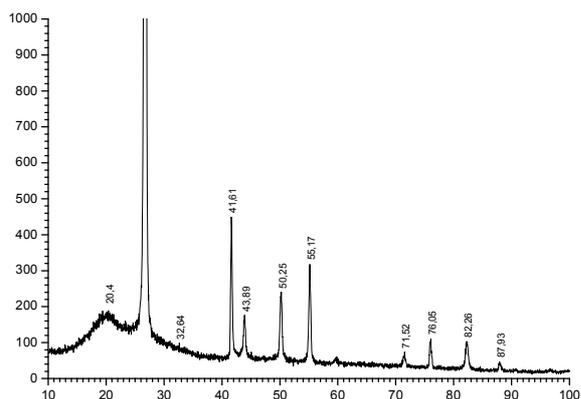


Рисунок 4. Рентгенограмма неактивированного гексагонального нитрида бора.

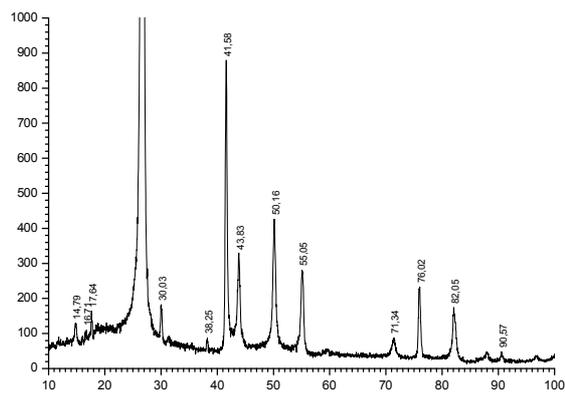


Рисунок 5. Рентгенограмма гексагонального нитрида бора активированного в течение 25 часов.

Как в исходном гексагональном нитриде бора, так и в активированных образцах обнаружены три типа примесей: цирконий, железо и кальций. Присутствие этих примесей обусловлено способом получения нитрида бора и условием проведения активации. На рисунке 1 приведены зависимости относительного содержания железа, циркония, кальция от времени активации. Из представленных зависимостей можно заключить, что содержание примесей изменяется нелинейно, при времени активации свыше 10 часов концентрация примесей изменяется не существенно.

Таким образом, механическая активация оказывает влияние примесный состав и на структурные характеристики гексагонального нитрида бора. С увеличением времени активации увеличивается относительное содержание примесей, уменьшается количество парамагнитных центров вследствие образования комплексов, а также происходит разупорядочение кристаллической решетки.

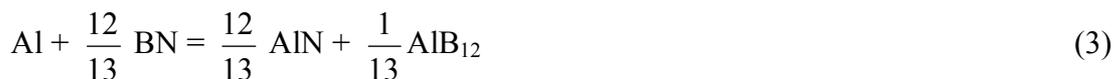
- [1] A.S. Golubev, A.V. Kurdyumov, A.N. Pilyankevich. Boron Nitride. Structure, Properties, Application. – Kiev: Naukova Dumka, 1987. –181p.
- [2] P.B. Mirkarimi, K.F. McCarty, D.L. Medlin. Review of advances in cubic boron nitride film synthesis. Mater. Scien. and Engin. –1997. –Vol. 21, Issue 2. –P. 47–100.
- [3] A.V. Kurdyumov, V.F. Britun, I.A. Petrusha. Structural mechanisms of rhombohedral BN transformations into diamond-like phases. Diam. and Rel. Mater. –1995. –Vol. 5, № 11. –P. 1229–1235.
- [4] J. Thomas, Jr. N. E. Weston, T. E. O'Connor. J. Turbostratic Boron Nitride, Thermal Transformation to Ordered-layer-lattice Boron Nitride. J. Am. Chem. Soc. –1962. –Vol. 84. –P. 4619–4622.
- [5] L.S. Gladkaya, G.N. Kremkova, V.N.Slesarev. The structural transformation of different forms of boron nitride at the pressure up to 10GPa and temperatures. High pressure science and technol. Proceedings (XIth AIRAPT): Materials intern. conf, Kiev, 1989 г. / Inst. Superhard Mat. ; редкол.: N.V. Novikov. – Kiev, 1989. –Vol. 2. –P. 135–138.
- [6] И.С. Гладкая, Г.С. Кремкова, В.Н. Слесарев. Влияние высоких давлений и температур на пиролитический нитрид бора. Изв. АН СССР. Неорг. матер. –1981. –Т. 17, № 9. –С. 1603–1607.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СВЕРХТВЕРДЫХ PCBN КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РЕАКЦИОННЫМ СПЕКАНИЕМ ПОРОШКОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА С АЛЮМИНИЕМ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Беженар Н.П., Гарбуз Т.А., Коновал С.М., Осадчий А.А.

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины,
04074, Украина, г. Киев, ул. Автозаводская, 2, e-mail: bezhenar@ukr.net

Метод реакционного спекания порошков кубического нитрида бора (*cBN*) с алюминием широко применяется для получения поликристаллических сверхтвердых материалов (PCBN), режущие пластины из которых эффективны при обработке высокопрочных сталей и чугунов, металлокерамики, жаропрочных спецсплавов. В Институте сверхтвердых материалов НАН Украины разработан способ получения таких материалов (киборит-1 и киборит-2). В структуре композита сверхтвердый *cBN* образует непрерывный каркас, что обеспечивает твердость композита. Продукты реакций (1–3), содержащие фазы невысокой твердости, распределяются соответственно поверхности контакта *cBN* с Al и обеспечивают релаксацию напряжений на межфазных границах [1].



Наше изучение реакционного спекания шихты *cBN*+(2÷10)% Al в широком интервале *p, T*-параметров показало, что нитрид и бориды алюминия образуются не синхронно. Образование AlN начинается при более низких *p, T*-параметрах, при этом бор растворяется в расплаве. С повышением *p, T*-параметров кристаллизуются бориды, состав которых определяется диаграммой Al–B с учетом стабилизации высоким давлением наиболее плотной фазы AlB₂ [2].

В настоящей работе представлены результаты исследования особенностей формирования структуры и свойств PCBN композитов в системе *cBN*–Al в зависимости от количества алюминия в шихте при *p, T*-параметрах спекания, отвечающих термодинамической стабильности фазы AlB₂. Шихту, содержащую порошки KM 3/2 и Al (10 - 30%) спекали в аппарате высокого давления типа "наковальня с углублением". Первая стадия (2,5 ГПа, 1300 К) — пропитка под давлением расплавом Al для его диспергирования в шихте и связывания адсорбированных порошком *cBN* кислорода и азота. Вторая стадия (4,2 ГПа, 1750 К) — реакционное спекание. Очистку поверхности спеченных образцов и механическую обработку для получения плоско-параллельных пластин (Ø10 мм, *h*=3,18 мм) выполняли алмазным инструментом. Для рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов использовали аппаратно-программный комплекс ДРОН-3 и РС IBM с пакетом прикладных программ. Твердость (HKN) измеряли на приборе ПМТ-3 индентором Кнупа при нагрузке на индентор 10 Н. Плотность определяли измерением массы и размеров. Удельное электросопротивление стандартными методами. Упругие модули определяли методами акустического резонанса импульсной ультразвуковой диагностики.

Результаты исследования. Шифр образцов (табл. 1—3) обозначает состав шихты (10, 20, 30% Al). Фазовый состав композитов рассчитан по балансу массы в реакции (1) при условии ее полного завершения. Пикнометрическая плотность шихты ($\rho_{\text{Ш}}$), плотность ($\rho_{\text{СМ}}$) и твердость ($\text{HK}_{\text{СМ}}$) композитов рассчитаны по фазовому составу с использованием правила смеси и справочных данных. В табл. 1 – результаты расчетов, в табл. 2 – данные XRD по фазовому составу и параметрах кристаллической решетки фазы AlN.

Таблица 1. Расчетные значения фазового состава (об.%), плотности и твердости композитов

Шифр образцов	cBN, %	AlN, %	AlB ₂ , %	$\rho_{\text{Ш}}$, г/см ³	$\rho_{\text{СМ}}$, г/см ³	HK _{СМ} , ГПа
A10	81,9	10,9	7,2	3,39	3,40	34,8
A20	64,4	21,6	14,0	3,30	3,32	29,7
A30	48,0	31,5	20,5	3,21	3,24	25,0

Таблица 2. Реальный фазовый состав образцов в условных %, определяемых по интенсивности наиболее сильных линий всех идентифицированных фаз. Периоды и объем кристаллической решетки AlN (результаты статистической обработки)

Шифр	cBN, %	AlN, %	AlB ₂ , %	Al, %	$a=b_{\text{AlN}}$	c_{AlN} , нм	V_{AlN} , нм ³
A10	88	12	—	—	0,31137 (5)	0,4982 (4)	0,04183 (4)
A20	72	22	5	1	0,31102 (3)	0,4973 (1)	0,04166 (1)
A30	57	31	8	5	0,31092 (6)	0,4972 (3)	0,04162 (3)

Повышение содержания Al в шихте ведет к уменьшению поверхности контакта cBN с расплавом, что влияет на кинетику реакций. Следствием является: 1) неполное их завершение (остаточный Al) в образцах групп A20 и A30; 2) изменение соотношения фаз (в продуктах реакции получает преимущество AlB₂). Эта фаза в образцах A10 не была идентифицирована, несмотря на то, что p, T -параметры спекания отвечали области ее стабильности и реакция завершилась.

Существенное изменение периодов решетки нитрида алюминия в композитах можно связать с образованием на его основе твердого раствора. Это предположение было проверено моделированием двух возможных вариантов размещения бора в кристаллической решетке AlN: а) замещение алюминия бором в позиции 2(*b*) (0,333 0,667 0); б) внедрение бора в междоузлии (позиция 12(*i*) 0,333 0 $z \approx 0,56$). При расчете в этой модели одновременно определяли количество вакансий в правильной системе точек, занятой атомами алюминия.

Полученные результаты приведены в табл. 3. Факт образования в композитах с 10 % алюминия в шихте твердого раствора с наибольшим содержанием бора в AlN можно, по-видимому, объяснить тем, что с увеличением содержания алюминия в шихте поверхность контакта cBN с расплавом алюминия уменьшается, и процесс образования такого твердого раствора становится затрудненным.

Таблица 3 — Усредненные значения периодов решетки AlN и усредненные значения содержания в ней бора и алюминия, рассчитанные по двум моделям.

Содержание алюминия в шихте, %	Периоды решетки AlN, нм	Твердый раствор замещения		Твердый раствор внедрения		
		B, ат.%	Al, ат.%	B, ат.%	Al, ат.%	
10	0,31137 (5)	0,4982 (4)	4,7	45,3	23,7	35,9
20	0,31102 (3)	0,4973 (1)	5,9	44,1	13,2	38,2
30	0,31092 (6)	0,4972 (3)	3,7	46,3	16,0	38,0

Относительная плотность образцов с увеличением количества алюминия в шихте закономерно увеличивается, при этом падает твердость (табл. 4). Наиболее близкую к расчетным значениям твердость имели образцы группы А20, где была фаза AlB_2 и минимальное количество остаточного алюминия. Упругие модули композитов (модуль Юнга E , модуль сдвига G , модуль всестороннего сжатия B и коэффициент Пуассона ν), определенные методом импульсной ультразвуковой диагностики [3], закономерно снижались с уменьшением количества сBN в композите.

Достаточно близкое совпадение экспериментальных и расчетных значений твердости свидетельствует, что при снижении содержания сBN в спеченном композите от 82 до 48 об.% в структуре сохраняется непрерывный деформационно упрочненный каркас сBN.

Таблица 4. Плотность, твердость и упругие модули композитов в зависимости от условий получения.

Шифр	ρ , г/см ³	$\rho/\rho_{см}$	E , ГПа	G , ГПа	B , ГПа	ν	H_{KN} , ГПа	$H_{KN_{см}}$, ГПа
A10	3,362	0,988	556	252	234	0,104	30,8±1,6	34,8
A20	3,290	0,991	533	237	2362	0,123	28,4±1,8	29,7
A30	3,228	0,996	432	190	197	0,135	22,9±2,8	25,0

Для другой группы образцов (исходная зернистость сBN 20/14, количество Al в шихте 10, 12, 15, 18 и 20 % масс.) были определены фазовый состав и свойства (плотность, твердость, удельное электросопротивление, модуль Юнга методом акустического резонанса), данные приведены в табл. 5. Расчетное значение модуля Юнга определяли как среднее геометрическое модулей компонентов композита с учетом их объемной доли.

Таблица 5. Плотность, твердость, удельное электросопротивление и модуль Юнга композитов в зависимости от условий получения.

Состав шихты мас. %		Фазовый состав композитов, об. %				$\rho/\rho_{см}$	H_{KN} , ГПа	R , Ом·м	$E_{экспер}$, ГПа	$E_{расч}$, ГПа
сBN	Al	сBN	AlN	AlB_2	Al					
90	10	82,3	16,4	1,2	0	0,986	27	10^6	606	759
88	12	78,7	14,1	7,2	0	0,996	30	$3 \cdot 10^5$	613	716
85	15	73,2	17,2	8,3	1,2	0,998	28	$5 \cdot 10^2$	581	656
82	18	68,6	14,9	13,5	3,1	0,998	26	$3 \cdot 10^{-2}$	537	604
80	20	66,3	14,8	14,6	4,3	0,998	23	10^{-2}	535	573

Тенденции те же, с уменьшением количества сверхтвердой фазы в композите относительная плотность растет, модуль Юнга и электросопротивление снижается (последнее за счет появления остаточного алюминия в композите). Твердость имеет максимум при 12 % Al в шихте, что связано с исчезновением пористых участков в композите, которые возникают в процессе пропитки в случае недостатка алюминия для того, чтобы заполнить все поры в сжатом порошке сBN. При окончательном спекании именно в этих участках ослабленные границы зерен, возможно даже появление гексаноального BN.

[1] Н.В. Новиков, А.А. Шульженко, Н.П. Беженар, С.А. Божко, А.И. Боримский, П.А. Нагорный. Сверхтв. материалы №2, 40 (2001).

[2] Н.П. Беженар, С.А. Божко, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив, П.А. Нагорный. Сверхтв. материалы №1, 37 (2002).

[3] А.В. Бочко, В.В. Ярош, Т.Р. Балан. Порошковая металлургия, №1/2, 55 (1998).

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF ZrO_2 - Y_2O_3 - Cr_2O_3 CERAMICS SINTERED FROM NANOPOWDERS

Yashchishyn I., Konstantinova T., Danilenko I., Volkova G.

Donetsk institute for physics and engineering named after O.O. Galkin of NAS of Ukraine
83114, Donetsk, R. Luxembourg, 72, Ukraine

Volatilization of chromium oxide originating from chromium multivalence is the major obstacle that complicates sintering of dense chromia containing ceramics (1). The need to control oxygen pressure during sintering determines the use of hot isostatic pressing for production of dense ceramics (2). Nevertheless, available data on the sintering of ZrO_2 - Y_2O_3 - Cr_2O_3 system shows improvement in mechanical properties comparing to zirconia.

The first work known to authors on zirconia/chromia ceramics is the work of Arias who have shown the hinderance of zirconia grain growth in the presence of chromia (3). Hirano et. al have reported the increase in fracture toughness of cubic zirconia and decline in it's bending strength in the presence of chromium (2). At the same time, both bending strength and fracture toughness of tetragonal zirconia were reported to increase upon chromia addition (4).

Recent advance in nanomaterials synthesis have led to improved properties of many different materials. One of the major advantages of the small particle size is the reduced sintering temperature. In the particular case of chromia containing ceramics this reduction can play crucial role in densification. Here we revise the structure and mechanical properties of ZrO_2 - Y_2O_3 - Cr_2O_3 ceramics cold sintered from nanopowders and containing 0.3 to 3 mol. % of chromium oxide.

Zirconia nanopowders for this study were synthesized using precipitation technique from salts solutions. Precipitated zirconium hydroxides were calcined in air in the temperature range 600-1000 °C. Green ceramic bodies of 10 mm height and diameter were uniaxially pressed (50 MPa) and hydrostatically (500 MPa) pressed and sintered in air at 1350 and 1500 °C, heating rate 3 °C/min. Samples contained fixed amount of yttrium oxide — 3 mol. % and 0.3 — 3 mol. % of chromium oxide. Phase composition, crystalline size and lattice parameters were measured along with Vickers hardness and fracture toughness (196 N load). Density and porosity of sintered ceramics were measured by Archimedes method. Ceramics morphology and X-ray energy dispersive microanalysis were done using scanning electron microscope.

It appeared that chromium doping of zirconia depresses crystalline size of nanopowders. It was also found, in our previous paper, that surface of these nanoparticles becomes enriched with chromium (1). In turn, the variation of nanopowders crystalline size upon calcination temperature shows that after certain temperature, particles containing chromium, begin to grow faster than those lacking one.

Partial stabilisation of zirconia with yttrium suppress formation of monoclinic zirconia, amount of which is constant and lies below 8% limit. Except for tetragonal and monoclinic zirconia, nanopowders doped with 1.5 and 3.0 mol. % of chromium oxide calcined at 1000 °C reveal the presence of separate chromia phase.

Sintering of powders calcined at 600 °C results in tetragonal ceramics with monoclinic fraction below 4% and small amount of chromia in samples containing 1.5 and 3.0 mol. % of chromium oxide. In spite of X-ray analysis, SEM reveals chromia presence in all of the sintered samples. Visually the amount of chromia inclusions is proportional to concentration, but their size and distribution are different for each initial composition. Although, the size of aggregate chromia inclusions differs from sample to sample, primary chromia particles are approximately of 0.1 µm in size and are independent from both concentration and sintering temperature. Chromium containing

ceramics sintered at 1500 °C also includes 10 % of cubic zirconia, which is consistent with the presence of relatively large grains indicating some redistribution of yttrium between grains. The presence of chromium does not influence grain size of ceramics and regardless of chromium concentration grain size of zirconia matrix is approximately 0.2 and 0.4 μm, respectively for 1350 and 1500 °C sintering temperature.

Due to smaller chromium ion size comparing to zirconium ($R\text{Cr}^{3+} \sim 0.63$ nm, $R\text{Zr}^{4+} \sim 0.84$ nm) it can be expected that under isomorphic substitution of Zr, lattice parameters will drop. X-ray analysis shows that decrease of lattice parameters saturates at chromium oxide concentration of 0.3 mol. %, giving an estimate of Cr solubility limit in tetragonal zirconia at 1500 °C. Comparison of chromium concentration in zirconia matrix with overall concentration of chromium in composite, supports lattice distortion data, showing that fracture of substitutional Cr cations saturates at concentration of 0.3 mol. %. Estimation of Cr solubility limit in cubic zirconia (8 mol. % Y_2O_3) based on lattice data is found to be 0.7 mol. % at 1600 °C. Calculated theoretical value is 0.43 mol. % for 1000 °C. Concerning the value found in this paper and measurement errors, it can be concluded that either solubility in cubic zirconia is higher or the amount of substitutional chromium also depends on some initial powder parameters, such as crystalline size, method of synthesis, amount of grain boundaries in ceramics etc.

Density of ceramics sintered at 1350 °C gradually drops on chromium content rise, respectively, open porosity goes in reverse. Density of ceramics sintered at 1500 °C is much higher, reaching 99 % of theoretical density with vanishing open porosity values. Almost full density of ceramics lacking chromium and sintered at 1350 °C together with gradually falling density upon chromium load, points to slower densification at early stages of sintering in the presence of chromium. Theoretical density is calculated from initial compositions and lattice data supposing two phase structure. Hardness of ceramics concurs to density for both sintering temperatures with the highest value of 13.8 GPa for 0.75 mol. % concentration. Fracture toughness of ceramics linearly rises with chromium content being higher for 1350 °C sintering temperature. In the case of zirconia, transformational toughening is believed to be the main reason of ceramics strengthening. The role of inclusions in this process usually comes to micro cracks generation due to thermal mismatch between phases.

Therefore cold sintering of chromium containing zirconia nanopowders results in almost fully dense ceramics with fine microstructure and increased fracture toughness values. The use of nanopowders prevents vaporisation of chromium at relatively low sintering temperatures probably due to large amount of grain boundaries, though sintering at 1350 °C temperature results in a poor densification. Some optimisation of sintering regime is probably required to get rid of cubic zirconia while maintaining ceramics density close to full.

- [1]Yashchishyn IA, Korduban AM, Konstantinova TE, Danilenko IA, Volkova GK, Glazunova VA, Kandyba VO. Structure and surface characterization of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ system. *Applied Surface Science* 2010;256(23):7175-7.
- [2]Hirano S, Yoshinaka M, Hirota K, Yamaguchi O. Formation, characterization, and hot isostatic pressing of Cr_2O_3 -doped ZrO_2 (0.3 mol% Y_2O_3) prepared by hydrazine method. *Journal of the American Ceramic Society* 1996;79(1):171-6.
- [3]ARIAS A. Effect of inclusions on grain growth of oxides. *Journal of the American Ceramic Society* 1966;49(11):621-4.
- [4]Ding Z, Oberacker R, Thummler F. Cr_2O_3 particulate reinforced Y-TZP ceramics with high fracture toughness and strength. In: Bannister M, editors. *Science and Technology of Zirconia V*. Taylor & Francis; 1993. p. 421-32.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ НАНОУГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННОГО СПЕКАНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

¹Урбанович В.С., ²Куис Д.В., ²Окатова Г.П., ²Свидуневич Н.А., ³Ойченко В.М., ⁴Баран Л.В.

¹ГО НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, Беларусь, e-mail: urban@physics.by

²Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

³Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

⁴Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь

Спекание композитов на основе нанодисперсных компонентов системы Fe-C при высоких давлениях представляет большой интерес в связи с возможностью получения повышенных физико-механических свойств, в частности твердости и износостойкости [1]. Ранее нами показано, что при спекании в условиях высоких давлений (4-5 ГПа) и температур (950-1200 °С) в нанокompозите на основе Fe с добавкой 3-10 масс. % наноуглерода образование сверхтвердой углеродной фазы происходит не только из фуллеренов, но и из других, более дешевых нанодисперсных углеродных материалов – фуллеренсодержащей сажи, многостенных нанотрубок, фуллереновой черни [2]. В результате было сделано предположение о ведущем влиянии на образование "сверхтвердой углеродной фазы" в композитах Fe-C дисперсности наноуглеродного компонента и технологии спекания материала [3]. Поэтому представлялось целесообразным исследовать возможность получения твердого композита C-Fe с преобладанием сверхтвердой углеродной фазы и обратным соотношением компонентов железа и углерода.

В качестве исходных использовались нанопорошок экстрагированной фуллереновой сажи ($C_{эфс}$) и микропорошок карбонильного железа с размером частиц 5-100 мкм в соотношении 90 масс.% $C_{эфс}$: 10 масс.% Fe. Использовалась экстрагированная фуллереновая сажа ($C_{эфс}$) после практически исчерпывающей экстракции фуллеренов из продукта электродугового испарения графита (ФТИ им.А.Ф.Иоффе РАН). Методика приготовления образцов композита описана в работе [3]. Спекание проводилось при давлении 4 ГПа. Дифрактограммы исходной экстрагированной и неэкстрагированной фуллереновой сажи, спеченного композита, а также режимы спекания и свойства полученных образцов представлены соответственно на рис. 1 и в табл. 1.

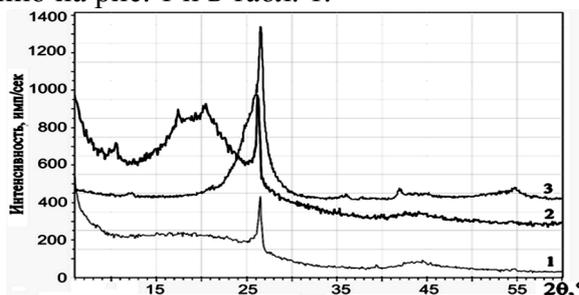


Рисунок 1 - Сравнительное изображение дифрактограмм исходного порошка экстрагированной фуллереновой сажи (1), фуллереновой сажи до экстракции фуллеренов (2) и образца композита $C_{эфс}$ -10 масс. % Fe (3), спеченного при температуре 1200 °С.

Методами световой и сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и микрорентгеноспектрального анализа установлено, что полученный нами композиционный материал на ~90% представляет собой сплошную углеродную фазу с

аморфной составляющей и нанокристаллитами различной морфологии и степени дисперсности (1,5...14,5 нм), а также содержит не более 7...10% фазы из дисперсных частиц различного размера на основе карбидов железа, распределенных по объему достаточно равномерно. Установлено, что полученные образцы содержат различные модификации сверхтвердой углеродной фазы серого цвета, преобладающая из которых с микротвердостью до 78 ГПа играет роль связующей, находясь при спекании в квазижидком состоянии.

Таблица 1. Режимы спекания композита 90 масс. % C_{эфс}-10 масс. % Fe

Номер образца	Температура спекания, °С	Время спекания, с	Плотность, г/см ³	Микротвердость (Нагрузка), ГПа Вид серой фазы
ЭФС-15	1200	120	2,14	31,5 (1 Н), «зигзаг»
ЭФС-16	1500	120	2,18	81,1 (0,5 Н), «зигзаг»
ЭФС-17	1500	43	2,18	107 (5 Н), «крапчатая»
ЭФС-18	1500	30	2,15	26,8 (0,25 Н) «зигзаг»

Микротвердость включений сверхтвердой фазы достигает 107 ГПа, фазы на основе Fe – 9,2...10,8 ГПа. Удельный вес высокотвердого углеродного композита 2,14...2,18 г/см³. Он имеет удельный вес 2,14...2,18 г/см³ и характерный стекловидный излом [3].

Поверхность излома связующей серой фазы "основа" по данным СЭМ почти гладкая, характерная для стеклообразного аморфного углерода, дифракция рентгеновских лучей которого показывает только "аморфное гало" [3].

Поверхность частиц сверхтвердой фазы с "глобулярным" рельефом состоит из более мелких "глобул", спаянных между собой (рис. 2а). Микрорентгеноспектральный анализ показал, что сверхтвердая фаза с "глобулярным" рельефом состоит из углерода (рис. 2б).

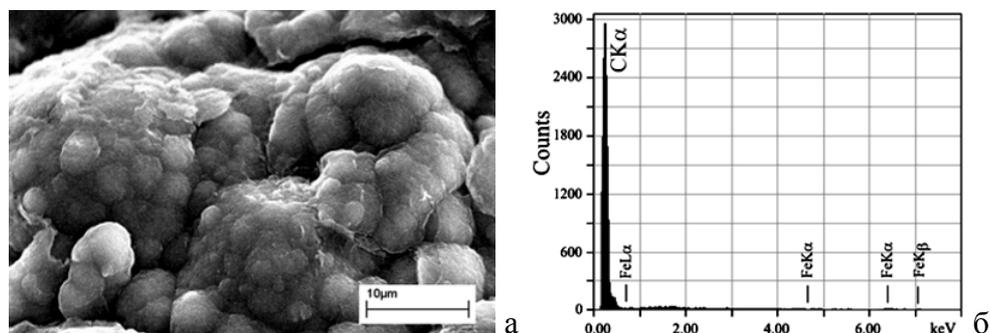


Рисунок 2 - Поверхность частицы сверхтвердой фазы с "глобулярным" рельефом в изломе образца С-10%Fe, СЭМ (а), результаты EDX анализа (б) с площади изображения (а).

Для исследования тонкой структуры нанокompозита, уточнения фазового состава и степени разупорядочения кристаллической структуры были использованы методы просвечивающей электронной микроскопии и электронографии в ПЭМ высокого разрешения JEM2100, фирмы JEOL, Япония и Рамановской спектроскопии на спектрометре комбинационного рассеяния RAMANOR U-1000, фирмы Jobyn Yvon Instruments S. A. Inc., Франция.

В тонкой структуре нанокompозита в ПЭМ наблюдаются области нанокристаллического строения и бесструктурные участки (рис.3а); на картине дифракции с бесструктурного участка (рис. 3б) наблюдаются два размытых кольца Лауэ, соответствующих первой и второй сферам углерода, свидетельствующих о полном разупорядочении, аморфном состоянии.

Результаты Рамановской спектроскопии (рис. 4) подтверждают данные ПЭМ о разупорядочении – аморфизации структуры нанокompозита.

Положение D-линии $\nu_D=1350 \text{ см}^{-1}$ и высокое отношение интенсивностей I_D/I_G типично для аморфного углерода [4].

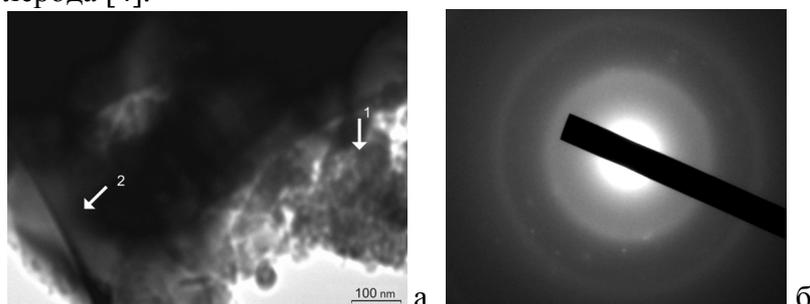


Рисунок 3. Результаты исследования нанокompозита в ПЭМ: а – тонкая структура, по стрелке 1 – нанокристаллический участок, по стрелке 2 – аморфный; б – картина дифракции с аморфного участка (а) по стрелке 2

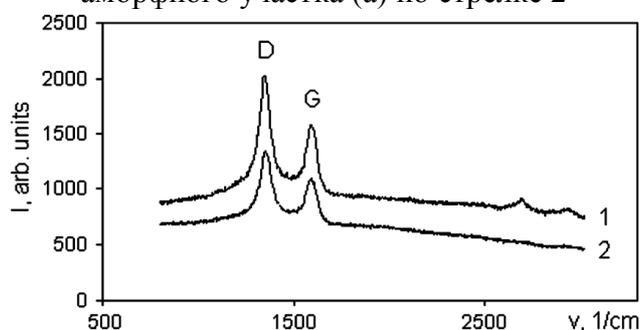


Рисунок 4 - Спектры Рамана нанокompозита $C_{эфс}-10 \text{ масс.}\% \text{ Fe}$, типичные для аморфного углерода: 1 – высокотвердая фаза с "глобулярным рельефом"; 2 – серая фаза "основа"

Таким образом, полученный углеродный нанокompозит на основе $C_{эфс}-10\%Fe$, является аморфным, подобным стекловидному углероду, содержащим сверхтвердые частицы. При этом его твердость является изотропной, то есть одинаково высокой во всех направлениях.

Полученные результаты представляют интерес в связи с сообщением ученых из Геофизической Лаборатории Карнеги (США) о новой аллотропной форме супертвердого углерода – аморфном алмазе [5], имеющем потенциальное преимущество перед обычным алмазом – его твердость также является изотропной, то есть одинаковой во всех направлениях, в отличие от обычного алмаза, для которого ее величина зависит от направления в кристаллической решетке.

- [1] О.П. Черногорова, Е.И. Дроздова, В.М.Блинов, Н.А. Бульенков. Российские нанотехнологии **3** (5–6) 150 (2008).
- [2] Г.П.Окатова, Н.А.Свидуневич, Д.В.Куис, В.С.Урбанович, В.М.Ойченко, Ф.П.Корженевский. Известия высших учебных заведений, сер. «Химия и химическая технология» **53** (10) 90 (2010).
- [3] В.С.Урбанович, В.Д.Куис, Г.П. Окатова, Н.А. Свидуневич, В.М. Ойченко, Л.В.Баран. Тез. 8-ой Междунар. конф. "Углерод: Фундаментальные проблемы науки, материаловедение, Технология". Моск. обл., Троицк. 25-28 сент., 2012 (Трoвант, Троицк, 2012). С. 500.
- [4] М.Е.Компан, Д.С.Крылов, В.В.Соколов. Физика и техника полупроводников **45** (3) 316 (2011).
- [5] Carnegie Institution for Science. News. New form of superhard carbon observed. [Электронный ресурс]. USA, Washington. 11.10.2011 (<http://www.carnegiescience.edu>).

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ДЕФЕКТНО-ПРИМЕСНЫЙ СОСТАВ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА НТЦ «АДАМАС»

¹Коновалова А.В., ²Казючиц Н.М., ²Азарко И.И., ³Якоцук Ф.Ф.

¹ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19

²Белорусский государственный университет
220030 РБ, г. Минск, пр-т Независимости 4

³Филмал НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ «Научно-технический центр «Адамас»
223011 РБ, Минский р-н, аг. Атолино, ул. Школьная, 4/а

Алмаз является материалом, обладающим уникальными физическими свойствами, которые делают его привлекательным для изготовления электронных приборов. Индивидуальный набор характеристик природных алмазов ограничивает их использование в электронном приборостроении. В связи с этим синтез алмазов с заранее заданными характеристиками относится к разряду актуальных и в тоже время высокотехнологичных задач.

В Республике Беларусь синтетические алмазы (торговая марка СТМ «Алмазот») производятся на НТЦ «Адамас». В соответствии с базовой технологией СТМ «Алмазот» (рис. 1а) выращиваются в условиях термодинамической стабильности алмаза (при температуре 1350-1450 °С и давлении 4.5-5.0 ГПа) путем постепенной перекристаллизации углерода, растворенного в расплавленном металле. В качестве металлов-растворителей углерода используются железо (70 масс. %) и никель (30 масс. %). Синтез алмазов происходит в реакционной ячейке, элементы которой изготавливаются из порошкообразных материалов с использованием технологии прессования. Спрессованные порошки адсорбируют большое количество воздуха, да и сам синтез происходит в воздушной атмосфере. Поэтому расплавленный металл обогащен примесью азота. Азот и металлы-растворители неконтролируемым образом захватываются из расплава растущим кристаллом алмаза. Средняя концентрация азота и никеля в кристаллах СТМ «Алмазот» составляет $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, соответственно [1]. Высокая концентрация технологических примесей не позволяет использовать эти кристаллы в электронном приборостроении и ограничивает их применение в ювелирном производстве.

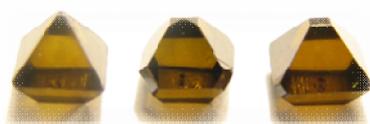
Для получения кристаллов алмаза с пониженной концентрацией технологических примесей использовалось две модифицированные технологии синтеза: высокотемпературный отжиг материалов реакционной ячейки в атмосфере инертных газов, другой состав металл-углеродной системы.

Отжиг материалов реакционной ячейки проводился в газовой смеси $\text{Ar}_{92.5} + \text{H}_{7.5}$ при двух температурных режимах: «без спекания» и «со спеканием» металлических порошков. В первом случае термообработка материалов реакционной ячейки проводилась при температуре 800 °С в течение 120 минут, второй режим проводился в две стадии и состоял из отжига при 800 °С в течение 90 минут и отжига при 1100 °С 30 минут. Режим «со спеканием», в отличие от режима «без спекания», приводил к изменению плотности и линейных размеров металлических компонентов ячейки. Отожженные материалы ячейки находились в аргоно-водородной атмосфере вплоть до сборки, которая проводилась на воздухе. Ожидалось, что в процессе отжига часть атмосферного азота и кислорода в пористых материалах реакционной ячейки будет заменена атомами водорода и аргона, вследствие чего будет уменьшено количество азота в расплаве металлов-растворителей.

Металл-углеродная система для синтеза СТМ «Алмазот» с использованием второй модифицированной технологии не содержала никеля, который захватывается растущим кристаллом, а состояла из 97 мас. % железа и 3 мас. % алюминия. Режимы синтеза кристаллов были такими же, как и при базовой технологии. При введении в ростовую систему алюминия, наряду с алмазом, синтезируется нитрид алюминия, на который расходуется часть растворенного в расплаве азота [2, 3].

Исследования кристаллов СТМ «Алмазот» проводились методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и спектроскопии поглощения в ультрафиолетовом-видимом диапазонах спектра. Из анализа спектров ЭПР проводился расчет концентрации двух типов парамагнитных дефектов: изолированного азота в узлах кристаллической решетки (С-дефект) и парамагнитного никеля (Ni^{•+}). Следует отметить, что в кристаллах, синтезированных в системе Fe-Al-C, синфазный сигнал ЭПР обнаружить не удалось. Поэтому концентрация С-дефекта в этих кристаллах определялась по интенсивности поглощения на длине волны 270 нм.

Средние концентрации С-дефекта и Ni^{•+} в кристаллах, синтезированных по базовой и модифицированным технологиям, приведены на рисунке 1.



а)

Средняя концентрация С-дефекта
 $15,06 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$
 Средняя концентрация Ni^{•+}
 $5,84 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$



б)

Средняя концентрация С-дефекта
 $5,86 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$
 Средняя концентрация Ni^{•+}
 $1,88 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$



в)

Средняя концентрация С-дефекта
 $2,55 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$

Рисунок 1. Фотографии кристаллов СТМ «Алмазот», выращенных по базовой технологии синтеза(а); по модифицированной технологии с предварительным отжигом материалов реакционной ячейки (б); по модифицированной технологии в системе Fe-Al-C (в).

Кристаллы, синтезированные из предварительно отожженных материалов реакционной ячейки, были желтого цвета и практически не содержали металлических включений и других макродефектов в объеме (рис. 1б). Вариация режимов отжига не привела к существенным отличиям концентраций С-дефекта и Ni^{•+}. Наблюдаемое почти трехкратное уменьшение концентрации азота в кристаллах может быть следствием дегазации и частичной замены азота и кислорода в пористой структуре керамических элементов контейнера и графитового

источника водородом (аргоном) в процессе отжига материалов реакционной ячейки. Также в процессе отжига в водородосодержащей атмосфере могла проходить реакция восстановления металлов из окислов, что могло привести к частичному или полному удалению оксидов с поверхности зерен металлических порошков, из которых изготавливаются металлические элементы ячейки. В результате могла быть улучшена каталитическая активность никеля и железа [3].

Причина уменьшения концентрации никеля не столь очевидна. Известно, что скорость роста алмазов больше в среде, обогащенной азотом [2]. Одновременно с увеличением скорости роста кристалла возрастает количество захваченного кристаллом никеля [4]. Поэтому в нашем случае можно ожидать, что уменьшение растворенного азота в расплаве привело к уменьшению скорости роста кристалла и, как следствие этого, к уменьшению концентрации никеля в СТМ «Алмазот».

Кристаллы СТМ «Алмазот», синтезированные в системе Fe-Al-C, были прозрачными с легким желто-зеленым оттенком (рис. 1в), что является следствием низкой концентрации C-дефекта. Значительное уменьшение концентрации парамагнитного азота в кристаллах СТМ «Алмазот», синтезированных в системе Fe-Al-C, может быть следствием двух процессов: уменьшения растворимости азота в алюминий содержащих расплавах и образования нитрида алюминия, наряду с синтезом алмаза [2, 3]. Полученные кристаллы содержали трещины и множество включений, однако эта проблема может быть решена оптимизацией режима синтеза, соответствующего железо-алюминиевой системе.

Таким образом, отжиг материалов реакционной ячейки в смеси газов $Ar_{92,5}+N_{7,5}$ позволяет уменьшить автолегирование кристаллов СТМ «Алмазот» примесями азота и никеля в 3-4 раза. Характер дефектности кристаллов при этом практически не отличается от дефектности кристаллов, выращенных по базовой технологии. Синтез алмазов в железо-алюминиевом расплаве с 3 мас. % алюминия позволяет получать бесцветные кристаллы СТМ «Алмазот» с концентрацией азота в C-форме менее 10^{18} см^{-3} .

- [1] Коновалова А.В., Казючиц Н.М., Азарко И.И. Влияние отжига элементов реакционной ячейки на автолегирование кристаллов СТМ Алмазот //Актуальные проблемы физики твердого тела (ФТТ-2011): Сборник докладов Международной научной конференции (Минск 18-21 октября 2011 г.), в 3 т., ред. колл.: Н.М. Олехнович (пред.) и др. Мн.: А.Н. Вараксин. 2011. Т. 2. С. 229-231.
- [2] Хаджи В.Е., Цинобер Л.И., Штеренлихт Л.М. и др. Синтез минералов: в 2-х т. т. 1. // М: Недра. 1987. С. 477.
- [3] Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования //Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Объединенный ин-т геологии, геофизики и минералогии. Новосибирск. Изд-во СО РАН. 1997. С. 196.
- [4] Kanda H., Lawson S.C. Growth Temperature Effects on Impurities in HP/HT Diamonds //Industrial Diamond Review. 1995. V. 55. N. 565. P. 56–61.

ПЕРВОПРИНЦИПНЫЙ РАСЧЕТ УПРУГИХ МОДУЛЕЙ НИТРИДОВ ZrN, TiN И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Ti_{1-x}Zr_xN

Сафронов И.В., Дорожкин Н.Н., Углов В.В.

Белорусский государственный университет,
220050 Минск, Беларусь, e-mail: dorozhkin@bsu.by

Одной из важнейших задач современного материаловедения являются разработка и исследование новых технологических материалов, обладающих уникальными физическими свойствами при сравнительно невысокой стоимости. Большое внимание уделяется материалам, перспективным для создания защитных покрытий. Обычно защитные покрытия содержат такие металлы, как Ti, Mo, Cr, Zr, имеющие большое число d-электронов и образующие с металлоидами, входящими в покрытие, выраженные ковалентные связи. Получаемые соединения обладают высокой прочностью и температурой плавления. Двойные системы типа Me-X (где Me – один из d-металлов, в X – металлоид) исследованы уже достаточно хорошо. В настоящее время активно исследуются тройные (Me₁,Me₂)X и более сложные растворы.

Для вычисления полной энергии как функции объема кристалла, параметров решетки и упругих модулей использовался метод функционала электронной плотности. Расчеты проводились с помощью программного пакета Quantum-Espresso (программа PWscf) [1], реализующего метод «первопринципного» псевдопотенциала. Все расчеты выполнялись в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) для обменно-корреляционного потенциала [2]. Энергия обрезания плоских волн выбиралась равной 60 Ry. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с помощью специальных **k**-точек по схеме Монхорста-Пака [3] на сетке 12×12×12. В расчетах использовалась суперячейка из 8 атомов, моделирующая упорядоченные твердые растворы Ti_{1-x}Zr_xN.

На первом этапе последовательно выполнялся самосогласованный расчет зонной структуры и полной энергии кристалла $E(V)$ как функции объема элементарной ячейки (использовалась равномерная деформация). Далее результаты вычислений использовались для нахождения уравнения состояния $P=-\partial E/\partial V$ и определения равновесного объема и величины равновесного параметра решетки a_0 из условия $P(V_0)=0$. Вычисление равновесных параметров элементарной ячейки a_0 и модулей всестороннего сжатия B_0 осуществлялось с помощью программы EOS [4], в которой предусмотрена подгонка численных данных к полуэмпирическому универсальному уравнению состояния Винета [5].

На втором этапе рассчитывались упругие модули (константы) C_{iklm} , получающиеся при разложении в ряд Тейлора полной энергии кристалла $E(V, \epsilon)$ (при T=0 K) [6]:

$$E(V, \epsilon) = E_0 + V_0 \sum_{i,k} \sigma_{ik} \epsilon_{ik} + (V_0 / 2) \sum_{iklm} C_{iklm} \epsilon_{ik} \epsilon_{lm} + \dots$$

Здесь V_0 и E_0 – объем ячейки и энергия недеформированного кристалла, $\sigma_{ik}, \epsilon_{ik}$ – тензоры напряжения и деформации соответственно. Вычисления выполнялись с учетом релаксации и оптимизацию геометрии атомной структуры, что необходимо для правильного вычисления упругих констант.

Для кубических кристаллов число независимых компонент тензора модулей упругости равно трем [6]: C_{11}, C_{12} и C_{44} (в обозначениях Фойгта) и для их вычисления требуется приложить три независимые деформации, характеризующиеся малым параметром δ . В наших вычислениях использовались орторомбическая и моноклинная деформации [8].

Расчет полной энергии проводился при малых деформациях δ (0,005-0,040; с шагом 0,005) и полученные значения энергии $E(\delta)$ аппроксимировались полиномом шестой степени. Связь между C_{11} и C_{12} определяется из соотношения $B_0=(C_{11}+2C_{12})/3$.

В таблице 1 приведены величины параметров решеток a_0 , модулей всестороннего сжатия B_0 и упругих констант C_{11} , C_{12} и C_{44} , полученные в настоящей работе, а также экспериментальные и расчетные данные из литературных источников.

Таблица 1. Расчеты настоящей работы, экспериментальные и расчетные данные из литературных источников.

Нитрид	Источник	Параметры				
		a_0 , Å	B_0 , ГПа	C_{11} , ГПа	C_{12} , ГПа	C_{44} , ГПа
TiN	Настоящая работа	4,248	275	577	125	166
	Эксперимент [13],[14]*	4,241	-	-	-	-
	Эксперимент [9]	-	318	625	165	163
	[7],[10],[11],[12],[16]*	-	290	596	139	168
Ti _{0,75} Zr _{0,25} N	Настоящая работа	4,356	263	543	123	149
	[15],[16]*	-	257	528	122	146
Ti _{0,50} Zr _{0,50} N	Настоящая работа	4,449	253	525	115	139
	[15],[16]*	-	250	516	117	134
Ti _{0,25} Zr _{0,75} N	Настоящая работа	4,529	247	513	114	124
	[15],[16]*	-	246	510	114	126
ZrN	Настоящая работа	4,569	249	520	112	120
	Эксперимент [10]	-	216	471	88	138
	Эксперимент [13]	4,578	-	-	-	-
	[7],[10],[11],[16]*	-	265	558	119	123

* - среднее значение по данным разных авторов.

Модуль Юнга $E_{\langle hkl \rangle}$ в монокристаллах для совокупности симметрично эквивалентных направлений $\langle hkl \rangle$ вычислялся через упругие податливости S_{ij} , которые выражаются через уже известные упругие модули C_{ij} . Теоретическая оценка модулей Юнга E_V , E_R по Фойгту (V) и Реуссу (R) для поликристаллических нитридов TiN, Ti_{0,75}Zr_{0,25}N, Ti_{0,50}Zr_{0,50}N, Ti_{0,25}Zr_{0,75}N, ZrN была проведена по формулам

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5, G_R = 1/[4(S_{11} - S_{12}) + 3S_{44}], E_\alpha = 9BG_\alpha / (3B + G_\alpha), \alpha = V, R.$$

где G_V, G_R – модули сдвига по Фойгту (V) и Реуссу (R).

Из приведенных в таблице 1 данных видно, что рассчитанные в настоящей работе величины равновесных параметров решеток a_0 и модулей всестороннего сжатия B_0 для нитридов TiN и ZrN находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными и большинством теоретических расчетов. Для нитридов TiN и ZrN параметры a_0 отличаются по сравнению с экспериментом не более чем на 0,2%, что является хорошим результатом для GGA-приближения. Наблюдается заметный разброс как расчетных, так и экспериментальных величин модулей всестороннего сжатия (B_0) и модулей упругости (C_{11} и C_{12} и C_{44}), что обусловлено рядом факторов. Во-первых, значения этих параметров чувствительны к выбору обменно-корреляционного потенциала (LDA или GGA-приближение), количеству k -точек для интегрирования по зоне Бриллюэна и другим деталям вычислений. Во-вторых, разброс в экспериментальных данных обусловлен как трудностью получения однородных, с заданным

стехиометрическим составом монокристаллов, так и выбором метода исследования.

Для твердых растворов $Ti_{0,75}Zr_{0,25}N$, $Ti_{0,50}Zr_{0,50}N$ и $Ti_{0,25}Zr_{0,75}N$ экспериментальные данные в литературе отсутствуют. По этой причине рассчитанные нами величины упругих модулей являются прогнозом. Отметим, что рассчитанные нами значения упругих модулей находятся в хорошем согласии с результатами расчетов большинства других исследователей.

Согласно результатам вычислений значения модулей упругости для всех исследованных систем $Ti_{1-x}Zr_xN$ удовлетворяют критерию стабильности для кубических кристаллов: $C_{11} > |C_{12}|$, $C_{44} > 0$ и $C_{11} + 2C_{12} > 0$. Кроме модулей B_0 и C_{ij} рассчитывались также модули Юнга для монокристаллов и поликристаллов. В последнем случае расчет проводился по Фойхту и Реуссу. Результаты вычислений приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты расчетов модуля Юнга для нитридов и данные из литературного источника

Нитрид	Источник	$E_{\langle 100 \rangle}$, ГПа	$E_{\langle 110 \rangle}$, ГПа	$E_{\langle 111 \rangle}$, ГПа	E_V , ГПа	E_R , ГПа
TiN	Настоящая работа	533	439	414	463	455
	[11]	533	-	416	-	-
$Ti_{0,75}Zr_{0,25}N$	Настоящая работа	498	401	376	426	417
$Ti_{0,50}Zr_{0,50}N$	Настоящая работа	484	378	352	407	396
$Ti_{0,25}Zr_{0,75}N$	Настоящая работа	472	347	319	383	366
ZrN	Настоящая работа	480	340	310	382	362
	[11]	494	-	311	-	-

- [1] Baroni S, Dal Corso A, de Gironcoli S, Giannozzi P, Cavazzoni C, et al. <<http://www.pwscf.org/>>.
- [2] P. Perdew, Y. Wang. Phys. Rev. B **45**, 23, 13244 (1992).
- [3] J. Monkhorst, J. Pack. Phys. Rev. B **13**, 12, 5188 (1976).
- [4] <<http://sourceforge.net/>>.
- [5] Vinet P et al. J. Phys.: Condens. Matter **1**, 1941 (1989).
- [6] Л. Д. Ландау. Теория упругости. Наука, М. (1987). 246 с.
- [7] Holec D, et al. Phys. Rev. B. **85**, 6, 064101 (2012).
- [8] Дж. Най. Физические свойства кристаллов. М. (1967). 166 с.
- [9] Kim J O, et al. J. App. Phys. **72**, 1805 (1992).
- [10] X. - J. Chen et al. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **102**, 3198 (2005).
- [11] Shijo Nagao et al. Phys. Rev. B. **73**, 144113 (2006).
- [12] A. Zaoui et al. Mater. Chem. Phys. **91**, 108 (2005).
- [13] Powder Diffraction Files 03-065-0565 (TiN), 00-035-0753 (ZrN), International Center for Diffraction Data, PDF-2/Release 2007 (2007).
- [14] A. N. Christensen et al. Acta Chem. Scand. Ser. A **32**, 87 (1978).
- [15] Kh. Bouamama et al. Allows Comp. **563s**, s138 (2012).
- [16] G. J. Abadias, V.I. Ivashchenko, et al. Acta Materialia **60**, 5601 (2012).

СВОЙСТВА ПОРОШКОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПРИСУТСТВИИ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Боримский И.А.

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины,
Украина, 04074, г. Киев, ул. Автозаводская, 2; e-mail: iborimsky@gmail.com

Введение. Синтез кубического нитрида бора (сBN) осуществляют при высоких давлениях и температуре в области его термодинамической стабильности из реакционной шихты, содержащей гексагональный нитрид бора (hBN), инициатор превращения hBN→сBN и модифицирующие добавки. В зависимости от параметров процесса синтеза (давление, температура, время) и состава реакционной шихты в каждом эксперименте получают кристаллы сBN широкого диапазона зернистостей – от нескольких до десятков и сотен микрометров [1].

Одним из факторов, позволяющих направленно влиять на зерновой состав продукта синтеза, а так же на форму и физико-механические характеристики получаемых кристаллов сBN, являются дополнительные центры кристаллизации (д.ц.к.), которые вводят в реакционную шихту и в качестве которых чаще всего применяют зерна различного состава на основе сBN [2, 3].

Целью работы являлось обобщить полученные нами ранее результаты исследований по влиянию на зерновой состав, форму и механические характеристики кристаллов сBN, синтезированных в присутствии д.ц.к., состава зерен д.ц.к. на основе BN, в качестве которых применяли: шлиф- и микропорошки сBN; зерна поликристаллов и композиционных материалов на основе плотных модификаций BN, которые были получены путем механического дроблением монолитных исходных заготовок, сформированных при высоких p, T -параметрах; порошок вюрцита (wBN).

Методика эксперимента. Синтез сBN осуществляли в аппарате высокого давления типа «наковальни с углублениями» со стальными матрицами. Объем реакционной ячейки аппарата, в которой размещали реакционную шихту, составлял 22 см³. Давление при синтезе сBN находилось в диапазоне 4,8–5,2 ГПа. Температуру нагрева реакционной шихты контролировали по значению мощности тока нагрева, который пропускали через ячейку (косвенный нагрев). Продолжительность процессов синтеза составляла 240 и 420 с.

При экспериментах использовали реакционную шихту, состоящую из гомогенной смеси порошков hBN марки ГК и инициатора превращения, в качестве которого применяли порошок магния, поверхность частиц которого была покрыта слоем Mg(OH)₂ [4] (реакционная шихта А), и порошок Mg₃N₂ (реакционная шихта Б). Выбор указанных составов шихты обусловлен значительным различием в количестве образующихся при их применении центров спонтанной кристаллизации зерен сBN (рис. 1). В качестве д.ц.к. использовали шлиф- и микропорошки сBN, зерна плотных модификаций BN и порошок wBN со средним размером зерен 2,7 мкм и удельной поверхностью 2,502 м²см³.

Извлечение кристаллов сBN из продукта синтеза, их ситовую классификации по зернистостям и определение значений показателя прочности при статическом сжатии проводили по стандартным методикам. Форму кристаллов сBN изучали с использованием оптической (микроскоп МБС–10) и электронной (микроскоп Zeiss EVO 50 XVP) микроскопии, а геометрические характеристики кристаллов определяли на лазерном анализаторе размеров частиц LMS–30 (Япония).

Результаты эксперимента. Зерновой состав порошков сBN, полученных при использовании реакционной шихты состава А и применении в качестве д.ц.к. шлиф- и микропорошков сBN представлен на рис. 2 и 3 соответственно; зерновой состав порошков сBN, полученных при использовании реакционной шихты состава А и применении в качестве д.ц.к. плотных модификаций BN, представлен на рис. 4 и зерновой состав порошков сBN, полученных при использовании реакционной шихты составов А и Б и применении в качестве д.ц.к. зерен wBN представлен на рис. 5 и 6 соответственно.

Проведенные эксперименты показали, что д.ц.к. всех применявшихся составов существенным образом изменяют зерновой состав (см. рис. 2–6) и свойства получаемых кристаллов сBN.

Установлено, что рост кристаллов сBN на д.ц.к.-кристаллах сBN при использовании шихты А сопровождается формированием субструктуры, для которой характерно уменьшение размеров блоков когерентного рассеяния по сравнению с кристаллами, полученными без применения д.ц.к. при прочих равных условиях. При этом наблюдается тенденция к уменьшению размеров блоков когерентного рассеяния по мере увеличения размеров кристаллов. Образовавшиеся с применением д.ц.к. кристаллы сBN имеют более развитую поверхность, благодаря чему при их применении в абразивных кругах повышается работоспособность последних благодаря лучшему удержанию кристаллов в связке.

Рост кристаллов сBN на д.ц.к.-кристаллах сBN при использовании шихты Б существенным образом отличается от рассмотренного выше процесса – на поверхности д.ц.к.-кристаллов образуется множество мелкозернистых кристаллов сBN, которые легко отделяются д.ц.к.-кристаллов, увеличивая тем самым содержание порошков мелких зернистостей в продукте синтеза. Аналогичная ситуация наблюдается при использовании в качестве д.ц.к. поликристаллов и композитов на основе микропорошков сBN (см. рис. 4).

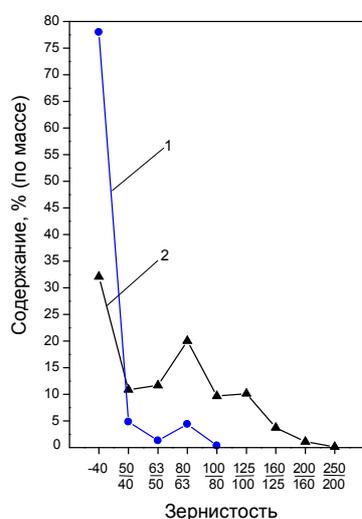


Рис. 1. Зерновой состав порошков сBN, полученных с применением шихты составов Б (1) и А (2) при времени синтеза 240 с.

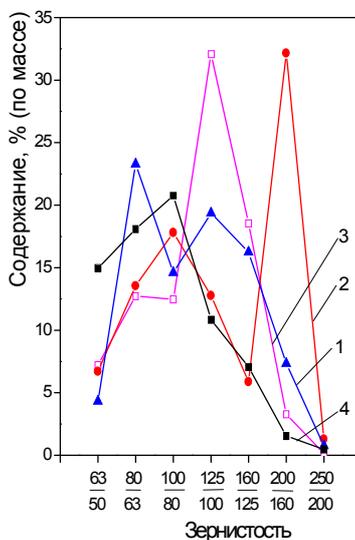


Рис. 2. Зерновой состав (фрагмент) порошков сBN, полученных с применением д.ц.к. – кристаллов сBN зернистостью 80/63 в количествах 3 (1), 6 (2) и 9 (3) % от массы шихты (состав А), и без д.ц.к. (4) при времени синтеза 420 с.

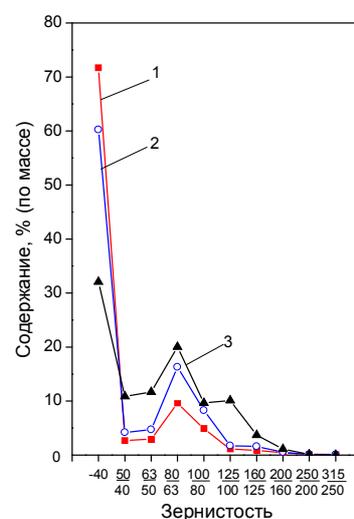


Рис. 3. Зерновой состав порошков сBN, полученных с применением д.ц.к. – микропорошка KM5/3 в количествах 0,3 (1) и 3,0 (2) % от массы шихты (состав А), и без д.ц.к. (3) при времени синтеза 240 с.

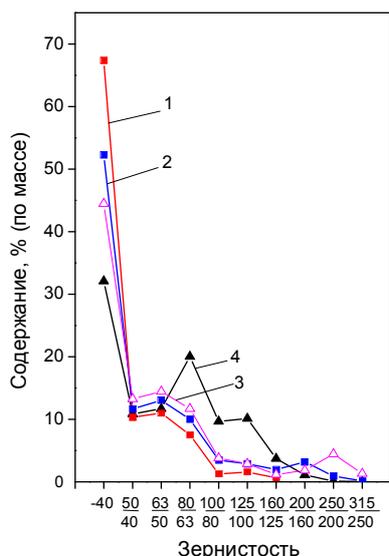


Рис. 4. Зерновой состав порошков cBN, полученных с применением д.ц.к. зернистостей 200/160 (1) и 250/200 (2), спеченных из порошка KM14/10; с применением д.ц.к., полученных прямым фазовым превращением пиролизического нитрида бора в cBN (3) и без применения д.ц.к. (4) при времени синтеза 240 с.

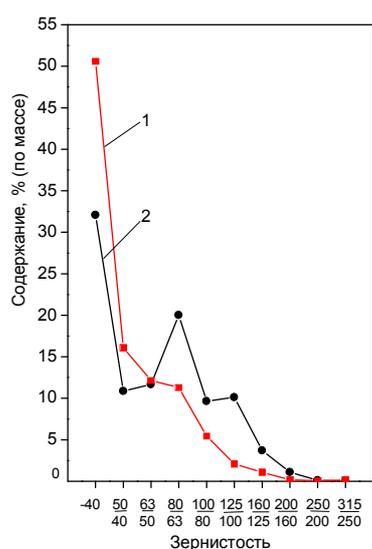


Рис. 5. Зерновой состав порошков cBN, полученных из шихты А, содержащей 1 % (по массе) wBN (1), и не содержащей wBN (2) при времени синтеза 240 с.

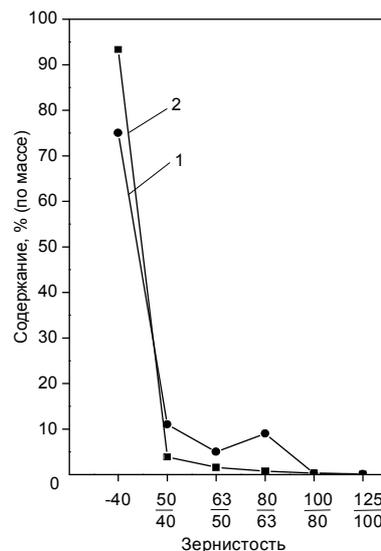


Рис. 6. Зерновой состав порошков cBN, полученных из шихты Б, содержащей 1 % (по массе) wBN (1), и не содержащей wBN (2) при времени синтеза 240 с.

Отметим, что введение в шихту А в качестве д.ц.к. как микропорошков cBN (см. рис. 3), так и wBN (см. рис. 5) приводит к значительному увеличению содержания кристаллов мелких зернистостей в продукте синтеза, в то время как при использовании шихты Б (см. рис. 6) содержание мелкозернистых кристаллов в продукте синтеза уменьшается.

Выводы. Применение д.ц.к. различного состава при синтезе cBN позволяет направленно изменять характеристики продукта синтеза (зерновой состав, форму кристаллов и, следовательно, их физико-механические характеристики) и рекомендуется для практического применения.

- [1]Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монография в 6 томах / Под общ. ред. Н.В. Новикова. – Киев : ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАНУ, 2003. – Том 1: Синтез алмаза и подобных материалов / Отв. ред. А.А. Шульженко. – 320 с.
- [2]С.В. Боровиков, В.М. Давиденко Э.Я. Довгаль, А.Д. Лыкова. Пат. 2159736 RU (2000).
- [3]А.И. Боримский, Н.В. Новиков, И.А. Боримский. Пат. 65367 А Украина (2004).
- [4]А.И. Боримский, В.М. Давиденко, В.С. Лысанов та др. Пат. 4580 Украины (1994).

ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В РОСТОВОЙ СИСТЕМЕ Fe–Al–C ПРИ РАЗЛИЧНОМ СОДЕРЖАНИИ КОМПОНЕНТОВ

Боримский А.И., Боримский И.А., Чипенко Т.Ю., Крикун В.Н., Сороченко Т.А.

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины,
Украина, 04074, г. Киев, ул. Автозаводская, 2; e-mail: lab7@ism.kiev.ua

Введение. В Украине освоен синтез алмазных порошков различных марок – от АС2 до АС160в соответствии с ДСТУ 3292–95по технологиям, разработанным в ИСМ им. В.Н. Бакуля. Среди указанных алмазных порошков повышенным спросом на мировом рынке пользуются порошки марок АС4 и АС6, обладающие наиболее высокой абразивной способностью. Синтез алмазных порошков указанных марок требует применения более высоких давлений и температур по сравнению с необходимыми для синтеза алмазных порошков других (более прочных) марок, что является одной из причин, ограничивающих объем их производства.

При синтезе алмазных порошков марок АС4 и АС6 в качестве растворителя углерода традиционно используют сплавы системы Ni–Mn, компоненты которых относятся к вредным веществам II класса опасности. Применение в качестве растворителя углерода сплавов на основе других ростовых систем, таких как Fe–Ni, Fe–Co и др., широко используемых для синтеза алмазных порошков высокопрочных марок, не обеспечивает получения порошков марок АС4 и АС6 и не исключает применения вредных компонентов.

Известно использование в качестве растворителя углерода сплавов систем Fe–Si (синтез алмазных порошков марок АС15–АС80)[1] и Fe–Al (выращивание крупных кристаллов алмаза методом *T*-градиента)[2], которые не содержат в своем составе таких вредных и дорогостоящих компонентов, как Ni, Co и Mn.

Установлено [1], что для синтеза алмаза в системе C–Fe–Si требуются более высокие давления и температура по сравнению с необходимыми для синтеза алмаза в системе C–Ni–Mn, а получаемые кристаллы по прочности превышают значения, соответствующие алмазным порошкам марок АС4 и АС6.

Как следует из диаграмм состояния систем Fe–Si–C и Fe–Al–C[3], область кристаллизации алмаза в системе Fe–Al–C возможна в более широком диапазоне концентраций C и Al по сравнению с диапазоном концентраций C и Si в системе Fe–Si–C, что позволяет считать систему Fe–Al–C более перспективной для синтеза алмаза. Тем не менее, возможность использования системы Fe–Al–C для спонтанной кристаллизации алмазных порошков марок АС4 и АС6 не изучалась.

Целью настоящей работы являлось определить характеристики алмазных порошков, полученных методом спонтанной кристаллизации в ростовой системе Fe–Al–C при различных содержании компонентов и времени синтеза и определить возможность применения указанной ростовой системы для синтеза алмазных порошков марок АС4 и АС6.

Методика исследования. При синтезе алмаза в качестве компонентов реакционной шихты (Fe, Al и графит) применяли порошки железа марки ПЖР 3.315.26–30 ГОСТ 9849–86, алюминия марки АСД–1 ТУ 48–5–226и графита марки ГМЗ ОСЧ 7–2 ТУ 48–20–90–82.

При изготовлении реакционной шихты вначале смешивали порошки Fe и Al, после чего из полученной смеси прессовали плотные брикеты, которые затем протирали через сито с размерами ячеек 1000 мкм. Полученные гранулы (растворитель углерода) смешивали с порошком графита и полученную смесь в дальнейшем применяли для синтеза алмаза.

Отметим, что нагрев смеси порошков Fe и Al в среде азота вплоть до 1000 °C не приводил к получению сплава компонентов – пленка из Al₂O₃ на поверхности порошка Al препятствовала образованию расплава.

Синтез алмаза осуществляли в аппарате высокого давления (АВД), оснащенном твердосплавными матрицами с диаметром углублений 27 мм, реакционный объем которого составлял 2,2 см³. Усилие сжатия АВД прессом при синтезе алмаза составляло 6,0–6,3 МН, при этом давление в реакционных ячейках АВД находилось в диапазоне от 5,5 до 6,0 ГПа. Синтез алмаза осуществляли в течение времени от 30 до 60 с.

При синтезе алмаза в ростовой системе Fe–Al–C осуществляли также, при прочих равных условиях, синтез алмаза в ростовой системе Ni–Mn–C (база сравнения) при содержании растворителя углерода в реакционной шихте 50 % (по массе) и времени синтеза 30 с.

Извлечение алмазных порошков из продукта синтеза, их классификацию по зернистостям и оценку механических характеристик проводили по стандартным методикам.

Результаты исследования. Исследовано влияние содержания Al в ростовой системе Fe–Al–C на зерновой состав (рис. 1) и механические характеристики полученных алмазных порошков, а так же на степень превращения графита в алмаз. При проведении экспериментов содержание растворителя углерода в реакционной шихте составляло 50 % (по массе), а время синтеза равнялось 30 с.

Установлено, что при синтезе алмаза в системе Fe–Al–C мощность тока нагрева на 10–12 % превышает необходимую для синтеза алмаза в системе Ni–Mn–C.

Степень превращения графита в алмаз снижалась по мере увеличения содержания Al в растворителе углерода и при его содержании 6, 9 и 15 % (по массе) составляла 20,3; 20,0 и 5,9 % (по массе) соответственно. Для базовой партии степень превращения графита в алмаз составляла 20,7 % (по массе).

По значению показателя прочности при статическом сжатии полученные алмазные порошки соответствовали маркам AC4–AC15, как и порошки базовой партии.

Зерна алмаза, полученные в системе Fe–Al–C, были представлены преимущественно кристаллами несовершенной формы и имели большую прозрачность по сравнению с кристаллами алмаза базовой партии. Форма кристаллов алмаза улучшалась по мере увеличения содержания Al в растворителе углерода.

Исследовано влияние содержания растворителя углерода в реакционной шихте системы Fe–Al–C, которое изменяли от 30 до 50 % (по массе), на характеристики получаемых алмазных порошков. При исследованиях применяли растворитель углерода с содержанием Al, равным 9 % (по массе). Зерновой состав полученных алмазных порошков представлен на рис. 2. Максимальная степень превращения графита в алмаз достигалась при максимальном содержании растворителя углерода в реакционной шихте и составляла 29,6 % (по массе). Для базовой партии степень превращения графита в алмаз составляла 20,7 % (по массе).

Изучено влияние времени синтеза на характеристики получаемых алмазных порошков (рис. 3). Установлено, что степень превращения графита в алмаз при увеличении времени синтеза от 30 до 60 с повышалась от 20,3 до 27,0 % (по массе). Для базовой партии степень превращения графита в алмаз при времени синтеза, равном 30 с, как указывалось ранее, составляла 20,7 % (по массе).

Максимальная степень превращения графита в алмаз достигалась при максимальном содержании растворителя углерода в реакционной шихте и составляла 29,6 % (по массе).

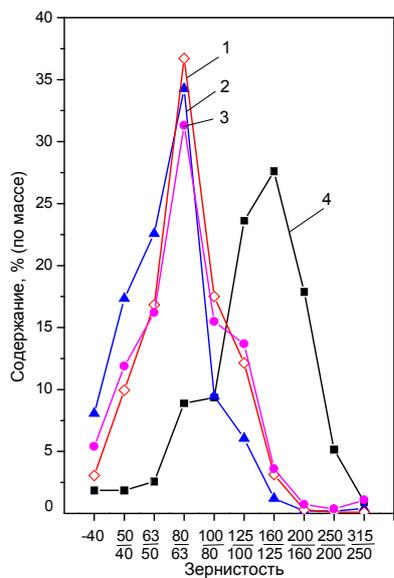


Рис. 1. Зерновой состав алмазных порошков, синтезированных в системе Fe–Al–C с применением растворителя углерода, содержащего Al в количестве 6 (1), 9 (2) и 15 (3) %, и в системе Ni–Mn–C(4).

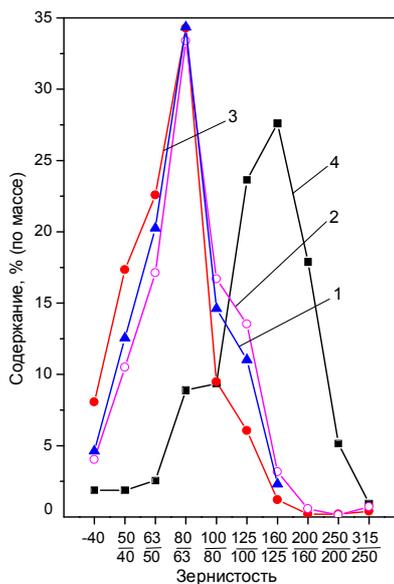


Рис. 2. Зерновой состав алмазных порошков, синтезированных в системе Fe–Al–C, содержащей растворитель углерода в количестве 30 (1), 40 (2) и 50 (3) %, и в системе Ni–Mn–C(4).

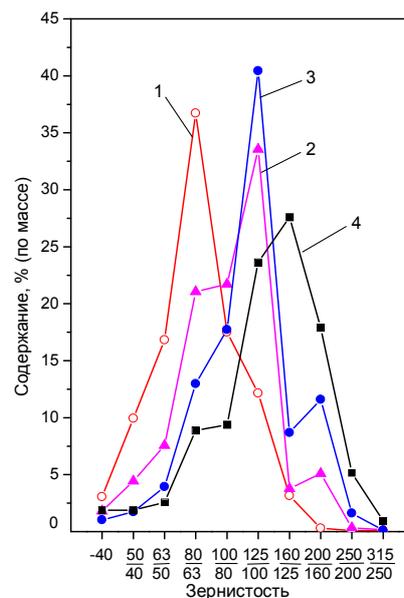


Рис. 3. Зерновой состав алмазных порошков, синтезированных в системе Fe–Al–C при времени синтеза 30 (1), 45 (2) и 60 (3) с, и в системе Ni–Mn–C при времени синтеза 30 с(4).

Заключение

Установлена возможность синтеза алмазных порошков марок AC4 и AC6 методом спонтанной кристаллизации в системе Fe–Al–C с использованием компонентов реакционной шихты в виде порошков.

Определены зависимости зернового состава, степени превращения графита в алмаз и показателя прочности при статическом сжатии для алмазных порошков, синтезированных в системе Fe–Al–C в зависимости от состава реакционной шихты и времени синтеза.

Показано, что по сравнению с традиционно применяемым растворителем углерода системы Ni–Mn, при использовании растворителя углерода системы Fe–Al увеличивается содержание в продукте синтеза порошков алмаза более мелких зернистостей.

Кристаллы алмаза, полученные в ростовой системе Fe–Al–C, имеют более совершенную форму, чем кристаллы, полученные при прочих равных условиях в ростовой системе Ni–Mn–C. Форма кристаллов алмаза, полученных в ростовой системе Fe–Al–C, улучшается по мере увеличения содержания Al в исследованном диапазоне значений.

Растворитель углерода системы Fe–Al не содержит в своем составе дефицитных и дорогостоящих компонентов и являются перспективными для синтеза алмаза методом спонтанной кристаллизации.

[1] А.И.Боримский, В.Г. Делеви, П.А. Нагорный. Сверхтв. материалы. **3**, 9 (1999).

[2] С.А. Терентьев, В.Д. Бланк, С.А. Носухин, М.С. Кузнецов. Пат. 2320404 RU (2008).

[3] Д.С. Каменецкая, И.А. Корсунская, Ю.А. Литвин. ФММ. **45**, 3, 570 (1978).

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СПЕКАНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБИДА БОРА

¹Урбанович В.С., ¹Шипило Н.В., ²Нечепуренко А.С., ²Гарипов О.Ф.

¹ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, e-mail: Shipilo@ifftp.bas-net.by

²ФГУП «Уральский научно-исследовательский химический институт с опытным заводом»,
620014 РФ, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 5

Карбид бора является перспективным тугоплавким соединением с высокой твердостью (третий по твердости материал после алмаза и кубического нитрида бора), износостойкостью, температурой плавления, химической инертностью и низким удельным весом, что позволяет использовать данный материал во многих отраслях промышленности [1, 2].

Высокие значения твердости и прочности керамики могут быть достигнуты в материале с мелкой и однородной структурой, хорошо сформированными межзёренными границами и плотностью, близкой к теоретической. Основным способом получения керамики на основе карбида бора является горячее прессование [3-5]. Однако этим методом трудно получить высокоплотные материалы без активирующих добавок. Спекание под высоким давлением позволяет без использования активирующих добавок получить не только беспористую, но и мелкозернистую керамику из карбида бора с высокими физико-механическими свойствами за короткий промежуток времени [6].

Дисперсность исходного порошка также влияет на структуру и характеристики спеченного материала [7]. При использовании высокодисперсных порошков карбида бора возможно значительное улучшение свойств керамики. Однако, из-за малой насыпной массы, огромной усадки и интенсивного роста зерна при спекании иногда более целесообразно использовать смесь нано- и микропорошков карбида бора [8]. Бимодальное распределение частиц исходного порошка может способствовать его уплотнению в процессе прессования и спекания.

В работе [9] спеканием порошка карбида бора со средним размером частиц 27–108 мкм при температуре 2000 °С под высоким давлением 7,7 ГПа получен высокотвердый керамический материал. Однако, с экономической точки зрения, целесообразно проводить термобарическую обработку при более низких параметрах спекания. Это можно достичь, используя исходный порошок карбида бора с меньшим размером частиц.

Целью данной работы являлось исследование влияния условий спекания под высоким давлением порошка карбида бора с бимодальным распределением частиц на физико-механические свойства спеченной керамики.

Методика эксперимента

В качестве исходного использовали порошок карбида бора, полученный синтезом из элементов: аморфного бора и углеродной сажи, с размерами частиц 270–300 нм и 4,5 мкм (рис. 1) производства ФГУП «Уральский научно-исследовательский химический институт с Опытным заводом», г. Екатеринбург. Химический состав порошка карбида бора (табл. 1) определяли EDX анализом.

Порошок карбида бора под давлением 1 ГПа формовали в заготовки в виде таблеток диаметром 10 мм и высотой 4,8 мм в стальной пресс-форме. Для удаления адсорбированных газов и влаги их предварительно подвергали вакуумному отжигу при температуре 450 °С.

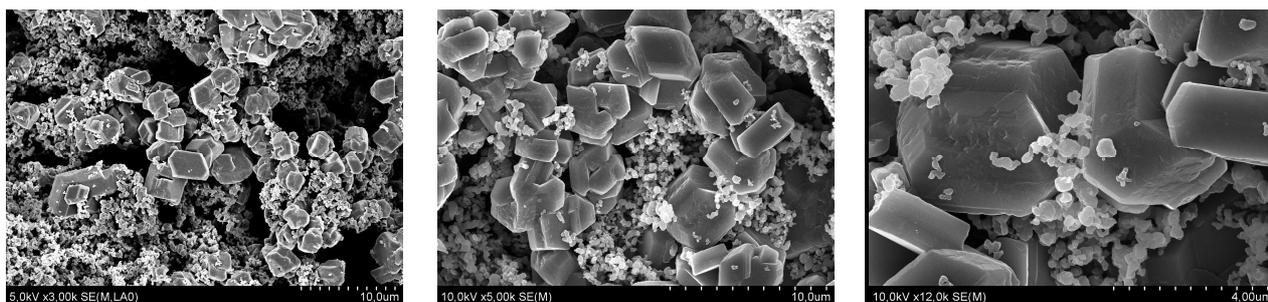


Рисунок 1 – Электронно-микроскопическое изображение порошка карбида бора с бимодальным распределением частиц по размерам: мелкие – 270-300 нм, крупные – 4,5 мкм

Таблица 1 – Химический состав исходного порошка карбида бора

Элементы	B	C	Si	S	Ca	Ti
Вес. %	46,15	53,47	0,13	0,11	0,08	0,06
Атом. %	49,05	50,77	0,07	0,05	0,03	0,03

Спекание порошка карбида бора проводили под давлением 4 ГПа при температурах 1200–1800 °С в течение 60–240 с на прессовой установке ДО 137А усилием 5 МН в устройстве высокого давления типа «наковальня с лункой» [10]. Плотность определялась путем гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде. Измерения микротвердости проводили на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 1,5 Н.

Результаты эксперимента

На рис. 2 представлена зависимость плотности образцов B_4C от температуры спекания при давлении 4 ГПа и времени 60 с. Видно, что с увеличением температуры спекания до 1400 °С плотность увеличивается, достигая своего максимального значения 99,4–99,8 % от теоретической ($2,52 \text{ г/см}^3$), и в дальнейшем практически не меняется.

Увеличение продолжительности спекания от 60 до 240 с при температуре 1600 °С практически не влияет на плотность образцов B_4C . Все образцы достаточно плотные, а значения относительной плотности находятся в пределах от 99,6 до 99,9 % от теоретического значения.

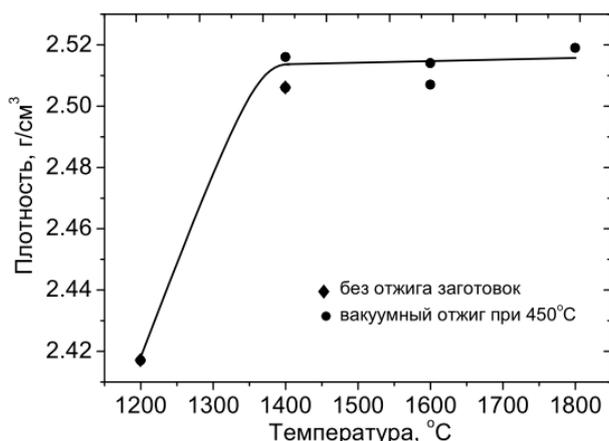


Рисунок 2 – Зависимость плотности образцов B_4C от температуры спекания. $P = 4 \text{ ГПа}$, $\tau = 60 \text{ с}$.

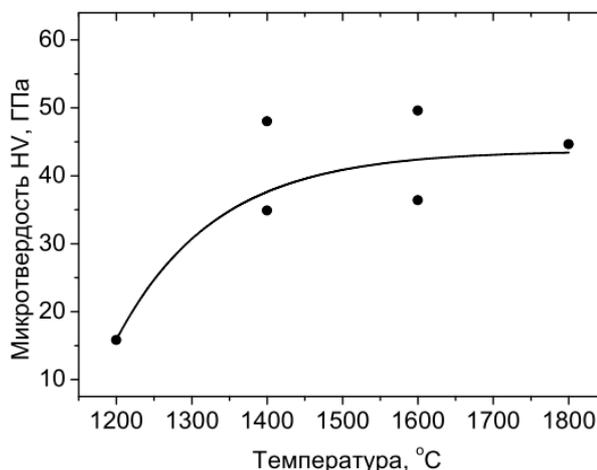


Рисунок 3 – Зависимость микротвердости образцов B_4C от температуры спекания. $P = 4 \text{ ГПа}$, $\tau = 60 \text{ с}$.

Зависимость микротвердости образцов B_4C от температуры спекания представлена на рис. 3. Видно, что ее величина возрастает с увеличением температуры спекания. Это связано с увеличением плотности, а также со структурными изменениями карбида бора. Характерным является неоднородность значений микротвердости по объему образца. Наибольшее значение микротвердости 49,6 ГПа достигнуто у образца B_4C , спеченного при температуре 1600 °С под давлением 4 ГПа в течение 60 с. Таким образом, за счет использования более дисперсного, чем в работе [9], порошка B_4C , удалось понизить давление спекания и получить высокую твердость спеченных образцов.

С увеличением времени спекания от 60 с до 120 с микротвердость полученных образцов сначала уменьшается с 50 до 20 ГПа, а затем монотонно возрастает до ~ 50 ГПа при увеличении времени спекания до 240 с. По нашему мнению, эти изменения могут быть связаны с процессами рекристаллизации. Однако для более детального анализа необходимы дополнительные исследования. Следует отметить, что отпечатки индентора Виккерса на поверхности некоторых испытуемых образцов B_4C с высокой твердостью при использованной нагрузке имеют четкие края без трещин.

Выводы

В условиях высоких давлений и температур, из порошка B_4C с бимодальным распределением частиц по размерам, получен сверхтвердый керамический материал с высокой плотностью и микротвердостью до 49,6 ГПа с более низкими параметрами спекания, чем из более грубого микропорошка. Установлено, что максимальная плотность образцов B_4C , близкая к теоретической, достигается при температурах спекания 1400–1800 °С. Изменение микротвердости спеченных образцов B_4C зависит от температуры и времени спекания и связано с процессами уплотнения и рекристаллизации.

- [1] П.С. Кислый, М.А. Кузенкова, Н.И. Боднарук, Б.Л. Грабчук. Карбид бора. Наук. Думка. (1988). 216 с.
- [2] Р.А. Андриевский. Успехи химии **81**, № 6, 549 (2012).
- [3] Ю.Г. Ткаченко, В.Ф. Бритун, Д.З. Юрченко, М.С. Ковальченко, И.И. Тимофеева, Л.П. Исаева. Порошковая металлургия, №3/4, 98 (2011).
- [4] В.Р. Масленникова, Л.И. Панасюк, Л.И. Струк, А.А. Белкина. Порошковая металлургия, №11/12, 5 (1997).
- [5] М.С. Ковальченко, Ю.Г. Ткаченко, В.В. Ковальчук, Д.З.Юрченко, С.В. Сатанин, Л.И. Харламов. Порошковая металлургия, №7, 16 (1990).
- [6] А.М. Мазуренко, В.С. Урбанович, А.В. Чуевский, В.М. Кучинский, Э.Н. Петрова. Физика и техника высоких давлений **2**, №3, 113 (1992).
- [7] В.В. Ковальчук, Д.А. Котляр, В.М. Волкогон, Р.Г. Тимченко, В.В. Лычко. Порошковая металлургия, №12, 67 (1988).
- [8] И.В. Блинков, В.Н. Аникин, А.В. Елютин, К.А. Мягков. Сборник тезисов докладов участников 2-го Международного форума по нанотехнологиям. (2009). С.351.
- [9] Д.А. Стратийчук. У кн.: Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного»/ Гол. Ред. В.В. Примаченко. «Каравела», Харків. (2010). С.119.
- [10] А.М. Мазуренко, В.С. Урбанович, В.М. Кучинский. Весці АНБ, сер.фіз.-тэхн. навук, №1, 42 (1994).

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ КРЕМНИЯ, БОРА И ТИТАНА

¹Урбанович В.С., ¹Лавыш Е.О., ¹Солоненко Т.Д., ²Луцай В.Ф., ²Матюшевский С.И.,
²Белякович И.Н., ³Гамеза Л.М.

¹ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, e-mail: urban@ifftp.bas-net.by

²ОАО «Оршанский инструментальный завод, г. Орша

³Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
220072 РБ, г. Минск, ул. Сурганова, 12

Спекание под высоким давлением микро- и нанопорошковых композиций на основе нитридов кремния и титана позволяет получать материалы высокой плотности с дисперсной микроструктурой и высокими физико-механическими свойствами [1]. Однако такие материалы уступают по твердости композиционным материалам, полученным спеканием микропорошка $\text{BN}_{\text{сф}}$ с добавкой микро- и нанопорошка нитрида кремния при более высоких давлениях (7-8 ГПа) [2], хотя имеют более низкую стоимость.

С целью повышения твердости композитов на основе нитридов кремния и титана и создания нового сверхтвердого инструментального материала использовалась добавка в исходную шихту состава Q субмикронного и нанопорошка $\text{BN}_{\text{сф}}$ в количестве 30 и 50 масс.%. Интерес к указанным материалам обусловлен перспективой их использования в режущем инструменте и расширением объемов применения в различных отраслях промышленности.

Спекание производилось при давлении 5 ГПа и температурах 1200 – 1800 °С в модернизированном устройстве высокого давления «типа наковальни с углублениями» [3] на прессовой установке ДО137А усилием 5 МН. Высокоплотные керамические образцы композита получали в форме дисков диаметром 9,5 мм и высотой 3,3 мм.

Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде. Относительная погрешность определения плотности не превышала 0,2 %. Измерение микротвердости производилось с использованием микротвердомера МНТ-240 ЛЕСО при нагрузке на индентор 10 Н.

На рис. 1 представлены зависимости относительной плотности и микротвердости образцов композита разного состава от температуры спекания. Установлено, что композит с добавкой 30 масс. % субмикронного $\text{BN}_{\text{сф}}$, спеченный в интервале температур 1400 – 1600 °С, имеет достаточно высокую плотность, равную 98 %. При увеличении температуры спекания её величина снижается вследствие обратного $\beta \rightarrow \alpha$ превращения $\text{BN}_{\text{сф}}$ (рис. 1а).

Как следует из рис. 1а, с увеличением содержания добавки субмикронного порошка $\text{BN}_{\text{сф}}$ до 50 масс.% вид зависимости плотности композита от температуры спекания не меняется. Однако плотность полученных образцов на 1 – 2 % ниже во всем исследованном диапазоне температур спекания. Это может быть связано с увеличением поверхностного трения между частицами исходной шихты при прессовании заготовки.

В случае добавки в исходную шихту 50 масс.% нанопорошка $\text{BN}_{\text{сф}}$ максимальное значение плотности спеченных образцов композита ниже, хотя достигается при более низкой температуре спекания 1400 °С, чем для добавки субмикронного порошка $\text{BN}_{\text{сф}}$.

Зависимости микротвердости образцов от температуры спекания (рис. 1б) показывают, что состав композита Q–50% $\text{BN}_{\text{сф}}$ (нано) имеет наиболее высокую твердость во всем интервале температур спекания 135 – 1450 °С. При этом ее максимальное значение $46,6 \pm 4,2$

ГПа достигается при более низкой температуре спекания 1400 °С, чем в случае добавки субмикронного порошка $\text{BN}_{\text{сф}}$ (1600 °С).

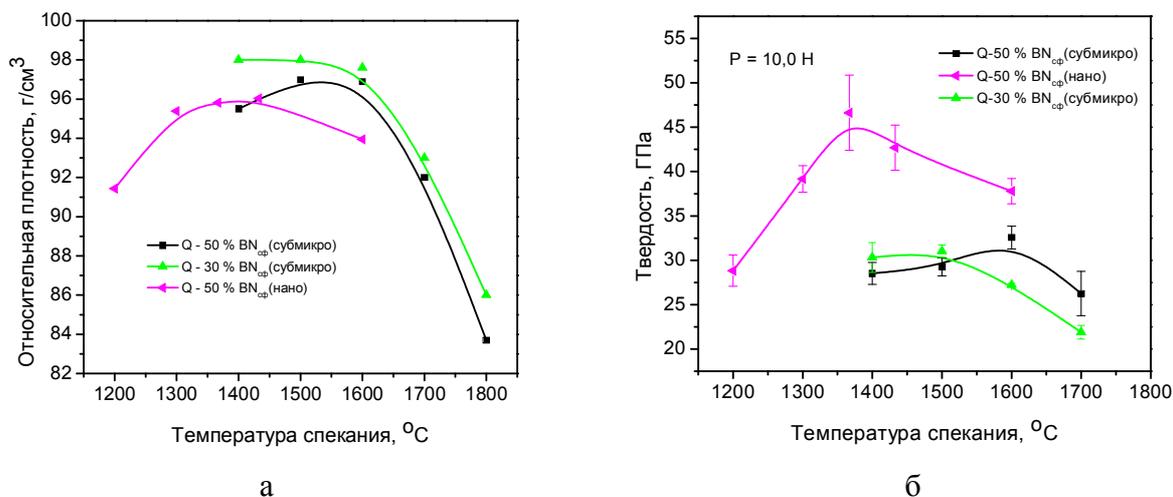


Рисунок 1 – Зависимость относительной плотности (а) и микротвердости (б) образцов композита разного состава от температуры и времени спекания

Микротвердость композитов с добавкой субмикронного порошка кубического нитрида бора 30 и 50% $\text{BN}_{\text{сф}}$ (субмикро) ниже, чем с добавкой нанопорошка $\text{BN}_{\text{сф}}$. С уменьшением содержания кубического нитрида бора в исходной шихте от 50 до 30 масс. % микротвердость также уменьшается.

Заключение

1. Исследовано влияние температуры спекания в интервале 1200 – 1800 °С при давлении 5 ГПа и содержания добавки в исходную шихту порошков кубического нитрида бора различной дисперсности на процесс уплотнения и микротвердость композитов на основе нитридов кремния и титана.

2. Установлено, что с увеличением температуры спекания композитов плотность и микротвердость сначала повышается, достигая максимального значения за счет уменьшения пористости, а затем уменьшается вследствие обратного $\beta \rightarrow \alpha$ превращения $\text{BN}_{\text{сф}}$. При этом в случае добавки более дисперсного нанопорошка $\text{BN}_{\text{сф}}$ максимальное значение микротвердости композитов достигается при более низкой температуре.

3. Получен сверхтвердый композит на основе нитридов кремния, бора и титана с твердостью около 46 ГПа при давлении спекания 5 ГПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке подпрограммы Нанотех (задание 2.3.02 и программы ГНТП «Новые материалы и технологии-2015» (х/д №84/3.69).

- [1] V.S.Urbanovich, M.D.Vlajic, V.D.Krstic, Ch.Zhou / "Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь – Россия - Украина" Материалы первой международной конференции. Минск, 22-25 апреля 2008 года.- С. 281.
- [2] P. Klimczyk, P. Figiel, I.Petrusha, A. Olszyna. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering **44**, 198 (2011).
- [3] А.М.Мазуренко, В.С.Урбанович, В.М.Кучинский. Устройство высокого давления для спекания керамики на основе тугоплавких соединений // Весці АНБ, сер. фіз.-тэхн. навук - 1994 - №1. - С.42-45.

СТРУКТУРНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК TiN

¹Солован М.Н., ¹Брус В.В., ¹Марьянчук П.Д., ²Rappich J., ²Gluba M.

¹Черновицкий национальный университет имени Юрия Федыковича,
58012 Черновцы, Украина, e-mail: m.solovan@chnu.edu.ua

² Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie,
D-12489 Berlin, Germany, e-mail: rappich@helmholtz-berlin.de

Нитрид титана (TiN) - это перспективный широкозонный материал, который обладает удачной совокупностью физико-химических параметров: низкое удельное сопротивление, достаточно высокий коэффициент пропускания в видимой части спектра, высокий коэффициент отражения в инфракрасной части спектра, высокая твердость, высокая износостойкость, хорошая химическая инертность и устойчивость к коррозии [1-3].

Тонкие пленки TiN часто используют для микроэлектронных устройств, солнечных батарей и в качестве защитных и декоративных покрытий. Кроме того, благодаря биосовместимости, TiN успешно используется в качестве поверхностного слоя и электрического контакта в ортопедических протезах, кардиологических клапанах и других биомедицинских приборах.

В литературе очень мало работ по исследованию кинетических свойств нитрида титана [2] и, насколько нам известно, в литературе отсутствуют результаты детальных температурных исследований кинетических свойств полупроводниковых тонких пленок TiN полученных методом реактивного магнетронного распыления. Вышеуказанные исследования имеют важное значение для дальнейшей разработки приборов на основе гетеропереходов для электроники и солнечной энергетики, поскольку на эффективность работы этих приборов существенно влияют электрические характеристики полупроводниковых компонент гетероструктур.

В данной работе напыление тонких пленок TiN проводилось на предварительно очищенные подложки из стекла и ситалла (типоразмером 10×5×1 мм) в универсальной вакуумной установке Leybold-Heгаeus L560 с помощью реактивного магнетронного распыления мишени чистого титана в атмосфере смеси аргона и азота при постоянном напряжении.

Подложки из стекла и ситалла размещались над магнетроном с последующим вращением столика для обеспечения однородности пленок по толщине. Перед началом процесса напыления

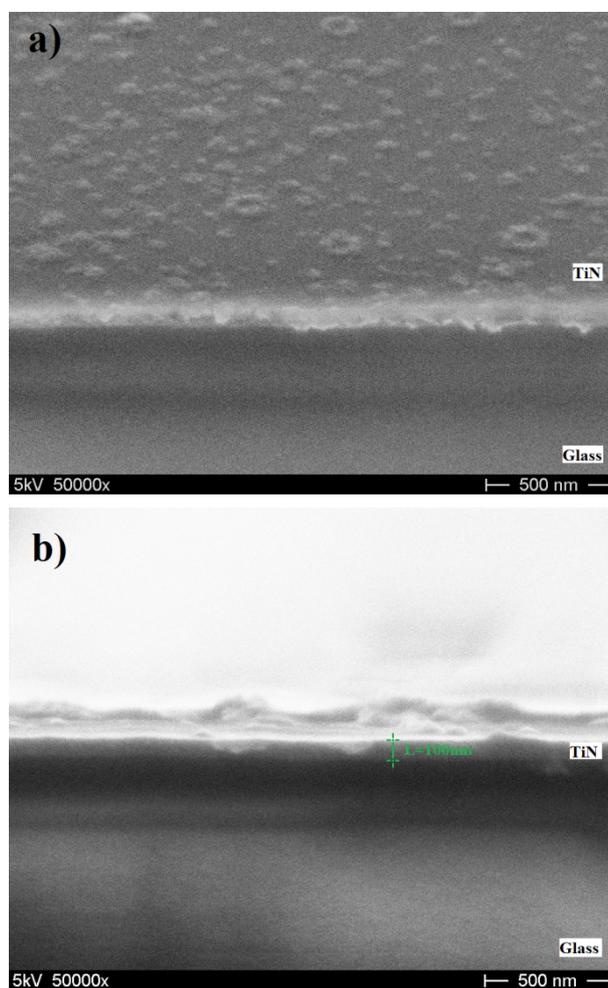


Рис.1 Микрофотографии тонких пленок TiN: а) поверхности, б) поперечного сечения.

вакуумная камера откачивалась до остаточного давления $5 \cdot 10^{-3}$ Па.

Формирование газовой смеси аргона и азота в необходимой пропорции происходило из двух независимых источников в течение процесса напыления.

Для удаления не контролируемого загрязнения поверхности мишени и подложек использовали кратковременное протравливание бомбардирующими ионами аргона.

В течение процесса напыления парциальные давления в вакуумной камере составляли ~ 0.35 Па для аргона и ~ 0.7 Па для азота. Установленная мощность магнетрона ~ 120 Вт. Процесс напыления длился ~ 15 мин. при температуре подложек ~ 570 К.

Исследования кинетических коэффициентов проводились в интервале температур 77-340 К. Образцы для измерения эффекта Холла и электропроводимости имели четыре холловских и два токовых омических контакта, которые создавали с помощью трафарета методом термического осаждения индия при температуре подложки ~ 400 К. Измерения кинетических коэффициентов проводили на постоянном токе в постоянном магнитном поле. Ток, который протекал через образец, составлял ~ 10 мкА, а магнитное поле $H = 5$ кЭ.

Суммарная погрешность в определении электропроводимости составляет $\sim 2\%$, коэффициента Холла $\sim 6\%$.

Измерение толщины пленок TiN проводилось с использованием интерферометра МИИ-4 по стандартной методике.

Исследование поверхности пленок и их скола проводились на электронном сканирующем микроскопе Hitachi S-4100.

Спектры рамановского рассеяния измерялись на рамановском микроскопе LabRAM при длине волны лазерного излучения 632,82 нм.

Микрофотографии поверхности и поперечного сечения тонких пленок TiN, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления на стеклянные подложки показаны на рис. 1.

1. Микрофотография поверхности (рис. 1, а) показывает достаточно высокую однородность исследуемых пленок (отсутствуют проколы). Из микрофотографии поперечного сечения (рис. 1б) следует что толщина пленки составляет ~ 100 нм, это значение хорошо согласуется с толщиной пленки ~ 100 нм, полученной с помощью интерферометра МИИ-4.

Спектр рамановского рассеяния тонкой пленки TiN приведен на рис. 2. На этом спектре наблюдаются пики при 218, 320 и 547, см^{-1} . Наличие размытых пиков свидетельствует о том, что тонкая пленка TiN является поликристаллической. Пики при 218 и 320 см^{-1} соответствуют акустическим фоновым модам TiN, что хорошо согласуется с ранее полученным значением 207 и 310 см^{-1} для стехиометрического TiN [3], а пик при 547 см^{-1} относится к оптическим фоновым модам TiN, который также хорошо согласуется с ранее измеренными значениями 550 см^{-1} для TiN [3]. Известно, что рассеяние первого порядка, для TiN с кубической решеткой типа NaCl является запрещенным [4]. Поэтому наличие рамановского рассеяния первого порядка свидетельствует о наличии точечных дефектов, которые присутствуют даже в стехиометрических образцах TiN [5]. Пики первого порядка акустических мод связанные с колебаниями тяжелых ионов Ti (обычно 150-300 см^{-1}), а первого порядка в оптическом

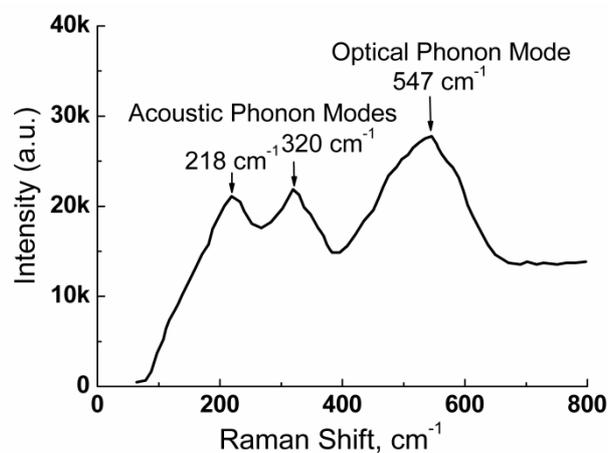


Рис. 2 Спектры рамановского рассеяния тонких пленок TiN.

диапазоне возникают в результате колебаний более легких ионов N (как правило, 400-650 см^{-1}).

Зависимость коэффициента Холла $R_H=1/(en)$ от температуры для тонких пленок TiN (рис.3) свидетельствует о том, что пленки имеют полупроводниковый характер проводимости (R_H уменьшается с ростом T). А его значение при комнатной температуре $R_H=-2.1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{Кл}$ хорошо согласуется с литературным [2].

Из измерений коэффициента Холла и коэффициента термо-эдс для тонких пленок TiN установлено, что в явлениях переноса участвуют электроны, т.е. пленки TiN имеют p-тип проводимости.

На рис. 4 приведены измеренные значения электропроводности из которого видно, что исследуемые тонкие пленки обладают полупроводниковым типом проводимости, а низкое значение электропроводности по сравнению с [2] связано с наличием кислорода в тонких пленках. Наличие кислорода обусловлено недостаточно высоким вакуумом при технологическом процессе.

Исследование поверхностной морфологии тонких пленок, показали что пленки TiN толщиной 100нм довольно хорошего качества.

Исследованы спектры рамановского рассеяния, на которых наблюдаются пики характерные для нитрида титана и свидетельствующие о том, что пленка нитрида титана является поликристаллической.

Из исследования кинетических явлений в тонких пленках TiN в интервале температур $77 < T < 330 \text{ К}$, установлено, что пленки TiN обладают полупроводниковым n-типом проводимости и концентрация носителей составляет $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$, а рассеяние электронов происходит на ионизированных атомах титана.

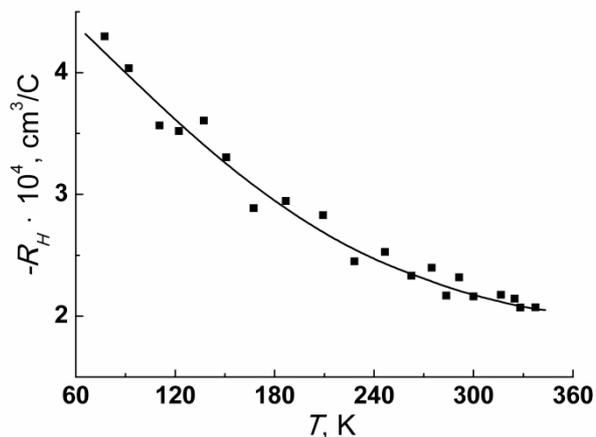


Рис. 3 Температурная зависимость коэффициента Холла для тонких пленок TiN.

Из рис. 4 видно, что исследуемые тонкие пленки обладают полупроводниковым типом проводимости, а низкое значение

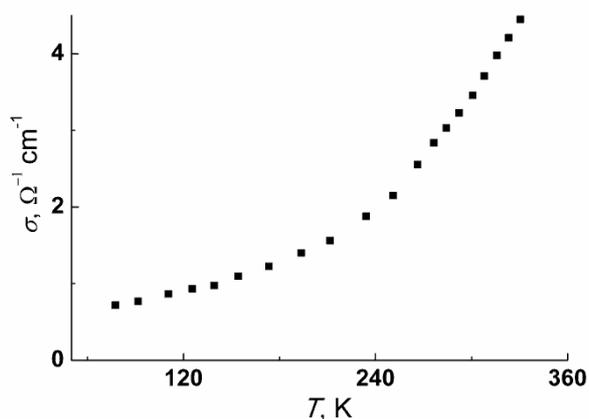


Рис. 4 Температурная зависимость электропроводности тонких пленок TiN

- [1] G. Gagnon, J.F. Currie, C. Beique, J.L. Brebner, S.G. Gujrathi. J. Appl. Phys **75**, 1565 (1994).
- [2] Р.А. Андриевский, З.М. Дашевский, Г.В. Калинин. Письма в ЖТФ **30**, 1 (2004).
- [3] M. Stoehr, C.-S. Shin, I. Petrov, J. E. Greene. J. Appl. Phys. **110**, 083503 (2011).
- [4] W. Moller, R. Kaiser, and H. Bilz, Phys. Lett. A **32**, 171 (1970).
- [5] C.-S. Shin, D. Gall, N. Hellgren, J. Patscheider, I. Petrov, J. E. Greene, J. Appl. Phys. **93**, 6025 (2003).

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ VN ПОСЛЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ И СПЕКАНИЯ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

¹Сенють В.Т., ¹Гамеза Л.М., ¹Ковалева С.А., ¹Ржецкий В.А., ²Гамзелева Т.В.

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, ул. Академическая, 12

²Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, г. Минск, ул. Платонова, 41

В ранее проведенных исследованиях [1] было показано, что в ходе механической активации порошка гексагонального (графитоподобного) нитрида бора VN (ГНБ, пр.гр. P63/mmc) в условиях высоких давлений при наложении сдвиговых деформаций наблюдается частичное превращение ГНБ в фазы высокого давления - вюрцитный и кубический VN (КНБ, пр.гр. F-43m). В настоящей работе методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей и атомно-силовой микроскопии изучали фазовый состав и структуру материала на основе порошка VN после его механоактивации в аттриторе и спекания в условиях высоких давлений и температур. В качестве исходного материала в исследованиях использовался технический порошок ГНБ производства Запорожского абразивного комбината с размерами частиц 5 - 20 мкм. Механоактивацию порошка ГНБ осуществляли в аттриторе вертикального типа в течение 10 - 60 мин. Термобарическую обработку порошка выполняли в аппарате высокого давления (АВД) «наковальня с лункой» при давлениях 2,5 – 7,0 ГПа в диапазоне температур 1000 – 2300 °С. Для оценки давления в камере синтеза использовали метод калибровки при комнатной температуре, основанный на сопоставлении усилия пресса и давления полиморфного превращения в реперном веществе, в качестве которых применяли Bi и PbSe. Контроль температуры проводили с помощью хромель-алюмелевой и платина-платинородиевой термопар. Для управления заданными параметрами спекания (длительность и мощность нагрева, а также усилие нагружения) использовался контроллер, разработанный на базе PC-совместимой промышленной рабочей станции.

Рентгеновские исследования порошков выполнены на дифрактометре фирмы “Bruker” D8 ADVANCE в $\text{Cu-K}\alpha$ излучении в автоматическом режиме съемки. Фазовый и полуколичественный анализ дифрактограмм выполнен в программном обеспечении «EVA» в объеме картотеки PDF-2 (Powder Diffraction File) International Centre for Diffraction Data. Определение периода кристаллической решетки, размеров кристаллитов, каждой структурной составляющей порошков выполнено в программном обеспечении Diffraс «TOPAS». Структурные исследования исходных порошков и продуктов спекания осуществляли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения “Mira” фирмы “Tescan” (Чехия). Разрешающая способность данного СЭМ составляет 1,7 нм (при 30 кВ) и 2,0 нм (при 20 кВ). Дополнительно на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NT-206 (ОДО «МикроТестМашины», Беларусь) в контактном режиме исследовали морфологию поверхности и излома полученных образцов.

Исследования морфологии частиц порошка VN позволили установить, что порошок после механоактивации в аттриторе состоит из наноразмерных частиц, которые объединяются в конгломераты округлой формы размером от 1 до 2 мкм. Сами частицы VN размерами от 50 до 300 нм имеют пластинчатую форму с четко выраженными скругленными гранями (рис.1). Диаметр частиц основной фракции, составляющей около 60 %, находится в диапазоне от 50 до 100 нм, их толщина не превышает 50 нм. Рельеф поверхности отдельных частиц практически отсутствует, инородных включений на их поверхности не выявлено.

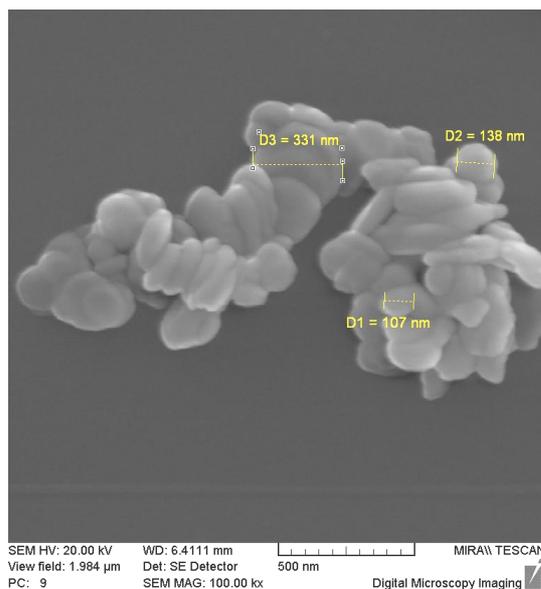


Рис. 1. Морфология частиц BN после механоактивации (x 100 000)

Удельная поверхность порошка с увеличением длительности обработки изменяется от 3,1 до 27,7 м²/г, а насыпная плотность от 0,42 до 0,58 г/см³ [2].

Проведенный анализ рентгенограмм механоактивированного BN показал, что кроме ГНБ в порошке присутствует ромбоэдрический BN. На рентгенограммах также наблюдаются рефлексy, соответствующие фазам высокого давления - вюрцитному и кубическому BN [3,4]. Далее полученный порошок спекали в условиях высоких статических давлений при одинаковой изотермической выдержке 15 с. Установлено, что в материале, полученном при давлениях 2,5 - 4,0 ГПа в диапазоне температур 1000 – 1300 °С, практически сохраняется структура и фазовый состав BN после механоактивации. На рис.2 показана структура спеченного материала.

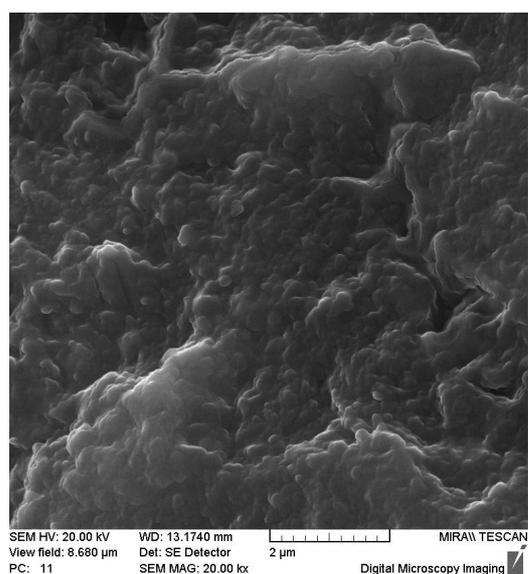


Рис. 2. Структура материала на основе BN после механоактивации и спекания при давлении 2,5 ГПа и температуре 1300 °С

При увеличении температуры спекания в материале происходит обратный фазовый переход плотных фаз VN в гексагональную модификацию, что фиксируется на рентгенограммах по сильному возрастанию интенсивности рефлекса (002) ГНБ, а также по снижению плотности материала. Рентгеноструктурный анализ образцов, полученных в области стабильности кубического нитрида бора при давлениях 6,0 -7,0 ГПа и температурах спекания свыше 2000 °С, отметил присутствие в них только кубического VN.

Методом АСМ исследовали морфологию поверхности и излома полученного в оптимальных условиях спекания материала. Установлено, что средний размер кристаллитов КНБ в этом случае составляет около 600 нм. Обнаружены также более крупные до частицы до 1100 нм, образовавшиеся в результате рекристаллизации исходных частиц (рис.3). На гранях некоторых кристаллитов наблюдаются наросты размером 20 - 25 нм. Анализ структуры материала показал, что в данном случае в основном формируются полиэдрические частицы. Небольшая доля частиц КНБ в полученном материале имеет округлую форму.

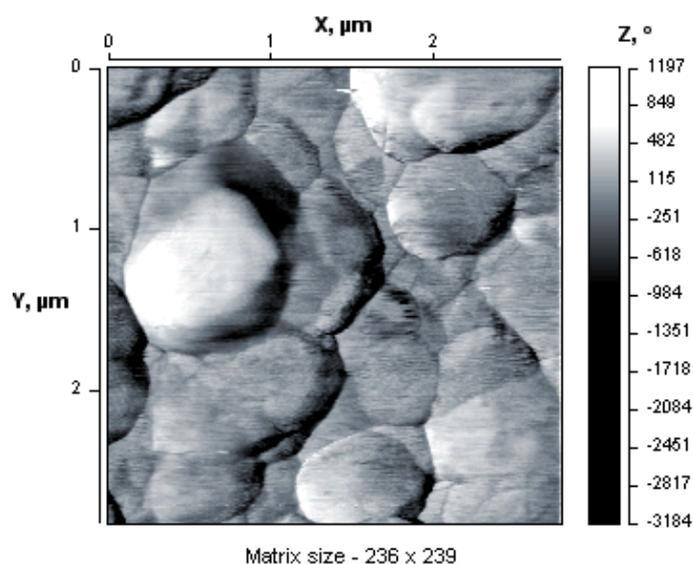


Рис. 3. АСМ-изображение VN после механоактивации и термобарической обработки

Таким образом, использование высоких давлений 2,5 - 4,0 ГПа и температур до 1300 °С позволяет сохранить структуру и фазовый состав VN после механоактивации. Спекание механоактивированного порошка VN в области стабильности КНБ при давлениях до 7,0 ГПа и температурах спекания до 2300 °С приводит к формированию материала на основе кубического VN с размерами кристаллитов 600 -1100 нм.

- [1]Сенють В.Т., Ковалева С.А., Мосунов Е.И., Стефанович А.А. Химия в интересах устойчивого развития **17**, 6, 647 (2009)
- [2]Сенють В.Т., Ковалева С.А., Гамзелева Т.В., Лисовская Ю.О. Мат-лы III-й Межд. науч. конф. "Наноструктурные материалы -2012: Россия - Украина -Беларусь". СПб, 422 (2012)
- [3]Витязь П.А., Сенють В.Т., Гамеза Л.М. и др. Мат-лы III-го Межд. научн. семинара "Наноструктурные материалы-2004: Беларусь – Россия". Минск, 154 (2004)
- [4]Витязь П.А., Сенють В.Т., Гамеза Л.М., Ковалева С.А. Труды II-й Межд. Самсоновской конф. "Материаловедение тугоплавких соединений". Киев, 166 (2010)

О ТЕПЛОМ СЖАТИИ НИТРИДА БОРА

Ревинский А.Ф., Тригук В.В.

УО «Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина»
224016 РБ, г. Брест, б. Космонавтов, 21, e-mail: rev@brsu.brest.by

Тепловое сжатие – уникальное физическое явление, обусловленное наличием отрицательного значения коэффициента теплового расширения кристалла [1]. А именно, в определенном интервале температур разогрев вещества приводит к уменьшению его геометрических размеров, т.е. к тепловому сжатию.

В своих работах Н.Н. Сирота [2–4] со своими учениками посвятил достаточно много внимания как экспериментальному, так и теоретическому изучению вышеупомянутого явления в рамках теории Дебая при использовании модельных потенциалов взаимодействия между атомами на примере полупроводников A^3B^5 им было показано, что тепловое сжатие проявляется в тот момент, когда силы притяжения между атомами кристалла начинают превалировать над силами отталкивания. При этом Н.Н. Сиротой была аналитически получена агармоническая составляющая энергии межатомного взаимодействия, определяющая именно отрицательное значение коэффициента теплового расширения.

Для нитрида бора (BN) измерения показали, что тепловое сжатие свойственно только для гексагональной (пространственная группа $P6_3/mmc$) кристаллической структуры (h-BN) [5]. При этом тепловое сжатие h-BN имеет ярко выраженную анизотропию. А именно, уменьшение размеров h-BN с увеличением температуры (10 К – 297,5 К) наблюдается только в a -направлении (armchair direction; рисунок 1). Для комнатной температуры отрицательное значение коэффициента теплового расширения достигает насыщения $\alpha_a^{\min} = -2,72 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

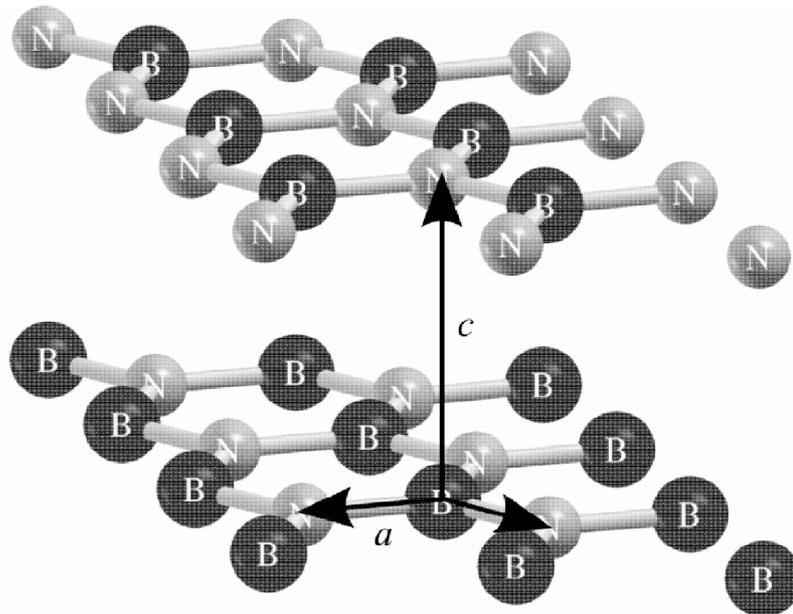


Рисунок 1 – Кристаллическая структура h-BN.

Известно [6,7], что h-BN является весьма перспективным материалом современной микроэлектроники при получении различных наноструктур. Поэтому выявление механизма

теплового сжатия h-BN представляет особый интерес. В связи с вышесказанным, целью настоящей работы является abinitio-расчет динамики кристаллической решетки h-BN и определение значений постоянных Грюнаизена, дающих отрицательный вклад в величину коэффициента теплового расширения h-BN.

Температурная зависимость коэффициента теплового расширения определяется по известной формуле [8]:

$$\alpha = \frac{1}{3B_0V} \sum_{\vec{q},j} \gamma(\vec{q},j) \hbar \omega(\vec{q},j) \frac{d}{dT} \left[\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega(\vec{q},j)}{kT}} - 1} \right]. \quad (1)$$

Здесь постоянные Грюнаизена $\gamma(\vec{q},j)$ вычисляются как

$$\gamma(\vec{q},j) = -\frac{V}{\omega(\vec{q},j)} \frac{d\omega(\vec{q},j)}{dV} = -\frac{V}{\omega(\vec{q},j)} \frac{dp}{dV} \frac{d\omega(\vec{q},j)}{dp}, \quad (2)$$

где \vec{q} – вектор в зоне Бриллюэна, j – поляризация нормальной моды, B_0 – модуль сжатия.

Расчет фононного спектра в зависимости от давления h-BN проведен из первых принципов с помощью свободно распространяемого программного пакета abinit [9, 10]. Обменно-корреляционный потенциал использовался в приближении LDA (local density approximation). В расчетах учитывались следующие валентные электроны: $2s^22p^1$ для бора и $2s^22p^3$ для азота. При этом применялся метод сохраняющих норму псевдопотенциалов с разложением волновых функций по плоским волнам.

Как известно, для получения адекватных значений частот нормальных колебаний требуется определение равновесных параметров решетки, соответствующих минимуму потенциальной энергии кристалла. Для гексагональной ячейки нитрида бора нами были получены следующие значения: $a_0 = 2,4963 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,5093 \text{ \AA}$, которые находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями [5].

На основе расчета волновых функций валентных электронов и распределения электронной плотности основного состояния были вычислены частоты нормальных колебаний для набора точек неприводимой зоны Бриллюэна. Поскольку для получения постоянных Грюнаизена требуется вычисление производных частот по объему (2), дополнительно были найдены частоты нормальных колебаний, соответствующие измененному объему кристалла. Для этого постоянным решетки a и c по отдельности задавались значения, равные $a = a_0 \pm 0,5\%a_0$, $c = c_0 \pm 1\%c_0$, после чего производился пересчет частот нормальных колебаний для новой элементарной ячейки. Численное значение производной (2) вычислялось по формуле

$$\frac{d\omega(\vec{q},j)}{dV} \approx \frac{\omega_{V+\Delta V}(\vec{q},j) - \omega_{V-\Delta V}(\vec{q},j)}{2\Delta V} \quad (3)$$

Результаты расчетов постоянных Грюнаизена для h-BN представлены на рисунке 2. Изменению постоянной решетки $a = a_0 \pm 0,5\%a_0$ соответствуют параметры Грюнаизена, обозначенные γ_a (на графике обозначены черными точками), изменению постоянной $c = c_0 \pm 1\%c_0$ соответствуют параметры γ_c (на графике обозначены белыми точками). По оси абсцисс отложены усредненные значения частот (см^{-1}) 12 колебательных мод (поскольку в элементарной ячейке h-BN находится 4 атома).

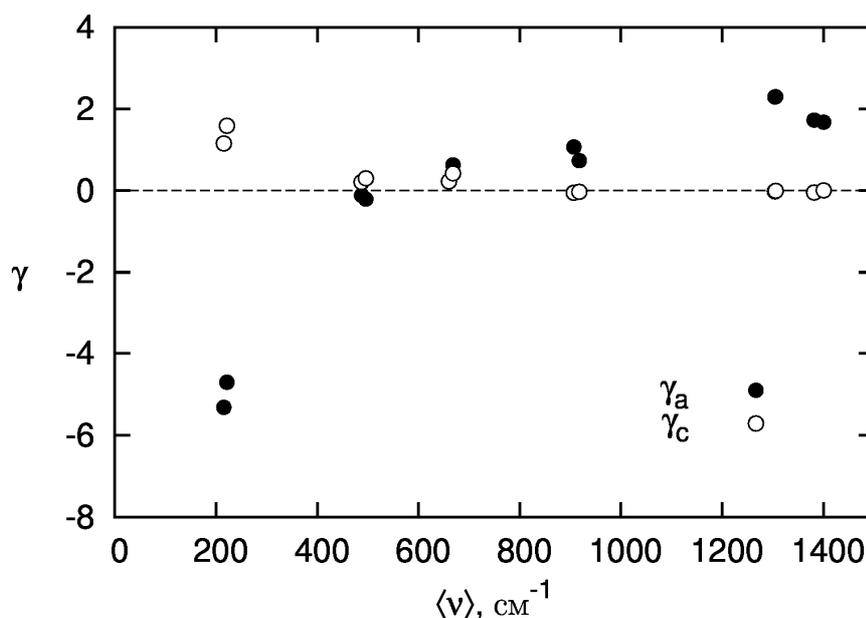


Рисунок 2 – Зависимость постоянных Грюнайзена от усредненной частоты нормальных колебаний

Известно, что при низких температурах основной вклад в термодинамические функции кристалла дают акустические моды. Из рисунка 2 видно, что в области акустических мод ($\nu < \sim 800 \text{ см}^{-1}$) доминируют именно отрицательные постоянные Грюнайзена γ_a (ТА) по сравнению с другими модами. Это означает, что основной причиной аномального теплового сжатия h-BN является уменьшение частот поперечных акустических мод $\omega(\vec{q}, TA)$ с увеличением давления.

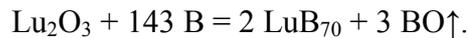
- [1] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука, М. (1974). 290 с.
- [2] Н.Н. Сирота. Доклады АН Беларуси. **39**, 31 (1995).
- [3] Н.Н. Сирота. Доклады АН Беларуси. **39**, 36 (1995).
- [4] Н.Н. Сирота, В.Е. Холодовский, А.Н. Сидоров. Доклады АН Беларуси. **40**, 40 (1996).
- [5] W. Paszkowicz, J.B. Pelka, M. Knapp, T. Szyszko, S. Podsiadlo. Appl. Phys. A **75**, 431 (2002).
- [6] N. Marom, J. Bernstein, J. Garel, A. Tkatchenko, E. Joselevich, L. Kronik, O. Hod. Phys. Rev. Lett. **105**, 046801 (2010).
- [7] H. Zeng, Ch. Zhi, Zh. Zhang, X. Wei, X. Wang, W. Guo, Y. Bando, D. Golberg. Nano Lett. **10**, 5049 (2010).
- [8] Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Физика твердого тела. Мир, М. (1975). 486 с.
- [9] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, J.W. Zwanziger, Computer Phys. Commun. **180**, 2582 (2009).
- [10] X. Gonze. Phys. Rev. B **55**, 10337 (1997).

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ
ИКОСАЭДРИЧЕСКОГО БОРИДА ЛЮТЕЦИЯ LuB₆₆

¹Новиков В.В., ¹Авдащенко Д.В., ¹Матовников А.В., ¹Митрошенков Н.В., ²Будько С.Л.

¹Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского
Бежицкая, 14, 241036, Брянск, Россия, e-mail: vvnovikov@mail.ru
²Ames Laboratory and Department of Physics and Astronomy,
Iowa State University, Ames, IA 50011, USA

Порошкообразный образец бориды лютеция LuB₆₆ получен боротермическим восстановлением металла из оксида в вакууме:



Экспериментальная температурная зависимость теплоемкости бориды лютеция LuB₆₆ (рис.1) не содержит видимых аномалий, однако на зависимости в координатах C_p/T^3 от T^2 видно, что при низких температурах ($T < 10$ К) величины теплоемкости бориды аномально высоки, а в окрестности $T \sim 30$ К наблюдается аномалия, по своему виду напоминающая эйнштейновскую составляющую теплоемкости.

Полученные в настоящей работе величины параметра кристаллической решетки $a(T)$, а также рассчитанная температурная зависимость коэффициента линейного теплового расширения $\alpha(T)$ бориды лютеция LuB₆₆ в интервале 5-300 К приведены на рис.2. Зависимости $a(T)$, $\alpha(T)$ аналогично зависимости $C_p(T)$, не содержат видимых аномалий в изученной области температур.

Анализ температурной зависимости и теплового расширения бориды лютеция LuB₆₆ проведен на основе комбинированного подхода Дебая-Эйнштейна.

Для теплоемкости:

$$C_v = k_1 D\left(\frac{T}{\Theta_{D_1}}\right) + k_2 D\left(\frac{T}{\Theta_{D_2}}\right) + k_3 E\left(\frac{T}{\Theta_E}\right) + k_4 T \quad (1).$$

Здесь D – функция Дебая, E – функция Эйнштейна, k_i – доля i -го вклада в полную теплоемкость бориды, Θ_{D_1} , Θ_E – характеристические температуры [1]. Последнее слагаемое описывает стеклоподобный вклад, линейно зависящий от температуры.

Для теплового расширения:

$$\Delta a(T) / a(T_0) = (a(T) - a(T_0)) / a(T_0) = (x_T - x_{T_0}) / x_{T_0} \quad (2),$$

где

$$x_T = \frac{3g}{4c^2} (\varepsilon - G\varepsilon^2 - F\varepsilon^3), \quad \varepsilon = k_1 D\left(\frac{T}{\Theta_{D_1}}\right) + 3k_2 D\left(\frac{T}{\Theta_{D_2}}\right) + k_3 E\left(\frac{T}{\Theta_E}\right).$$

Здесь Θ_{D_1} , Θ_{D_2} , Θ_E – характеристические температуры Дебая и Эйнштейна; G , F , c , g , f – константы, характерные для изучаемого вещества; $T_0=300\text{K}$ [2].

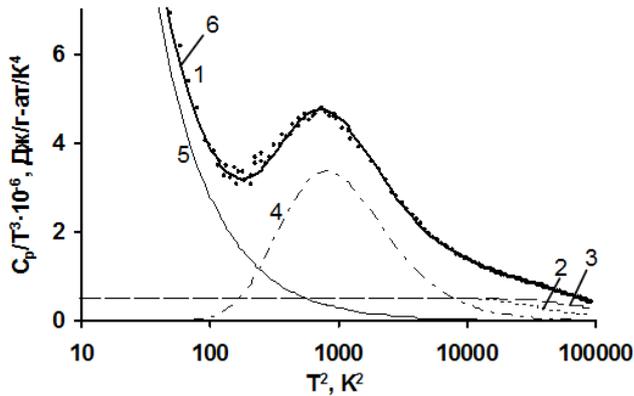


Рисунок 1 - Зависимость $C_p/T^3(T^2)$ борида лютеция LuB_{66} .
 (1) – экспериментальные данные,
 (2), (3) – дебаевские составляющие теплоемкости,
 (4) – эйнштейновская составляющая теплоемкости,
 (5) – стеклоподобный вклад, (6) – сумма вкладов

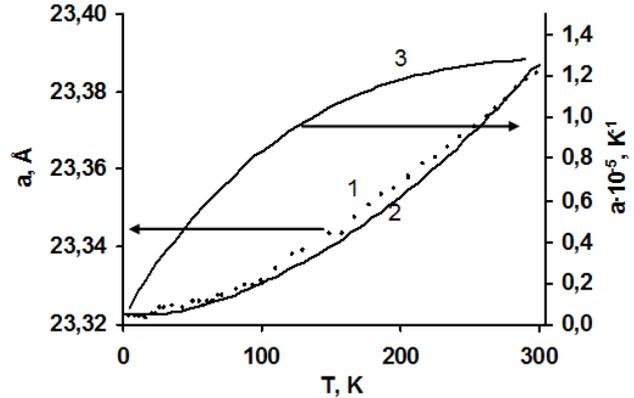


Рисунок 2 - Параметр решетки ((1) – эксперимент, (2) – расчет) и коэффициент линейного теплового расширения $\alpha(T)$ (3) борида лютеция LuB_{66}

В таблице приведены параметры приближений (1) и (2), полученные методом наименьших квадратов из условия наилучшего соответствия экспериментальным данным.

Таблица 1 - Параметры приближений температурных зависимостей теплоемкости и теплового расширения борида лютеция LuB_{66} .

$C_v(T)$, Дж/г-ат/К							$\Delta a/a(T)$					
Θ_{D_1}	k_1	Θ_{D_2}	k_2	Θ_E	k_3	k_4	Θ_{D_1}	k_1	Θ_{D_2}	k_2	Θ_E	k_3
1200	0,85	300	0,007	145	0.016	0,0002	1200	0.85	300	0.007	145	0.3

Очевидно, высокие значения характеристических температур – Θ_{D_1} , Θ_{D_2} - следует приписать подрешетке бора, причем первая из этих величин Θ_{D_1} характеризует колебания отдельных атомов бора в подрешетке, а вторая, Θ_{D_2} , – возможно, колебания борных кластеров B_{12} , являющихся основной структурной единицей подрешетки бора. Отметим, что величины характеристической температуры элементарного бора, по данным различных публикаций составляют 1540 К, 1300 К, 1200 К [3]. Колебания атомов лютеция в бориде, очевидно, могут быть описаны моделью Эйнштейна со сравнительно низкой характеристической температурой $\Theta_E \approx 142$ К, что практически совпадает с величиной $\Theta_D = 184$ К (эквивалентной $\Theta_E = 138.4$ К) [4] для металлического лютеция и близко к величине Θ_E , рассчитанной по частоте делокализации ГО в модели МАП: $\Theta_E = \hbar\omega/k \approx 119$ К [5].

[1] P. Ramirez, G. R. Kowach, Phys. Rev. Lett., **80**, 4903 (1998).
 [2] G. Mukherjee, C. Bansal, A. Chatterjee. Phys. Rev. Lett. **76**, 1876 (1996).
 [3] Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter. Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I. Springer Berlin Heidelberg. Berlin/Heidelberg. (1998).
 [4] V.V. Novikov, N.V. Mitroshenkov, A.V. Morozov, A.V. Matovnikov, D.V. Avdashchenko. Low-frequency modes and peculiarities of lattices thermal properties of RE-tetraborides. In preparation.
 [5] V.V. Novikov, D.V. Avdashchenko, S.L. Bud'ko, N.V. Mitroshenkov, A.V. Matovnikov, H. Kim, M.A. Tanatar and R. Prozorov. Phil. Mag. **93**, 1110 (2013).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МИКРОПОРОШКА cBN С ИОНАМИ Eu^{3+}

Леончик С.В., Паршутич С.Ф., Пыск А.В.

ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
220072, РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, e-mail: Leonchik@physics.by

На всех этапах развития полупроводниковой оптоэлектроники при создании высокоэффективных светоизлучающих структур значительное внимание уделялось изучению оптических свойств широкозонных полупроводниковых соединений AlN, GaN, BN и др., легированных редкоземельными элементами (РЗЭ) [1, 2]. Кубический нитрид бора (cBN) является наиболее широкозонным материалом из всех известных полупроводников и имеет ширину запрещенной зоны $E_g \sim 6.4$ эВ [3, 4]. В дополнение к этому, cBN обладает высокой твердостью, близкой к алмазу, термической и химической стабильностью, высокой теплопроводностью, прозрачен в широком диапазоне от ультрафиолетовой до инфракрасной области спектра, и может иметь *n* или *p*-тип электрической проводимости, в зависимости от вида легирующей примеси [3 - 5]. Поэтому разработка технологии легирования этого полупроводникового соединения различными РЗЭ – Gd, Ce, Eu, Tm, Tb, Nd и др. – может способствовать, в перспективе, созданию светоизлучающих структур и элементов для УФ, видимой и ИК - области спектра.

В настоящей работе приведены новые данные о структурных параметрах, физико-химических и оптических свойствах микропорошков cBN, полученных при высоких давлениях и температурах с добавлением в шихту соединения EuF_3 – cBN:Eu.

Микропорошки кубического нитрида бора cBN с размерами зерен $\sim 1 - 4$ мкм синтезировались на основе микропорошков гексагонального нитрида бора hBN в присутствии катализатора нитрида лития Li_3N . Микропорошки cBN:Eu получались в присутствии hBN, Li_3N и фторида европия EuF_3 , количество которого в шихте варьировалось от 1 вес.% до 10 вес.%.

Структурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в Cu- K_α - излучении. Исследование морфологии поверхности и микрорентгеноспектральный анализ химического состава cBN и cBN:Eu проводились на аттестованном сканирующем электронном микроскопе «Mira» («Tescan», Чехия) с разрешением 1.7 нм, оснащенный системой рентгеновского микроанализа с энергетической дисперсией «INCA Energy 350» («Oxford Instruments Analytical», Великобритания).

Спектры фотолюминесценции регистрировались с использованием монохроматора HRS-2 Jobin – Ivo, оснащенного фотоумножителем R-5108, монохроматора LOT ORIEL с фотоумножителем 830V, а также дифракционного монохроматора МДР-23 с фотоумножителем R-9110 или R74004-20 в качестве детектора оптических сигналов.

Значение параметра кристаллической решетки, определенное с использованием обычного подхода [6] и метода полнопрофильного анализа Ритвельда [7], оказалось одинаковым и составило $a = 3.6150 \pm 0.0004$ Å для обоих типов микропорошков. На основании этого можно утверждать, что добавление в реакционную шихту соединения EuF_3 до 10 вес.% не препятствует выращиванию микропорошков cBN и не изменяет объема его элементарной ячейки.

Результаты локального анализа химического состава микропорошков cBN:Eu, проведенного с использованием энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, представлены на рисунке 1. При проведении такого анализа исследовались до 5 – 10

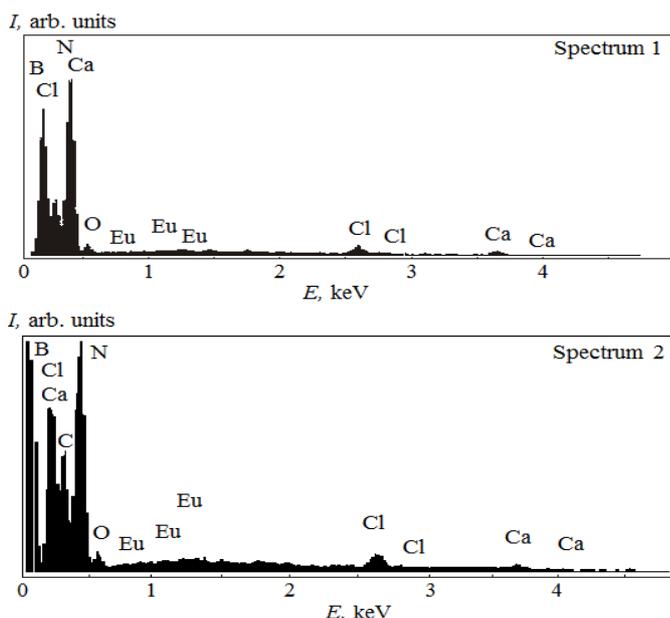


Рисунок 1 - Элементный состав микропорошка sBN:Eu

интенсивностью тормозного рентгеновского излучения. Это указывает на их малую концентрацию < 0.5 вес.% в исследуемом микропорошке sBN:Eu. Рентгеноспектральный микроанализ показал, что на поверхности большинства наиболее крупных зерен sBN:Eu формируются Eu-содержащие тонкопленочные образования толщиной $\sim 10 - 20$ нм, возможно, обусловленные образованием соединений EuB_6 , EuN , EuO или Eu_2O_3 .

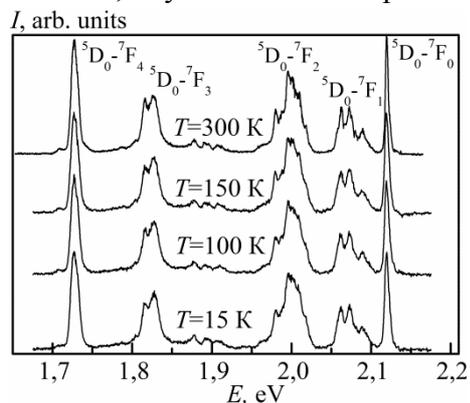


Рисунок 2 - Зависимость спектров ФЛ от температуры при возбуждении на длине волны $\lambda = 213$ нм

температурой можно объяснить увеличением вероятности безизлучательной рекомбинации в микропорошке sBN:Eu.

На рисунке 3 приведены данные по измерению спектров ФЛ микропорошка sBN:Eu в зависимости от температуры в диапазоне $15 - 300$ К при возбуждении образцов излучением He - Cd лазера на длине волны $\lambda = 325$ нм. Сравнительный анализ данных, приведенных на рисунке 2 и рисунке 3, указывает на сходство спектрального распределения интенсивности люминесценции на ионах Eu^{3+} и подобие тонкой структуры полос для электронных переходов $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$, $j = 0 - 4$.

На рисунке 4 представлена зависимость изменения интенсивности линий, соответствующих внутрицентровым электронным переходам $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$, $j = 0$ и $j = 4$.

наиболее крупных зерен с размерами $\sim 2 - 3$ мкм в нескольких точках на поверхности каждого из них. Как видно, в спектрах эмиссии рентгеновского излучения в области энергий < 7.5 кэВ наблюдаются как отдельные характерные пики от различных химических элементов, так и сплошной фон от тормозного рентгеновского излучения. На фоне тормозного излучения в диапазоне энергий $0.5 - 5$ кэВ обнаружены слабоинтенсивные пики от элементов Ca и Cl. В области энергий рентгеновского излучения < 0.7 кэВ наблюдались пики, характерные для B, N, C и O. Важно отметить, что интенсивность большинства пиков от неконтролируемых химических примесей или их соединений была сопоставима с

На рисунке 2 представлена температурная зависимость спектров фотолуминесценции микропорошка sBN:Eu, снятая в области энергий фотонов $1.6 - 2.2$ эВ при возбуждении на длине волны $\lambda = 213$ нм. Как видно, спектры ФЛ характеризуются наличием относительно узкой высокоэнергетичной линии и полос с квазилинейчатой структурой, относящихся к внутрицентровым переходам на ионах $\text{Eu}^{3+} - ^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$, $j = 0 - 4$ [8]. В качестве примера, на рисунке 4 представлены результаты измерения интенсивности линий ФЛ в зависимости от температуры для наиболее интенсивных оптических переходов $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$, $j = 0$, $j = 4$. Увеличение интенсивности с

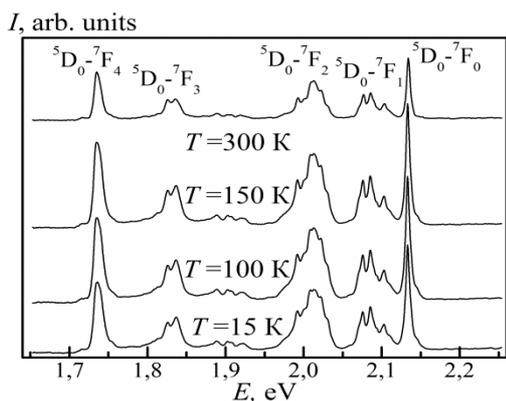


Рисунок 3 - Зависимость спектров ФЛ от температуры при возбуждении на длине волны $\lambda = 325$ нм

которой регистрируется ФЛ, является основной причиной изменения относительной интенсивности полос люминесценции ${}^5D_0 - {}^7F_j$, $j = 3$ и $j = 4$ при нормировке интенсивности полос к единице относительно основного электронного перехода ${}^5D_0 - {}^7F_0$.

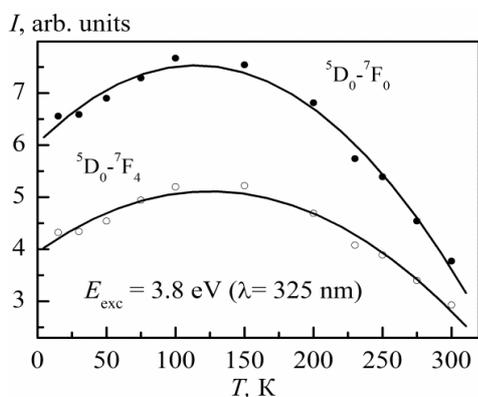


Рисунок 4 - Зависимость интенсивности ФЛ от температуры для оптических переходов ${}^5D_0 - {}^7F_j$, $j = 0$ и $j = 4$, при возбуждении на длине волны $\lambda = 325$ нм

поглощения излучения в области прозрачности микропорошка сBN:Eu. Для интерпретации данных ФЛ необходимо учитывать различный характер электронной структуры центров люминесценции с ионами Eu^{3+} , распределенными не только по отдельным микрозернам сBN, но и в тонкопленочных образованиях на их поверхности.

Сравнение относительной интенсивности полос ФЛ для электронных переходов ${}^5D_0 - {}^7F_j$, $j = 0 - 4$ показало, что при возбуждении микропорошка сBN:Eu лазерным излучением на длинах волн 213 и 325 нм наблюдается уменьшение интенсивности полос для длинноволновых переходов ${}^5D_0 - {}^7F_j$, $j = 3$ и $j = 4$ по отношению к линии основного высокоэнергетичного перехода ${}^5D_0 - {}^7F_0$ для температуры 300 К на 15% и 25% и для температуры 15 К на 35% и 60%, соответственно. Оцененное нами различие в коэффициентах поглощения $\alpha \sim 800 \text{ см}^{-1}$ и $\alpha \sim 100 \text{ см}^{-1}$ лазерного излучения на длинах волн 213 и 325 нм, соответственно, и связанная с этим разная толщина слоя сBN, с

По результатам работы, были определены постоянные решетки, составившие $\sim 3.615 \text{ \AA}$ для сBN:Eu и эталонного сBN. Рентгеноспектральный микроанализ химического состава и морфологии поверхности позволил выявить неоднородное распределение Eu-содержащих микровключений, а также тонких пленок ~ 10 нм (предположительно EuV или EuN). Обнаруженная относительно интенсивная люминесценция 550 – 750 нм отнесена к внутрицентровым электронным переходам на ионах Eu^{3+} . Относительное изменение полос и линий, относящихся к оптическим переходам в системе уровней ионов $Eu^{3+} {}^5D_0 - {}^7F_j$, $j = 0 - 4$ в зависимости от температуры и длины волны возбуждающего лазерного излучения, объясняются особенностями

- [1] A.J.Steckl, J.C.Heikenfeld, D.S.Lee, M.J.Garter, C.C.Baker, Y.Q.Wang, R.Jones, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron, **8**, 749 (2002).
- [2] J.V.Gruber. J. Appl. Phys., **92**, 5127 (2002).
- [3] D.A.Evans, A.G.McGlynn, B.M.Towson, M.Gunn, D.Jones, T.E.Jenkins, R.Winter, N.R.J.Poolton. J. Phys.: Condens. Matter., **20** (7), 075233 (2008).
- [4] R.M.Chrenko. Solid State Commun., **14** (6), 511 (1974).
- [5] R.H.Wentorf, R.C.DeVries, F.P.Bundy. Science, **208**, 873 (1980).
- [6] Я.С.Уманский, Ю.А.Скаков, А.Н.Иванов, Л.Н.Расторгуев. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия (Москва, Металлургия, 1982).
- [7] J.Rodriguez-Carvajal. Physica B, **192**, 55 (1993).
- [8] A.Nakayama, T.Taniguchi, Y.Kubota, K.Watanabe, S.Hishita, H.Kanda. Appl. Phys. Lett., **87** (21), 211913 (2005).

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА С СЕРДЕЧНИКОМ, БЛИЗКИМ ПО СОСТАВУ К МАТЕРИАЛУ СВЯЗКИ

Кузнецов Д.А., Петрашко В.В.

ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»
220072 РБ, г. Минск, ул.П.Бровки,19

Известно, что кубический нитрид бора (КНБ) является перспективным материалом для инструментальной промышленности. Однако на сегодняшний день большая часть режущего инструмента ведущих мировых производителей изготавливается на основе твердых сплавов. Одной из причин недостаточного внимания потребителей режущего инструмента к материалам на основе КНБ является его высокая цена, вызванная, в том числе, высокими расходами твердого сплава в аппаратуре высокого давления при синтезе. Спекание порошков КНБ с различными связующими позволяет снизить расходы на твердый сплав и увеличить процент выхода годных пластин.

Стойкость режущих пластин (из любого материала) определяется износом задней поверхности, которая составляет десятые доли миллиметра. Поэтому оставшуюся часть пластины целесообразно, по мере возможности, изготавливать из более дешевых и доступных материалов.

В лаборатории физики высоких давлений и сверхтвердых материалов ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» были разработаны двухслойные композиционные пластины на основе кубического нитрида бора с материалом подложки, близким по составу к материалу связки. За основу был взят состав на основе порошка «янтарной» модификации КНБ, размеры частиц которого менее 10 мкм, в присутствии активирующих процесс спекания тугоплавких соединений переходных металлов и других добавок в условиях высоких температур и давлений в области термодинамической стабильности КНБ [1]. Спекание композитов осуществляли в аппаратуре высокого давления типа «наковальня с лункой» в контейнерах из литографского камня (рисунок 1) [2]. Данный состав уже несколько лет является основой для монолитных режущих пластин, поставляемых на ПО «Минский тракторный завод» (МТЗ) и ОАО «Минский моторный завод» (ММЗ). Из спеченного таким образом материала изготавливались цилиндрические пластины диаметром 6,35 мм и высотой 3,18 мм. Соотношение массы навески рабочего материала, содержащего КНБ, и массы материала подложки было выбрано как 1:3. Высота режущего слоя после заточки пластины до вышеуказанных размеров равнялась 1,3 мм. Испытания в условиях, близких к производственным, которые проводились на мощностях ММЗ, показали, что стойкость пластин на одну режущую поверхность близка к стойкости монолитной пластины. На современном этапе, с учетом технологии производства и имеющегося в лаборатории оборудования, выпуск трехслойных пластин, стойкость которых может быть в два раза выше, является нецелесообразным из-за значительного усложнения процесса запитывания контейнеров высокого давления и заточки спеченных пластин.

Решением проблемы может быть размещение материала связки по центру пластины в виде сердечника. Данный способ изготовления пластин имеет ряд преимуществ:

1. Пластина имеет две режущие поверхности.
2. Сердечник может выполнять роль токоввода при спекании, упрощая конструкцию контейнера высокого давления.

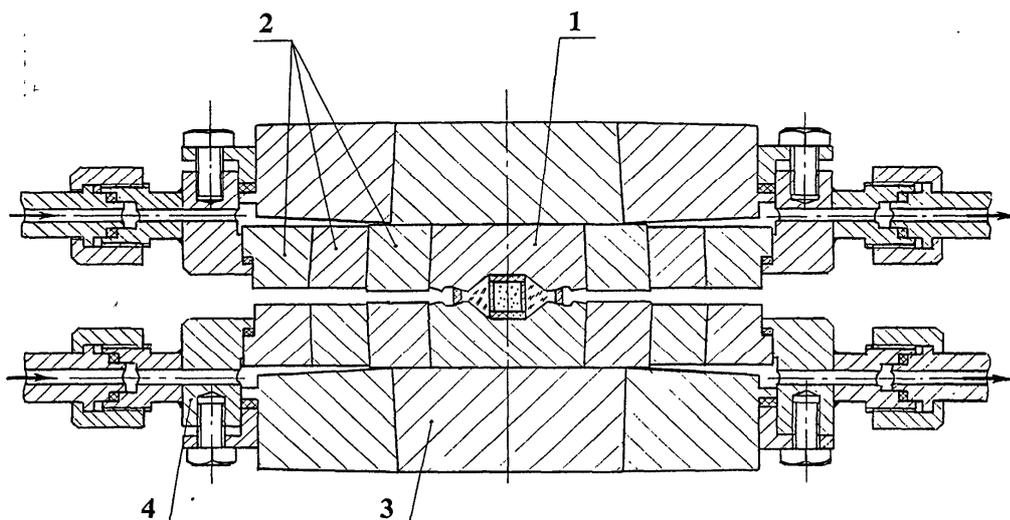


Рисунок 1 – Устройство высокого давления для синтеза сверхтвердых материалов [2]:
 1 – твердосплавные матрицы с контейнером и нагревательным элементом; 2 – стальные поддерживающие кольца; 3 – твердосплавные опорные плиты с поддерживающими кольцами; 4 – корпус водяного охлаждения (стрелками указано направление входа и выхода воды).

3. Вследствие близости коэффициентов теплового и объемного расширения сердечника и связующего, на их границе не должно происходить расслаивание и трещинообразование.

4. Значительно снижается расход порошков КНБ при изготовлении пластины.

5. Если сердечник является тоководом, возможно изготовление пластин большего диаметра из-за большего размера нагревателя и, соответственно, уменьшения температурных градиентов по высоте пластины при спекании.

6. Упрощается процесс заточки пластин на операциях плоской шлифовки.

Таким образом, изменив конфигурацию пластины сохранив её характеристики, возможно удешевить её производство, что позволит существенно расширить использование композиционных материалов на основе кубического нитрида бора в инструментальной промышленности.

[1] Игнатенко О.В., Копылов А.В., Кузнецов Д.А., Петрашко В.В., Шемпель Н.А. Структура и режущие свойства композиционного материала на основе кубического нитрида бора «янтарной» модификации. // Известия АН БССР, Серия физ.-мат. наук. – 2013. – №1. – С. 5-10.

[2] Литвин, Ю.А. Ячейка аппарата «наковальня с лункой» с полезным рабочим объемом до 1 см^3 для исследования минеральных равновесий. Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре высокого давления / Ю.А. Литвин. – М.: Наука, 1982. – С.35–39.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗА ТИПА IIa+IIb С ВЫСОКИМИ СКОРОСТЯМИ РОСТА В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ

Коваленко Т.В., Ивахненко С.А., Заневский О.А.

Институт сверхтвёрдых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 04074,
г. Киев, ул. Автозаводская, 2, e-mail: tetiana.v.kovalenko@gmail.com

Новые алмазные материалы с уникальными физико-механическими свойствами перспективны для использования в качестве функциональных элементов силовой и компьютерной электроники. Новым направлением выращивания алмазов является использование не только переходных металлов, но и других материалов, способных в условиях высоких давлений и температур растворять углерод и обеспечивать необходимое пересыщение. Это объясняется тем, что при выращивании алмазов в таких растворителях углерода, в отличие от систем на основе переходных металлов, при высоких давлениях и температурах происходит образование нитрида магния, что препятствует захвату примесей азота в процессе роста, а также способствует захвату кристаллами алмаза неконтролируемой примеси бора, обуславливающей полупроводниковые их свойства. С другой стороны, высокие термобарические параметры, высокая реакционная способность компонентов, трудности поддержания необходимых значений градиентов температуры и контроля параметров обуславливают ограничения проведения экспериментов в системах на основе магния.

Структура реальных кристаллов алмаза характеризуется наличием значительного количества дефектов. В настоящее время известно более 100 дефектных центров в алмазах, проявляющихся в поглощении электромагнитного излучения, люминесценции, катодолюминесценции [1]. Известно, что состояние дефектно-примесного состава кристаллов определяет многие их физико-химические и механические свойства (например, теплопроводность, электропроводность, прочность, и т.д.).

Классификация алмазов на типы основана на наличии в них азота, как основной примеси. Точная граница содержания азота между ними не установлена и, согласно предположениям различных исследователей, колеблется в пределах $2 \cdot 10^{17} - 5,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [2]. В природном алмазе примесный азот присутствует, в основном, в виде агрегатных центров, в синтетических алмазах – преимущественно в виде одиночных изолированных атомов замещения. Другой примесью, способной входить в алмазную решетку, является бор, обуславливающий полупроводниковые свойства кристаллов.

Целью настоящей работы было выращивание монокристаллов алмаза в сплавах-растворителях углерода на основе магния, определение оптимальных параметров выращивания, изучение их дефектно-примесного состава методами ИК-спектроскопии.

Выращивание монокристаллов алмаза в сплавах-растворителях углерода на основе магния проводилось в аппарате высокого давления типа «тороид» ТС-20 при давлении 7,7 – 8,2 ГПа и температуре 1800 – 2000 °С. Длительность циклов выращивания составляла 10 – 30 минут.

Для проведения экспериментов была разработана ячейка высокого давления [3], нагревательные элементы которой изготавливались из дисперсно-композиционной смеси кристаллического графита и аморфного углерода. Затравки (хорошо ограненные кристаллы размером 1,2 – 1,5 мм типа IIb кубооктаэдрического габитуса, полученные спонтанной кристаллизацией из смеси графита со сплавом Fe – Ni), помещались в прессованную в

заданном соотношении смесь магния с графитом; такая ростовая система помещалась в реакционный объем контейнера.

Для исследования свойств наращенного на затравку слоя из полученных монокристаллов были изготовлены плоскопараллельные пластины. Для получения необходимой ориентации граней образцов кристаллов относительно кристаллографических осей были использованы выходы естественной огранки с последующей доводкой соответствующих площадок до нужных размеров.

Разработанная схема выращивания [3] в ростовых системах на основе магния при $p \leq 8,2$ ГПа и $T \sim 1800\text{--}2000$ °С позволила получить структурно-совершенные кристаллы алмаза типа Па+Пб. На рис. 1 представлена ячейка высокого давления для выращивания монокристаллов алмаза в системе магний–углерод. Отличительной особенностью процесса выращивания монокристаллов алмаза в данной системе является высокая скорость роста (массовая скорость роста ~ 40 мг/час) (табл. 1).

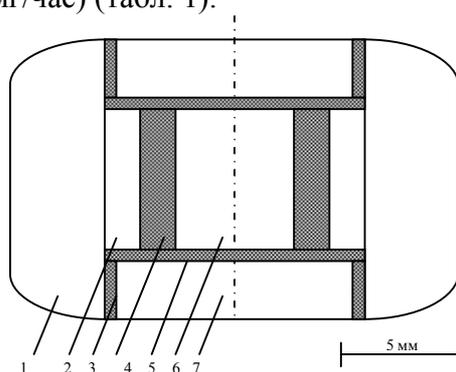


Рисунок 1 – Схема контейнера с ячейкой высокого давления для выращивания монокристаллов алмаза:

1 – контейнер (литографский камень); 2, 7 – термоизолятор (CsCl), 3, 4, 5 – нагревательные элементы из графита; 6 – реакционный (ростовой) объем.

Таблица 1. Массовая скорость роста монокристаллов алмаза, выращенных в системе в течение 30 мин.

№ образца	$m_{\text{затравки}}, \text{ ct}$	$m_{\text{крист.}}, \text{ ct}$	Δm	$v_{\text{масс}}, \text{ мг/час}$
1	0,0825	0,1425	0,06	24
2	0,085	0,15	0,065	26
3	0,08	0,135	0,055	22
4	0,08	0,175	0,095	38
5	0,08	0,17	0,09	36
6	0,075	0,16	0,085	34
7	0,085	0,185	0,10	40

Методом ИК-спектроскопии был исследован дефектно-примесный состав выращенных кристаллов. На рис. 2 приведены спектры ИК-поглощения, снятые в области вблизи границы раздела затравочный кристалл–наращенный слой, а также показаны точки получения спектров. Спектр снят на участке в 200 мкм, интервал снятия спектров – 20 мкм. Спектр затравочного кристалла – типичный спектр алмаза типа Ib (наблюдаются полосы поглощения 1130 и 1344 cm^{-1} , что указывает на наличие в кристаллах примесного азота в виде диспергированных парамагнитных атомов замещения). В ИК-спектрах наращенного слоя в области проявления решеточных колебаний наблюдаются полосы поглощения при

2455 и 2800 cm^{-1} , которые указывают на наличие в кристалле нескомпенсированной примеси бора (центр В). В то же время в однофононном районе отсутствуют полосы поглощения, соответствующие атомам азота. Следует отметить, что на границе раздела затравочный кристалл–наращенный слой происходит плавное снижение концентрации примесного азота, и уже на расстоянии 75 $\mu\text{м}$ от границы раздела дефектно-примесный состав наращенного слоя соответствует типу Па с небольшим содержанием примесных центров бора. Плавное снижение концентрации примесного азота может быть связано с режимом получения ИК-спектров, при котором в зону получения спектра входят участки с различной концентрацией азота.

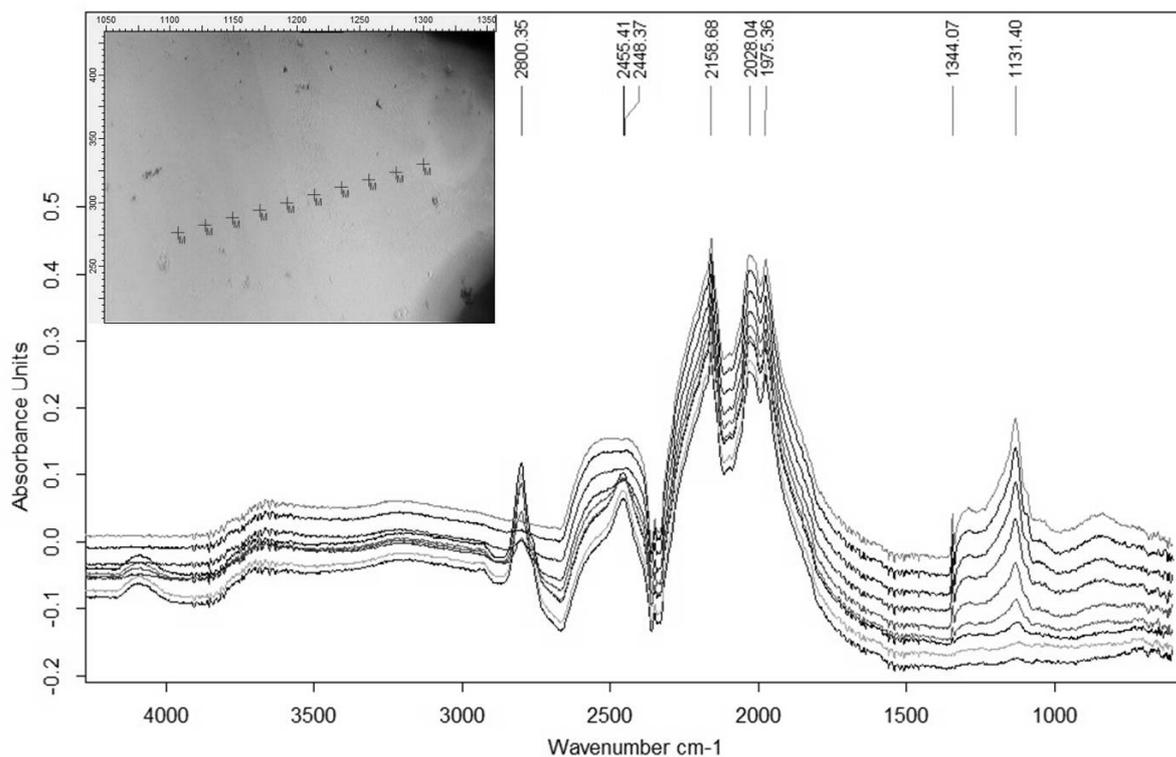


Рисунок 2 – Спектры ИК-поглощения кристалла алмаза типа Па+Пб.

Таким образом, присутствие в ИК-спектрах кристаллов полос поглощения, указывающих на наличие в них нескомпенсированной примеси бора, позволяет отнести полученные кристаллы к типу Пб. С другой стороны, отсутствие полос поглощения, соответствующих атомам азота, позволяет классифицировать кристаллы как тип Па, согласно физической классификации. Следовательно, выращенные в системе Mg – C кристаллы алмаза можно отнести к типу Па+Пб.

- [1] A. M. Zaitsev. Optical properties of diamond: A data handbook. Springer, Berlin. (2001) 502 p.
- [2] Вечерин П.П., Журавлев В.В., Квасков В.Б. и др. Природные алмазы России: Научно-справ. изд. / Под ред. Кваскова В.Б. Полярон, М. (1997). 304 с.
- [3] Т.В. Коваленко, С.А. Ивахненко, Н.Н. Белявина, О.А. Заневский, В.В. Лысаковский, М.А. Серга. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология изготовления и применения **13**, 255 (2010).

СИНЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА, АРМИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ПОРОШКАМИ Fe,Co,Ni

¹Коваленко Д.Л., ¹Гайшун В.Е., ²Игнатенко О.В., ¹Васькевич В.В.

¹ УО «Гомельский государственный университет им. Ф.Скорины»,
Гомель, Беларусь, dkov@gsu.by

²ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»

В настоящее время актуальным является исследование процессов, приводящих к повышению прочностных свойств материалов, механизмов упрочнения и разработка на этой основе эффективных технологий получения высокопрочных материалов. Повышение прочности или упрочнение материала может происходить при механическом, химическом, тепловом воздействии на материал. Упрочнение может достигаться двумя способами: при обработке уже полученного материала и при его синтезе [1].

Существует большое количество работ, описывающих возможности получения керамики на основе нитридов бора, содержащих в качестве присадок нанодисперсных порошки. В качестве исходных используются нанопорошки различных производителей, в том числе получаемые испарением сырьевых материалов на ускорителе электронов с последующей конденсацией вещества в виде нанодисперсных частиц [2]. Для таких целей применяются нанодисперсные порошки следующего химического состава: оксид алюминия Al_2O_3 , оксид магния MgO , диоксид титана TiO_2 , карбид вольфрама WC , а также оксиды гадолиния, иттрия, циркония, меди и вольфрама. Также в качестве армирующего материала могут использоваться ультрадисперсные алмазы.

В данной работе представлена методика синтеза твердых материалов на основе кубического нитрида бора, армированных наноразмерными порошками металлов Fe,Co,Ni и их композиций (Fe-Co, Fe-Ni, Co-Ni, Fe-Co-Ni).

Нанодисперсные порошки металлов были получены цитратным методом. В качестве исходных компонент использовались неорганические соли металлов класса ОСЧ. Схема процесса представлена на рисунке 1.

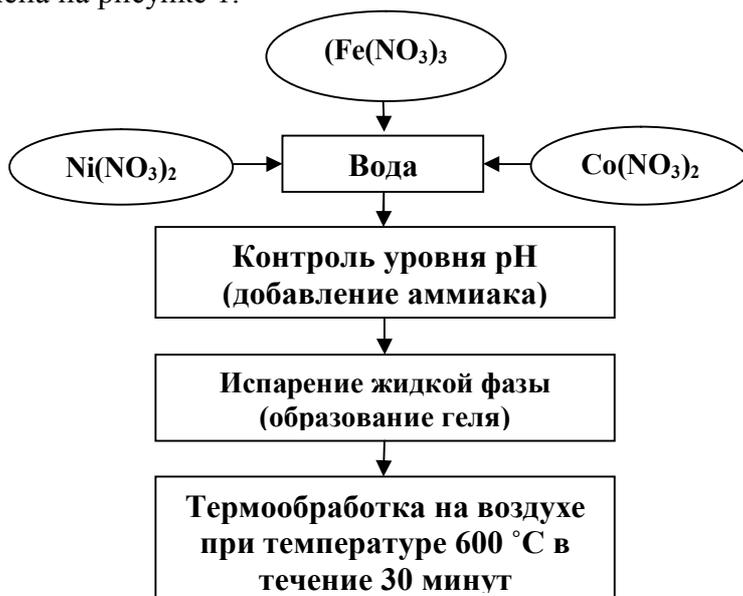


Рис. 1 - Методика получения нанодисперсных порошков

Порошки металлов добавляли в количестве 5 масс.% в качестве присадки к гексагональному нитриду бора, перемешивали и спрессовывали в таблетки. (рис. 2).

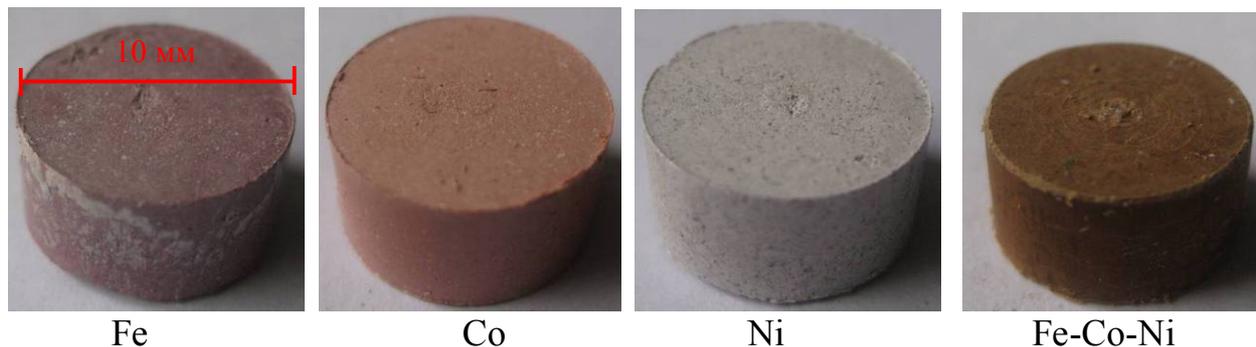


Рис. 2 - Заготовки композиционных материалов, содержащих оксиды металлов после термообработки при $T = 600^{\circ}\text{C}$

Операция спекания проводилась в 2 этапа:

- 1) Отжиг по заданной программе на воздухе при $T=600^{\circ}\text{C}$, 1 ч.
- 2) Спекание при температуре 1400°C в атмосфере азота, $P = 4$ ГПа.

После операции спекания происходит окончательное упрочнение материалов, увеличение его плотности и полное завершения процесса синтеза требуемых фаз (рис 3).

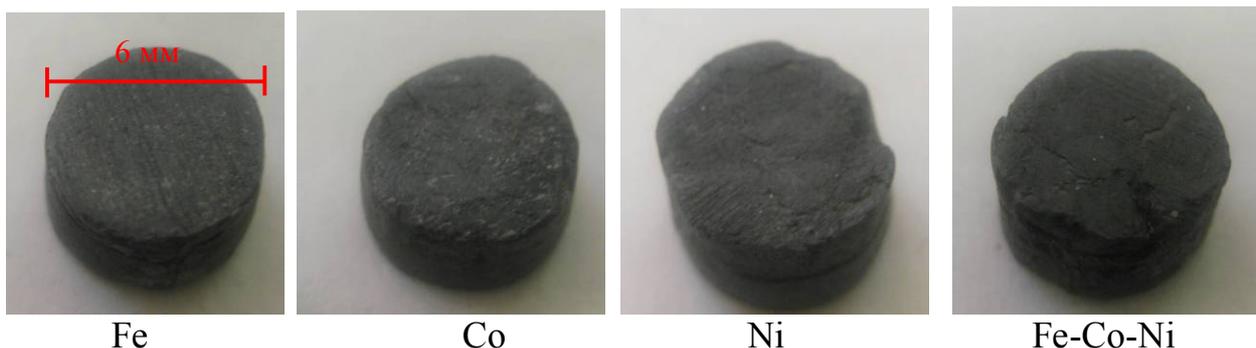


Рис. 3 - Заготовки композиционных материалов, содержащих оксиды металлов, после спекания в токе азота.

Методом СЭМ установлено, средний размер нанодисперсных частиц металлов составлял 30 нм. Средний размер частиц порошка гексагонального нитрида бора 1 мкм. В связи с этим, во время спекания происходит явление коалесценции частиц вещества и коалесценции пор между собой. При коалесценции кристаллических частиц происходит рекристаллизационное поглощение одних частиц другими (как правило, более крупными). Это вызвано способностью к «захвату» пор наночастицами металлов и имеющихся первоначально на границах частиц дислокаций. Уже захваченная зерном вещества пора может выйти на межзеренную поверхность, в частности, при понижении парциального давления паров содержащихся в ней газов и при условии достаточной подвижности компонентов в структуре твердого тела.

Размер зерен не должен быть слишком большим, т.к., в ферритовых материалах это приводит к увеличению электромагнитных потерь. В нашей работе данный параметр регулировался путем подбора условий синтеза нанодисперсных порошков (упрочняющей фазы), а также температуры и времени спекания [3].

При спекании наблюдались процессы усадки твердого тела. После спекания полученные материалы дали усадку 40%.

Изучение структурных свойств синтезированных систем, были проведены путём рентгенофазового анализа на ДРОН-3М, на $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучении (Со-фильтр).

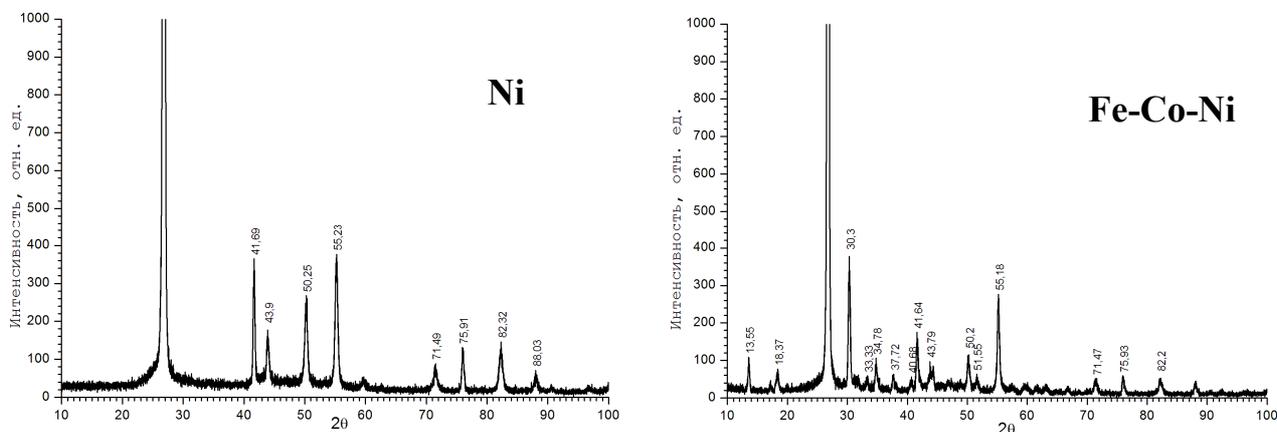


Рис 4 - Рентгенограммы композиционных материалов на основе нитрида бора, армированного нанодисперсными порошками металлов.

Анализ рентгенограмм подтвердил наличие кристаллической фазы нитрида бора характерными рефлексами при 2θ равном 28,4°, 41,6°, 44,3°, 50,4°, 55,3°, 71,5° и 71,9°.

Таким образом, установлено, что эффективное упрочнение композиционных материалов обеспечивается при содержании армирующей фазы 3-5 % и размером частиц металлов 0,01-0,05 мкм. Исследование структурных свойств методом рентгенофазового анализа показали, что внутреннее окисление или азотирование порошков приводит к формированию дисперсной упрочняющей фазы. Подобные дисперсоупрочнители широко используются в химическом машиностроении, где необходимы материалы стойкие к воздействию различных агрессивных сред

- [1] Abrutis, A. Teiserskis, G. Garcia, V. Kubilius Preparation of dense, ultra-thin MIEC ceramic membranes by atmospheric spray-pyrolysis technique // Journal of Membrane Science. 2004. №240. P. 113-122.
- [2] V.V. Pankov, M. Pernet, V.N. Shambalev, N.A. Kalanda Superconductors prepared by the diffusion couples technique // Mater. Res. Bull. 1993. Vol.28. P. 9-17
- [3] Жуковский В.М., Петров А.Н. Термодинамика и кинетика реакций в твердых телах. Свердловск, 1987. Ч. 1-2.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СТРУКТУРЫ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Fe_3P_{1-x}B_x$

Карпенко Н.В., Федина Г.П.

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара
49010, Украина, Днепропетровск, пр. Гагарина, 72, e-mail: karpenko_nadija@mail.ru

Сплавы на основе железа, легированные таким элементами, как В, Р, Мо, отличаются стойкостью в окислительной и коррозионных средах [1, 2]. Однако фосфор относят к числу вредных примесей в литых и деформированных сталях, т.к. этот элемент снижает их пластичность, ударную вязкость и повышает хладноломкость. Несмотря на это, сплавы Fe–P–B, Fe–P–B–Mo с повышенным содержанием фосфора и бора можно использовать в качестве наполнителей композиционных материалов. Поэтому, в работе исследовали микромеханические свойства фаз на основе фосфидов и боридов с целью разработки составов наполнителей износостойких композиционных материалов.

Образцы сплавов на железной основе с содержанием фосфора – до 16%, бора – до 6%, Мо – до 1% (по массе) выплавляли в печи Таммана. Скорость охлаждения сплавов не превышала 100 К/с. Образцы исследовали с помощью электронной микроскопии, химического, рентгеноструктурного, дифференциального термического, количественного металлографического, локального микрорентгеноспектрального и микродюретрического анализов.

Сплавы Fe–P–B и Fe–P–B–Mo содержат в структуре тройные фазы на основе фосфида Fe_3P и на основе боридов Fe_3B и Fe_2B . Согласно данным микроструктурного и локального микрорентгеноспектрального анализов, первичные кристаллы легированного борида $Fe_2(B,P)$ растут в виде призм в оболочке перитектической фазы $Fe_3(P,B)$. Они расположены на фоне кристаллов, которые в центре имеют состав $Fe_3(P,B)$, а на периферии – $Fe_3(B,P)$. Это связано с тем, что фазы $Fe_3(P,B)$ и $Fe_3(B,P)$ образуют непрерывный ряд твердых растворов.

Полностью заполненная элементарная ячейка фосфида Fe_3P состоит из 32 атомов. При легировании бором состав фосфида изменяется согласно формуле $Fe_3P_{1-x}B_x$ [3]. Учитывая изменение объема кристалла $Fe_3(P,B)$ и его плотности с увеличением содержания атомов бора было показано, что сначала атомы бора занимают вакантные узлы решетки, заполняя ее до максимума, а затем начинают замещать атомы фосфора и железа. По результатам вычислений была построена диаграмма, которая иллюстрирует изменение общего количества атомов в элементарной решетке твердого раствора переменного состава (рис. 1). Данный результат подтверждает предположение, сделанное в работе [4].

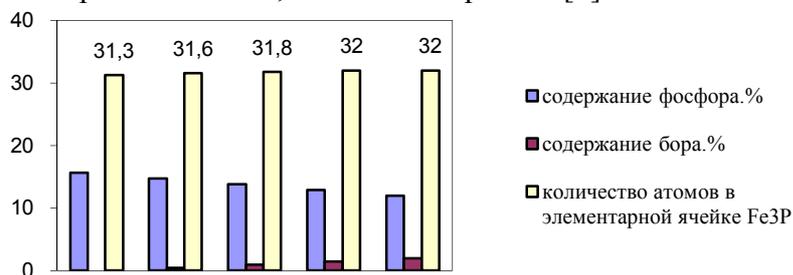


Рисунок 1 – Количество атомов в элементарной ячейке $Fe_3P_{1-x}B_x$ в зависимости от содержания фосфора и бора

Для прогнозирования свойств твердого раствора переменного состава выполнено квантово-химическое моделирование элементарной ячейки методом функционала плотности. Этот метод основан на том, что энергия основного состояния молекулы является

функционалом только электронной плотности $E=E[\rho(r)]$. В расчетах использовали теорию функционала плотности с гибридным трехпараметрическим функционалом Бекке, корреляционным функционалом LYP (Lee – Yang-Par) и базисным набором B3LYP/G-31G(d).

В качестве расчетного кластера, который моделирует фосфид железа Fe_3P , рассмотрена ячейка, содержащая 3 атома железа и один атом фосфора. Образование между ними сильной химической связи является результатом перекрытия внешних валентных орбиталей атомов.

В исходной структуре фосфида Fe_3P длина связи между атомами Fe–P составляет $3,1 \text{ \AA}$, а между атомами Fe–Fe – $2,3 \text{ \AA}$. Чтобы определить степень искривления решетки необходимо найти такое положение атомов, при котором энергия будет минимальна. Оптимизированная форма молекулы Fe_3P приближается к тетраэдру, при этом минимуму энергии отвечают связи между атомами Fe–Fe и Fe–P с длинами $2,4 \text{ \AA}$ и $2,3 \text{ \AA}$, соответственно.

В фосфидах с низким содержанием фосфора (Fe_3P и Fe_2P) передача электронов направлена от атома фосфора к атому железа. Электронные облака атомов перекрываются и образуют электронные s-связи. Связь «железо-фосфор» зависит от локализации электронов и содержит в себе как ковалентную составляющую (при образовании spd-конфигураций), так и ионную составляющую (за счет донорно-акцепторного взаимодействия).

Проведены расчеты длин связей между атомами легированного фосфида для двух случаев: 1) атом бора замещает атом фосфора; 2) атом бора замещает атом железа. В первом случае все атомы неметаллов связаны лишь с атомами железа. Во втором случае наблюдается образование связей между неметаллами (рис. 2). За счет того, что атом бора меньше по размеру, чем атомы фосфора и железа, при замещении происходит дополнительное искривление кристаллической решетки.

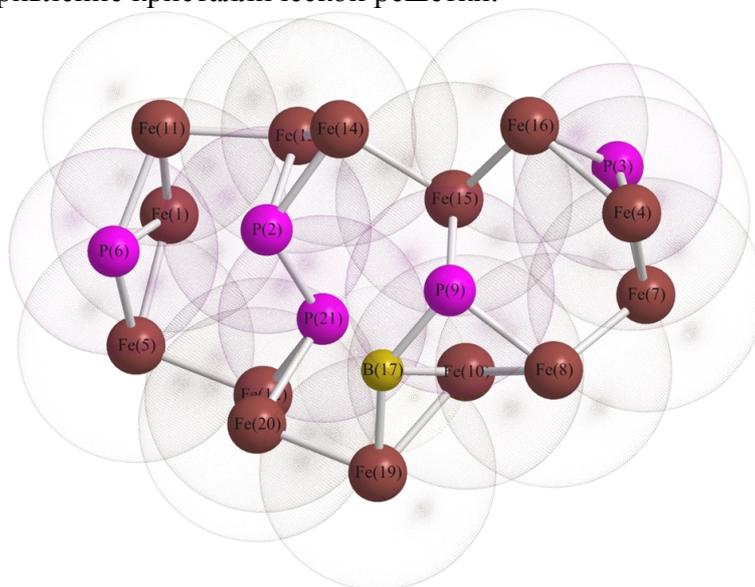


Рисунок 2 – Моделирование твердого раствора на основе фосфида, который отвечает стехиометрии $Fe_{14}P_5B$

Чтобы сравнить изменение средних длин связей между атомами, проведено моделирование кластера соединения Fe_3B и рассчитаны длины связей и углы между атомами. При оптимизации молекулы длины связи между атомами Fe–Fe и Fe–P становятся равны $1,9957 \text{ \AA}$ и $1,9762 \text{ \AA}$, соответственно.

Усредненные расчетные значения длин связей между атомами в твердых растворах замещения на основе химических соединений Fe_3P и Fe_3B сведены в табл. 1.

Таблица 1

Средние значения длин связей между атомами в химических соединениях на основе железа

	Fe_3B , Å	$\text{Fe}_{14}\text{P}_5\text{B}$, Å	$\text{Fe}_9\text{B}_2\text{P}$, Å	$\text{Fe}_{15}\text{P}_4\text{B}$, Å	$\text{Fe}_9\text{P}_2\text{B}$, Å	Fe_3P , Å
Fe–Fe	1,9957	2,3530	2,3460	2,3919	2,4115	2,6536
Fe–P	–	2,2680	2,2697	2,3984	2,4559	2,5860
Fe–B	1,9762	2,0100	2,0111	2,1132	2,1263	–
P–P	–	2,183	–	–	–	–
P–B	–	1,923	–	–	–	–

Анализируя данные таблицы можно сделать вывод о том, что связи между атомами становятся более жесткими и направленными. При условии перехода от соотношения между атомами от 3:1 к соотношению 7:3 образуются связи между атомами неметаллов, что должно приводить к изменению микромеханических свойств данной фазы, а именно – к увеличению микротвердости и микрохрупкости.

Результаты квантово-химических расчетов подтверждены экспериментально при определении микротвердости, микрохрупкости и хрупкой микропрочности первичных фаз в сплавах Fe–P–B, Fe–P–B–Mo (табл. 2).

Таблица 2

Результаты определения микромеханических характеристик фазы $\text{Fe}_3(\text{P,B})$ в структуре сплавов разреза Fe–12%P–B

Характеристика	$V_{\text{охл}}$, К/с	Содержание бора, % (вес.)				
		0	0,5	1,0	2,0	4,0
Микротвердость, ГПа	10	5,2±1,2	6,0±1,0	6,2±1,2	6,7±1,0	5,8±1,2
	100	7,3±0,7	7,7±0,7	8,9±0,8	9,7±0,9	9,7±0,9
Микрохрупкость, ед.	10	1,7±0,1	2,0±0,2	1,8±0,1	5,2±0,2	5,2±0,2
	100	0,50±0,05	0,34±0,04	0,48±0,04	0,55±0,04	0,49±0,04
Хрупкая микропрочность, ГПа	10	0,9±0,04	0,8±0,04	0,85±0,04	0,63±0,01	0,65±0,02
	100	1,3±0,04	1,4±0,04	1,3±0,04	1,2±0,01	1,1±0,02

Выводы

– методом функционала плотности (DFT) рассчитана модель образования твердых растворов на основе химических соединений Fe_3P и Fe_3B . Легирование фосфида Fe_3P бором приводит к сокращению длины межатомных связей. При соотношении атомов в твердом растворе на основе фосфида как 7:3 (металл : неметалл) образуются связи между атомами неметаллов P–P и B–B;

– экспериментально определены микромеханические свойства твердых растворов на основе химических соединений. Показано, что при увеличении содержания бора в сплаве вместе с увеличением микротвердости фазы $\text{Fe}_3(\text{P,B})$ увеличивается ее микрохрупкость.

[1] І.М. Спиридонова, О.В.Сухова, Н.В.Карпенко. Порошковая металургія **48**, 119 (2009).

[2] І.М. Спиридонова, О.В.Сухова, Н.В.Карпенко. ДАН України **2**, 96 (2011).

[3] S. Runquist. Acta. Chem. Scand. **16**, 1 (1962).

[4] О.А. Дубовский. ФТТ. **45**, 309 (2003).

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА В СИСТЕМЕ BN – NaN₃

Гамеза Л.М., Антонович Я.В., Витязь П.А., Сенють В.Т., Унярха Л.С.

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, ул. Академическая, 12

В качестве инициаторов синтеза порошков кубического нитрида бора (КНБ) широко известны такие щелочные и щелочноземельные металлы как литий, магний, кальций и их соединения - нитриды, бориды, гидриды, фториды. Наиболее качественные кристаллы КНБ желтого или янтарного цвета растут при использовании нитрида лития, который, согласно литературным данным, формирует при взаимодействии с графитоподобным нитридом бора (ГНБ) боронитрид лития – Li₃BN₂ [1], образующий с нитридом бора эвтектический расплав, из которого и осуществляется кристаллизация КНБ при высоких давлениях и температурах.

Нами было установлено [2], что весьма эффективным инициатором синтеза является смесь гидрида лития и азиды натрия, позволяющая синтезировать монокристаллы кубического нитрида бора размерами до 500 мкм при давлении 4,2 – 4,4 ГПа в области температур 1700 – 1870 К, которые по качеству не уступают янтарным кристаллам, выращенных с использованием нитрида лития в качестве катализатора-растворителя. В работе [3] нами также исследовались процессы кристаллизации кубического нитрида бора с применением в качестве инициатора смесь фторида лития и азиды натрия при давлении 4,3 ГПа в области температур 1750 – 1850 К. Выход кубического нитрида бора составил порядка 40 %. Максимальные размеры микропорошков находились на уровне 20 мкм. Использование в качестве инициатора превращения одного только азиды натрия при указанных параметрах синтеза не позволило получить каких-либо кристаллов КНБ.

В настоящем исследовании эксперименты проводились при давлении 5,0 ГПа (без учета температурной прибавки) в области температур 1750 – 1900К в аппаратах высокого давления типа «наковальня с лункой». В качестве среды, передающей давление, применяли контейнер из «литографического камня», внутри которого помещался трубчатый графитовый нагреватель с внутренним диаметром 10 мм. Градуировка аппарата по давлению осуществлялась по фазовым переходам в Bi (2,55 ГПа), Tl (3,67 ГПа), PbSe (4,23 ГПа) и Ba (5,5 ГПа), а градуировка по мощности – с помощью Pt-Pt/Rh (10%) термодпары. Графитоподобный нитрид бора, используемый в настоящем исследовании, имел следующие характеристики: параметры решетки, $a = 0,2504$ и $c = 0,6658$ нм; степень трехмерной упорядоченности $p = 0,85$; индекс графитации $G = 1,45$. Размеры частиц исходного графитоподобного нитрида бора находились в пределах 1 – 20 мкм. В качестве инициатора применялся азид натрия, полученный методом СВС. Фазовый состав образцов после синтеза изучали с помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (Cu K_α-излучение). После этого производили обработку продуктов реакции растворами кислот и расплавом едкого калия, в результате чего графитоподобный нитрид бора полностью удалялся, а размеры кристалликов кубического нитрида бора определяли с помощью электронного микроскопа.

В графитоподобный нитрид бора вводили 5,0; 7,5; 10,0; 15,0; 20,0 и 40,0 масс % азиды натрия. На рисунках 1а и 1б представлены полученные нами кинетические зависимости степени превращения ГНБ → КНБ в системе BN - NaN₃ при давлении синтеза 5,0 ГПа (без учета температурной прибавки) и температуре 1850 К при различных концентрациях азиды натрия в шихте, из которых следует, что выход кубического нитрида бора повышается по мере увеличения содержания NaN₃ вплоть до 20 мас. %, а далее наблюдается интенсивное образование боратов и нитритов натрия, а также соединений кальция, проникающих из

материала контейнера и взаимодействующих с реакционной шихтой. С увеличением содержания NaN_3 наблюдается уменьшение инкубационного периода образования кубического нитрида бора с 15с до 10с. Оптимальной для синтеза КНБ, как следует из данных рисунка 1б, является смесь 80 мас.% ГНБ с 20 мас. % NaN_3 .

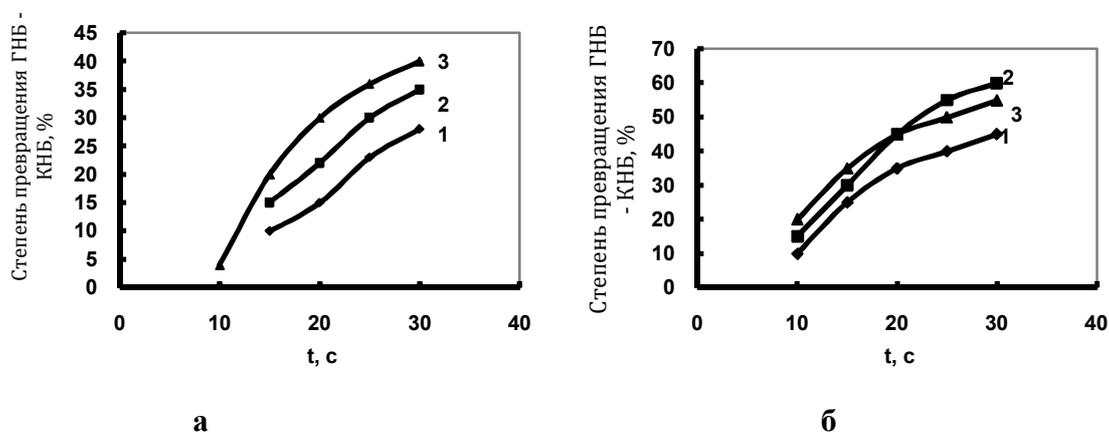


Рисунок 1 - Кинетические зависимости степени превращения ГНБ → КНБ в системе BN- NaN_3 при давлении синтеза 5,0 ГПа и температуре 1860 К при следующем содержании NaN_3 в шихте: а) 1 – 5 масс %; 2 - 7,5 масс %; 3 – 10,0 масс %; б) 1 – 15 масс %; 2 - 20 масс %; 3 – 40 масс %

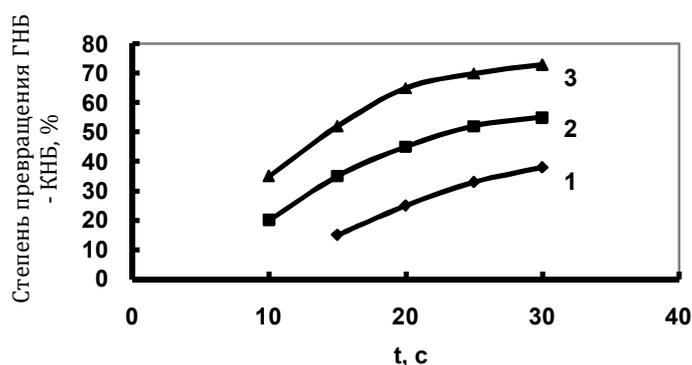


Рисунок 2 - Кинетические зависимости степени превращения ГНБ → КНБ в системе BN- NaN_3 (20 масс %) при давлении синтеза 5,0 ГПа и температуре 1740 К (кривая 1), 1860 К (кривая 2), 2020 К (кривая 3)

На рисунке 2 представлена зависимость степени превращения ГНБ → КНБ шихты оптимального состава при 5,0 ГПа в области температур 1740 - 2200 К. Максимальный выход микропорошков КНБ наблюдается при температуре 2020 К и составляет 72% (кривая 3). Инкубационный период кристаллизации КНБ, как можно видеть, также зависит от температуры синтеза: с увеличением температуры он уменьшается.

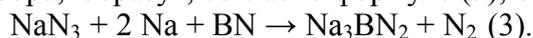
Из литературных данных известно [4], что при нагревании до 550 К азид натрия разлагается, не плавясь, на натрий и азот:



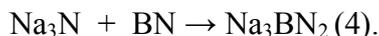
Возможно также следующее превращение:



Не успевший разложиться азид натрия, вступает во взаимодействие с натрием и графитоподобным нитридом бора, образуя, согласно формуле (3), боронитрид натрия:



Либо боронитрид натрия образуется согласно формуле (4), аналогично образованию боронитрида лития [5]:



В любом случае далее образуется эвтектический расплав $\text{BN} - \text{Na}_3\text{BN}_2$, из которого уже при условиях, соответствующих давлению свыше 5,0 ГПа в температурном интервале 1740 - 2200 К, кристаллизуется кубический нитрид бора.

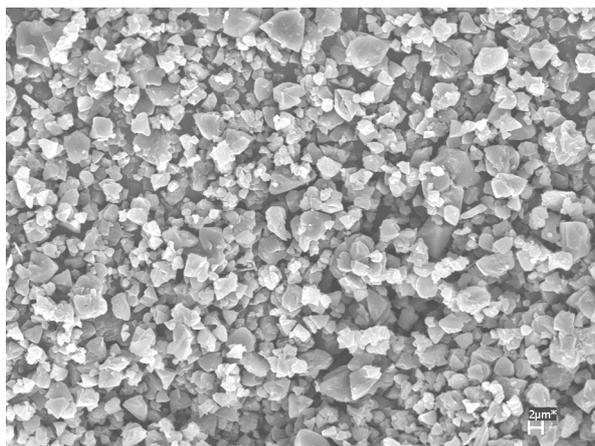


Рисунок 3 – Микророшок кубического нитрида бора, синтезированный из шихты состава BN (80 %) – NaN_3 (20 %)

На рисунке 3 представлена фотография микророшка кубического нитрида бора, синтезированного при температуре 1850 К и давлении 5,0 ГПа в течение 20 с из шихты состава BN (80 %) – NaN_3 (20 %), на которой отчетливо видно, что основная часть кристаллов имеет размеры менее 5 мкм. Анализ гранулометрического состава данного микророшка показал, что максимум распределения кристаллов по количеству (а) приходится на кристаллы размером 2 мкм и составляет 50 % от общего количества. Максимум распределения по массе приходится на кристаллы размером 4 мкм (18%), а кристаллы размером 2 мкм составляют 14%.

- [1] Шипило В.Б., Гамеза Л.М., Семашко Н.В., Бартницкая Т.С. Журнал физической химии. 1989. Т. 63, № 6. С. 1599-1602.
- [2] Шипило В.Б., Гамеза Л.М., Лукомский А.И. Сверхтвердые материалы. 1995. № 5. С. 16-21.
- [3] Гамеза Л.М. Порошковая металлургия. – Республиканский межведомственный сборник научных трудов. 1999. Вып. 22. С. 21 – 23.
- [4] Химическая энциклопедия. Изд. «Советская энциклопедия», М. 1988.
- [5] De Vries R.C., Fleisher J.F. J. Cryst. Growth. 1972. 13/14. P. 88 – 92.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ СФАЛЕРИТНОГО НИТРИДА БОРА

Аниченко Н.Г., Ракицкая Л.И.

ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»
220072 РБ, г.Минск, ул.П.Бровки,19

Исследование посвящено изучению некоторых физических характеристик керамики сфалеритного нитрида бора, легированной элементами VIB подгруппы. Керамика сфалеритного нитрида бора ($\text{BN}_{\text{сф}}$) получалась при давлении 7,5 ГПа и температуре 2300 К в течение 20 с из порошков $\text{BN}_{\text{сф}}$, синтезированных в системе $\text{BN}_r - \text{MgB}_2$ [1] без добавок и с добавками (до 10,0 мас.%) элементов VIB подгруппы. Для сравнения также проводилось спекание нелегированных порошков $\text{BN}_{\text{сф}}$ в смеси с порошками микронного размера указанных элементов (до 1,0 мас.%).

Исследование проводилось на неотожженных и отожженных в вакууме при температуре 870 К в течение 6 ч образцах $\text{BN}_{\text{сф}}$ (рисунок 1).

На рисунке 1а представлены концентрационные зависимости плотности (ρ), микротвердости (H), электросопротивления (R) керамических образцов $\text{BN}_{\text{сф}}$, спеченных из смеси нелегированных порошков $\text{BN}_{\text{сф}}$ с добавками S, Se, B_2O_3 ; на рисунке 1б – спеченных из легированных порошков, синтезированных из шихты $\text{BN}_r - \text{MgB}_2$ с добавками S, Se, Te, B_2O_3 . С ростом уровня легирования плотность и микротвердость увеличиваются, а электросопротивление уменьшается. Наибольшие изменения наблюдаются в легированных в процессе спекания образцах $\text{BN}_{\text{сф}}$ (рисунок 1а). Считая, что с увеличением содержания добавок B_2O_3 увеличивается уровень легирования кислородом $\text{BN}_{\text{сф}}$, можно предположить, что кислород незначительно влияет на физические характеристики керамики из-за его большой концентрации в исходном BN_r в качестве неконтролируемой примеси. В остальных случаях прослеживается четкая зависимость ρ , H , R от атомной массы (ковалентных радиусов) легирующих элементов: чем ниже атомная масса элемента, тем большие изменения наблюдаются в физических характеристиках керамики.

Спекание образцов из легированных порошков $\text{BN}_{\text{сф}}$ (рисунок 1б) сравнительно слабо изменяет ρ , H , R керамики в зависимости от вида легирующего элемента. Более сильная зависимость указанных характеристик от вида добавки наблюдается в керамике, легированной в процессе спекания (рисунок 1а). Особенно четко это прослеживается в отожженных образцах.

Таким образом, при спекании порошков $\text{BN}_{\text{сф}}$ в области их пластической деформации [2] в присутствии электроактивных элементов происходит растворение примесных атомов в тетраэдрической структуре сфалеритного нитрида бора. Это связано с тем, что при пластической деформации $\text{BN}_{\text{сф}}$, когда генерируется большое количество структурных дефектов, возрастает скорость диффузии неконтролируемых и легирующих примесей в объеме и внутри зерна по вакансионному механизму (поверхностные и объемные вакансии по подрешеткам азота и бора последовательно захватываются ближайшими примесными атомами), что и увеличивает растворимость имеющихся в зерне и диффундирующих извне зерна примесей.

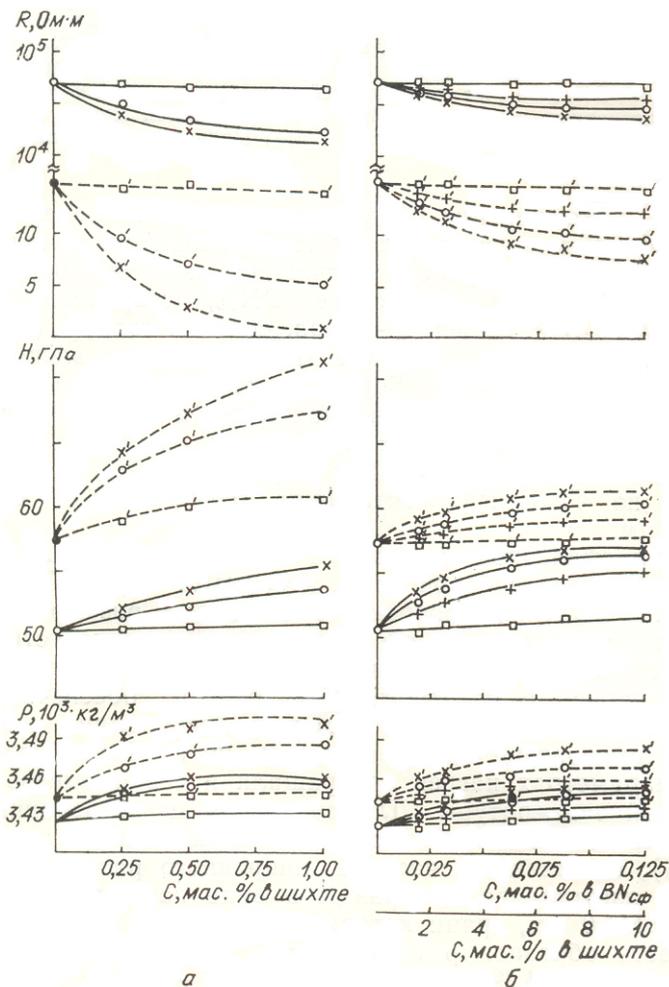


Рисунок 1. Концентрационные зависимости электросопротивления, микротвердости и плотности керамических образцов $\text{VN}_{\text{сф}}$, легированных при спекании (а) и синтезе (б) порошков $\text{VN}_{\text{сф}}$. Условные обозначения: \square - V_2O_3 , \circ - Se, \times - S, $+$ - Te - до отжига; то же со знаком «'» - после отжига.

- [1] Диборид магния и его применение в реакциях синтеза кубического нитрида бора/ Т.И.Серебрякова, В.А.Пономаренко, А.И.Карасев и др. // Порошковая металлургия. - 1980. - № 11. - С. 77-79.
- [2] Шипило В.Б., Рудь А.Е., Шишонок Н.А. Зависимость некоторых свойств поликристаллов кубического нитрида бора от отжига // Сверхтвердые материалы. - 1983. - № 4. - С. 16-19.

**Секция Е:
Прикладные
разработки:
перспективные
материалы, изделия,
устройства и
технологии**

ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ ДЛЯ СИНТЕЗА СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

Боримский А.И.

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины,
Украина, 04074, г. Киев, ул. Автозаводская, 2; e-mail: lab7@ism.kiev.ua

Синтез сверхтвердых материалов (СТМ) – алмаза и кубического нитрида бора (сBN), а также спекание поликристаллических и композиционных материалов на основе алмаза и сBN (PCBN) осуществляют при высоких давлениях (~ 4–9 ГПа) и температуре (~ 1100–2500 °С). Для создания столь высоких давлений и температуры применяют аппараты высокого давления (АВД) различных конструкций, среди которых наибольшее распространение получили аппараты трех типов – наковальни с углублениями (АВД НУ), аппараты цилиндрического типа (АВД ЦТ), известные как аппараты «белт» и «гердл», а также многопуансонные аппараты (АВД МП) [1].

В настоящей работе рассмотрены некоторые из АВД различных типов, разработанных в ИСМ им. В.Н. Бакуля.

Для синтеза алмаза, сBN и спекания PCBN в ИСМ им. В.Н. Бакуля разработаны АВД НУ, оснащенные твердосплавными матрицами с диаметром углублений от 24 до 35 мм, предназначенные для применения на пресах усилием от 6,3 до 10 МН, а также АВД НУ, оснащенные стальными матрицами с диаметром углублений от 40 до 80 мм, предназначенные для применения на пресах усилием от 10 до 50 МН [1]. В указанных АВД НУ применены углубления как традиционной формы – конус, сопряженный со сферой, так и новой, более эффективной формы [2].

Кроме указанных выше, в ИСМ им. В.Н. Бакуля разработаны АВД НУ новых конструкций различного назначения, которые представлены ниже.

АВД НУ с углублениями в матрицах диаметром 80 мм (рис. 1) имеет полезный объем высокого давления 132 см³ и предназначен как для синтеза сBN, так и для спекания крупногабаритных заготовок из PCBN диаметром до 45 и высотой до 36 мм при усилии нагружения до 50 МН. Матрицы АВД изготовлены из быстрорежущей стали марки Р6М5.

Аппараты типа «тороид» с диаметром углублений в твердосплавных матрицах 40 (рис. 2, а) и 60 (рис. 2, б) мм, благодаря проведенной оптимизации их геометрических параметров, отличаются меньшими габаритами от аппаратов традиционных конструкций. АВД предназначены для применения при усилиях нагружения до 20 и 50 МН соответственно.

Для работы при давлениях до 2,5 ГПа создан АВД НУ с диаметром углублений в матрицах 135 мм (рис. 3), полезным объемом полости высокого давления которого равен 490 см³. Аппарат предназначен для применения при усилиях нагружения до 50 МН.



Рис. 1.



а б

Рис. 2.



Рис. 3.

Основной недостаток АД НУ – ограниченный сжимающий ход при создании высокого давления, обусловленный особенностями его конструкции, устранен в АД ЦТ. Рабочий и полезный объемы АД ЦТ в несколько раз больше, чем в АД НУ при условии, что внешнее усилие, прикладываемое к сравниваемым аппаратам для создания в них равного по величине высокого давления, одинаково.

АД цилиндрического типа применяются для синтеза СТМ такими фирмами, как Element Six (ЮАР), General Electric (США), Sumitomo Electric (Япония) и другими. Усилие прессов, с помощью которых создают высокое давление в АД цилиндрического типа, достигает 100 МН и более, при которых применение аппаратов особенно эффективно.

Разработанные в ИСМ им. В.Н. Бакуля АД ЦТ, предназначенные для применения при усилиях нагружения 5, 12 и 50 МН, представлены на рис. 3–5 соответственно, а основные их технические характеристики – в табл. 1.



Рис. 3.

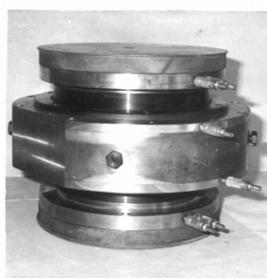


Рис. 4.

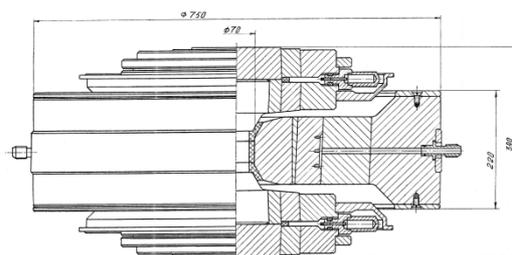


Рис. 5.

Таблица 1. Техническая характеристика АД ЦТ.

Характеристика	Усилие нагружения, МН			
	5	12	30	50
1. Давление, ГПа	5–7		5–6	
2. Температура, °С	1200–1500			
3. Диаметр отверстия в матрице, мм	24	40	60	75
4. Объем полости высокого давления, см ³	17	78	260	510
5. Полезный объем, см ³	5	26	87	170
7. Габариты, диаметр x высота, мм	290 x 220	645 x 500	1050 x 720	1300 x 900
8. Масса, кг	75	1010	2800	5400

Среди АД МП наиболее широко распространены конструкции, в которых полость высокого давления имеет форму одного из правильных многогранников – тетраэдра (четыре пуансона), куба (шесть пуансонов) и октаэдра (восемь пуансонов).

В АД МП имеет место многоосное сжатие контейнера, в то время как в рассмотренных ранее аппаратах – одноосное. В результате в АД МП обеспечивается больший по величине сжимающий ход пуансонов при создании высокого давления, что дает возможность создавать аппараты с большей величиной рабочего объема, а также уменьшает градиент давления в рабочем объеме.

АД МП нескольких конструкций с 6, 8 и 14 пуансонами, разработанные в ИСМ им. В.Н. Бакуля, представлены на рис. 6–8 соответственно, а их техническая характеристика – в табл. 2.



Рис. 6.

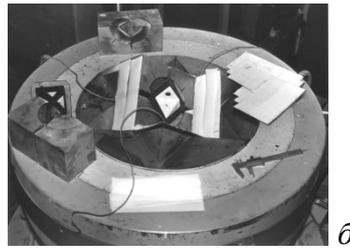


Рис. 7.

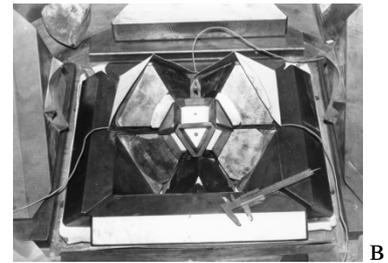


Рис. 8.

Таблица 2. Техническая характеристика АВТ ЦТ.

Характеристика	Количество пуансонов, шт.		
	6	8	14
1. Усилие нагружения, МН	15	30	50
2. Объём полости высокого давления, см ³	33	161	380
3. Полезный объём, см ³	6	28	65
4. Длина ребра рабочего торца пуансона, мм	25	50	47
5. Габариты, высота x диаметр, мм	450x535	500x930	1000x1150
6. Маса, кг	700	2450	7500

Для создания давлений, превышающих 10 ГПа, на базе аппарата, представленного на рис. 7, создано две конструкции трехступенчатых аппаратов типов 6–8–6 и 6–8–8, контейнеры третьей ступени которых представлена на рис. 9 и 10, а на базе аппарата, представленного на рис. 6, создан трехступенчатый аппарат типа 8–6–8, контейнер которого представлен на рис. 10. Калибровочные графики аппаратов представлены на рис. 11.



Рис. 9. Пуансоны и контейнер третьей ступени АДВ типов 6–8–6 (а) и 6–8–8 (б).

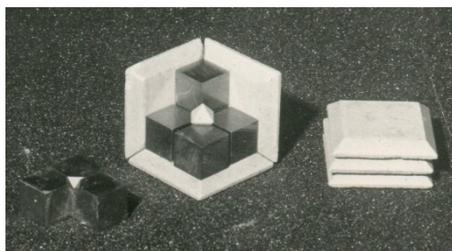


Рис. 10. Элементы третьей ступени АДВ типа 8–6–8.

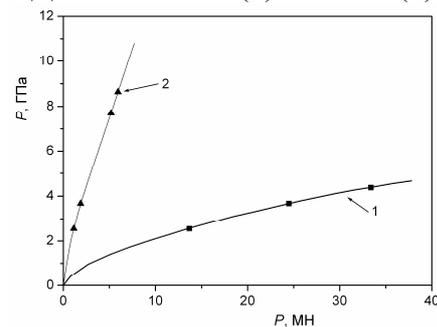


Рис. 11. Калибровочные графики АДВ типов 6–8 (1) и (6–8–6) (2).

- [1] Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монография в 6 томах / Под общ. ред. Н.В. Новикова. – Киев : ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАНУ, 2003. – Том 1: Синтез алмаза и подобных материалов / Отв. ред. А.А. Шульженко. – 320 с.
- [2] А.И. Прихна, А.И. Боримський, П.А. Нагорний. Пат. 5087 Украина (1994).

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ GPS-ГЛОНАСС АНТЕНН

Савчук Г.К., Летко А.К., Карпей А.Л.

Государственное научно-практическое объединение “Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению”, г. Минск

Керамические материалы, используемые для изготовления керамических элементов антенн диапазона GPS-ГЛОНАСС, наряду с миниатюризацией антенны должны обеспечивать эффективность ее работы. Согласно теоретическим расчетам [1] эффективность антенны должна составлять не менее 70 %. Требующуюся эффективность можно обеспечить, если для изготовления антенных элементов (АЭ) использовать диэлектрические материалы с параметрами: диэлектрическая проницаемость (ϵ)~(17-20), ее температурный коэффициент ($\text{ТК}\epsilon$) $\leq 19 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, тангенс диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) не более $1 \cdot 10^{-4}$ [1, 2].

Диэлектрические параметры керамических материалов на основе бинарной системы $\text{Zn}_2\text{TiO}_4\text{-TiO}_2$ имеют значения: ϵ ~(22-29), $\text{tg}\delta$ ~(1-5) $\cdot 10^{-4}$, температурный коэффициент диэлектрической проницаемости (4-16) $\cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [2]. Для снижения значения диэлектрической проницаемости керамик до (17-20) и расширения полосы пропускания антенных элементов, изготовленных на их основе, в систему Zn-Ti-O вводились ионы магния (ионный радиус $\text{Mg}^{+2} - 0.64 \text{ \AA}$), которые частично замещали ионы цинка Zn^{+2} (ионный радиус – 0.75 \AA). Согласно [2] ϵ ~(17-20) имеют диэлектрические материалы составов $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{TiO}_3\text{-(Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{TiO}_4\text{-TiO}_2$ ($x=0.2\text{-}0.4$), полученные при температурах спекания 1150-1200 $^\circ\text{C}$. Однако частотная полоса пропускания изготовленных из них антенных элементов соответствует только системе GPS.

Данная работа посвящена изучению условий получения и физических свойств керамических СВЧ-материалов легированной системы $(\text{Zn,Mg})\text{-Ti-O}$, имеющих частотную полосу GPS-ГЛОНАСС диапазона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве исходных компонентов для получения керамических материалов на основе системы $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{-Ti-O}$ использовались высокочистые оксиды TiO_2 , ZnO и MgO . Синтез твердых растворов системы $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{-Ti-O}$ осуществлялся на воздухе в алундовых тиглях методом твердофазных реакций при температурах (800-950) $^\circ\text{C}$, время синтеза составляло 2-6 ч. После синтеза порошки подвергались мокрому помолу, затем высушивались и при давлении 100 МПа прессовались в таблетки диаметром 8 и 12 мм. Спекание производилось при температурах обжига (1080-1260) $^\circ\text{C}$ в течение 2-6 ч. На стадии спекания с целью образования жидкофазной прослойки между зернами в синтезированные составы перед помолом сверх стехиометрии вводился оксид висмута в количестве 1-4 масс. %.

Наблюдение морфологии поверхности и определение размеров зерен исследуемых керамических материалов осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа марки LEO фирмы «Карл Цейсс». Диэлектрические измерения керамических образцов при комнатной температуре на частоте 1 МГц проводились с помощью измерителя иммитанса E7-20. Частотная зависимость коэффициента стоячей волны для керамических элементов антенн измерялась на анализаторе Agilent E5071C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Анализ проведенных исследований зависимости диэлектрических параметров образцов $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{-Ti-O}$ керамики от содержания висмута показал, что наиболее высокую добротность имеют материалы, модифицированные висмутом в количестве 1 масс. %. На рис.1а, 1б представлены

результаты исследований диэлектрических характеристик керамических образцов нелегированной и легированной ионами Bi^{+3} (1 масс. %) системы $\text{Bi}(\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{-Ti-O}$ в зависимости от условий получения.

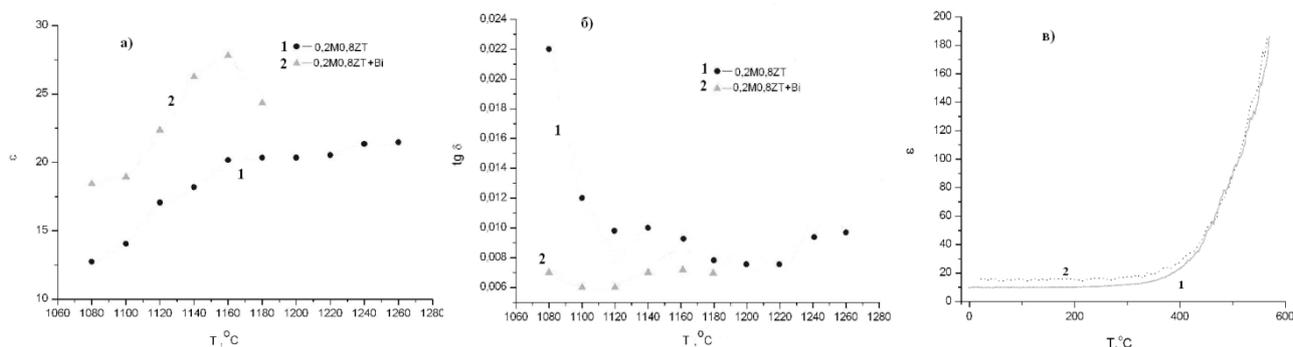


Рисунок 1 – Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса диэлектрических потерь (б) от температуры спекания; температурная зависимость диэлектрической проницаемости (в) образцов нелегированной (1) и легированной ионами Bi (2) системы $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{-Ti-O}$

На основании данных, полученных в результате исследований диэлектрических параметров (ϵ и $\text{tg } \delta$) керамик системы $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{-Ti-O}$ в зависимости от состава и условий спекания (рис. 1а, 1б) видно, что значения ϵ при комнатных температурах изменяются от 12.5 до 27.5. При этом материалы, легированные висмутом, имеют низкие значения тангенса диэлектрических потерь при $17 < \epsilon < 19$ при температуре спекания 1100°C , при этом температурный коэффициент диэлектрической проницаемости составляет $+0.5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Точка Кюри фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик изучаемых образцов находится выше 600°C (рис. 1в), что обеспечивает диапазон рабочих температур практического использования керамических материалов от -80 до 300°C .

Из разработанных керамических материалов были изготовлены керамические элементы антенн, для которых с помощью анализатора Agilent E5071C была измерена частотная зависимость коэффициента стоячей волны (КСВ) (рис. 2а, б), определяемый как

$$\text{КСВ (SWR)} = (U_{\text{пад}} + U_{\text{отр}}) / (U_{\text{пад}} - U_{\text{отр}}),$$

где $U_{\text{пад}}$ и $U_{\text{отр}}$ – амплитуды падающей и отраженной электромагнитных волн. Значения КСВ для разработанных керамических материалов на резонансной частоте f_r 1.595 ГГц составили 0.6-1.4, ширина полосы пропускания по уровню коэффициента стоячей волны равному 2дБ – (33-43) МГц.

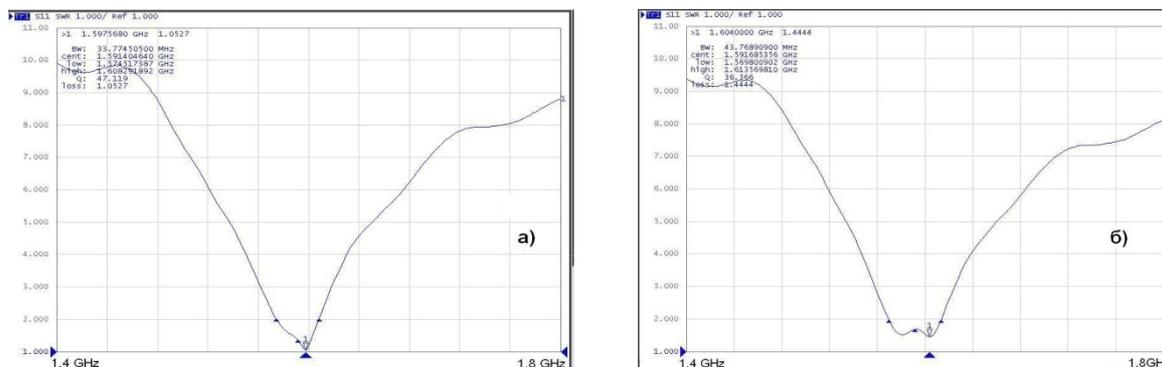


Рисунок 2 – Частотная зависимость коэффициента стоячей волны КЭ антенн, изготовленных из материала нелегированной (а) и легированной ионами Bi (б) системы $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{-Ti-O}$

Возможность использования полученных СВЧ материалов для изготовления КЭ активных антенн на диапазон частот 1570-1610 МГц, что соответствует в свободном пространстве длинам волн $\lambda \sim (0.191-0.187)$ м, определяется размером излучателя L , резонансной частотой f_r , диэлектрической проницаемостью подложки ϵ и ее толщиной h . Для наиболее часто используемых габаритов антенн $35 \times 35 \times 40$ мм минимальное значение относительной диэлектрической проницаемости может быть вычислено из выражения

$$\epsilon_{\min} = \left(\frac{1,5\lambda}{2a_{\max}} \right)^2,$$

где a – длина КЭ. Для указанных габаритов ϵ_{\min} должно составлять не менее 16-17.

Измеренные с помощью анализатора E5071C резонансная частота f_r и ширина полосы пропускания Δf_r антенного элемента с $\epsilon=18$ и толщиной 4.2 (рис. 3.б) с хорошей точностью

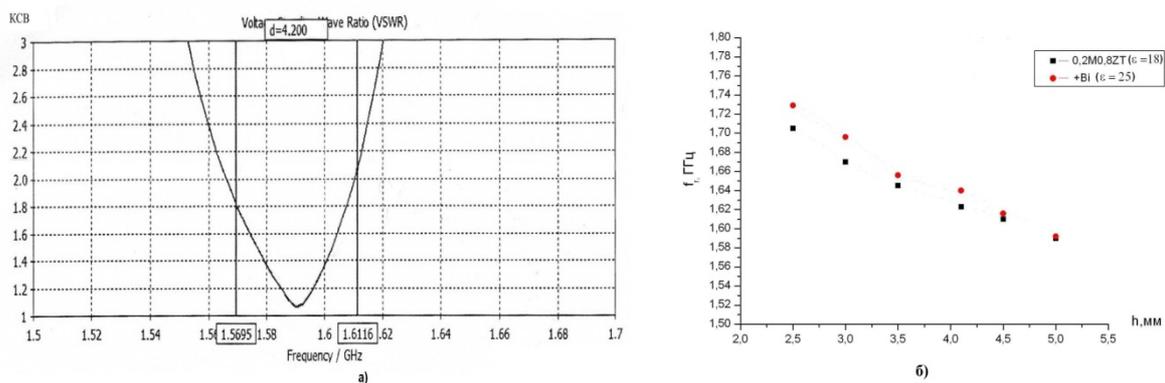


Рисунок 3 – Теоретическая частотная зависимость коэффициента стоячей волны КЭ антенн (а); зависимость резонансной частоты от толщины h КЭ антенн (б) при $a=\text{const}$

совпадают с теоретически вычисленными их значениями (рис. 3а). Расчеты произведены по методике расчета прямоугольных полосковых антенн [3]. При этом ширина полосы пропускания соответствует диапазону частот GPS-ГЛОНАСС сигналов.

Исследования зависимости резонансной частоты f_r КЭ антенны от размеров КЭ показали, что резонансная частота антенного элемента зависит от диэлектрической проницаемости подложки ϵ , ее толщины h (рис. 3б) и практически не зависит от длины КЭ. Следовательно, добиться уменьшения размеров антенны можно уменьшая габариты антенного элемента, либо увеличивая диэлектрическую проницаемость, сохраняя ее температурную стабильность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. В результате исследований установлено, что керамические СВЧ-материалы легированной ионами висмута системы $(\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2})\text{-Ti-O}$ имеют $17 < \epsilon < 25$, $\text{tg}\delta \sim 0.005$ и обладают высокой температурной стабильностью диэлектрических параметров (температурный коэффициент диэлектрической проницаемости составляет $(0 - +4) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Показано, что материалы могут успешно использоваться для изготовления керамических элементов активных антенн, работающих в диапазоне частот GPS-ГЛОНАСС спутников.

- [1] I.S. Ghosh Ceramic microwave antennas for mobile applications. J. of the European Ceramic Society **21**. P. 2621, (2001).
- [2] Г. К. Савчук, А. К. Летко, А. А. Климза. Диэлектрические свойства керамических материалов на основе титанатов цинка. Весці НАНБ, сер. фіз.-мат. навук, №.4. 108, (2011)
- [3] Панченко Б.А., Нефедов Е.И. Микрополосковые антенны. М.: Радио. 144 с, (1986).

РАДИАЦИОННЫЕ ЭКРАНЫ ЛОКАЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ ИЗДЕЛИЙ МИКРОЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ В МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОРПУСАХ

¹Богатырев Ю.В., ¹Грабчиков С.С., ¹Ластовский С.Б., ¹Панкратов П.В., ²Василенков Н.А.,
³Перевозников С.С., ³Цыбульская Л.С.

¹ НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, РБ, г. Минск, П. Бровки, 19
e-mail: gss@physics.by

² ЗАО «Тестприбор» РФ, г. Москва, ул. Свободы, 31, стр.1;

³ НИИ физико-химических проблем БГУ, 220030 РБ г. Минск, ул. Ленинградская, 14.

Проблема стойкости элементов и приборов микроэлектронной техники к воздействию различного типа высокоэнергетических излучений стоит перед многими инженерами и разработчиками техники, эксплуатируемой как в земных условиях, так и в условиях космического пространства. Обычно для защиты интегральных микросхем (ИМС) используются металлокерамические или металlostеклянные корпуса. В РФ и за рубежом для обеспечения радиационной защиты дополнительно используются покрытия в виде локальной защиты, наносимые на отдельные элементы электронной аппаратуры. Эти материалы получили условное наименование в РФ – ЛОЗА (ЛОкальная ЗАщита) [1], за рубежом – RAD-COAT [2]. Как известно [3], основными поражающими факторами радиационного пояса Земли являются потоки протонов и электронов. Основной диапазон энергетического спектра протонов находится в интервале от 1 до 10 МэВ, электронов – от 0,1 до 1,4 МэВ.

В связи с этим целью данной работы являлось исследование защитных свойств серийно выпускаемых металлокерамических корпусов ИМС и перспективных материалов локальной защиты при облучении электронами.

Экраны на основе покрытий висмута были сформированы методом электролитического осаждения на алюминиевых заготовках плоской формы размером $55 \times 55 \text{ мм}^2$ и толщиной 0,4 мм. Толщина покрытий висмута варьировалась в пределах от 0,1 до 0,6 мм. В качестве испытываемых корпусов использовались серийно изготавливаемые металлокерамические корпуса типа CQFP 4244.256 (рис. 1). Толщина керамического основания 0,5 мм, толщина металлической крышки 0,26 мм. В качестве тестовых образцов использовались транзисторные МОП-структуры (элементы логических КМОП ИМС IN74AC04N), изготовленные по стандартной эпитаксиально-планарной технологии с индуцированными каналами n-типа (длина канала $L = 1,5 \text{ мкм}$ и ширина $W = 50,0 \text{ мкм}$) и p-типа ($L/W = 2,0/50,0$). Толщина подзатворного оксида кремния составляла 20 нм, использовался поликремниевый затвор. Облучение образцов проводилось на линейном ускорителе электронов ЭЛУ-4. Номинальная энергия электронов после окна вывода составляла $E_e = 4 \text{ МэВ}$, флюенс $\Phi = 1 \times 10^{13} \div 3 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Для снижения энергии электронов между мишенью и окном вывода электронов устанавливалась алюминиевая пластина толщиной 5 мм, что позволяло снизить E_e до $1,6 \div 1,8 \text{ МэВ}$ и приблизить энергетический спектр к спектру электронов РПЗ. Измерения параметров тестовых МОП-структур проводились до и после каждой дозы облучения с помощью измерителя параметров полупроводниковых приборов ИППП-1/6. Погрешность измерений составляла $\pm(5 \div 10) \%$. Эффективность экранирования определялась по изменению вольтамперных характеристик (ВАХ), а именно – порогового напряжения ($\Delta U_{пор}$) и токов утечки (ΔI_y) МОП-структур, расположенных за экраном и без экрана.

На рисунке 2 представлены результаты испытаний основания и крышки корпуса CQFP 4244.256 на эффективность защиты от электронного излучения. Видно, что с ростом дозы облучения деградация характеристик тестовых p -МОП структур со стороны крышки более значительна ($\Delta U_{пор} \approx 0,6$ В, при $\Phi_e = 2,7 \times 10^{13}$ см $^{-2}$), чем со стороны основания ($\Delta U_{пор} \approx 0,2$ В, при $\Phi_e = 2,7 \times 10^{13}$ см $^{-2}$). Данный результат свидетельствует о неравномерной и недостаточной со стороны металлической крышки защите ИМС, размещенной в металлокерамическом корпусе.

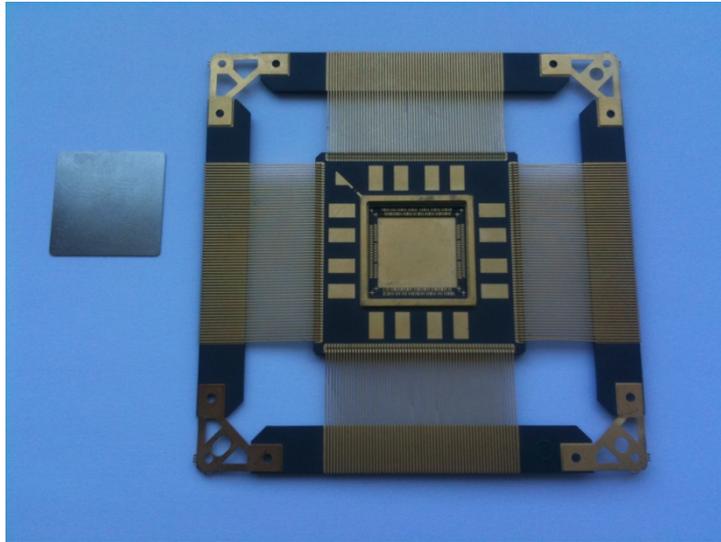


Рисунок 1 – Металлокерамический корпус CQFP 4244.256 (крышка и основание).

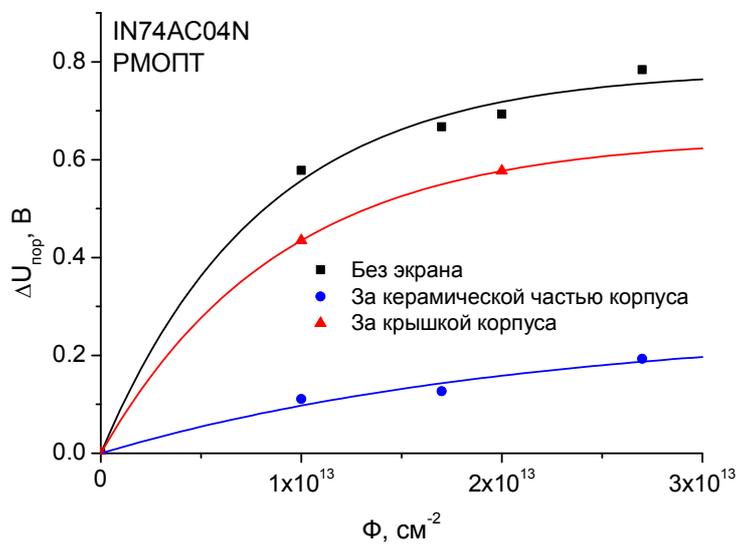


Рисунок 2 — Дозовые зависимости изменения $\Delta U_{пор}$ тестовых МОП-структур, облученных электронами без защиты и при теневой защите отдельными элементами корпуса ($E_e = 1,6 \div 1,8$ МэВ).

Указанный выше недостаток можно устранить путем увеличения толщины крышки за счет дополнительного экрана на основе металла с высоким атомным номером Z . Технология электролитического осаждения позволяет синтезировать большое количество покрытий, различающихся по химическому и фазовому составу, внутренней структуре и строению. Важным, с практической точки зрения, достоинством данной технологии является также возможность формирования покрытий толщиной до 1 мм и нанесения их на различные изделия и поверхности сложной геометрической формы.

На рисунке 3 представлены результаты испытаний тестовых p -МОП структур, защищенных и незащищенных экранами локальной защиты на основе покрытий висмута различной толщины, при воздействии электронов с $E_e = 1,6 \div 1,8$ МэВ. Видно, что с ростом толщины слоев висмута наблюдается увеличение эффективности экранирования. При толщине экрана 600 мкм эффективность радиационной защиты соответствует или превосходит случай защиты основанием корпуса CQFP 4244.256 (рис.2): при дозе $1 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ значения $\Delta U_{пор}$ составляют 0,1 В и 0,12 В для случаев защиты основанием корпуса и экраном, соответственно; при дозе $3 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ значения $\Delta U_{пор}$ составляют 0,19 В и 0,2 В для случаев защиты основанием корпуса и экраном, соответственно. Таким образом, использование экранов локальной защиты на основе покрытий висмута толщиной 600 мкм позволяет обеспечить достаточную и равномерную с обеих сторон металлокерамического корпуса защиту ИМС от воздействия электронного излучения.

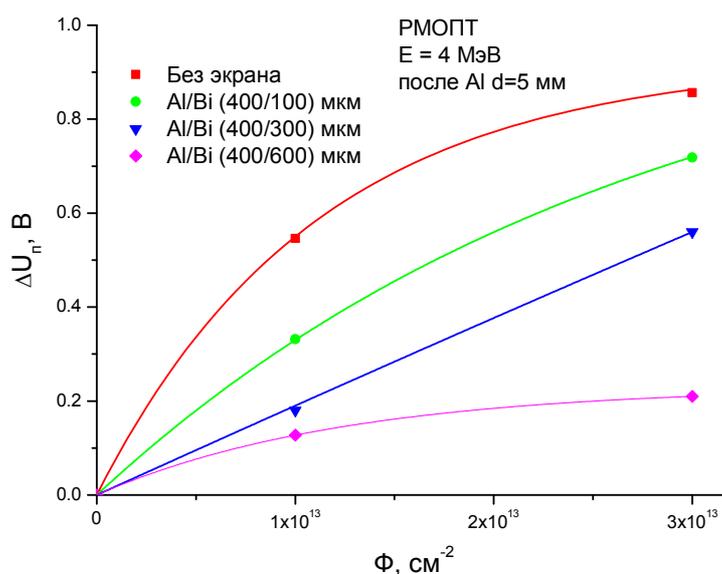


Рисунок 3 — Дозовые зависимости изменения $\Delta U_{пор}$ тестовых МОП-структур, облученных электронами без защиты и при теневогой защите экранами на основе висмута различной толщины ($E_e = 1,6 \div 1,8$ МэВ).

- [1] Ефремов Г.А., Епифановский И.С., Ширяев А.В., Заболотный В.Т. и др. Новые материалы для локальной радиационной защиты. Физика и химия обработки материалов. 2003, №1, с. 33-37.
- [2] http://www.maxwell.com/microelectronics/products/technologies/radpak_overview.html.
- [3] Чумаков А.И. Действие космической радиации на интегральные схемы. М.: Радио и связь, 2004. - 320 с.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭКРАНИРОВАНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР В НИЗКОЧАСТОТНОМ ДИАПАЗОНЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН

Грабчиков С.С., Пяткевич А.Г., Челедюк А.В., Хохолков Д.Л.

ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, e-mail: gss@physics.by

Проблема надежной защиты сложных изделий электронной техники от внешних электромагнитных полей (ЭМП) и требования по соблюдению условий электромагнитной совместимости различных приборов определяют актуальность работ по разработке новых материалов и технологий для создания электромагнитных экранов. Известно [1,2], что для обеспечения высокой эффективности экранирования в широком диапазоне частот желательно применять многослойные металлические экраны (ферромагнетик-медь-...). Однако, конструктивно составные многослойные экраны громоздки и сложны в изготовлении. В настоящей работе рассмотрены электромагнитные экраны на основе многослойных пленочных структур (МПС) полученных методом электролитического осаждения в едином технологическом цикле. Исследована их эффективность экранирования (\mathcal{E}) в зависимости от толщины и количества магнитных и немагнитных слоев. Проведено сопоставление с величинами \mathcal{E} промышленно выпускаемых металлических материалов.

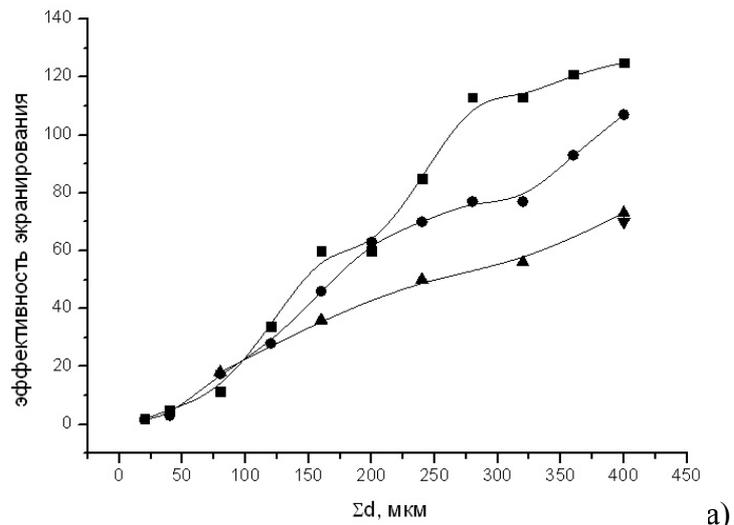
Образцы МПС, осажденные на алюминиевых заготовках размерами 40×40; 80×80мм; 120×120мм и толщиной 0,8мм, содержали чередующиеся слои материалов с высокой магнитной проницаемостью – на основе сплавов системы железо-никель – и слои материалов с высокой удельной проводимостью – медь. Толщина магнитных слоев варьировалась в пределах от 5 до 200 мкм, толщина медных слоев 2 мкм. Количество слоев изменялось от 2 до 80, при этом общая толщина магнитных слоев ($\Sigma d_{\text{магн.}}$) для всех образцов составляла 400 мкм. Измерения величины \mathcal{E} переменного электромагнитного поля проводилось в диапазоне частот 50Гц÷5000Гц на установке, в которой реализован вариант экранирования полупространства от плоской электромагнитной волны (ЭМВ). Исследуемый образец размещался перпендикулярно падающей ЭМВ между расположенными вдоль одной оси излучательной и измерительной катушками. Эффективность экранирования оценивалась из отношения амплитуд сигналов индуцируемых в измерительной катушке при отсутствии экрана (U_0) и при наличии его (U):

$$\mathcal{E} = U_0/U \quad (1)$$

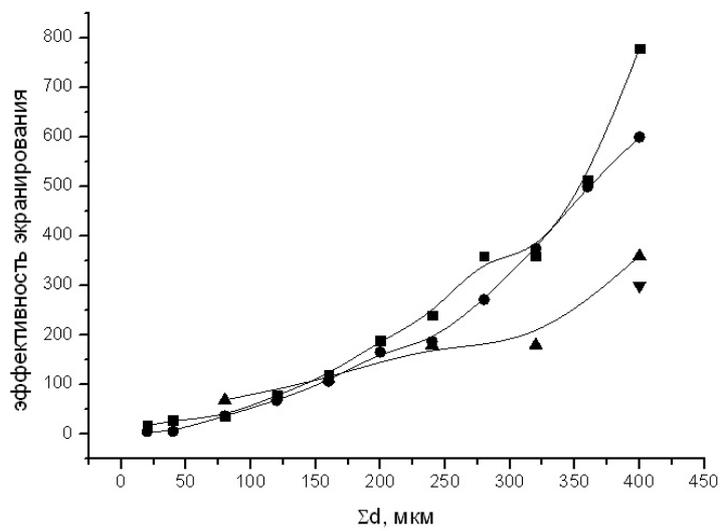
На рисунке 1 приведены зависимости эффективностей экранирования МПС системы $NiFe/Cu$ от количества и толщины магнитных слоев для различных значений частоты ЭМП. Показано, что с ростом количества магнитных слоев от 2 до 40 при постоянном значении $\Sigma d_{\text{магн.}}$ эффективность экранирования МПС возрастает в 2; 2,5 и 17 раз для частот 50; 500 и 5000Гц, соответственно. Это связано с тем, что в многослойных структурах, состоящих из металлов с различными волновыми сопротивлениями, за счет многократного отражения ЭМВ между слоями эффективность экранирования возрастает. Эффект отражения наблюдается на границах раздела сред с различными волновыми сопротивлениями и для двухслойной структуры эффективность экранирования описывается выражением [1]:

$$\mathcal{E}_{12} = \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2 |1 - \Gamma_1 \Gamma_2| \quad (2)$$

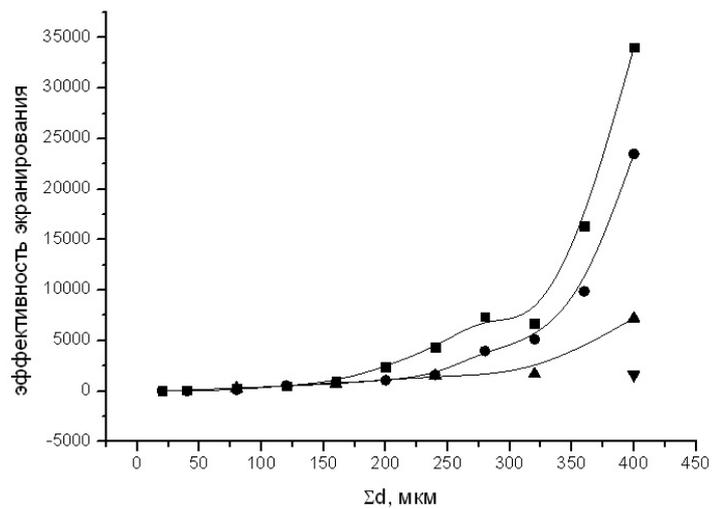
где $\mathcal{E}_1; \mathcal{E}_2$ – эффективности экранирования первого и второго слоев;
 $\Gamma_1; \Gamma_2$ – коэффициенты отражения первого и второго слоев.



а)



б)



в)

Рисунок 1 – Зависимости эффективности экранирования образцов МПС системы $NiFe/Cu$ ($120 \times 120 \text{ мм}^2$) от толщины и количества магнитных слоев для различных значений частот ЭМП – 50 Гц (а); 500 Гц (б) и 5000 Гц (в) (● – толщина магнитного слоя 5 мкм; ■ – 10 мкм; ▲ – 40 мкм; ▼ – 200 мкм.)

Для сравнения при тех же условиях были измерены значения эффективности электромагнитного экранирования промышленно выпускаемых материалов – алюминий, медь, никель, электротехническая сталь 3408 (все – производство РФ), экранирующий материал в виде фольги из сплава *NiFe* «Aaronia X-Dream» (Германия) (табл. 1). Как видно из приведенных данных, на всех исследованных частотах экраны на основе МПС превосходят по своей эффективности экраны, изготовленные из однослойных металлических материалов. Необходимо отметить, что с ростом частоты ЭМП в однослойных магнитных и немагнитных материалах изменения \mathcal{E} незначительны, в то время как в многослойных структурах наблюдается значительное увеличение эффективности экранирования с ростом количества слоев МПС (рис. 1). Снижение величины \mathcal{E} образца, содержащего 80 слоев *NiFe* по 5 мкм, по сравнению с образцом, содержащим 40 слоев *NiFe* по 10 мкм, по-видимому, связано с более низкими значениями магнитной проницаемости в слое толщиной 5 мкм, чем в слое толщиной 10 мкм.

Таблица 1
Значения эффективности электромагнитного экранирования промышленно выпускаемых материалов

Частота; / материал	Al	Cu	Ni	Эл-техн. сталь 3408	Aaronia X-Dream
Размеры образцов (мм×мм×мм)	120×120×0,8	120×120×0,8	120×120×0,5	120×120×0,6	120×120×0,15
50 Гц	1,5	1,1	2,1	35	47
500 Гц	1,7	1,1	2,8	50	63
5000 Гц	3,3	3,3	3,0	33	66

Исходя из вышеизложенного, можно заключить:

- экраны на основе МПС системы *NiFe/Cu* обеспечивают более высокий уровень электромагнитной защиты в низкочастотном диапазоне ЭМП, чем промышленно выпускаемые металлургические материалы – медь, алюминий, электротехническая сталь, пермаллой;
- наиболее высокие значения \mathcal{E} на частотах 50; 500 и 5000 Гц равны 125; 780 и 34 000, соответственно, получены на МПС, содержащих 40 слоев *NiFe* по 10 мкм и 40 слоев *Cu* по 2 мкм;
- разработанный способ позволяет в едином технологическом цикле формировать многослойные электромагнитные экраны, варьировать в широких диапазонах количество и толщину отдельных слоев, обеспечивать высокую технологичность процесса и жесткую фиксацию конструкции многослойного экрана [3].

- [1] Шапиро Д.Н. Основы теории электромагнитного экранирования. Л., «Энергия», 1975, 112с.
- [2] Волин М.Л. Паразитные процессы в радиоэлектронной аппаратуре. М.: «Радио и связь» 1981, 296с.
- [3] Грабчиков С.С., Сосновская Л.Б., Шарапа Т.Е. Многослойный электромагнитный экран. Патент РБ №11843 от 2009.01.28.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С ДЕФЕКТАМИ В СПЛАВАХ АЛЮМИНИЯ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Ташлыкова-Бушкевич И.И.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Республика Беларусь, г. Минск, ул. П. Бровки, 6, e-mail: iya.itb@gmail.com

Внедрение технологий синтеза и промышленного использования чистого водорода в качестве альтернативного источника энергии требует разработки безопасных и эффективных систем накопления, хранения и распределения водорода. Поэтому разработка элементов арматуры водородных линий нацелена на решение проблемы отрицательного влияния водорода на механические свойства материалов из высокопрочных сплавов алюминия, применяемых в водородных сетях. В настоящее время при изготовлении элементов арматуры баллонов для хранения и транспортировки сжатого водородного топлива в качестве перспективных материалов рассматриваются алюминиевые сплавы, которые характеризуются уникальной комбинацией таких свойств, как малая плотность, высокая прочность, хорошая коррозионная стойкость и пластичность [1-3]. Известно, что современные методы модификации и синтеза материалов высокоскоростным затвердеванием расплавов позволяют получать метастабильные алюминиевые материалы в особом структурном состоянии по сравнению с традиционными металлургическими процессами. Быстрозатвердевшие сплавы алюминия характеризуются дисперсной микроструктурой и пересыщены субмикронными дефектами [4, 5]. Поэтому вопросы взаимодействия водорода с элементами микроструктуры алюминиевых сплавов, полученных в локально-неравновесных условиях при сверхвысоких скоростях охлаждения расплава, представляют как фундаментальный, так и практический интерес в связи с особой актуальностью проблемы водородного охрупчивания высокопрочных алюминиевых материалов в энергетических технологиях.

В наших исследованиях кинетики выделения водорода из быстрозатвердевших фольг алюминия и его сплавов с титаном, хромом, железом и цирконием впервые обнаружено новое качество взаимодействия водорода с материалом фольг. А именно, применение современного метода высокоскоростного затвердевания расплава качественно изменяет механизм захвата водорода неравновесными дефектами в фольгах алюминиевых материалов [6-9] в сравнении с традиционно полученными образцами [10, 11], что, по нашему мнению, позволит управлять (замедлять) скоростью пропускания водорода через материалы сплавов. В данном докладе представлен обзор экспериментально установленных наноразмерных особенностей пространственного распределения легирующих элементов и водорода в алюминии после высокоскоростного затвердевания расплава (скорость охлаждения $\sim 10^6$ °C/c), обсуждение которых объясняет экспериментально установленные закономерности поведения водорода в быстрозатвердевших алюминиевых сплавах. Независимые современные методы исследования использованы для характеристики кинетики десорбции водорода из сплавов, а также анализа структуры образцов на микро- и наноуровне. Морфология поверхности образцов изучалась с применением растровой электронной микроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. Для прямого и неинвазивного исследования микроструктуры наноразмерных слоев поверхности фольг, включая профилирование по глубине распределения легирующих элементов и водорода, использовались методы ядерно-физического анализа (методы резерфордского обратного рассеяния и спектрометрии ядер отдачи), а также метод рентгеновской фотоэлектронной

спектроскопии с применением синхротронного излучения. Методом термодесорбционной спектроскопии был выполнен анализ элементов микроструктуры и типов дефектов, которые являются местами захвата водорода в сплавах. Установлено, что определенное неоднородное пространственное распределение легирующих элементов в фольгах [12-14] позволяет объяснить обнаруженные, ранее неизвестные, закономерности поведения водорода в быстрозатвердевшем алюминии при его легировании.

Совокупность выполненных исследований структурных превращений на микро- и наноуровне в фольгах при их термической обработке, а также анализ влияния легирующих элементов на кинетику десорбции водорода показывает актуальность продолжения изучения закономерностей поведения водорода в быстрозатвердевших сплавах алюминия с целью развития физических механизмов водородного охрупчивания алюминиевых материалов. Полученные результаты являются оригинальными и новыми в области физики конденсированного состояния и развивают инновационное научное направление – модифицирование структуры и свойств сплавов алюминия сверхбыстрой кристаллизацией из расплава для применения в водородном материаловедении.

Работа частично поддержана Японским обществом содействия развития науки (грант № L-13546, JSPS, Япония), Международным центром теоретической физики им. А. Салама (проект № 20120120, ICTP, Италия), Международным фондом Матсумае (грант № 08G11, MIF, Япония) и БРФФИ.

- [1] J.R. Scully, G.A. Young, S.W. Smith, in: Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies / eds. R. P. Gangloff and B. P. Somerday. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge. (2012). P. 707.
- [2] A. Kamegawa, M. Okada. The Rev. High Pressure Sci. Technol. **17**, 173 (2007).
- [3] T. Inada, I. Chou, H. Eguchi. Ishikawajima Harima Eng. Rev. **45** 125 (2005).
- [4] M. Asta, C. Beckermann, A. Karma, W. Kurz, R. Napolitano, M. Plapp, G. Purdy, M. Rappaz, R. Trivedi. Acta Mater. **57**, 941 (2009).
- [5] W.J. Boettinger, S.R. Coriell, A. Karma, W. Kurz, M. Rappaz, R. Trivedi. Acta mater. **48**, 43 (2000).
- [6] I. Tashlykova-Bushkevich, T. Shikagawa, T. Suzuki, V. Shepelevich, G. Itoh. Mater. Sci. Forum **638-642**, 465 (2010).
- [7] I. Tashlykova-Bushkevich, T. Shikagawa, V. Shepelevich, G. Itoh. Mater. Sci. Forum **654-656**, 998 (2010).
- [8] I. Tashlykova-Bushkevich, G. Itoh, V. Shepelevich, T. Shikagawa. Mater. Trans. **52**, 895 (2011).
- [9] I. Tashlykova-Bushkevich, G. Itoh. Mater. Sci. Forum **706-709**, 301 (2012).
- [10] G.A. Young Jr., J.R. Scully. Acta Mater. **46** 6337 (1998).
- [11] T. Izumi, G. Itoh. Mater. Trans. **52**, 130 (2011).
- [12] И.И. Ташлыкова-Бушкевич, В.Г. Шепелевич. Физика и химия обработки материалов **4**, 99 (2000).
- [13] I.I. Tashlykova-Bushkevich. Vacuum **78**, 529 (2005).
- [14] I.I. Tashlykova-Bushkevich. J. Alloys Compd. **478**, 229 (2009).

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССАМИ КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ ПРОПИТКЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сухова Е.В.

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара,
пр. Гагарина, 72, Днепропетровск, Украина, 49010

Процессы контактного взаимодействия между структурными составляющими – твердым наполнителем и расплавленной связкой – при пропитке макрогетерогенных композиционных материалов накладывают существенные ограничения на выбор их состава. С одной стороны, протекание процессов контактного взаимодействия должно обеспечивать надежную адгезию на межфазных границах раздела. С другой стороны, наполнитель должен в минимальной степени растворяться в расплавленной связке без образования нежелательных фаз в структуре композиционных материалов [1]. Поэтому в работе проанализировано влияние термодинамических факторов на характер процессов контактного взаимодействия между структурными составляющими композиционных материалов при пропитке.

Для получения макрогетерогенных композиционных материалов методом пропитки без приложения давления предварительно изготавливали наполнитель и связку. Гранулы наполнителя размерами 0,2–2,0 мм получали методами термоцентробежного распыления вращающегося стержня ($V_{\text{охл}}=10^3\text{--}10^4$ К/с) или механического дробления ($V_{\text{охл}}=10$ К/с) из литых сплавов W–C, Fe–B–C, Al–Co–Ni, Al–Co–Cu. В качестве связок использовали сплавы на железной, медной или алюминиевой основе. Пропитку осуществляли при температуре, превышающей температуру плавления связки на 50–70 К, в течение 40–60 минут. Структуру сплавов и композиционных материалов исследовали методами количественной металлографии, электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального микроанализа, рентгеноструктурного и рентгенофлуоресцентного анализов.

После пропитки в структуре композиционных материалов наблюдаются гранулы наполнителя, равномерно распределенные в затвердевшей связке. Между структурными составляющими образуются зоны контактного взаимодействия растворно-диффузионного типа. Фазы сплава-наполнителя при пропитке растворяются в расплавленной связке с различной скоростью. При последующем охлаждении со стороны наполнителя появляется слой перекристаллизации, а со стороны связки изменяется химический состав вследствие диффузии компонентов растворяющегося наполнителя. В ряде случаев по этой причине структура связки отличается от исходной. При этом стабильность фаз наполнителя при воздействии расплавленной связки зависит от степени отклонения системы от стабильного или метастабильного равновесного состояния, т.е. от разницы химических потенциалов. Снижение интенсивности процессов контактного взаимодействия достигается путем выбора составов наполнителя и связки с минимальной разностью химических потенциалов компонентов, чтобы обеспечить минимальную движущую силу процессов. Метастабильные фазы наполнителя более чувствительны к воздействию расплавленных металлов. Их скорость растворения выше, чем стабильных фаз, т.к. за счет этого обеспечивается большее снижение свободной энергии системы. Например, увеличение скорости охлаждения сплава-наполнителя Fe–10%B–0,1%C при изготовлении до $10^3\text{--}10^4$ К/с приводит к появлению в структуре метастабильной эвтектики Fe–Fe₂(B,C). В результате расплавленная связка проникает при пропитке вглубь наполнителя в местах расположения эвтектики, обеспечивая прочное соединение структурных составляющих. Благодаря этому достигается увеличение

газо-абразивной износостойкости композиционных материалов с медными связками, армированными наполнителем Fe–B–C. На поверхности износа после испытаний практически отсутствуют следы выкрашивания наполнителя из связки под ударами абразива.

Воздействие расплавленной связки вызывает изменение поверхностного натяжения фаз, присутствующих в структуре наполнителя. Это приводит к растворению фаз, обладающих большой поверхностной энергией, и образованию фаз с малой поверхностной энергией. Поэтому для предварительной оценки возможности образования прочной адгезионной связи на границах раздела растворно-диффузионного типа в композиционных материалах можно также использовать термодинамический критерий, учитывающий отношение поверхностных энергий твердой и жидкой фаз. Установлено, что образование границ раздела с минимальной межфазной энергией достигается, если различие поверхностных энергий контактирующих фаз составляет не более 10–15 %. Сделанный вывод подтверждают результаты изучения характера процессов контактного взаимодействия в исследованных композиционных материалах. Скорость растворения в связках на железной и медной основах микрокристаллических фаз, образующихся в быстроохлажденных гранулах W–C и Fe–B–C, снижается на 25–40 %. Смачивание во время пропитки частиц сплавов-наполнителей Al–Co–Ni и Al–Co–Cu, содержащих до 85 % квазикристаллической *D*-фазы, становится возможным благодаря интенсивному растворению кристаллических фаз, присутствующих в структуре. В противном случае смачивание отсутствует ввиду крайне низкой поверхностной энергии *D*-фазы. С учетом рекомендуемого соотношения поверхностных натяжений твердой и жидкой фаз также можно выбрать комплекс легирующих добавок в состав сплава-связки, позволяющих регулировать интенсивность процессов контактного взаимодействия на межфазных границах раздела.

С учетом предложенного критерия снижение интенсивности процессов контактного взаимодействия фаз наполнителя с расплавленной связкой должно наблюдаться в следующей последовательности: кристаллическая → микрокристаллическая → квазикристаллическая фазы. Полученный результат связан с уменьшением энергетического барьера при образовании границы раздела между твердой фазой наполнителя и расплавленной связкой. Этот вывод можно сделать, исходя из сведений о том, что поверхностное натяжение веществ при переходе из жидкого в твердое состояние увеличивается на 10–15 % [2]. Кроме того, только на такой межфазной границе раздела протекают процессы растворения фаз наполнителя в пропитываемом металле. Данный подход позволяет прогнозировать процессы контактного взаимодействия между структурными составляющими композиционных материалов, когда на границе раздела в течение изотермической выдержки не устанавливаются равновесные условия и нельзя определить межфазное поверхностное натяжение на основании прямых измерений краевых углов смачивания.

Таким образом, учет термодинамических факторов позволяет эффективно управлять интенсивностью процессов контактного взаимодействия между наполнителем и связкой композиционных материалов при пропитке. Путем выбора скорости охлаждения или состава наполнителя можно обеспечить наличие в его структуре фаз, различающихся стабильностью, в том числе имеющих кристаллическое, микрокристаллическое или квазикристаллическое строение. За счет этого достигается высокая прочность структурных составляющих, включая границы раздела, и обеспечиваются высокие эксплуатационные характеристики в условиях трения, коррозионного и абразивного износов в интервале температур [3,4].

- [1] И.М. Спиридонова, А.Д. Панасюк, Е.В. Суховая, А.П. Уманский. Стабильность композиционных материалов. Свидлер А.Л., Днепрпетровск. (2011). 244 с.
- [2] В.И. Ниженко. Поверхностные явления в расплавах. Наукова думка, К.(1968). С 118.
- [3] О.В. Сухова. Металлофизика и новейшие технологии **31**(7), 1001 (2009).
- [4] O.V. Sukhova. Вісник ДУ. Фізика. Радіоелектроніка **19**(2), 62 (2011).

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ ОТКЛИК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

¹Поддубская О.Г., ¹Волынец Н.И., ¹Кужир П.П., ¹Максименко С.А.,
²Зицанс Я., ²Иванова Т., ²Мерий Мери Р., ²Битениекс Ю.

¹Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,
220030 РБ, г. Минск, ул. Бобруйская, 11, e-mail: paddubskaya@gmail.com

²Институт полимерных материалов, Рижский технический университет,
LV-1048 Латвия, г. Рига, ул. Азенес, 14/24, e-mail: zicans@ktf.rtu.lv

Результаты наших исследований физико-механических свойств полимерных образцов с добавками на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) [1] показали, что введение небольшого количества МУНТ приводит к улучшению механических свойств исходной полимерной матрицы. Методом ДСК выявлено повышение температуры стеклования, свидетельствующее о проявлении эффекта ограниченной сегментальной подвижности макромолекул, контактирующих с поверхностью УНТ. Также было установлено, что в диапазоне концентраций от 0.05 до 0.1% происходит резкое уменьшение удельного сопротивления образцов, что можно объяснить образованием проводящей сети внутри композита. В рамках данной работы исследовались электромагнитные свойства полимерных композитов на основе МУНТ в микроволновом частотном диапазоне (26 ГГц – 37.5 ГГц).

Углеродные нанотрубки, используемые в качестве наполнителя, были получены методом CVD в компании Bayer Baytubes и имеют следующие характеристики (рис. 1.): насыпная плотность 130-150 кг/м³; длина >1 мкм; внешний диаметр 13 нм; внутренний диаметр 4 нм, степень очистки составляет порядка 95%; размер исходных агломератов 0.1-1 мм.

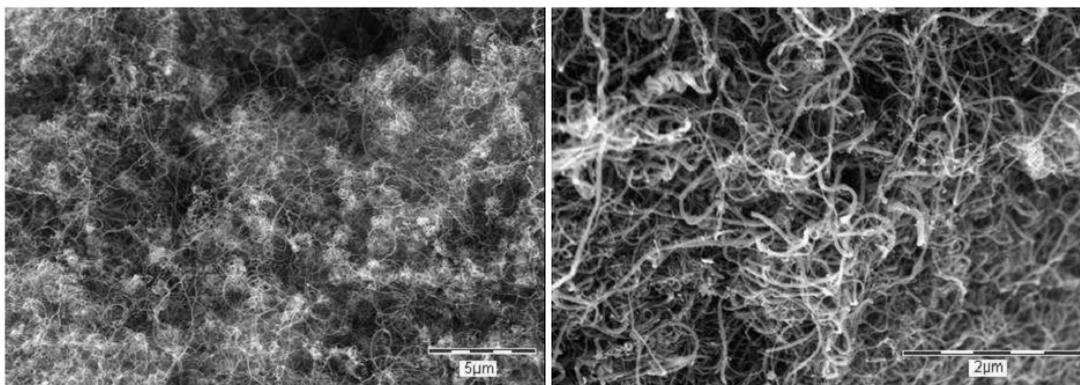


Рисунок 1 - ТЕМ изображения МУНТ

Для изготовления композитных материалов в качестве матрицы использовался латекс ПВА марки Finndisp. Композитные материалы, содержащие 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 % МУНТ были приготовлены следующим образом: агломераты УНТ сначала в течении 30 мин. диспергировались в дистиллированной воде с использованием ультразвукового генератора; полученную таким образом дисперсию смешали с соответствующим количеством водной суспензии ПВА; подготовленная суспензия отливалась в чашке Петри и сушилась при комнатной температуре в течении нескольких часов. Толщина полученных образцов составляла в среднем 0.4 мм.

Измерение электромагнитных свойств исследуемых образцов в диапазоне частот 26-37.5 ГГц проводилось с использованием панорамного измерителя коэффициента стоячих волн (КСВ) и ослабления P2-408 P (VSWR and Transmission Loss Meter R2-408R), который предназначен для измерения модуля коэффициентов отражения и передачи (S_{11} , S_{21} соответственно), КСВ и ослабления волноводных СВЧ устройств в сечении волновода 7.2x3.4 мм с воспроизведением их частотной зависимости на экране монитора компьютера в декартовой системе координат. Коэффициенты прохождения (T), отражения (R) и поглощения (A) определяются через измеряемые параметры матрицы четырехполюсника как $R = S_{11}^2$, $T = S_{21}^2$ и $A = 1 - T - R$.

На рис.2. представлены частотные зависимости S -параметров для различных концентраций наполнителя.

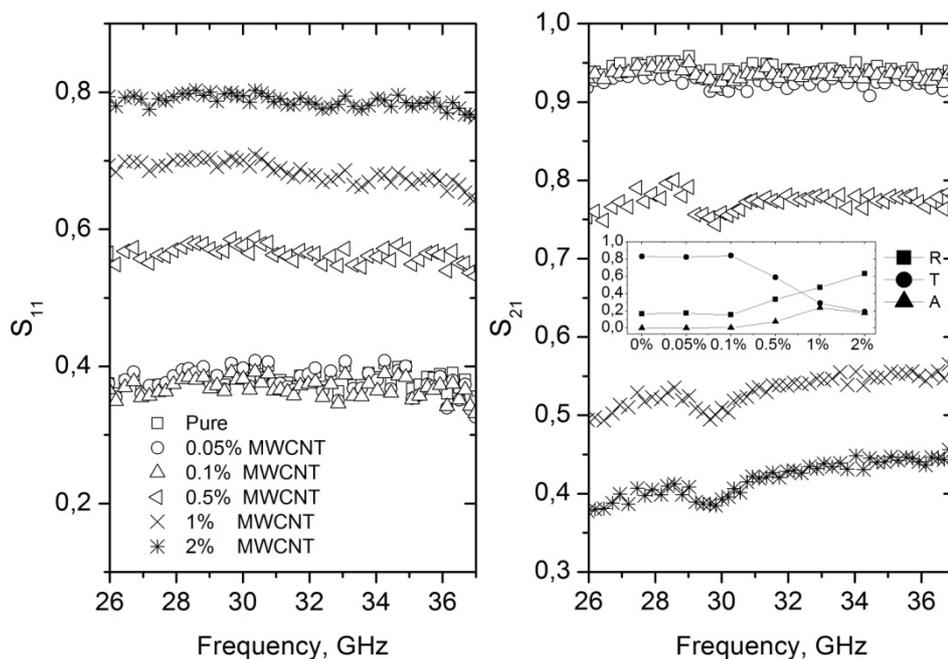


Рисунок 2 - Частотные зависимости S_{11} и S_{21} , полученные с использованием панорамного измерителя коэффициента стоячих волн (КСВ) и ослабления P2-408 P. На вкладке представлена зависимость коэффициентов T , R и A от концентрации наполнителя на частоте 33 ГГц.

Анализируя полученные зависимости, можно сделать вывод, что увеличение концентрации УНТ приводит к росту отражения и поглощения, и как следствие, к уменьшению прохождения. При этом добавление 2.0 масс.% МУНТ приводит к ослаблению электромагнитного излучения по мощности на 80%.

Используя методику восстановления диэлектрической проницаемости по измеренным волноводным методом элементам матрицы рассеяния, которая детально рассмотрена в работах [2],[3], восстановлена эффективная диэлектрическая проницаемость исследуемых композитов (рис. 3.).

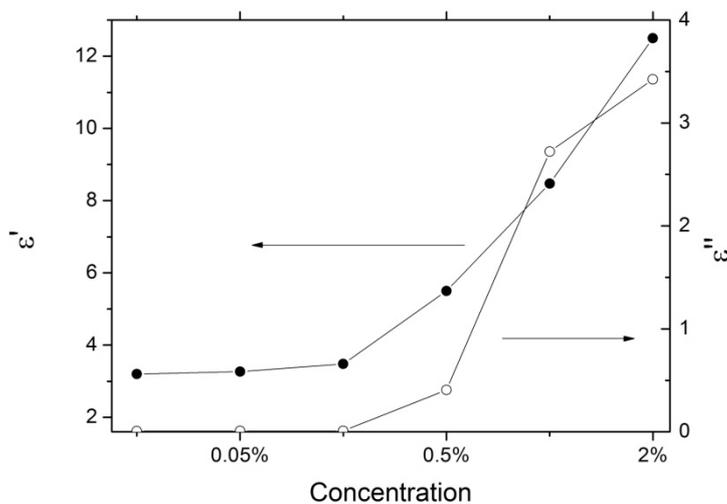


Рисунок 3 - Зависимость действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости композитов от концентрации МУНТ

Анализируя данные, представленные на рис. 3, можно отметить рост мнимой части диэлектрической проницаемости (и как следствие проводимости), начиная с концентрации МУНТ 0.5 масс.%, что соответствует порогу перколяции для нанокompозитов данного типа.

Благодарности

Исследования проводились при поддержке 7 рамочной программы EU FP7 BY-NanoERA project FP7-266529 и проекта БРФФИ Ф12Лат-007.

- [1]R. D. Maksimov, J. Bitenieks, E. Plume, J. Zicans, R. Merijs Meri. Mechanics of composite materials **46**, 345 (2010).
- [2]Chung B.-K. Progress in Electromagnetic Research **75**, 239 (2007).
- [3]L.F. Chen, C.K. Ong, C.P. Neo, V.V. Varadan, V.K. Varadan. Microwave Electronics: Measurement and material at microwave frequencies. John Wiley & Sons Ltd, England (2004). 532 p.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ НАНОУГЛЕРОДА

¹Плющ А.О., ¹Поддубская О.Г., ¹Кужир П.П., ¹Максименко С.А.,
²Ivanov E., ²Kotsilkova R., ³Зицанс Я., ³Иванова Т., ³Мерий Мери Р., ³Бочков И.,
⁴Fierro V., ⁴Celzard A., ⁵Bellucci S.

¹НИУ «Институт ядерных проблем» БГУ, 220030 РБ, г.Минск, ул. Бобруйская, 11,
e-mail: artyom.plyushch@gmail.com

²Открытая лаборатория экспериментальной механики, Институт механики, Болгарская Академия Наук, 1113 Болгария, г. София, ул. Ак. Г. Бонтчева, корп. 4,
e-mail: kotsilkova@imbm.bas.bg

³Институт полимерных материалов, Рижский технический университет, LV-1048 Латвия, г. Рига, ул. Азенес, 14/24,
e-mail: zicans@ktf.rtu.lv

⁴ENSTIB, 88051 France, Épinal, 27 rue Philippe Séguin,
e-mail: alain.celzard@univ-lorraine.fr

⁵INFN-Laboratori Nazionali di Frascati, 00044 Italy, Frascati, Via E. Fermi 40,
e-mail: stefano.bellucci@lnf.infn.it

Композиционные материалы на основе различных нанокремниевых включений: многостенные (МУНТ) и одностенные (ОУНТ) нанотрубки, аморфный углерод в эпоксидной смоле являются перспективными для использования в качестве электромагнитных (ЭМ) экранирующих покрытий. В наших предыдущих работах (см., например, [1]) исследовались электромагнитные свойства данных материалов в различных частотных диапазонах (20–10⁶ Гц и 26–37 ГГц). Исследования подтвердили перспективность использования данных композиционных материалов в качестве экранирующих. Например, добавление 2 масс.% одностенных трубок в эпоксидную матрицу приводит к тому, что пропускающая способность образца толщиной 1мм уменьшается на 70%.

Однако использование защитных покрытий часто происходит в агрессивных условиях (высокие температуры, давления). Таким образом, необходимо проведение более комплексных испытаний. В первую очередь - допустимых температурных режимов и механических свойств.

В данной работе исследовались образцы с различным содержанием нанокремниевых включений (до 2.0 масс. %): одностенные и многостенные углеродные нанотрубки (Heji), полученные методом парофазного осаждения (CVD), а так же терморасширенный графит (EG) Mersen (Франция), полученный путем расслоения графита в результате теплового удара, и аморфный углерод (CBN) с высокой площадью поверхности (ENSACO 350G). В качестве матрицы использовалась эпоксидная смола Epikote 828. Диспергация включений проводилась при помощи ультразвукового воздействия в процессе затвердевания смолы.

Исследование механических свойств [2] проводилось с помощью наноиндентора UNMT на наномеханическом тестере (Bruker, США). Смещение индентора и нагрузка на него контролировалась с помощью компьютера. Термогравиметрический анализ был произведен на TGA-1/SF (METTLER TOLEDO, Швейцария). Температурный диапазон – 25–800° С, нагревание проводилось в воздушной атмосфере. Результаты измерений представлены в таблицах 1, 2.

Таблица 1. Результаты измерений механических свойств композиционных образцов

№	Material	Hardness, GPa				Young's Modulus, GPa			
		Mean	Median	Standard Deviation	SE of mean	Mean	Median	Standard Deviation	SE of mean
1	Epikote 828	0.209	0.207	0.011	0.0016	3.365	3.329	0.104	0.01539
2	0.25% Epikote/EG	0.215	0.214	0.014	0.002	3.183	3.174	0.092	0.01362
3	0.5% Epikote/EG	0.224	0.222	0.024	0.00371	3.485	3.366	0.345	0.05256
4	1% Epikote/EG	0.226	0.222	0.014	0.00199	3.952	3.978	0.139	0.02023
5	1.5% Epikote/EG	0.222	0.222	0.011	0.00162	3.910	3.922	0.141	0.02104
6	2% Epikote/EG	0.174	0.174	0.011	0.0015	3.262	3.198	0.194	0.02622
7	0.25% Epikote/CBH	0.221	0.221	0.007	0.00108	3.083	3.083	0.051	0.00755
8	0.5% Epikote/CBH	0.230	0.231	0.007	0.00108	3.261	3.258	0.110	0.01598
9	1% Epikote/CBH	0.222	0.222	0.009	0.00147	3.385	3.399	0.067	0.0114
10	1.5% Epikote/CBH	0.236	0.236	0.007	9.86E-4	3.493	3.494	0.048	0.00722
11	2% Epikote/CBH	0.238	0.239	0.008	0.00117	3.559	3.568	0.067	0.00966
12	0.25% Epikote/ОУНТ	0.227	0.228	0.008	0.00113	3.645	3.659	0.065	0.00934
13	0.5% Epikote/ОУНТ	0.229	0.226	0.013	0.00194	3.529	3.509	0.081	0.01227
14	1% Epikote/ОУНТ	0.209	0.209	0.008	0.00127	3.635	3.647	0.107	0.01628
15	1.5% Epikote/ОУНТ	0.209	0.206	0.012	0.00176	3.568	3.570	0.104	0.01531
16	2% Epikote/ОУНТ	0.216	0.217	0.008	0.00124	3.103	3.087	0.069	0.01021
17	0.25% Epikote/МУНТ	0.202	0.202	0.008	0.00123	3.350	3.327	0.105	0.01544
18	0.5% Epikote/МУНТ	0.204	0.204	0.006	8.15E-4	3.176	3.167	0.058	0.00852
19	1% Epikote/МУНТ	0.213	0.188	0.042	0.00546	3.502	3.341	0.311	0.04009
20	1.5% Epikote/МУНТ	0.210	0.211	0.009	0.00127	3.437	3.433	0.083	0.01202
21	2% Epikote/МУНТ	0.206	0.205	0.016	0.00231	3.292	3.278	0.137	0.02024

Композиты на основе EG демонстрируют улучшение твердости и модуля Юнга в диапазоне концентраций от 0,25 до 1,5 масс.%. Выше этой концентрации, механические свойства ухудшаются. Образцы на основе СВН демонстрируют улучшение твердости во всем диапазоне концентраций, в то время как модуль Юнга начинает расти только выше 0,5 масс.%. Композиты на основе ОУНТ показывают улучшение твердости и модуля Юнга до 0,5 масс.% и 1,5 масс.%, соответственно, выше этих концентраций твердость и модуль Юнга становятся как у чистой смолы. Внедрение МУНТ не показало существенных изменений на твердость и модуль Юнга. Таким образом, наибольшее увеличение модуля Юнга достигается для композитов с 1 масс.% EG - 17,5%.

Таблица 2. Термогравиметрический анализ исследуемых материалов

№	Material	1 st weight loss region			2 ^d weight loss region				3 rd weight loss region			
		40° C	100° C	250° C	350° C	400° C	475° C	550° C	575° C	600° C	800° C	
1	Epikote 828	100	100	98.4	81.7	32.9	21.7	16.4	11.3	5.6	0.2	
2	0.5% Epikote /EG	100	100	98.9	83.2	40.9	23.0	19.7	17.8	15.2	0.3	
3	1% Epikote /EG	100	100	98.4	85.9	51.7	27.6	22.6	20.0	17.2	0.2	
4	1.5% Epikote /EG	100	100	99.5	86.3	43.9	25.1	21.7	20.2	18.4	1.2	
5	2% Epikote /EG	100	100	100	85.8	44.7	26.4	23.1	21.5	19.9	2.9	
6	0.5% Epikote /ОУНТ	100	99.9	98.2	80.3	36.2	19.6	15.3	11.1	5.0	0.2	
7	1% Epikote /ОУНТ	100	99.9	97.7	78.6	35.0	23.4	17.5	12.2	5.6	0.2	
8	1% Epikote /CBH	100	100	98.7	83.4	39.0	25.1	16.4	10.1	5.4	0.2	
9	2% Epikote /CBH	100	100	99.3	85.3	37.0	25.6	18.5	12.0	5.9	0.2	

Введение МУНТ не приводит к изменению тепловых свойств композитов на основе эпоксидной смолы в указанных концентрациях. Весовые потери образцов со всеми типами наполнителей в исследуемом температурном диапазоне можно разделить на 3 интервала: 1-й - незначительные потери веса в интервале температур от 25 °C до 250 °C; 2-й - основные

потери веса в интервале температур от 250 °С до 475 °С и 3-й остаточные потери веса в регионе интервале температур от 475 °С до 800 °С. Незначительные потери веса в первой области, скорее всего, связаны с испарением влаги и побочных летучих продуктов, включая побочные продукты реакции поликонденсации из-за неполного отверждения эпоксидной смолы; основные потери веса во второй области очевидно связаны с деградацией самой эпоксидной матрицы, а потери веса в третьей области связаны с окислением основных продуктов разрушения эпоксидной смолы.

В результате добавления СВН в эпоксидную матрицу, ТГА кривые сдвинуты в сторону более высоких температур. Модификация смолы 1% мас. наполнителя является более эффективной, чем использование более высоких концентраций наполнителя. Следует также отметить, что в случае композиции, содержащей 2 мас. % СВН, термостойкость материала при низких и высоких температурах лучше. Такое поведение в области низких температур свидетельствует о том, что отверждение эпоксидной смолы повышается вместе с увеличением содержания СВН. А в области высоких температур из-за большого количества внедрений затруднен контакт эпоксидной смолы с кислородом, что так же замедляет окисление.

Для образцов с терморасширенным графитом, лучшую термическую стабильность обеспечивает внедрение 1 масс. % наполнителя. Увеличение содержания наполнителя выше 1 масс.% вызывает снижение термической стабильности композиционного образца. Возможно, это связано с худшей дисперсией углеродных включений. Высокая термическая стабильность образцов с EG по сравнению с другими типами включений, связана, повидимому с пластинчатой формой наполнителя. В случае композиционных материалов с добавлением ОУНТ, ТГА кривые несколько отличаются от описанных ранее. Для этих образцов можно отметить уменьшение потери веса в среднем интервале.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно сделать вывод, что:

- Внедрение нанокремниевых частиц в эпоксидную матрицу изменяет как механические свойства матрицы, так и ее термоустойчивость.
- Наибольшее влияние на механические свойства достигается при внедрении с 1 масс.% терморасширенного углерода - 17.5%.
- На термическую устойчивость углеродные включения начинают оказывать влияние на интервале высоких температур, в результате ухудшения взаимодействия кислорода с материалом матрицы.
- Для улучшения исследуемых свойств композиционных материалов необходимо проведение более тщательной дисперсии включений.

[1]P. Kuzhir, A. Paddubskaya, D. Bychanok, A. Nemilentsau, M. Shuba, A. Plusch, S.

Maksimenko, S. Bellucci, L. Coderoni, F. Micciulla, I. Sacco, G. Rinaldi, J. Macutkevic, D. Seliuta, G. Valusis, J. Banys. *Thin Solid Films* **519**, 4114 (2011).

[2]R. Kotsilkova *Thermoset Nanocomposites for Engineering Applications*. Rapra Smiths, UK. (2007). 325 p.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОКСИДОВ TiO_2 - SiO_2 В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА ПОДЗАТВОРНОГО ДИЭЛЕКТРИКА В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРАХ

Плотникова Е.Ю., Кошелева Н.Н., Сапрыкин М.Ю.

Воронежский государственный технический университет,
Московский пр-т, 14, 394026 Воронеж, Россия

Разработки в области прозрачной электроники начали свое развитие еще в 70х годах XX века. Первыми приборами были органические светоизлучающие диоды, прозрачные в видимом диапазоне излучения [1]. С использованием в качестве материала подложки стекла или гибкого пластика появилась возможность изготавливать светопрозрачные экраны, интегрированные в оборудование или предметы интерьера. Современная система коммутации реализуется на поликремнии, который не прозрачен в видимом диапазоне [2], то есть по контуру прозрачного дисплея присутствует черная рамка управляющих элементов.

Для полностью прозрачного дисплея необходима технология изготовления транзистора, который будет прозрачным в видимом диапазоне излучения. За основу был взят классический полевой транзистор, реализованный в тонкопленочной технологии с нижним расположением затвора. Варианты материалов элементов транзистора представлены в работе Дж. Вагера [3].

В качестве материала подзатворного диэлектрика был выбран прозрачный материал с подходящим по электрическим и физическим параметрам, композит оксидов TiO_2 - SiO_2 . Напыление тонких пленок производилось ионно-лучевым методом в атмосфере аргона из керамических мишеней TiO_2 марки ЧДА с 5 навесками из кварца. Керамические фрагменты мишени размером $9 \times 1 \times 0,3$ см изготавливались методом сухого прессования порошка оксида титана. Контролируемые добавки SiO_2 к TiO_2 позволяют изготавливать пленки с необходимыми значениями диэлектрической проницаемости.

Напыление образцов для определения оптимального состава диэлектрика проводилось на предварительно очищенные стеклянные и кремниевые пластины, расположенные на расстоянии примерно 7,5 - 8 см от мишени. Крепление первого образца находилось на уровне первой секции наборной мишени. В случае напыления материала затвора мишень составлялась из 27 навесок сантиметровой высоты и ширины 9 см. Основная часть мишени представляла собой керамические бруски TiO_2 ; навески SiO_2 располагались на расстоянии 3, 6, 10, 15 и 21 см от края мишени и крепились стальной проволокой. Такая методика позволила получить композиты TiO_2 - SiO_2 различных составов.

Атомный состав пленок, приведенный на рисунке 1, контролировался методом рентгеновского микроанализа на установке JXA-840.

Как видно из рисунка 1, концентрация кремния изменялась от 8,8 до 19,2 %. Минимальному количеству Si соответствовало 26,9 % Ti, максимальному – 17 % титана. Соотношение оксидов TiO_2 / SiO_2 изменялось в пределах от 60/40 % в области первой навески кремния до 80/20 % в области пятой навески кремния соответственно. Максимальное количество оксида титана было получено на расстоянии 23 см от начала мишени, оксида кремния – в начале мишени; минимальное количество – на расстояниях 0 см для TiO_2 и 23 см для SiO_2 соответственно.

Так как напыление происходило в среде аргона, полученные пленки были обеднены кислородом. А из-за аморфной структуры неотожженных пленок сопротивление было очень высоким.

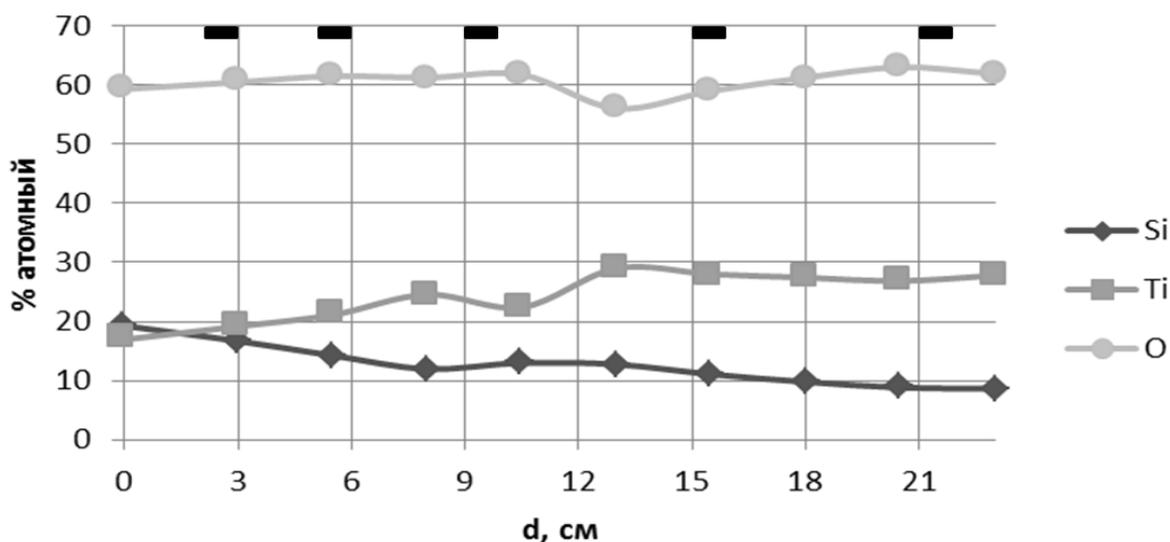


Рисунок 1 – Распределение атомов титана, кремния и кислорода в образцах пленки $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ в зависимости от положения относительно мишени; черным цветом отмечены места расположения навесок кварца

После изготовления пленок оксидов титана – кремния различных толщин и составов проводились исследования их характеристик для определения оптимальных режима напыления, времени выдержки и состава пленки. Исследования толщин проводились на стилусном профилометре Alpha-Step в случае тонких пленок (напыление 10, 20 и 35 минут). В зависимости от расположения толщина образцов относительно мишеней и навесок менялась от 60 до 100 нм при напылении в течение 10 минут, от 90 до 140 нм при 20 минутах и от 260 до 300 нм при длительности процесса 35 минут. Толщины пленок, напыляемых в течение 240 минут для рентгеновского анализа, измерялись на микроинтерферометре МИИ-4. Значения толщины составили от 1 до 2,1 микрона в зависимости от расположения образца относительно мишеней и навесок.

Для определения диэлектрических характеристик напыленных пленок использовались слои TiO_2 - SiO_2 на пластинах p-Si. Снятие вольт-фарадных характеристик (ВФХ) выполнялось на установке измерения параметров полупроводников (Semiconductor Measurement System), при комнатной температуре (рисунок 2). В начале на поверхности диэлектрических пленок формируется омический контакт, посредством придавливания небольшой, менее 1 мм^2 , полоски индиевой фольги к оксиду металла. Далее исследуемый образец помещается на столик установки и на него в месте контакта опускается зонд. В заложенной в SMS программе выбираем пункт Engineering MOS C-V Tests. В данном режиме производится измерение ВФХ структуры металл-окисел-полупроводник при комнатной температуре. В наших измерениях был использован режим Normal, в котором производится измерение ВФХ от состояния обеднения к состоянию аккумуляции (обогащения), то есть от минимального значения емкости (емкость инверсии, C_{inv} , пФ) к максимальному значению (емкости окисла, C_{ox} , пФ). В этом режиме определяют напряжение плоских зон (V_{fb} , В) и пороговое напряжение (V_t , В), плотность поверхностных состояний (N_{ss} , см^{-2}) и концентрацию легирующей примеси в полупроводнике (N_{sub} , см^{-3}). На каждом из образцов ВФХ измерялись в трех точках, в которых толщины и концентрация оксидов различны.

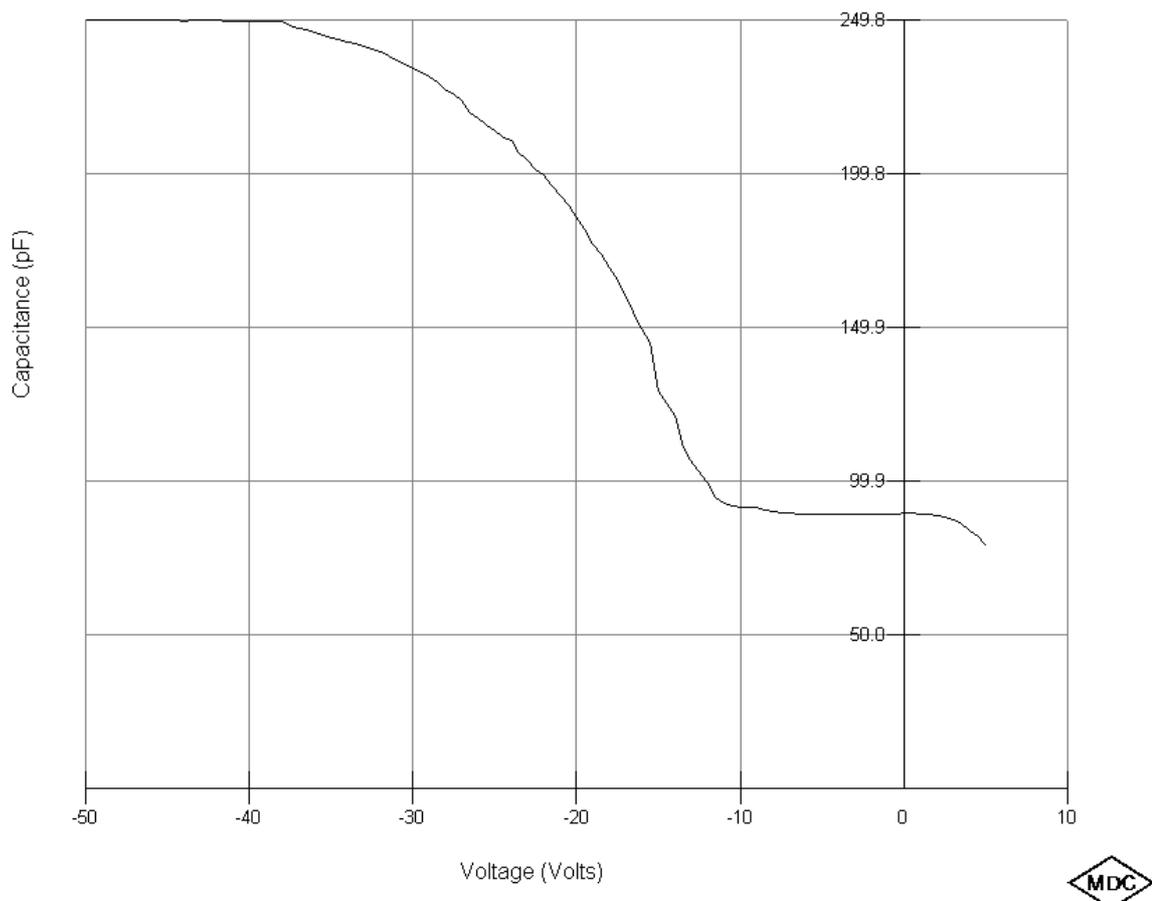


Рисунок 2 – ВФХ пленки $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ толщиной 60 нм при комнатной температуре

На рисунке 2 приведена ВФХ пленки $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ с 13% кремния. По измерениям были рассчитаны значения характерных параметров образца: $C_{\text{inv}}=79,4$ пФ, $C_{\text{ox}}=250$ пФ, $V_{\text{fb}}=-21$ В, $V_{\text{t}}=-19,7$ В, $N_{\text{ss}}=7,13 \cdot 10^{12}$ см^{-2} , $N_{\text{sub}}=5,71 \cdot 10^{15}$ см^{-3} , площадь контакта составила 1 мм^2 . Исходя из полученных данных, вычисленное значение диэлектрической проницаемости ϵ составило 1,5.

Наличие вдоль образца областей с разным содержанием кремния позволило определить оптимальное соотношение между TiO_2 и SiO_2 для использования этих образцов в качестве подзатворного диэлектрика.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 12-02-91373 СТ_a и 13-02-97509 р_центр_a.

- [1] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, , Nature 1999, 397, 121.
- [2] Лapidус И.И., Коган Б.А. Перепелкин В.В. и др. Металлургия поликристаллического кремния высокой чистоты.; М: Металлургия 1971г.; 143с.
- [3] J.F. Wager. Science 300 (2003). P. 1245 – 1246.

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СО-Р, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТОЙ

¹Перевозников С.С., ¹Цыбульская Л.С., ¹Бекиш Ю.Н., ²Грабчиков С.С.

¹НИИ физико-химических проблем БГУ, 220030 РБ г. Минск, ул. Ленинградская, 14,
e-mail: PerevoznikovS@yandex.ru

² ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19.

Электрохимически осажденные сплавы *Со-Р* являются классической двойной системой, на которой изучаются механизмы зарождения и роста пленок, формирования поликристаллической, нанокристаллической и аморфной фаз, структурные превращения при термических воздействиях, влияние их на физические свойства и др. Ранее в работах [1, 2] были изучены магнитные свойства, микроструктура, термически активируемые фазовые переходы в пленках сплавов *Со-Р*, осажденных из сульфатных электролитов, где в качестве донора фосфора использовался гипофосфит натрия. В данной работе рассмотрены магнитные свойства и структура пленок сплавов *Со-Р*, осажденных из хлоридных электролитов, содержащих в качестве донора фосфора фосфористую кислоту (H_3PO_3), в отсутствие и в присутствии термической обработки.

Покрытия *Со-Р* толщиной 30 мкм с содержанием фосфора в сплаве от 1,5 до 20,0 ат.% были получены методом электрохимического осаждения из раствора (г/л): $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ – 162, KH_2PO_4 – 27,8, H_3PO_4 – 40, H_3PO_3 – 0,5÷20; $pH = 1,4 \div 1,6$. Осаждение проводили в термостатируемой ячейке при $60 \pm 2^\circ C$ и плотности катодного тока 2 А/дм². Содержание фосфора в сплавах *Со-Р* определяли фотоколориметрическим методом, структура покрытий – с помощью дифрактометра ДРОН-3.0 в монохроматизированном CoK_α -излучении. Магнитные свойства измеряли баллистическим методом на магнитозамкнутых образцах. Изотермический отжиг образцов продолжительностью 2 часа проводили в вакууме не менее 3×10^{-5} торр в диапазоне температур 150÷200 °С.

Исследовано влияние концентрации фосфористой кислоты в электролите на содержание фосфора и скорость осаждения сплавов *Со-Р*. Показано, что с ростом концентрации H_3PO_3 от 1 до 12 г/л содержание фосфора в покрытиях резко возрастает, затем незначительно увеличивается и достигает максимального значения 20 ат.% при 18 г/л H_3PO_3 (рис. 1). Введение в электролит фосфористой кислоты существенно влияет на скорость осаждения покрытий: при концентрации H_3PO_3 превышающей 1,5 г/л скорость осаждения резко убывает и при содержании $H_3PO_3 = 18$ г/л составляет всего 6 мкм/ч (рис. 1). Такая зависимость может быть связана с уменьшением перенапряжения выделения водорода на сплавах *Со-Р* по мере увеличения содержанием фосфора, а также может быть вызвана интенсификацией побочного процесса восстановления водорода на катоде.

Рентгеноструктурный анализ показал, что покрытия, содержащие 1,5÷3 ат.% *P* кристаллизуются в виде гексагональной модификации кобальта ($\alpha-Co$). Для покрытий, содержащих 7 ат.% *P*, в области малых углов рассеяния, формируется мощный дифракционный максимум, остальные линии сильно уширяются и их интенсивность уменьшается, что свидетельствует о формировании смешанной аморфно-кристаллической структуры. При содержании фосфора 12 ат.% и более на рентгенограммах регистрируются только размытые максимумы-галло, характерные для дифракции от аморфных материалов (рис. 2).

Влияние температуры прогрева на структуру аморфных пленок с содержанием фосфора в сплаве 12, 16 и 20 ат.%, и на протекающие при этом структурно-фазовые превращения иллюстрирует рис. 2. Из рисунка видно, что после термообработки при 150 °С, на рентгенограммах не наблюдается изменений, в то время как отжиг при температуре 200 °С приводит к появлению дифракционных максимумов соответствующих положению линии (002) фазы α -Со, и линий (211), (121), (310) фазы Co_2P (рис. 2). Таким образом, кристаллизация аморфных сплавов $Co-P$ начинается при температуре 200 °С.

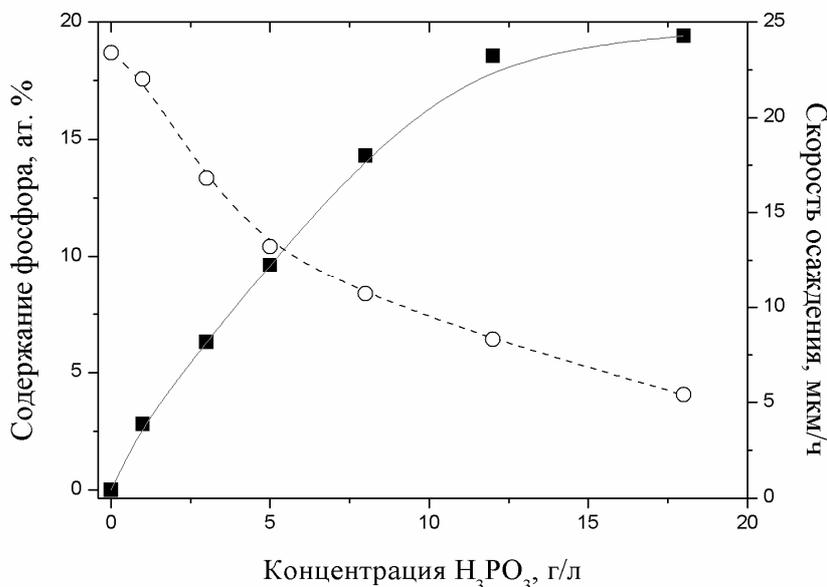


Рисунок 1 – Зависимость содержания фосфора (■) и скорости осаждения покрытий (○) от содержания фосфористой кислоты в электролите никелирования

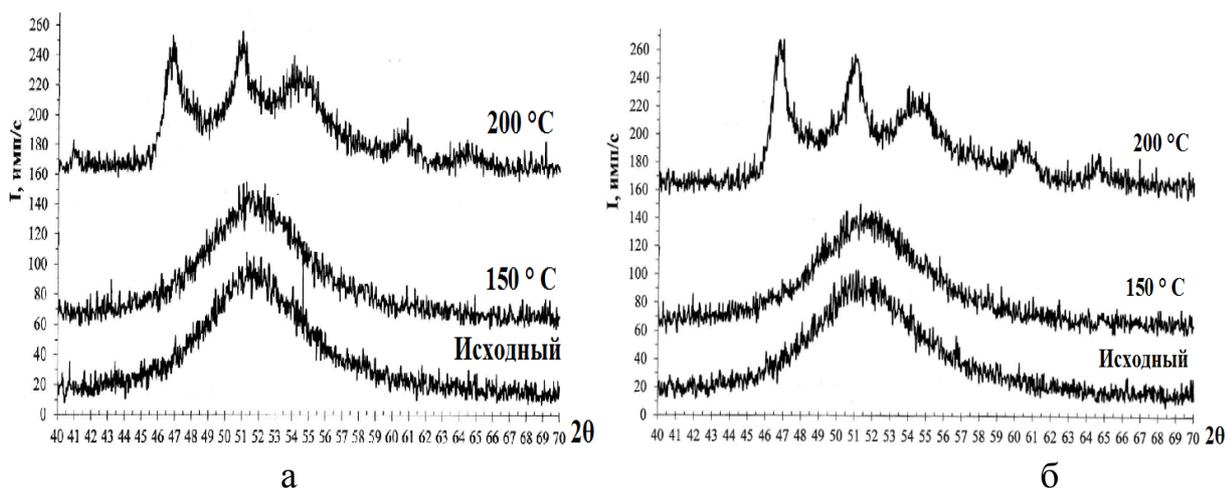


Рисунок 2 – Рентгенограммы покрытий сплавов $Co-P$, содержащих 12 (а) и 20 (б) ат.%P, в исходном состоянии и после прогрева при температурах °С: 150; 200.

В таблице приведены зависимости коэрцитивной силы (H_c), магнитной проницаемости (μ) и коэффициента прямоугольности петли гистерезиса (B_r/B_s) аморфных сплавов $Co-P$

различного состава в зависимости от температуры прогрева. Как видно из приведенных результатов в исходном состоянии значения H_c и μ аморфных сплавов $Co-P$ находятся в интервалах $53 \div 90$ А/м и $1300 \div 1650$, соответственно. Прогрев при температуре 150 °С приводит к существенному улучшению магнитных свойств: магнитная проницаемость увеличивается в $6,6-13,5$ раз и достигает наибольшего значения при содержании фосфора в сплаве 20 ат.%, а коэрцитивная сила уменьшается в $2,5-4$ раза и достигает наименьшего значения (15 А/м) также при максимальном содержании фосфора в сплаве. Прямоугольность петли гистерезиса также увеличивается при прогреве при 150 °С от $0,1 \div 0,2$ до $0,36 \div 0,42$. Данные изменения магнитных свойств, связаны, по-видимому, с протеканием процесса структурной релаксации, в результате которого происходят изменения ближнего порядка в расположении атомов (композиционное и топологическое упорядочение), совершенствование сеточной микроструктуры на субмикронном и нанометровом пространственных уровнях, снижение внутренних напряжений и уменьшение свободного объема вещества [3, 4]. Увеличение температуры прогрева до 200 °С приводит к существенному ухудшению магнитных свойств: наблюдается резкое увеличение коэрцитивной силы до $570-1250$, уменьшение магнитной проницаемости до 950 , вместе с тем прямоугольность петли гистерезиса увеличивается и составляет $0,62 \div 0,71$ (табл.), что, по-видимому связано с образованием новых фаз – $\alpha-Co$ и фосфида кобальта (Co_2P).

Таблица – Зависимость коэрцитивной силы (H_c), магнитной проницаемости (μ) и коэффициента прямоугольности петли гистерезиса (B_r/B_s) от содержания фосфора в аморфных сплавах $Co-P$ и температуры прогрева

Содержание фосфора, ат.%	Температура прогрева, °С	H_c		μ	B_r/B_s
		А/м	Э		
12	исх.	90	1,12	1300	0,20
	150	36	0,45	8600	0,40
	200	570	7,12	950	0,62
16	исх.	53	0,66	1650	0,10
	150	21	0,26	13600	0,36
	200	1020	12,7	–	0,71
20	исх.	60	0,75	1500	0,10
	150	15	0,18	17500	0,42
	200	1250	15,6	–	0,70

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что наилучшими магнитными свойствами обладают аморфные пленки $Co-P$ (20 ат.% P), электроосажденные из хлоридного электролита, содержащего фосфористую кислоту в качестве донора фосфора и прогретые при 150 °С.

- [1] С.С.Грабчиков, Аморфные электролитически осажденные металлические сплавы, Изд. Центр БГУ, Минск (2006). 186 с.
 [2] J.M.Riveiro, G. Rivero Transactions on Magnetism **17**, № 6, 3082 (1981).
 [3] С.С. Грабчиков, О.И. Потужная. Поверхность **6**, 61 (2009).
 [4] Ю.Н. Бекиш, С.С. Грабчиков, Л.С. Цыбульская, В.А. Кукареко, С.С. Перевозников. Физикохимия поверхности и защита материалов **49** №3, 305 (2013).

СОЗДАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ АНСАМБЛЕЙ ЧАСТИЦ ЗОЛОТА И ЭПИТАКСИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ (CdTe, ZnO) НА СТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОДЛОЖКАХ ЛЕЙКОСАПФИРА

¹Муслимов А.Э., ¹Буташин А.В., ¹Каневский В.М.,
^{2,3}Бабаев В.А., ²Исмаилов А.М., ²Рабданов М.Х.

¹ФГБУН ИК РАН, 119333, Ленинский пр-т, 59, Москва, Россия, Email: amuslimov@mail.ru
²ДГУ, 367000, ул. Гаджиева, д. 43-а, Махачкала, Россия, Email: vagif05babaev@mail.ru
³СПИ, 368607, ул. Х.Тагиева, 33-з, г. Дербент, Россия,
Email: vagif05babaev@mail.ru

Различные микроэлектронные устройства, оптические элементы как видимого диапазона, так и рентгеновские обычно создаются на сверхгладких подложках различных монокристаллических материалов. В настоящей работе показаны перспективы использования для этих целей наноструктурированных подложек из синтетических монокристаллов лейкосапфира, в частности, продемонстрирована возможность создания упорядоченных ансамблей частиц золота, которые могут быть использованы в качестве контактов при создании микросхем и служить функциональными элементами в нелинейной оптике. Исследовано влияние режимов обработки подложек лейкосапфира (0001) на структуру тонких пленок теллурида кадмия и оксида цинка.

Наноструктурированная поверхность формировалась в результате отжига в диапазоне температур 900-1400⁰С, на воздухе и в вакууме (~0,13 Па) разориентированных относительно базисной грани подложек лейкосапфира. Разориентация задавалась в диапазоне углов 0,03-5⁰. Необходимым условием получения такой поверхности является сверхгладкая полировка до значений среднеквадратичной шероховатости (менее 0,2 нм). Отработка такой методики также имеет большое значение в развитии нанотехнологии. Методом АСМ на исследуемых пластинах обнаружен регулярный нанорельеф (рис.1), имеющий террасную структуру из атомно-гладких граней с шириной ступени в диапазоне 40-500 нм и высотой 0,2 – 3 нм, в зависимости от угла разориентации.

На рельефных подложках были сформированы упорядоченные ансамбли наночастиц золота, которые могут найти оптическое применение.

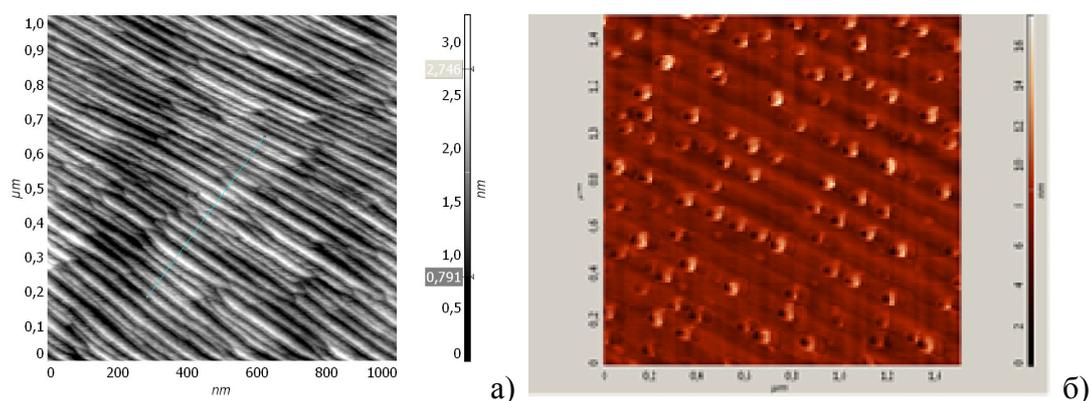


Рисунок 1 - АСМ-изображения нанорельефной подложки лейкосапфира (а) и упорядоченного ансамбля частиц золота (б).

Проводились исследования влияния режимов термической обработки лейкосапфировых подложек ориентации (0001) на структуру тонких эпитаксиальных пленок

базового состава CdTe. Рассогласование межатомных расстояний эпитаксиальной пленки и подложки в плоскости срастания составляет $\sim 3.7\%$. Пленки толщиной до 500 нм получали методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на лабораторной установке с контролем процесса роста с помощью электронного дифрактометра и встроенного масс-спектрометра. Установлено, что на сапфировых подложках, не подвергавшихся отжигу или отожженных в вакууме ($P < 0.13$ Па), растёт поликристаллическая пленка CdTe, о чем свидетельствуют электронограммы в виде дебаевских колец. Поверхность сапфировых подложек, отожженных на воздухе при температуре $\geq 1000^\circ\text{C}$, покрыта параллельными атомно-гладкими ступенями. На таких подложках росли эпитаксиальные пленки CdTe (рис.2) с ориентацией кристаллитов плоскостью (111) параллельно подложке.

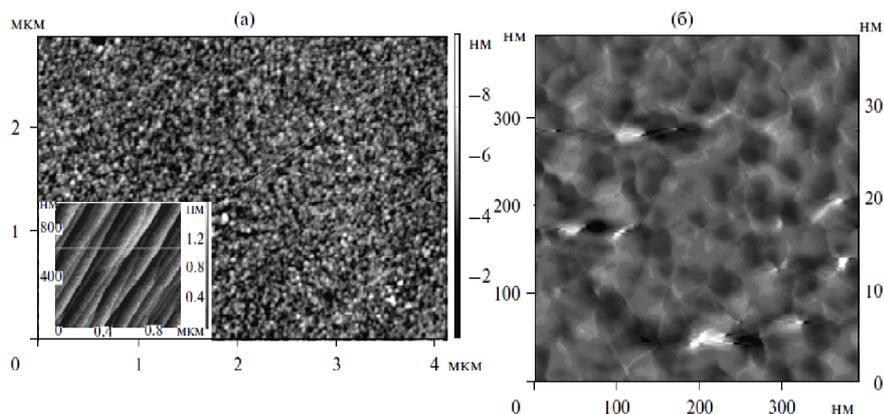


Рисунок 2 - АСМ-изображения поверхности эпитаксиальной пленки CdTe на подложке, отожженной на воздухе при 1000°C . На врезке-исходная поверхность подложки (1x1 мкм).

При эпитаксии оксида цинка на подложках лейкосапфира (0001) основной проблемой является несоответствие параметров эпитаксиальной пленки и подложки в плоскости срастания, которое составляет 18% . В исследовании эпитаксиального роста оксида цинка также применялись три типа подложек и было обнаружено, что только на подложках отожженных на воздухе растут монокристаллические пленки (рис.3). Нами определена важная роль состояния поверхности. В случае применения подложек отожженных в вакууме ($P < 0.13$ Па), с нарушенной стехиометрией из-заобеднения поверхностных слоев кислородом, росли текстурированные пленки.

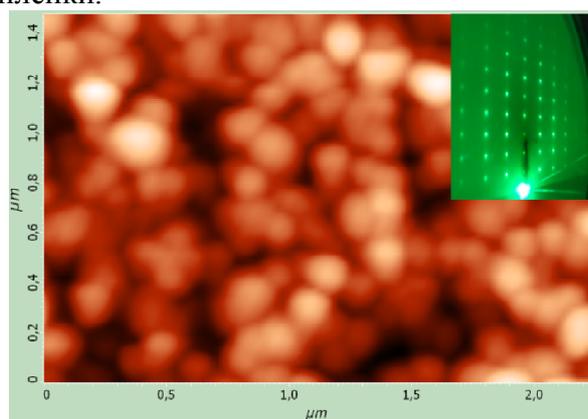


Рисунок 3 - АСМ-изображения поверхности эпитаксиальной пленки ZnO на подложке, отожженной на воздухе при 1200°C . На врезке- электронограмма пленки оксида цинка.

СКАНИРУЮЩИЙ ИНФРАКРАСНЫЙ МИКРОСКОП С ВЫСОКИМ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ.

Базовкин В.М., Ковчавцев А.П., Курышев Г.Л., Мжельский И.В., Настовьяк А.Е., Половинкин В.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук.
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева 13, E-mail: miv@isp.nsc.ru



Рисунок 1– Сканирующий инфракрасный микроскоп

Представлена законченная разработка сканирующего инфракрасного микроскопа с высоким пространственным разрешением (Рисунок 1) [1]. В состав микроскопа входят две инфракрасных камеры, на основе матричного фотоприемного устройства (InAs 128×128 элементов, спектральный диапазон 2.5 – 3.1 мкм) и линейчатого фотоприемного устройства (InSb 384 элемента, спектральный диапазон 1.2 – 5.2 мкм).

Для обеспечения высокой температурной чувствительности микроскопа в составе оптического тракта микроскопа применено оригинальное экранирующее зеркало, позволяющее ослабить примерно на порядок паразитную нагрузку комнатного фона на фоточувствительные элементы. В результате фотоприемные элементы в поле зрения микроскопа могут регистрировать тепловые объекты в диапазоне температур 20 – 120 °С. При определённых условиях работы прибора и температуры объекта было достигнуто NETD ~ 25 мК.

Для преобразования интенсивности сигнала элементов ФПУ в температуру разработан оригинальный дифференциальный метод калибровки, который также эффективно можно использовать при проектировании других инфракрасных микроскопов и тепловизоров [2].

Оригинальное программное обеспечение и механическая система перемещения наблюдаемого объекта (относительно объектива микроскопа), позволяют получить тепловое изображение объекта размером до 100×50 мм (Рисунок 2). Наличие двух сменных

объективов позволяет просматривать изображения с полями обзора порядка 1 мм^2 (объектив $8\times$) и порядка 0.4 мм^2 (объектив $20\times$). При этом, точность механического позиционирования составляет величину ~ 0.1 длины волны или $\sim 0.3 \text{ мкм}$.

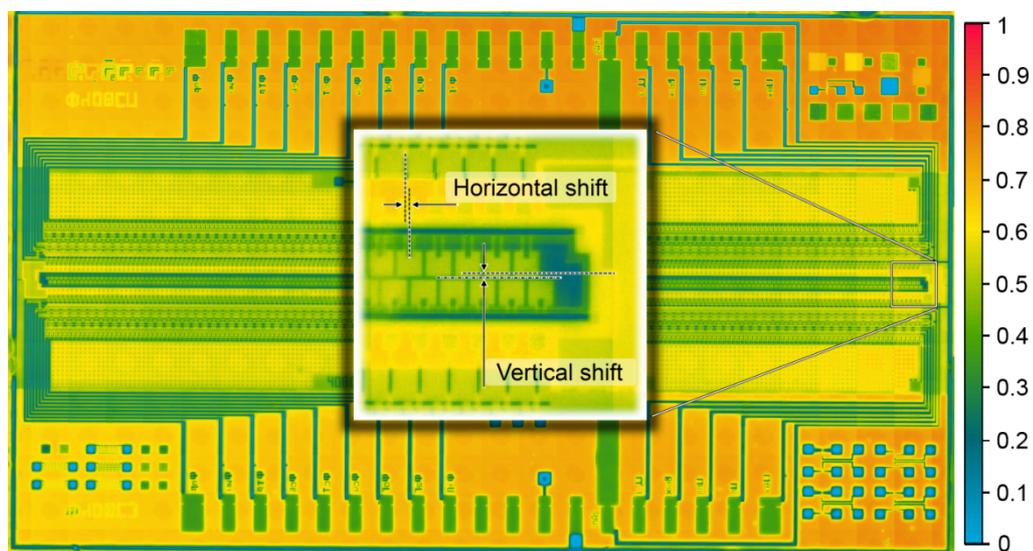


Рисунок 2 – Гибридная сборка ФПУ линейчатого типа на In микростолбах. Размер модуля $6.5 \times 10.5 \text{ мм}$, размерность изображения 3380×2000 пикселей, пространственное разрешение $3.25 \times 3.25 \text{ мкм}$. Вид **сквозь** кремниевый коммутатор. В окне показан увеличенный фрагмент изображения. Интенсивность сигнала приведена к диапазону 0 – 1.

Микроскоп получил признание и используется для контроля пространственного распределения излучения с поверхности ИК-светодиодов (Рисунок 3) [3] (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург) и для исследования тепловых процессов при работе сорбентов (ИТ СО РАН).

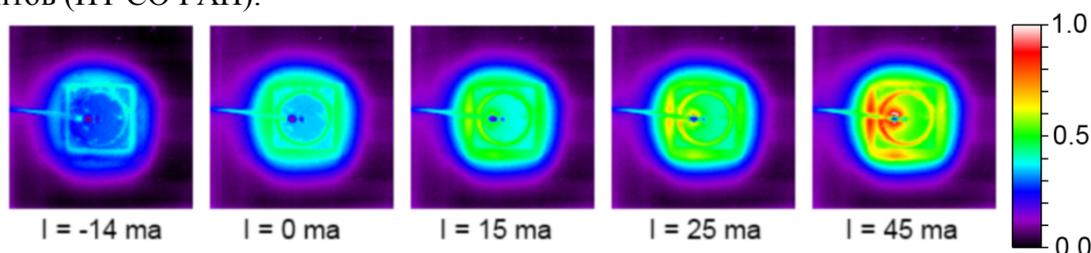


Рисунок 3 – Пространственное распределение интенсивности излучения ИК светодиода в зависимости от тока. Изображения получены в спектральном диапазоне $2.5 - 3.1 \text{ мкм}$, размер наблюдаемой области $900 \times 900 \text{ мкм}$. Спектр фоточувствительности диода имеет полуширину $\sim 0.7 \text{ мкм}$, максимум при $\sim 4.5 \text{ мкм}$ (300К). Образец предоставлен ФТИ имени А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург. Интенсивность сигнала приведена к диапазону 0 – 1.

- [1] В.М. Базовкин, И.В. Мжельский, Г.Л. Курышев, В.Г. Половинкин. Автoметрия 47, С. 98. (2011).
- [2] Г.Л. Курышев, И.В. Мжельский, А.Е. Настовьяк, В.Г. Половинкин. Автoметрия 47, С. 103. (2011).
- [3] С.А. Карандашев, Б.А. Матвеев, И.В. Мжельский, В.Г. Половинкин, М.А. Ременный, А.Ю. Рыбальченко, Н.М. Стусь. Физика и техника полупроводников 46, С. 258. (2012).

ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГОМОГЕННО ЛЕГИРОВАННОЙ ЦИНКОМ ШИХТЫ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

Маслобоева С.М., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Кравченко О.Э.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН
184209, Россия, г. Апатиты, мкр. Академгородок, 26а, e-mail: sofia_masloboeva@mail.ru

Легированные цинком монокристаллы ниобата лития относятся к важнейшим материалам электрооптики в той области приложений, где требуется высокая фоторефрактивная устойчивость. Известно, что это свойство сильно чувствительно к концентрационной и структурной неоднородности [1], которая в свою очередь зависит не только от технологических параметров роста, но и от качества подготовленной для роста монокристаллов шихты [2]. Как правило, при выращивании методом Чохральского ниобата лития шихта готовится смешением Nb_2O_5 и Li_2CO_3 с последующим добавлением в нее перед наплавлением тигля легирующей примеси в виде соответствующего оксида. Повысить однородность монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(\text{B})$, как следует из работ [3, 4], можно путем предварительного легирования Nb_2O_5 соответствующей примесью при получении пентаоксида ниобия по экстракционной технологии [4, 5]. При этом использование прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$ или $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$ позволяет синтезировать гомогенно легированную шихту ниобата лития.

Целью данной работы является изучение условий синтеза гомогенно легированной шихты для выращивания монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$. Известна «пороговая» концентрация цинка (до ~ 7.5 мол.% Zn), выше которой свойства кристалла ниобата лития резко меняются [6]. В связи с этим исследования проводили исходя из содержания $[\text{Zn}]=3.4$ мас.% в шихте LiNbO_3 , что соответствует 7 мол.%.

Шихту синтезировали с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$, полученного на стадии экстракционного выделения Nb_2O_5 в соответствии с технологической схемой, представленной в работе [7]. Легирование пентаоксида ниобия осуществляли на основе сорбции катионов Zn^{2+} из раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ заданной концентрации высокочистым гидроксидом ниобия. Установлено, что оптимальным является pH раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $1.5 \div 2$, соотношение $\text{T}:\text{V}_{\text{ж}}=1:2 \div 3$. После стадии сорбции легированный цинком гидроксид ниобия промывали деионизованной водой, сушили при 120°C и прокаливали при 1000°C . В выбранных условиях Zn^{2+} практически полностью переходил из раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ в Nb_2O_5 .

Смешением отдельных порций $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$ в смесителе получена партия прекурсора, в котором по данным рентгенофлуоресцентного анализа концентрация Zn в Nb_2O_5 составила 3.62 мас.%, что соответствует расчетному значению. Содержание других примесей, определенных спектральным анализом, соответствовало техническим условиям для высокочистого пентаоксида ниобия.

По результатам проведенного рентгенофазового анализа прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$, прокаленный при 1000°C , содержит две фазы: $\text{Zn}_{0.67}\text{Nb}_{11.33}\text{O}_{29}$ и ZnNb_2O_6 (рис. 1 кривая 1). Дополнительный отжиг $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$ при 1325°C в течение 10 часов позволил получить продукт, рентгенодифракционный спектр которого в большей степени соответствует соединению состава $\text{Zn}_{0.67}\text{Nb}_{11.33}\text{O}_{29}$ (рис. 1 кривая 2), имеющего сходство с фазой $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ (орторомбической сингонии). Однако полностью исключить присутствие второй фазы ZnNb_2O_6 при 1325°C не представляется возможным.

Результаты ИК-спектроскопического исследования $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$ по сравнению с Nb_2O_5 при температуре 1000°C (рис. 2), полученные на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в таблетках с KBr, свидетельствуют о появлении новой полосы поглощения при 903 см^{-1} и смещению полосы при 707 см^{-1} в длинноволновую область до 717 см^{-1} , что можно объяснить, также образованием новой фазы.

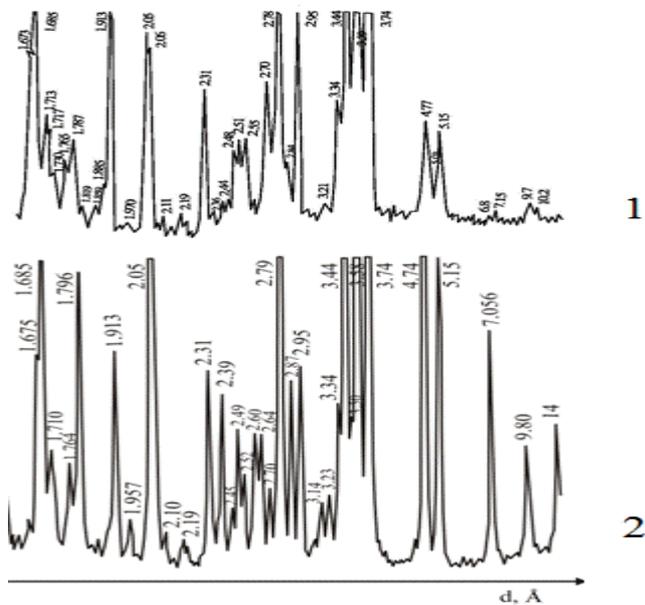


Рисунок 1 – Дифрактограммы твердого прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$ ($[\text{Zn}] = 3.62\text{ мас.}\%$), прокаленного при 1000°C (1) и 1325°C (2)

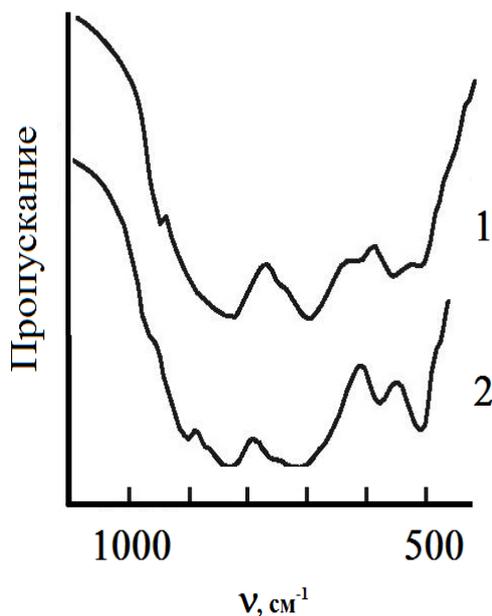


Рисунок 2 – ИК-спектры нелегированного пентаоксида ниобия (1) и твердого прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$ ($[\text{Zn}] = 3.62\text{ мас.}\%$) прокаленных при 1000°C (2),

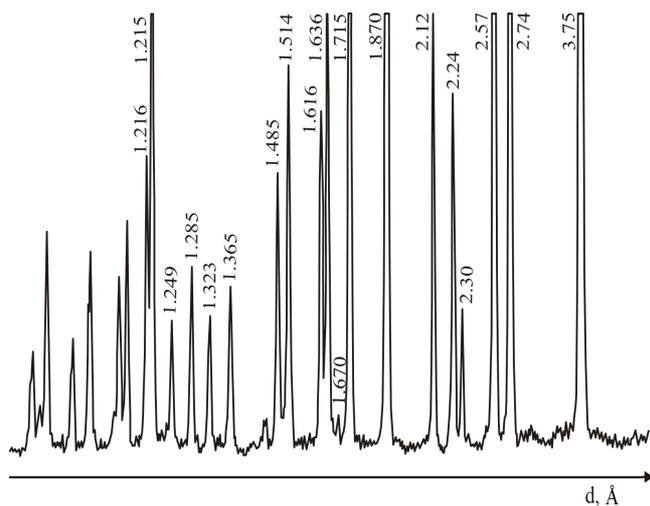


Рисунок 3 – Дифрактограмма шихты ниобата лития, синтезированной из твердого прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$ ($[\text{Zn}] = 3.4\text{ мас.}\%$)

Прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$, выдержанный при 1325°C , использовали для получения шихты ниобата лития конгруэнтного состава (48.6 мол.% Li_2O и 51.4 мол.% Nb_2O_5) аналогично методике, описанной в работе [8]. На рис. 3 приведена дифрактограмма синтезированной шихты, подтверждающая получение монофазного продукта, идентифицируемого как ниобат лития.

Средний размер гранул шихты составил 1,0 мм, насыпная плотность – 2.6 г/см^3 , концентрация цинка $\sim 3.4\text{ мас.}\%$.

Из шихты $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ методом Чохральского выращен прозрачный бесцветный

монокристалл ниобата лития, легированный цинком (рис. 4), весом 280 г диаметром 40 мм, с длиной цилиндрической части 40 мм. После высокотемпературного электродиффузионного отжига кристалл не имел полос и колец роста.

На спектрофотометре СФ-256 УВИ сняты спектры оптического пропускания монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и для сравнения нелегированного LiNbO_3 . Из рис. 5 видно, что легирование цинком смещает край поглощения в более длинноволновую область. Экстраполяцией прямолинейных участков спектров определены края фундаментального поглощения, которые соответствуют длине волны $\lambda_{\text{NL:Zn}}=340,4$ нм, $\lambda_{\text{NL}}=314,7$ нм.

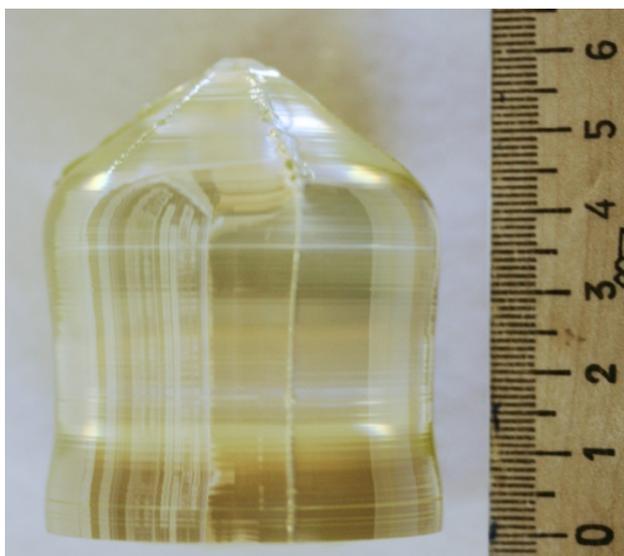


Рисунок 4 – Монокристалл ниобата лития, легированный цинком

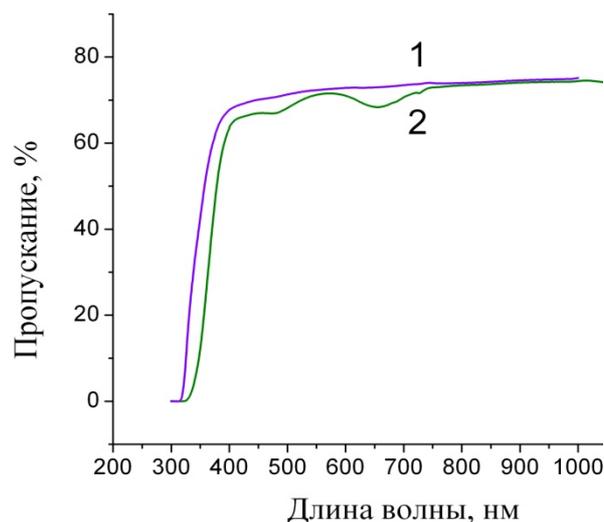


Рисунок 5 – Спектры оптического пропускания монокристаллов LiNbO_3 (1) и LiNbO_3 : 2.84 мас.% Zn (2)

Таким образом, в результате проведенных исследований определены условия получения гомогенно легированной цинком шихты ниобата лития. Концентрация цинка в шихте составила 3.4 мас.%, а в выращенном из нее кристалле ~ 2.84 мас.%.

- [1] Н.Ю. Франко. Вестн. ТвГУ. Серия "Физика" **4(6)**, 121 (2004).
- [2] Ю.С. Кузьминов. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. Наука, М. (1978). 264 с.
- [3] М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, С.М. Маслобоева, О.В. Макарова, О.Э. Кравченко, А.А. Яничев, Н.В. Сидоров. Неорг. матер. **49**, 765 (2013).
- [4] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин. Цветные металлы **10**, 54 (2000).
- [5] С.М. Маслобоева, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Л.Г. Арутюнян, П.Г. Чуфырев. ЖНХ **56**, 1264 (2011).
- [6] Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Ю.Н. Маврин, В.Т. Калинин. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. Наука, М. (2003). 255 с.
- [7] С.М. Маслобоева, В.Т.Калинников, О.Л. Залкинд, Г.П. Кадырова, В.Я. Кузнецов. Цветные металлы **5**, 89 (2012).
- [8] М.Н. Палатников, Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала. Наука, СПб. (2002). 304 с.

УСКОРЕННАЯ ДЕГРАДАЦИЯ МИКРОСХЕМ

¹Марукович Е.И., ²Ушеренко Ю.С., ³Ушеренко С.М., ⁴Белоус А.И.

¹Государственное научное учреждение «Институт технологии металлов Национальной академии наук Беларуси», г. Могилев, Республика Беларусь, info@itm.by

²Институт повышения квалификации Белорусского национального технического университета (ИПК БНТУ), г. Минск, Республика Беларусь, usherenko@gmail.com

³Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Республика Беларусь

⁴НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл»

Введение. Система управления космических аппаратов (КА) создается на основе микросхем. С позиции материаловедения за счет миниатюризации микросхема представляет собой закрытую систему композиционного материала, в которой одновременно присутствуют: полупроводники – монокристалл кремния, проводники – токоподводы и диэлектрики – окисные пленки металлов и кремния.

Рост числа неудачных запусков космических аппаратов в Российской Федерации пытаются объяснить созданием внутри космического аппарата высокого уровня электростатической энергии и выходом из строя системы управления. Правильность такого подхода можно подтвердить за счет экспериментальных или теоретических исследований, объясняющих механизмы генерации электромагнитного поля высокой плотности и воздействия этого поля на микросхемы.

В открытом космосе пылевые облака и сгустки являются обычными объектами. Вероятность соударения сгустков пыли с космическими аппаратами (КА) в условиях околоземной орбиты и в нашей Солнечной системе высока [1]. Из-за микрогравитации пылевые облака формируются в форме длинномерных сгустков (десятки и тысячи миллиметров). При средней скорости соударения в околоземном пространстве ≈ 5000 м/с время динамического нагружения защитных оболочек с пылевыми объектами с размерами частиц 1–100 мкм составляет десятки микросекунд – секунды [2, 3].

При ударе пылевых сгустков в защитные металлические преграды процесс проникания дискретной микрочастицы происходит в условиях действия фонового давления. Также как и при протыкании резиновой пластины, отверстие позади ударника захлопывается [4]. Из-за захлопывания отверстий длительное время не рассматривали возможность пробивания пылевыми частицами металлических преград КА. Это объяснялось тем, что как экспериментальный критерий пробоя рассматривали разгерметизацию космического аппарата. Отсутствие разгерметизации при соударениях со сгустками космической пыли длительное время считали доказательством отсутствия эффекта проникания. Только после цикла дополнительных исследований явления «сверхглубокого проникания», называемого также эффектом «Ушеренко», было экспериментально доказана возможность проникания частиц на глубины в 100–10000 калибров ударника.

Сверхглубокое проникание (СГП) реализуется при внедрении сгустка микрочастиц с размерами менее 0,5 мм и в рамках диапазона скоростей 300–6000 м/с. Качественное отличие СГП от макроудара заключается во взаимодействии ударника внутри материала преграды.

Длительное время не удавалось определить энергию генерации электромагнитного поля и потоков высокоэнергетических ионов, на выброс струй плотной плазмы с внутренней поверхности защитной преграды. Основной причиной медленного развития экспериментальных исследований являлось то, что длительность процесса СГП, как правило, не превышает 10^{-3} с [4].

Возможность генерации дополнительной энергии в режиме сверхглубокого проникания при соударении со сгустками космической пыли была экспериментально доказана сравнительно недавно [5]. В рамках обычного удара в земных условиях не регистрировали генерацию источников дополнительной электромагнитной энергии внутри закрытой системы. Поэтому особое внимание сконцентрировано на микропроцессах, реализуемых в СГП при формировании каркасной субструктуры в объеме преграды.

Целью настоящей работы является оценка поражающего действия генерируемой дополнительной энергии и, соответственно, процесса ускоренной деградации микросхемы.

1. Процесс генерации электрического поля. Электромагнитное поле на начальном этапе сверхглубокого проникания создается за счет движения частиц внутри твердого тела. Происходит трение с потерей массы и возникновение в материале преграды зарядов. Движение миллионов заряженных частиц и пульсация «солитонов» высокого давления приводит к созданию и пульсации плотной плазмы внутри преграды. Ударно-волновые процессы перемещают в металлах обобществленные электроны.

Вокруг преграды при движении зарядов возникает электромагнитное поле. Известно, что при СГП массивная преграда является источником высокоэнергетических ионов. При СГП в железной преграде возникают ионы.

Вблизи преграды ионы железа двигаются в электромагнитном (электрическом) поле. Под действием пульсирующего поля заряженные частицы ускоряются, тормозятся и меняют направление движения. При выполнении оценочных расчетов используем принцип занижения. Проходя через пленочные детекторы, заряженные частицы создают треки. В качестве модельного заряда рассматриваем ион железа, который заряжен положительно.

2. Методика эксперимента.

Для изучения процесса движения ионов использовали пленочные детекторы, изготовленные из рентгеновской медицинской пленки. Эти пленки размещали в пакет между двумя слоями черной непрозрачной бумаги. Микроструи из плотной плазмы выходят с внутреннего торца стального стержня и действуют на пластинку кремния. Материал плазменной струи под действием электромагнитного поля ионизируется. Струя под большим давлением внедряется в твердую поверхность и, перемещаясь под действием силового поля, записывает сигнал. Форма полосы повреждений соответствует пилообразному изменению параметров электромагнитного поля, управляющего движением микроструи плотной плазмы. В качестве материала пластинки использовали монокристалл кремния.

Оцифровка изображений засветки потоком высокоэнергетических ионов производилась с измерением углов и расстояния между точками на изображениях при известном масштабе. Оцифровка импульсов производилась по той же методике. Для оценки поражающих факторов использовали фотографии повреждения микросхем.

3. Определение энергетических параметров электрического поля.

Объемная плотность энергии – ω_e в электрическом поле, в котором разогнался ион, составляет $\omega_e = \frac{E_w}{V_t} = 3,4833 \cdot 10^{10} \text{ Дж/м}^3$, где E_w – энергия, затраченная на разгон иона железа, V_t – объем зоны, по которому двигался единичный ион.

Экспериментально показано, что заряд разгоняемого иона по абсолютной величине приблизительно в 5 раз больше, чем заряд электрона. Вокруг цилиндрического образца возникает электромагнитное поле. Энергия электрического поля в зазоре между антенной и контейнером в каждый период – T составляет примерно 13125 КДж. Кинетическая энергия соударения со сгустком пылевых частиц – 50 КДж.

4. Повреждения микросхемы. Микросхема в заземленном металлическом контейнере была подвергнута обработке пылевыми сгустками в режиме сверхглубокого

проникания. Получены различные варианты повреждений этих микросхем. Одним из вариантов повреждения является испарение гальванического покрытия на токопроводе в зоне контакта с поверхностью чипа (рисунок 1) [5]. В результате воздействия высокочастотного электромагнитного поля на зону контакта между металлическим токоподводом и монокристаллом Si наблюдается испарение алюминиевого покрытия. Микрочип в КА, как правило, размещают в объеме защитной оболочки. Минимальное время испарения алюминия на токопроводе составляет – $\tau(\text{сек})=M_{\text{покр}}/S_{\text{покр}} \cdot 0,85 \cdot 10^{-4}=3239,7 \text{сек}=53,9 \text{ мин}=0,899 \text{ час}$.

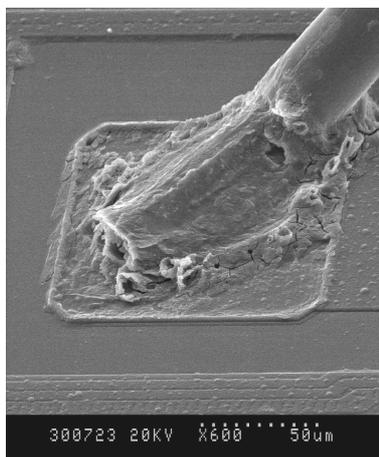


Рисунок 1. Зона контакта между металлическим токоподводом с гальваническим алюминиевым покрытием, и монокристаллом кремния.

Это подтверждает гипотезу, что процесс повреждения микросхем системы управления может происходить после генерации электромагнитного поля.

Заключение. При анализе экспериментальных результатов по генерации электрического поля и его воздействия внутри защитной оболочки КА в режиме СГП и затрат энергии на повреждение (испарение) металлического покрытия (алюминия) токоподводов на границе раздела металла и полупроводника (монокристалл кремния) выполнены оценки

параметров генерируемого и потребляемого электрического поля, что позволяет сделать следующие основные выводы:

- Определены параметры генерируемого электрического поля: напряженность – $62,7 \text{ ГВ/м}$; сила, действующая на единичный заряд – $49,7 \cdot 10^{-9} \text{ Н}$; частота колебаний поля f – $15,3 \text{ МГц}$.
- Время существования генерированного электрического поля в конденсаторе (в объеме защитной оболочки) не менее, чем $0,899 \text{ часа}$. Таким образом, значимой причиной выхода из строя системы управления космического аппарата может быть поражение КА в режиме СГП пылевыми сгустками.

- [1] Новиков Л.С. Воздействие твердых частиц естественного и искусственного происхождения на космические аппараты. – Москва, МГУ НИИ ядерной физики. Университетская книга. 2009. 104 с.
- [2] Ушеренко С.М. Сверхглубокое проникание частиц в преграды и создание композиционных материалов. НИИ ИП с ОП. 1998г. – 210 с.
- [3] The physics of superdeep penetration phenomenon. J. Owsik, K. Jach, S. Usherenko and other. Journal of Technical Physics, J.Tech. Phys., 49, 1, 3–25, 2008. Polish Academy of Sciences, Institute of Fundamental Technological Research, Warszawa. Military University of Technology, Warszawa.
- [4] Usherenko S.M., Lyutina D.A. Electric field generated at energy conducting from metal target. Works of the international conference – «Shock waves in condensed matter». Kiev, Ukraine, 16–21 September, 2012, p.p.404–409.
- [5] Damage of Integrated Circuits by High-Velocity Microparticles Penetrating Thick-Wall Obstacles. O. V. Roman, O. A. Dybov, G. S. Romanov, S. M. Usherenko. Technical Physics Letters, Vol. 31, No. 1, 2005, p.p. 46–47.

СОЗДАНИЕ ВЫСОКОДОБОТНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РЕЗОНАТОРОВ

¹Карпович В.А., ²Близнюк Л.А., ¹Любецкий Н.В., ¹Родионова В.Н., ²Карпей А.Л.

¹Научно-исследовательское учреждение «Институт ядерных проблем» БГУ,
220030 РБ, г. Минск, ул. Бобруйская, 11, e-mail: liubetski@inp.bsu.by

²ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, e-mail: luyda@physics.by

Диэлектрические резонаторы (ДР) нашли широкое применение в пассивных и активных высокочастотных и сверхвысокочастотных радиотехнических устройствах различного назначения. Применение ДР обеспечивает значительное снижение габаритов, массы и стоимости телекоммуникационной техники при одновременном повышении ее надежности и стабильности.

Особое внимание в настоящее время уделяется разработке и созданию активных микрополосковых антенн для приема сигналов навигационных спутниковых систем GPS/ГЛОНАСС и EGNOS на основе ДР. Для этой цели в ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению» разработаны и созданы образцы активных антенн на основе открытого полоскового резонатора, внешний вид которых показан на рисунке 1.

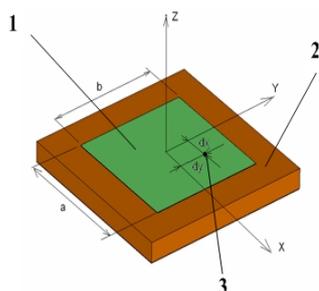


Рисунок 1– Внешний вид микрополосковой активной антенны: 1 – излучатель (микрополосок), 2 – ДР (керамический элемент), 3 – точка питания

Антенна состоит из двух параллельных проводящих слоев, разделенных керамическим диэлектриком: нижний проводящий слой является заземленной плоскостью, верхний полосковый проводник является излучателем антенны. Объем, заключенный между полосковым проводником и металлической плоскостью, представляет собой ДР. ДР имеет форму прямоугольного параллелепипеда, в который введен элемент возбуждения в виде металлического штыря, соединенный с верхним полосковым проводником в точке 3. В качестве линии передачи используется коаксиальная линия, центральный проводник которой подключен к металлическому штырю, а внешний – к заземленной плоскости.

Керамические элементы (ДР) изготавливаются методом холодного прессования. В сухой порошок (на основе системы $\text{LaAlO}_3 - \text{CaTiO}_3$) шихты добавляется связка-пластификатор в количестве 3% от массы сухого порошка. Пластифицированная шихта протирается через сито для получения гранул размерами 150-800 мкм и затем прессуется при давлении 100 МПа. Спрессованные образцы обжигаются при температуре (1380 – 1470)°С в течение 1 – 2 часов. Полученный материал в зависимости от соотношения исходных компонентов имеет следующие параметры: относительная диэлектрическая проницаемость ϵ

= 37 – 45, тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ не более 0,0005, температурный коэффициент емкости - $(0 \dots \pm 75) \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$. Обожженные заготовки шлифуются и металлизируются. Для металлизации используется серебрясодержащая паста.

Созданные антенны были разработаны для работы в диапазоне частот 1570-1615 МГц и имеют размеры 23x23x3,5 мм. Размер излучающего элемента равен половине длины волны в диэлектрике подложки. Измеренные, с помощью векторного анализатора цепей фирмы Agilent, значения добротности Q_0 антенн (ДР) находились в диапазоне 700-800, а величина коэффициента стоячей волны (КСВ) на резонансной частоте не превышала 1,5.

При проведении экспериментальных исследований было установлено, что добротность созданных микрополосковых антенн можно значительно повысить, а именно, до нескольких десятков тысяч $Q_0 \approx (4 \div 6) \cdot 10^4$ и использовать модифицированные ДР в высокочувствительных и избирательных первичных преобразователях. Добротность ДР выпускаемых в настоящее время различными предприятиями не превышает $(7 \div 9) \cdot 10^3$.

Собственные колебания полоскового резонатора, согласно рисунка 1, можно рассмотреть как колебания полуволнового отрезка линии передачи с нагрузками типа холостой ход на концах. В качестве линии передачи выступает плоский волновод (резонатор), который образуется в области между верхним полосковым проводником и нижним проводящим земляным экраном. Обрыв полоскового проводника создает для основного типа волны плоского волновода режим, близкий к режиму холостого хода. Часть мощности при отражении от обрыва проводника излучается в свободное пространство. Этот эффект определяет конечное значение потерь на излучение из полоскового резонатора. Однако, если вблизи торцов полоскового резонатора на расстоянии 10-15 мм, например по оси ОХ, как показано на рисунке 1, установить две нагрузки с различными коэффициентами отражения и возможностью их перемещения вдоль этой оси, то можно регулировать величину потерь, добиваясь их минимальных значений. Таким образом, для повышения добротности созданного ДР, согласно рисунку 1, последний был установлен в металлический корпус с радиопрозрачной верхней крышкой. Регулировка и настройка модифицированных ДР осуществляется с помощью векторного анализатора цепей. Амплитудно-частотная характеристика настроенного ДР показана на рисунке 2.

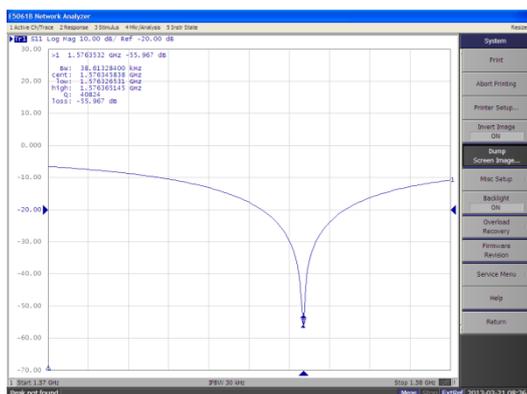


Рисунок 2—Амплитудно-частотная характеристика модифицированного ДР

Измеренные значения добротности 10 штук модифицированных ДР находились в диапазоне от 40 до 60 тысяч. Получить такую высокую добротность довольно сложно даже с помощью объемных металлических резонаторов. При этом их стоимость, размеры и вес будут значительно больше, чем предложенный ДР.

Таким образом, на основе керамического антенного элемента возможно создание малогабаритного высокодобротного СВЧ –устройства. Предложенная методика и конструкция могут быть использованы и в других частотных диапазонах для повышения добротности подобных ДР.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ

Савельев Ю.А., Куншина Г.Б., Щербина О.Б., Громов О.Г., Локшин Э.П.

ФБГУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева КНЦ РАН,
184209, г. Апатиты Мурманской обл., Академгородок, д. 26а, Россия,
e-mail: kunshina@chemy.kolasc.net.ru

Тонкие пленки танталата лития на подложке ниобата лития являются перспективным материалом, позволяющим интегрировать излучатель и электро-, акусто- и нелинейно-оптические элементы, создавая интегрально-оптические гетероструктуры.

Для получения пленок LiTaO_3 использовали метод «окунания», который заключается в погружении подложки в пероксидный раствор LiTaO_3 и медленном подъеме ее из раствора с последующей сушкой и термообработкой. Этот процесс осуществляли с помощью нестандартной установки, обеспечивающей скорость подъема пластины 1 мм/мин. Пероксидный раствор стехиометрического метатанталата лития получали путем смешивания во фторопластовом стакане навески свежесажженного гидроксида тантала со стехиометрическим количеством гидроксида лития с последующим осторожным добавлением 30-35 %-ного H_2O_2 до полного растворения гидроксида тантала [1]. В результате образуется прозрачный раствор с концентрацией LiTaO_3 4.5-5 мас.% и pH 5.5-6.

Подложка представляла собой полированную с двух сторон круглую пластину монокристаллического ниобата лития диаметром 100 мм и толщиной 0.5 мм с базовым срезом YZ. Для формирования на пластине равномерной пленки раствора в него добавляли 1 об.% глицерина.

После извлечения из раствора и сушки на воздухе пластину прокаливали в муфельной печи при 650°C в течение 2 ч или при 900°C в течение 1 ч и охлаждали до комнатной температуры вместе с печью. Для увеличения толщины пленки процесс нанесения пероксидного раствора с последующей термообработкой повторяли 3 раза с получением четырехслойной пленки.

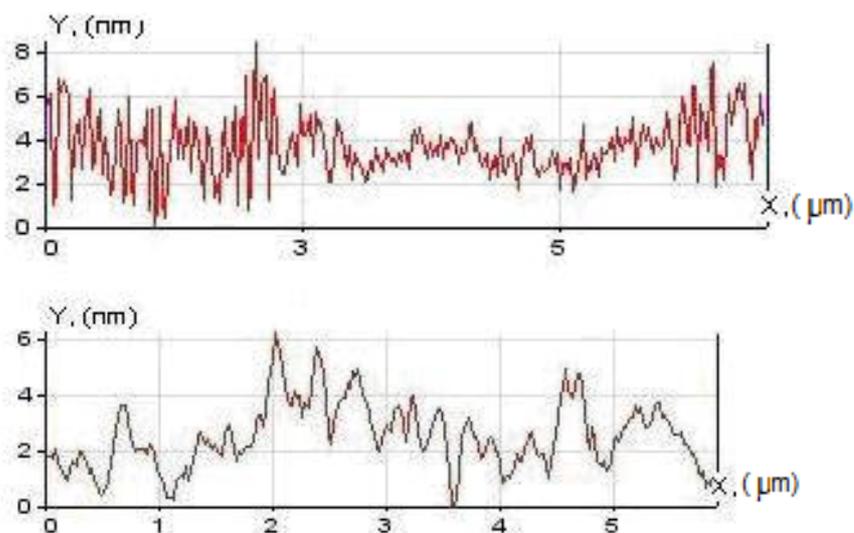


Рисунок 1 - Профиль поверхности однослойной (а) и четырехслойной (в) пленок, полученных при 650°C .

Морфология и рельеф поверхности полученных пленок охарактеризованы с помощью сканирующего зондового микроскопа «НаноСкан». Установлено (рис. 1-2), что шероховатость однослойной и четырехслойной пленок, полученных при 650°C, находится в интервалах 4-8 nm и 2-6 nm соответственно, а четырехслойной пленки, полученной при 900°C, - в интервале 0-2 nm. Это свидетельствует о том, что с ростом числа слоев и температуры прокалики шероховатость пленок уменьшается.

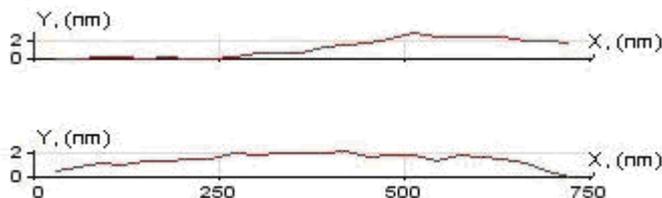


Рисунок 2 – Два варианта профиля поверхности четырехслойной пленки, полученной при 900°C.

Микротвердость пленок измеряли методом склерометрии [2]. Для определения толщины пленки измеряли микротвердость в глубине царапин, наносимых на пленку при постепенном увеличении нагрузки на кантилевер в интервале 5-30 μmN . Резкое возрастание микротвердости (табл. 1) является признаком достижения кантилевером подложки. Из профиля царапины при нагрузке 20 μmN (рис. 3) следует, что толщина однослойной пленки составляет ≈ 75 nm. Из аналогичных профилей царапин, полученных при нагрузке 30 μmN , установлено, что толщина четырехслойных пленок составляет ≈ 200 nm (650°C) и 180 nm (900°C). Сделан вывод, что качество пленки танталата лития на подложке ниобата лития повышается с ростом числа слоев и температуры прокалики.

Таблица 1

Микротвердость пленок в зависимости от числа слоев и температуры прокалики

Нагрузка, μmN	Микротвердость, GPa		
	1 слой, 650°C	4 слоя, 650°C	4 слоя, 900°C
5	4.9	5.6	6.0
7	5.2	5.7	6.1
10	5.8	6.0	6.4
20	7.5	6.4	6.6
30	-	7.5	7.5

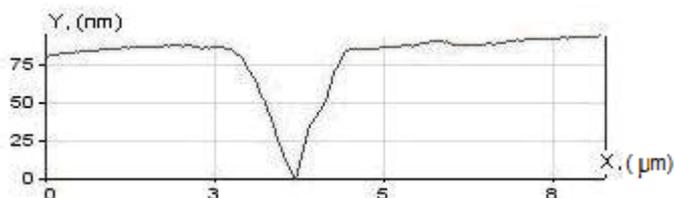


Рисунок 3 - Профиль царапины при нагрузке 20 μmN на однослойной пленке

- [1] В.Т. Калинин, О.Г. Громов, Г.Б. Куншина, А.П. Кузьмин, Э.П. Локшин, В.И. Иваненко. Неорганические материалы. **40**, 482 (2004).
 [2] А.С. Усеинов. Приборы и техника эксперимента. **1**, 134 (2004).

МИКРОРЕАКТОР ДЛЯ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Дубровский А.Р., Кузнецов С.А.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
КНЦ РАН, 184209 г. Апатиты, Академгородок, 26а, E-mail: kuznet@chemy.kolasc.net.ru

Одним из перспективных направлений водородной энергетики является непосредственное размещение на борту транспортного средства интегрированного устройства, включающего в себя топливный процессор в комбинации с топливным элементом. В результате преобразования в топливном элементе, например, природного газа образуется водород, который содержит 10 – 12 % об. СО. Реакция паровой конверсии монооксида углерода (РПК) в топливном элементе:



используется для снижения концентрации СО до 0.1 % об., поскольку СО является ядом для катализатора протонообменной мембраны топливного элемента.

РПК проводится в два этапа: а) высокотемпературная РПК на $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ катализаторе и б) низкотемпературная РПК на $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе. Используемый в низкотемпературной РПК, $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор занимает до 70 % объема всей каталитической системы.

Целью данной работы являлась разработка нового поколения высокоактивных и стабильных катализаторов на основе системы $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$, с использованием высокотемпературного электрохимического синтеза из солевых расплавов, и создание на ее базе микроструктурированного реактора-теплообменника для РПК.

В данной работе использовались различные подложки из молибдена: а) плоские пластины длиной 100 мм, шириной 10 мм и толщиной 100 микрон; б) гофрированные пластины тех же размеров с высотой гофрирования 1.4 мм; в) проволока диаметром 250 мкм и длиной 100 мм. Для удаления с поверхности органических загрязнителей молибденовые образцы помещали в ксилол на один час, затем высушивали в печи при температуре 413 К. Нанесение покрытий полукарбида молибдена на молибденовые подложки проводилось в эквимолярной смеси NaCl-KCl , содержащей 0.92 мас. % Li_2CO_3 и 5 мас. % Na_2MoO_4 при стехиометрическом соотношении $\text{Mo}:\text{C} = 2:1$. Синтез проводился при температуре 1123 К в течение 7 ч при катодной плотности тока 5 mA cm^{-2} . Методом рентгенофазового анализа было установлено, что все полученные покрытия являются монофазными и имеют гексагональную плотно упакованную решетку [1].

Каталитическая система нового поколения представляет собой сборку из чередующихся плоских и гофрированных пластин с каталитическим покрытием, образующих треугольные каналы, внутри которых находится проволока с тем же покрытием. Для данной системы была определена каталитическая активность в условиях РПК. Установлено, что активность каталитической системы нового поколения на три порядка выше, чем у промышленного $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора [2]. Важно отметить, что, при использовании данной системы, реакция образования метана не наблюдалась в диапазоне температур 533 – 673 К, а ее активность оставалась неизменной в течении 5000 часов испытаний.

РПК является экзотермической равновесной реакцией, и равновесная конверсия СО уменьшается с увеличением температуры. Вследствие этого, значительно большая производительность может быть достигнута при относительно высоких температурах, пока

состав газовой смеси далек от равновесного, с последующим понижением температуры, с учетом рассчитанного оптимального профиля для системы $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ (рис. 1).

На основании рассчитанного температурного профиля был смоделирован микроструктурированный реактор [3], который представляет собой противоточный теплообменник с двумя дополнительными системами ввода газа-охладителя (рис. 2).

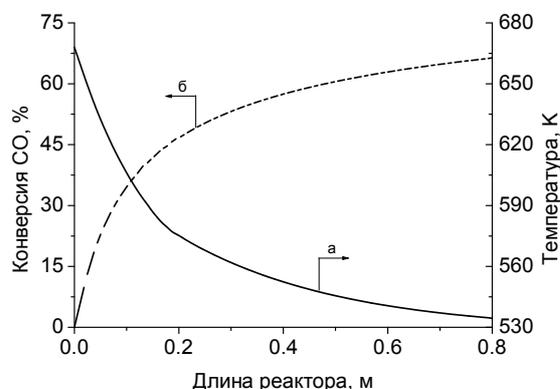


Рисунок 1 – Оптимальный температурный профиль, обеспечивающий наиболее высокую скорость протекания РПК в диапазоне температур 533 – 673 К (сплошная линия), и соответствующий ему профиль концентрации CO (пунктирная линия). Условия реакции: $p_{\text{CO}} = 3.0$ кПа, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 27.0$ кПа, $p_{\text{CO}_2} = 13.5$ кПа, $p_{\text{H}_2} = 56.5$ кПа. Общий поток: $750 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$ (НУ). Масса Mo_2C : 79.4 г.

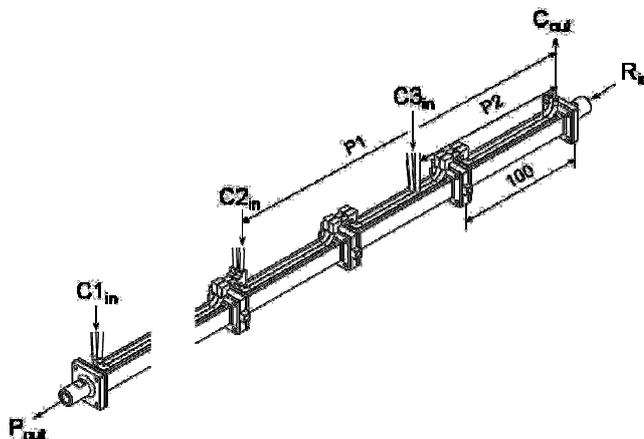


Рисунок 2 – Схематическое изображение микроструктурированного реактора-теплообменника; $C_{i_{in}}$ – входные потоки газа-охладителя; C_{out} – общий выходной поток газа-охладителя; R_{in} и P_{out} – потоки реагентов и продуктов, соответственно; P1 и P2 – расчетные параметры (места расположения дополнительных каналов впрыска газа-охладителя), равные 300 и 125 мм от входа реактора, соответственно. Размер в мм.

Моделирование производилось с использованием уравнений Навье – Стокса для движения газа и уравнений конвекции теплового потока, которые численно решались с использованием модуля COMSOL.

Тело реактора состоит из восьми секций каждая длиной 100 мм (рис. 2). Каждая секция содержит восемнадцать перфорированных, семнадцать плоских $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ пластин и 288 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ проволок. Каждая проволока разделяет «большой» треугольный канал на два меньших с образованием 576 треугольных микроканалов в каждой из секций микроструктурированного реактора-теплообменника МРТО [3].

Предлагаемая конструкция имеет несколько преимуществ перед двухстадийной схемой проведения паровой конверсии монооксида углерода. МРТО более компактный, его общий внутренний объем в 1.5 раза меньше, чем у реактора, работающего в изотермическом режиме. Реакция протекает на одном и том же катализаторе, который заключен в единый металлический корпус.

Таким образом, использование МРТО позволяет осуществлять реакцию паровой конверсии монооксида углерода в одну стадию, что в свою очередь значительно уменьшает объем топливного процессора.

[1] S.A. Kuznetsov, A.R. Dubrovskiy, E.V. Rebrov, J.C. Schouten. *Z. Naturforsch.* **62** 647 (2007).

[2] E.V. Rebrov, S.A. Kuznetsov, M.H.J.M. De Croon, J.C. Schouten. *Catal. Today* **125**, 86 (2007).

[3] A.R. Dubrovskiy, E.V. Rebrov, S.A. Kuznetsov, J.C. Schouten. *Catal. Today* **147**, 198 (2009).

РАДИАЦИОННО-СТОЙКИЕ СЕНСОРЫ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ОСНОВЕ СТРУКТУР Si/SiO₂/МЕТАЛЛ (Ni, Cu)

Демьянов С.Е., Канюков Е.Ю., Ластовский С.Б., Кульгачев В.И.

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул.П.Бровки, 19, 220072 г.Минск, Беларусь, e-mail: demyanov@physics.by

Рост затрат на производство современных электронных приборов приводит к необходимости поиска новых технологий, позволяющих существенно уменьшить размеры компонентов электронных устройств. Как показали исследования последнего десятилетия, хорошие перспективы имеет технология создания структур с использованием метода треков быстрых тяжелых ионов (БТИ), позволяющего формировать протяженные области радиационного повреждения (латентные ионные треки) при воздействии на вещество ионов с высокой энергией [1]. Последующее травление латентных треков приводит к образованию в поверхностном слое структуры распределенных случайным образом нанопор, форма и размеры которых задается выбором параметров облучения и травления [2–3]. Нанопоры целесообразно создавать в слое SiO₂ на Si в связи с органичной адаптацией получаемых структур к традиционной кремниевой технологии [4]. После селективного заполнения пор различными металлами и/или их композициями формируются структуры с различными электропроводящими характеристиками, весьма чувствительными к внешним воздействиям, которые могут найти свое применение в качестве рабочего элемента сенсорных устройств, обладающих магнетосопротивлением (*MC*) величиной 1000 % при температурах менее 50 К [5]. Большая величина *MC* при температурах кипения жидкого водорода указывает на перспективность использования структур Si/SiO₂/Металл (Ni, Cu) в изделиях ракетно-космической техники функционирующих в условиях ионизирующего излучения [6]. Это обуславливает необходимость исследования радиационной стойкости данных структур.

Облучение структур Si/SiO₂/Металл (Ni, Cu) гамма-квантами Co⁶⁰ с энергией 1,25 МэВ проводилось на гамма-установке «Исследователь» при температуре 300 К. Мощность дозы гамма-излучения составляла 20-25 рад/с, доза – до $1,5 \cdot 10^7$ рад. Дозиметрия гамма-излучения проводилась образцовыми твердотельными стеклянными детекторами ДТС-0,01/1,0 с погрешностью менее 7%. Контроль параметров исследуемых структур до облучения и после набора дозы осуществлялся посредством измерения ВАХ с последующим вычислением электросопротивления *R*. Зависимость сопротивления структур Si/SiO₂/Металл (Ni, Cu), от дозы облучения гамма-квантами Co⁶⁰ представлены на рисунке 1.

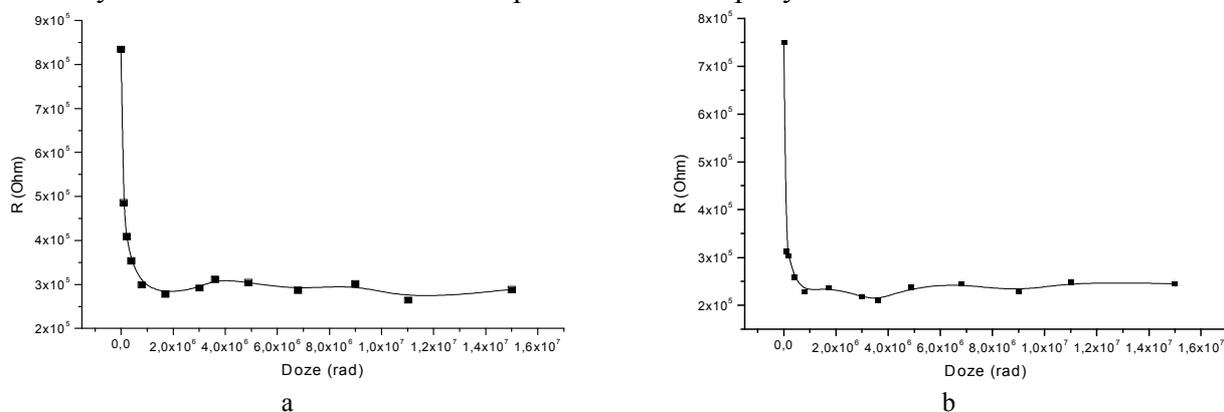


Рисунок 1. Зависимость электросопротивления структур Si/SiO₂/Cu (a) и Si/SiO₂/Ni (b) до облучения и при облучении гамма-квантами Co⁶⁰ дозами вплоть до $1,5 \cdot 10^7$ рад

Видно, что при облучении гамма-квантами вплоть до $\sim 10^6$ рад имеет место резкое (в 3 раза) уменьшение электросопротивления, после чего увеличение дозы ионизирующего излучения практически не влияет на сопротивление. Такая зависимость ВАХ от дозы облучения может быть связана как с накоплением устойчивых дефектов, так и с накоплением дефектов, которые рекомбинируют с течением времени. Для определения поведения дефектов в структуре Si/SiO₂/Металл (Ni, Cu) с течением времени были проведены исследования ВАХ образцов сразу после облучения и с последующей выдержкой исследуемых структур в течение 3 суток при комнатной температуре. Результаты сравнения ВАХ «свежеоблученных» и после временной выдержки структур с медью и никелем приведены на рисунках 2а и 2б, соответственно.

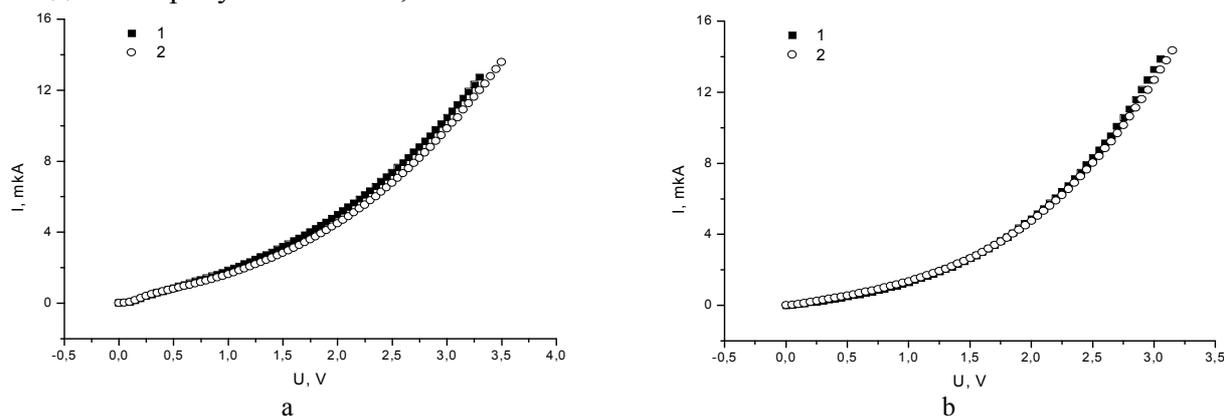


Рисунок 2. ВАХ структур Si/SiO₂/Cu (а) и Si/SiO₂/Ni (б), облученных гамма-квантами Co⁶⁰ дозой $4,9 \cdot 10^6$ рад, сразу после облучения (1) и после выдержки в течение 3 суток (2)

Из полученных зависимостей следует, что ВАХ не претерпевают принципиального изменения с течением времени. Однако имеет место тенденция к незначительному возрастанию сопротивления, что свидетельствует об образовании при облучении в структуре Si/SiO₂/Металл (Ni, Cu) точечных дефектов, рекомбинирующих с течением времени. Тот факт, что увеличение сопротивления имеет небольшое по величине значение, говорит о доминировании устойчивых дефектов, возникающих, вероятнее всего, в слое кремния. Уменьшение R с увеличением дозы облучения (рисунок 1) в свою очередь указывает на образование в приповерхностных слоях кремния, контактирующих с металлическими кластерами в порах, дополнительных локализованных состояний. Следует отметить принципиальное сходство дозовых зависимостей электросопротивления и ВАХ характеристики структур с нанопорами заполненными Ni и Cu. Единственное отличие связано с тем, что временная стабильность ВАХ с никелем выше (R не увеличивается со временем), чем для меди, что, видимо, определяется меньшим временем релаксации рекомбинирующих точечных дефектов («быстрые» поверхностные состояния на границе раздела Si/SiO₂).

Испытания магниторезистивных характеристик облученных образцов структур Si/SiO₂/Металл (Ni, Cu) в интервале температур 4-300 К в магнитных полях до 10 Тл проводились на резистивной вставке универсальной измерительной системы «Liquid Helium Free High Field Measurement System» посредством проведения измерений электросопротивления в магнитном поле и без него с последующей оценкой магнетосопротивления. Измерения проводились в режиме постоянного тока с коммутацией его направления для исключения влияния асимметричности барьерного сопротивления и паразитных термо-ЭДС. Величина тока выбиралась минимально необходимой для надежной регистрации напряжения, что исключало возможность сварки металлических кластеров в порах между собой. Температурные зависимости электросопротивления исследовались в

режиме непрерывного охлаждения со скоростью 1 К/мин, достаточной, чтобы отклонение температуры от задаваемой в момент измерения не превышало 0,1 К.

Упор в исследовании магниторезистивных характеристик структур Si/SiO₂/Металл (Ni, Cu) был сделан на структурах с никелевыми включениями, т.к. Ni является ферромагнитным материалом, обладающим высокой степенью спиновой поляризации и при приложении магнитного поля при низких температурах в структурах с Ni кластерами проявляется магниторезистивный эффект [4]. Измерение R(T) показало, что кривые имеют схожий вид как в нулевом магнитном поле, так и в поперечном по отношению к плоскости структуры магнитном поле 10 Тл как до облучения, так и после облучения с флюенсами $4,9 \cdot 10^6$ рад и $1,5 \cdot 10^7$ рад (рисунок 3).

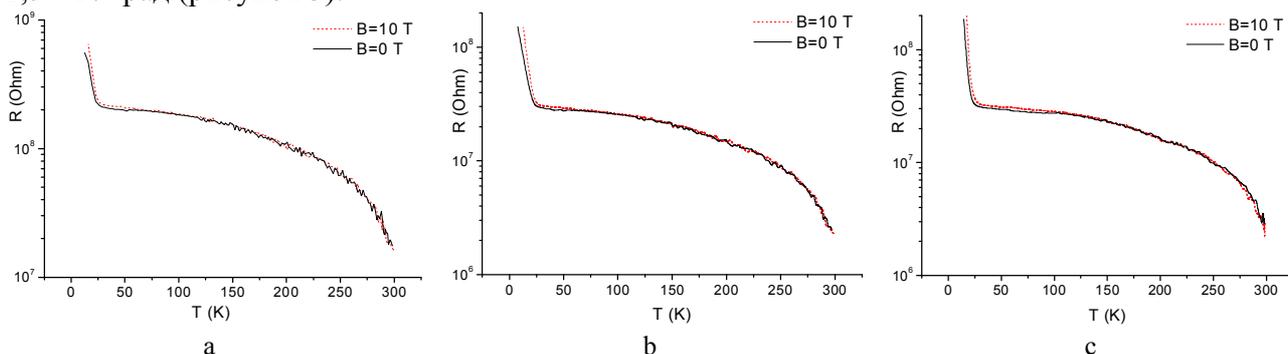


Рисунок 3. Температурные зависимости сопротивления структур Si/SiO₂/Ni в нулевом магнитном поле и в поле 10 Тл (а) до облучения; (б) после облучения гамма-квантами Co⁶⁰ с флюенсами $4,9 \cdot 10^6$ рад; (с) – $1,5 \cdot 10^7$ рад

Температурные зависимости сопротивления как до, так и после облучения имеет схожий вид, однако общее сопротивление необлученных структур (рисунок 3а) примерно на порядок выше сопротивления структур прошедших облучение гамма-квантами Co⁶⁰ (рисунок 3б, в). Из сравнения рисунков 3б и 3в видно, что увеличение флюенса облучения практически не влияет на сопротивление структуры Si/SiO₂/Ni. Из сравнения зависимостей R(T) в магнитном поле 10 Тл и без него, как до, так и после облучения структур гамма-квантами видно, что при низких температурах магнетосопротивление не изменяется.

Таким образом, в результате проведения испытаний магниторезистивных характеристик структур Si/SiO₂/Металл (Ni, Cu) до и после облучения различными дозами гамма-квантов Co⁶⁰ показали, что при облучении дозами до $4,9 \cdot 10^6$ рад идет уменьшение электросопротивления данных структур на порядок величины, после чего сопротивление меняется незначительно. Исследование низкотемпературных областей зависимостей R(T) в магнитном поле 10 Тл и без него показало, что облучение структур Si/SiO₂/Ni не влияет на наличие магнетосопротивления. Неизменность сопротивления и магнетосопротивления с увеличением флюенса позволяет предложить предварительное облучение структур перед заключительным этапом создания рабочих элементов сенсора магнитного поля функционирующих в условиях ионизирующего излучения, что может иметь принципиальное значение при их использовании в изделиях ракетно-космической техники.

- [1] Реутов В.Ф., Дмитриев С.Н., Рос. Хим. Ж., XLVI, №5 (2002)
- [2] D. Fink, Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers, Springer Series in Mat. Sci., vol. 63 (2004)
- [3] J.-H.Zollondz, A.Weidinger, Nucl. Instr. and Meth., B225 (2004)
- [4] Канюков Е.Ю., Демьянов С.Е., Материаловедение, 6, 53 (2010)
- [5] Канюков Е.Ю., Демьянов С.Е., Приборы и методы измерений, №1(2), 29 (2011)
- [6] Демьянов С.Е., Канюков Е.Ю., Петров А.В., Белоногов Е.К., Сборник материалов Пятого белорусского космического конгресса, 25-27 октября 2011 г., Минск, Беларусь, 99 (2011)

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДОВ ВИСМУТА И СУРЬМЫ МЕТОДОМ ТЕЙЛОРА-УЛИТОВСКОГО

¹Иванова Л.Д., ¹Молоканов В.Г., ¹Крутилин А.В., ¹Умнов П.П., ¹Умнова Н.В.,
²Шабалдин А.А.

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии науки, 119991, г. Москва, Ленинский просп., 49, e-mail: ivanova@imet.ac.ru

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26.

Большой научный и практический интерес представляют исследования, направленные на получение материалов на основе висмута и теллурида висмута в виде тонких проводов в стеклянной оболочке методом Тейлора-Улитовского [1,2]. Отмечено, что в таких композитных структурах можно ожидать значительного увеличения термоэлектрической эффективности. Очевидно, что такие провода будут представлять большой интерес для изделий микроэлектроники, где требуются микроохладители с размером ветвей меньше нескольких десятков микрон, которые пока невозможно получить с помощью других методов. В данной работе исследованы условия получения проводов в стеклянной оболочке твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ методом Тейлора-Улитовского. Схема получения микропроводов показана на рисунке 1.

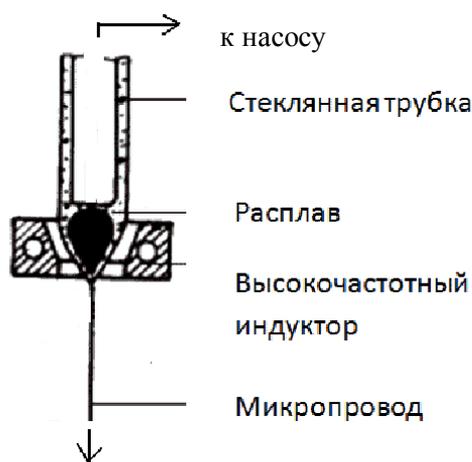


Рисунок 1 — Схема получения тонких проводов в стеклянной оболочке из расплава методом Тейлора-Улитовского

В качестве исходного материала использовали монокристалл твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, выращенный по методу Чохральского [3]. Коэффициент Зеебека этого монокристалла при комнатной температуре составлял 160 мкВ/К. При проведении экспериментов использовали стеклянные трубки, изготовленные из различных сортов стекла (силикатное, молибденовое, боратное) с различной температурой размягчения от 500 до 750⁰С. Отмечено, что при использовании трубок из легкоплавкого силикатного стекла с

температурой размягчения 500-580⁰С, обладающих низкой термостойкостью, происходит растрескивание стеклянной оболочки на образцах провода. Более термостойкими являются молибденовое и пирексное стекло. Характерный вид полученных образцов проводов из этих стекол показан на рис.2 а,б. Однако, для получения проводов в трубках из этих стекол необходимо перегреть расплав до температур 950 – 1100⁰С. Такой перегрев может приводить к испарению теллура и изменению состава исходного материала в процессе получения провода. В данном случае температуру расплава поддерживали ~ 950⁰С.

Исследовали влияние скорости вытяжки (от 1 м/сек до 0.05 м/сек) на процесс формирования проводов различных диаметров. Получены образцы проводов в оболочке из пирексного и молибденового стекла с диаметром жилы от 2 мм до 0,1 мм длиной до 1 м. Установлено, что образцы проводов диаметром жилы от 100 до 250 мкм сохраняют цилиндрическую форму, рис.2.а,б. Дальнейшее уменьшение скорости вытяжки приводит к искажению геометрических параметров жилы. Эксперименты показали, что для получения протяженных образцов $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ - твердого раствора с диаметром жилы от 100 до 250 мкм и стабильными по длине геометрическими параметрами может быть использован вариант принудительной вытяжки расплава, аналогичный известному способу получения стекловолокна.

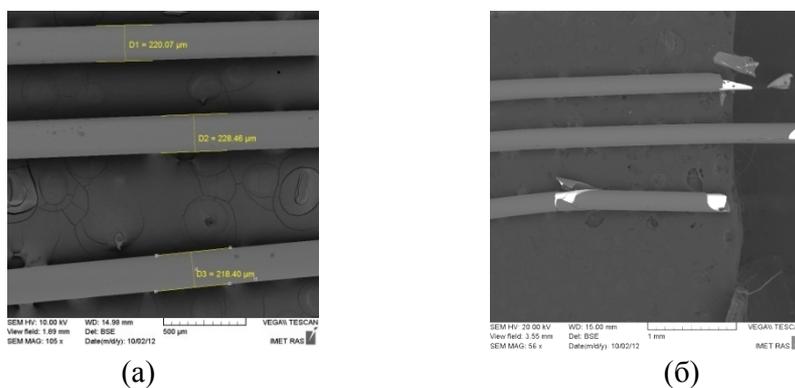


Рисунок 2 - Провод $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ в стеклянной оболочке. Стекло пирекс (а); молибденовое стекло (б).

Исследования, проведенные на растровом электронном микроскопе, показали, что поверхность материала, прилегающего к стеклу, гладкая, блестящая без видимых дефектов. Излом жилы и исходного слитка имеют направленную кристаллическую слоистую структуру, характерную для этих материалов с хорошо выраженными плоскостями спайности, расположенными перпендикулярно главной кристаллографической оси, рис.3.а,б.

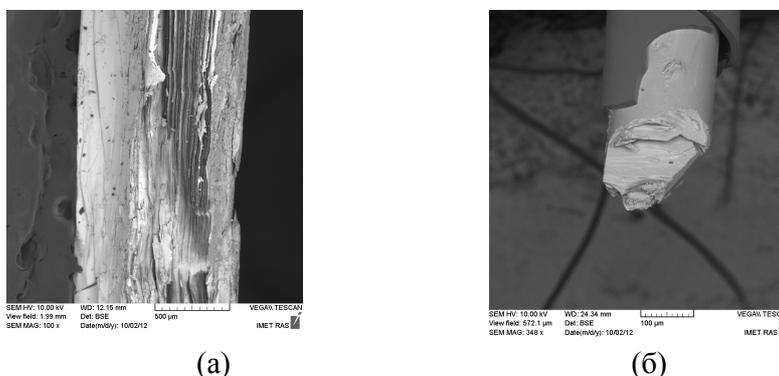


Рисунок 3 – Вид излома $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$; исходный слиток (а), провод (б)

Коэффициент Зеебека для проводов различного диаметра был измерен в интервале температур 100-400 К. Полученные результаты сопоставлены с данными для исходного слитка (рисунок 4). Было установлено, что значения коэффициента Зеебека проводов меньше, чем у исходного слитка. Причем, более тонкому проводу (диаметр жилы 290 мкм) отвечают более высокие значения коэффициента Зеебека. Отмеченный эффект может быть обусловлен действием сильных внутренних напряжений, создаваемых стеклянной оболочкой [1,4]. С другой стороны известно, что величина коэффициента Зеебека зависит от степени отклонения состава материала от стехиометрического по содержанию теллура. Этот фактор может быть связан с большим перегревом расплава (температура плавления слитка ~ 580⁰С) и необходимым технологическим перегревом ~ 950⁰С.

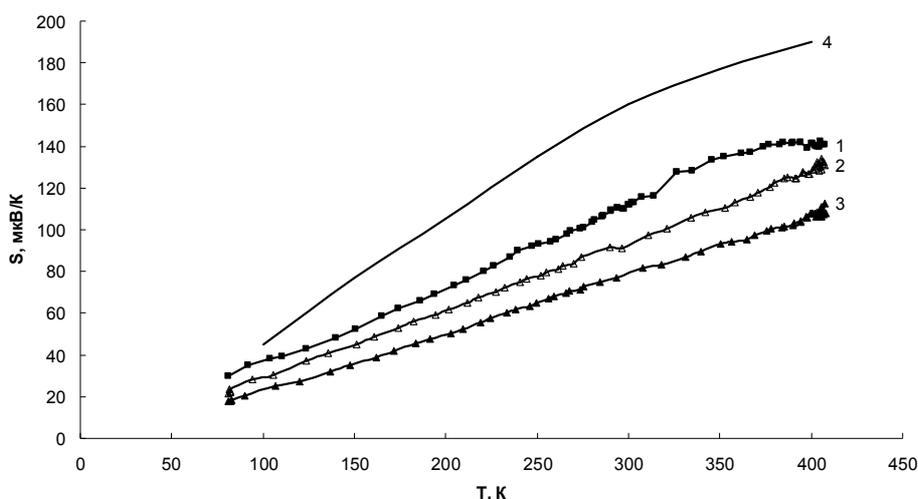


Рисунок 3 – Температурные зависимости коэффициента Зеебека для проводов в стеклянной оболочке $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ диаметрами 0.29 мм (1), 0.36 мм (2), 0.43 мм (3) и исходного слитка (4).

Показано, что задача получения ветвей для микроохладителей может быть решена при использовании метода Тейлора-Улитовского. Для получения высокоэффективных составов ветвей необходимо ввести коррективы в технологию ведения процесса, обеспечивающие соответствие заданному составу и учитывающие действие напряжений, создаваемых стеклянной оболочкой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 13-08-00041а

- [1] Попов И.А., Будюл П.П., Молошник Е.Ф., Ботнарь О.В. Термоэлектричество № 2, 38 (2008).
- [2] Меглей Д., Данту М., Дону С., Руссу А. Термоэлектричество № 2, 65 (2009).
- [3] Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В. Неорганические материалы, 37, 199 (2001).
- [4] Умнов П.П., Куракова Н.В., Шалимов. Ю.С., Петржик М.И., Шалыгин А.Н., Колмаков А.Г., Молоканов В.В. Перспективные материалы №1,79 (2009).

СПЕКТРАЛЬНО-СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМОННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Замковец А.Д., Понявина А.Н.

Институт физики им. Б.И.Степанова НАН Беларуси, г. Минск

Плазмонные наноконпозиты обладают уникальными оптическими и оптоэлектронными свойствами благодаря наличию у них в видимом диапазоне полос поверхностного резонансного плазмонного поглощения (ПРПП), связанных с коллективными колебаниями электронной плотности в металлических наночастицах. Широкое применение получают плазмонные композиты в оптике и оптоэлектронике, при разработке высокочувствительных сенсоров для биологии и медицины.

На эксперименте одним из параметров, обеспечивающих возможность изменения спектральных характеристик плазмонной структуры, является величина поверхностной плотности наночастиц металла (ППМ). Для наночастиц Ag уже при ППМ порядка $(1-5) \cdot 10^{-7}$ г/см² в видимом диапазоне проявляется полоса ПРПП. Дальнейшее увеличение ППМ приводит к образованию плотноупакованных монослоев наночастиц, характеризующихся наличием значительного отражения в области плазмонного резонанса. Это позволяет создавать многослойные системы, в которых при четвертьволновой толщине промежуточных диэлектрических прослоек достигается усиление ПРПП с одновременным уменьшением отражения образца за счет деструктивной межслойной интерференции.

Представляют практический интерес специальные оптические покрытия, характеризующиеся высоким уровнем поглощения электромагнитного излучения в широкой области видимого диапазона и низким коэффициентом отражения в области поглощения. Расширение ПРПП может быть достигнуто увеличением параметра перекрытия и размера наночастиц в монослое. Такого вида структуры, создаваемые на основе фотонно-плазмонных систем Ag-Na₃AlF₆, должны содержать большое количество плазмонных слоев, получаемых в процессе термического осаждения. Например, остаточное пропускание в максимуме полосы ослабления $T < 1\%$ достигается в 14-слойной системе, содержащей в своем составе 7 монослоев металлических наночастиц со средним размером порядка 10-20 нм (рисунок 1а, кривая 1). Однако область высокого подавления излучения для такой системы небольшая, порядка 100 нм, и ее дальнейшее расширение может быть достигнуто при увеличении числа слоев. Кроме этого, для такой системы наблюдается достаточно существенное остаточное отражение в области $\lambda > 500$ нм (кривая 1 на рисунке 1б).

Использование тонкопленочных полимерных подложек позволяет наращивать общее количество слоев в композите, используя элементарные системы с фиксированным числом слоев, получаемых в процессе термического осаждения. Это становится возможным благодаря тому, что формирование многослойного наноконпозита производится при определенных термобарических условиях из элементарных наноструктур, расположенных на тонкопленочных полимерных подложках.

Существенное влияние на спектральные характеристики наноконпозита оказывает наличие градиентности параметров металлосодержащих монослоев, в частности ППМ и размеров наночастиц. В этом случае может быть значительно уменьшено остаточное отражение поглощающего композита в видимом диапазоне. На рисунке 1 (кривые 2 и 3) приведены спектральные характеристики продольно-градиентных плазмонных наноструктур, в которых масса металла монотонно уменьшается от слоя к слою по мере удаления слоев от подложки. Для композита 2 соотношение максимальной и минимальной масс металла в монослое составляет 2:1, а для композита 3 – 3:1. Для всех систем на рисунке

1 суммарное содержание металла в композите является одинаковым. Как видно из рисунка 1, наличие градиентности существенно трансформирует спектры пропускания и отражения. Повышение степени градиентности в композите при сохранении общей массы металла

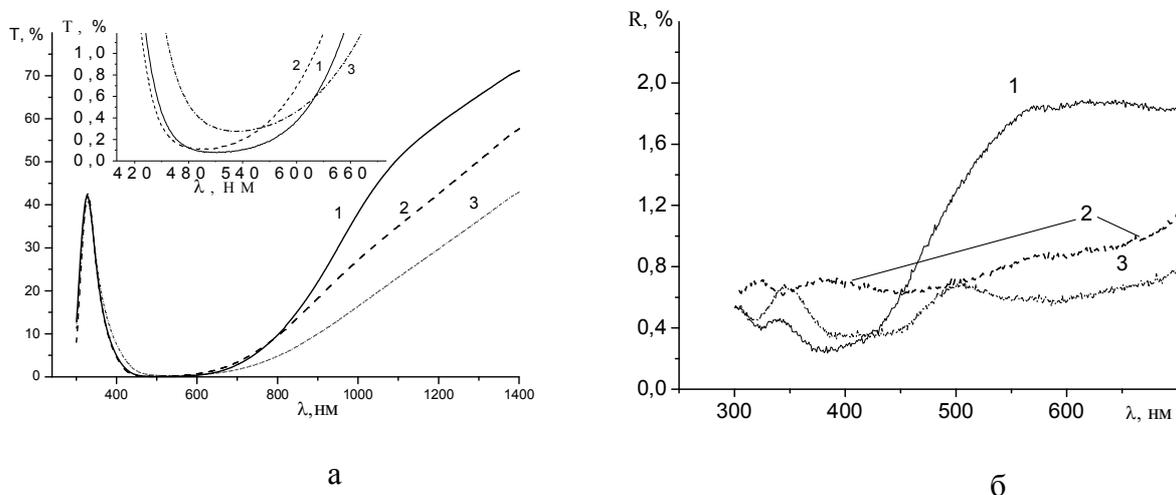


Рис. 1. Спектры пропускания (а) и отражения (б) композитов с одинаковым суммарным содержанием металла: 1 – все монослои частиц одинаковы (1); 2 и 3 – продольно-градиентные системы с меньшей и большей степенью градиентности.

приводит к уменьшению пропускания системы в длинноволновом диапазоне, примыкающем к полосе ПРПП. При этом максимальное ослабление в полосе ПРПП снижается по сравнению с системой, все плазмонные слои в которой одинаковы (см. вставку к рисунку 1а). В то же время отражение композитов в видимом диапазоне в градиентных системах существенно уменьшается.

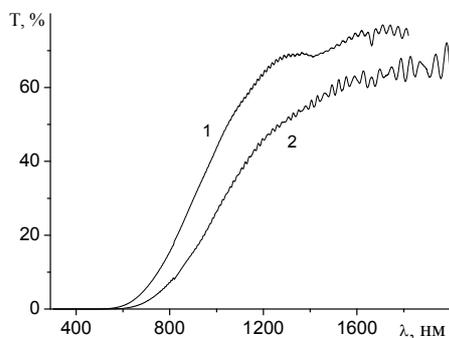


Рис. 2. Отрезающие фильтры: 1 – содержит 8 монослоев Ag с ППМ $7.66 \cdot 10^{-6}$ г/см²; 2 – содержит 4 монослоя Ag с ППМ $5.5 \cdot 10^{-6}$ г/см² и 8 монослоев Ag с ППМ $7.66 \cdot 10^{-6}$ г/см².

изготовленные на основе систем Ag - Na₃AlF₆ при количестве 10-12 монослоев Ag на полимерных подложках, в широком спектральном интервале (порядка 300 нм) подавляют излучение до уровня $10^3 - 10^4$ при остаточном отражении менее 1 %. Наличие полимерных компонентов уменьшает механические напряжения в термически осажденных слоях, что способствует повышению стабильности многослойной системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант № Ф12ОБ054).

ЗОНДОВАЯ ЭЛЕКТРОМЕТРИЯ КАК МЕТОД ВИЗУАЛИЗАЦИИ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Жарин А.Л., Гусев О.К., Воробей Р.И., Тявловский А.К., Тявловский К.Л., Свистун А.И.,
Дубаневич А.В.

Белорусский национальный технический университет
220013, РБ, г. Минск, пр. Независимости, 65, e-mail: nilpt@tut.by

Поверхностный электростатический потенциал является универсальным параметром, содержащим информацию о химических, структурных, механических, электронных и прочих свойствах поверхностей материалов, а также границ раздела материалов с диэлектрическими и проводящими покрытиями. В случае металлов и полупроводников основной вклад в формирование потенциального рельефа поверхности вносит такая фундаментальная величина, как работа выхода электрона (РВЭ).

Наиболее перспективными методами контроля состояния прецизионных поверхностей являются методы, основанные на регистрации изменений РВЭ (электрического потенциала поверхности, для диэлектриков), измеряемой через контактную разность потенциалов (КРП). Методы определения РВЭ по КРП, объединяемые общим термином «зондовая электрометрия», являются бесконтактными, не требуют каких-либо специфических внешних условий и имеют относительно простое практическое воплощение, что позволяет использовать их в процессе различных воздействий на поверхность (механических, электромагнитных, световых, зарядовых и т.п.). Визуализация потенциального рельефа позволяет находить «артефакты» на поверхности, не разрешаемые прочими методами, включая оптические.

Измерения потенциала поверхности является не тривиальной задачей, поскольку потенциал поверхности – это внутреннее свойство объекта измерений, а не внешний потенциал. Он не может быть измерен простым подключением вольтметра и, более того, создание любого контакта для прямых измерений поверхностного потенциала необратимо изменяет свойства поверхности и, соответственно, измеряемую величину.

Наиболее широко применяется метод Кельвина, модифицированный Зисманом (рисунок 1а). В нем измеряемый и эталонный образцы формируют плоский конденсатор емкостью C_{12} , одна из пластин которого вибрирует под действием электромеханического вибратора. Вследствие различия РВЭ материалов пластин конденсатора он будет иметь заряд:

$$Q = C_{12} \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{e} = C_{12} U_{CPD} \quad (1)$$

где: φ_1 и φ_2 – РВЭ исследуемой и эталонной поверхностей, соответственно;
 e – заряд электрона; U_{CPD} – КРП.

Емкость конденсатора C_{12} при периодическом изменении расстояния между эталонным и измеряемым образцами также периодически изменяется со временем. При достаточно большом сопротивлении резистора R_L заряд не будет успевать стекать с обкладок конденсатора за период изменения емкости, что вызовет появление на входе предусилителя переменного сигнала. С помощью внешнего источника на конденсатор подается напряжение компенсации U_{comp} такой величины, чтобы переменный сигнал стал нулевым, т. е. чтобы оно скомпенсировало КРП. При этом $U_{comp} = -U_{CPD}$. В современных измерителях КРП

напряжение компенсации вырабатывается автоматически с помощью соответствующих электронных схем (фазовый детектор и интегратор) и она постоянно отслеживает значение КРП.

Общее уравнение, описывающее ток в конденсаторе Кельвина имеет вид:

$$i = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(C_{12}U_{CPD})}{dt} = U_{CPD} \frac{dC_{12}}{dt} + C_{12} \frac{dU_{CPD}}{dt} \quad (2)$$

В методе Кельвина-Зисмана полагается, что КРП не изменяется за период колебаний эталонного образца, т.е. второй член уравнения 2 полагается равным нулю, а сигнал формируется только за счет изменения емкости вызванной колебаниями пластины.

Для исследования топологии распределения РВЭ по поверхности был разработан, так называемый, не вибрирующий зонд (НВКРП) [1], т.е. разновидность метода Кельвина, в котором отсутствуют механические колебания пластины конденсатора (рисунок 1b).

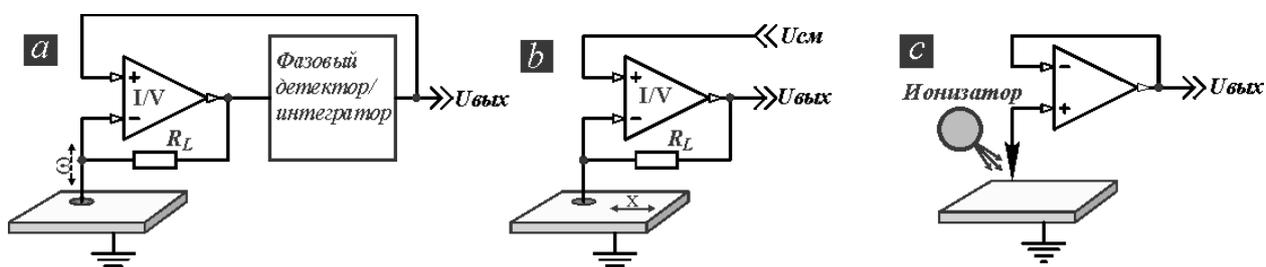


Рисунок 1 – Схематичное представление методов зондовой электрометрии: **a** - метод Кельвина-Зисмана; **b** – метод не вибрирующего конденсатора; **c** – ионизационный метод.

В НВКРП эталонный образец и исследуемая поверхность также формируют плоский конденсатор, однако эталонный образец не вибрирует, а перемещается относительно исследуемой поверхности. Если поверхность не имеет значительных геометрических особенностей, тогда членом dC_{12}/dt в уравнении (2) можно пренебречь, а член dU_{CPD}/dt вносит основной вклад в выходной сигнал. Выходной сигнал возникает при прохождении зонда над участками поверхности с геометрическими неоднородностями (в соответствии с первым членом уравнения 2), а также над участками поверхности с электропотенциальной неоднородностью (второй член уравнения 2). Разделение геометрических и электропотенциальных вкладов, а также уменьшение шумов решается путем компьютерной обработки сигнала при многократном прохождении зонда над одним и тем же участком поверхности и подачей на зонд регулируемого постоянного потенциала ($V_{см}$). НВКРП обеспечивает получение не абсолютного значения КРП, а ее производной, т.е. позволяет отслеживать «аномальные» зоны на поверхности, при этом типичные проблемы классического метода КРП (влияние окружающей среды и т.п.) практически исчезают.

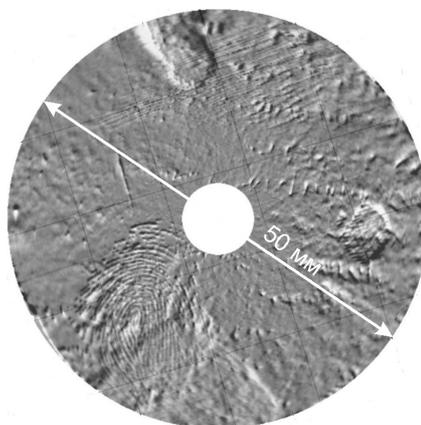
Еще одной разновидностью методов КРП, является ионизационный зонд (рис. 1c). Воздушный зазор между обкладками конденсатора ионизирован источником радиоактивных частиц (или внешним электростатическим ионизатором). При этом в отличие от методов, основанных на динамическом конденсаторе, измерения потенциала поверхности будет происходить за счет регистрации и анализа ионного тока, возникающего вследствие разности потенциалов между зондом и исследуемой поверхностью. В отличие от методов, использующих динамический конденсатор, размер зонда здесь не критичен и, в пределах, может использоваться игла, как и в атомно-силовом микроскопе. Несмотря на простоту схемы измерения, реализация метода затруднена как из-за высоких требований к входным

параметрам усилителя, так и из-за требований безопасности работы с источниками ионизации.

Описанные методы характеризуются различными совокупностями метрологических параметров и функциональных возможностей: разрешающей способностью, чувствительностью (достигающей 0,1-1 мэВ), скоростью измерения и т.д., что позволяет оптимизировать выбор конкретного метода в зависимости от объекта исследования. Так, возможна визуализация электрического потенциала с пространственным разрешением единицы - десятки микрометров, или визуализация с высокой точностью электрического потенциала, но худшим пространственным разрешением, или визуализация с меньшей статической чувствительностью, но малым временем измерения и т.д.

Как пример визуализации поверхности с использованием НВКРП на рисунке 2 показан электропотенциальный рельеф полированной, оптически однородной поверхности металлического образца с алмазоподобным покрытием. Несмотря на высокое качество обработки поверхности, потенциальное изображение имеет достаточно много неоднородностей.

Рисунок 2 – Электропотенциальное изображение оптически однородного полированного образца с нанесенным алмазоподобным покрытием, полученное методом невибрирующего конденсатора (НВКРП). В качестве зонда использовалась швейная игла, диаметром ~ 7 мкм. Выявлен отпечаток пальца, оставленный до нанесения покрытия.



Измерения электрического потенциала в сочетании с дополнительными воздействиями на поверхность образца позволяют получить информацию о ряде физических параметров поверхности, недоступную другим неразрушающим методам контроля. Так, при воздействии на поверхность структуры «полупроводник-диэлектрик» коронным разрядом анализ динамики изменения потенциала поверхности позволяет определить время жизни и длину диффузии неравновесных носителей заряда; воздействие оптическим излучением позволяет определять величину приповерхностного изгиба энергетических зон полупроводника, а воздействие умеренным нагревом (до 200 °С) или инфракрасным излучением – визуализировать распределение примеси железа в кремнии, что является актуальной задачей в технологии производства микроэлектронных компонентов. Методы зондовой электрометрии хорошо сочетаются с механическими воздействиями на поверхность образца при трении, в том числе и для подвижных образцов, что позволяет использовать их для исследования изменений РВЭ поверхности в динамике трения [2].

[1] Danyluk, S., Zharin, A.L., Zanoria, E., Hamall, K. The non-vibrating capacitance probe for wear monitoring [Patent]. - US patent 5,974,869.1999.

[2] Zharin, A. L. Contact Potential Difference Techniques as Probing Tools in Tribology and Surface Mapping // Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology (edited by B. Bhushan). – Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2010. – P. 687-720.

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO С ЛЕГИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ

Колешко В.М., Гулай А.В., Шевченко А.А., Кузнецова Т.А., Гулай В.А.

Белорусский национальный технический университет
Минск, пр. Независимости, 65

Тонкие пленки оксида цинка с легирующими добавками соединений редкоземельных элементов (оксидов и фторидов РЗЭ) при их концентрации 1–4% по массе получали путем ионно-лучевого распыления керамических мишеней стехиометрического состава. Морфологию поверхности тонких пленок с толщинами нанометрового масштаба исследовали методом атомной силовой микроскопии (АСМ) с использованием прибора НТ-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) со стандартными кремниевыми зондами производства «MicroMasch» Со (Россия). Радиус закругления зонда составляет 10 мкм, разрешение микроскопа по вертикали — 0,2 нм, по горизонтали — 2 нм. Использовался режим топографии, а также режим латеральных сил («Торсион»), при котором регистрируется величина кручения консоли зонда, за счет чего обеспечивается более высокая чувствительность к границам зерен.

При осаждении тонких пленок ZnO-YF₃ (1% по массе) в течение 6–10 мин шероховатость их поверхности составляет 0,1–0,5 нм на поле 1,5x1,5 мкм. Изображение рельефа поверхности в режиме топографии содержит шумовые помехи в виде параллельных срывов по горизонтали и полос через равные промежутки по диагонали, что происходит из-за высокой гладкости поверхности кремниевой подложки (рис. 1). При этом четких границ зерен не наблюдается, так как зеренная структура на данной стадии роста тонкой пленки не успевает сформироваться. В режиме «Torsion» можно обнаружить появление темных округлых островков на фоне более светлой матрицы подложки, которые состоят из кластеров размером менее 20 нм.

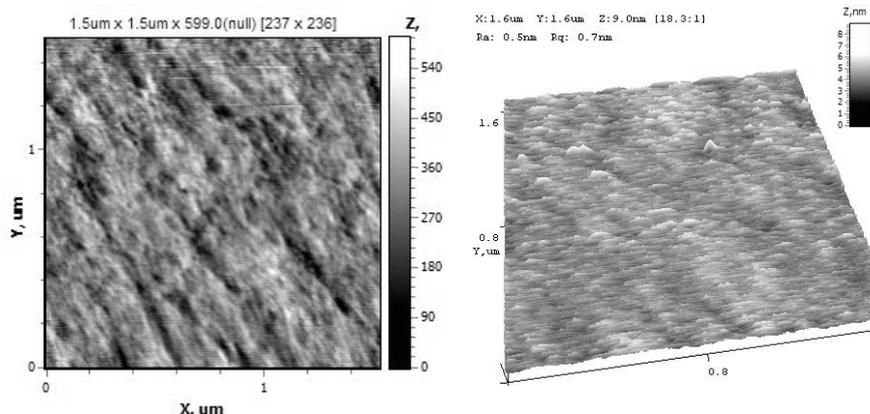


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности тонкой пленки при длительности осаждения 6 мин под углом 90°: а — 2D изображение в режиме латеральных сил, поле сканирования 5x5 мкм; б — 3D изображение в режиме топографии, поле сканирования 1,5x1,5 мкм.

Увеличение длительности осаждения до 60 мин приводит к формированию поликристаллической тонкой пленки с явно выраженной зеренной структурой; шероховатость поверхности пленки на поле 1,3x1,3 мкм составляет 1,3 нм (рис. 2). В режиме латеральных сил выявляется двухфазная структура — наблюдаются темные округлые зерна

диаметром около 20 нм и светлые диаметром около 50 нм. Границы светлых зерен четкие, хорошо выражены, зерна имеют округлую форму. Темные зерна располагаются, как правило, в тройных узлах границ светлых зерен, в углублениях. Их количественное содержание, распределение по площади пленки и контраст по отношению к остальной поверхности позволяет предположить в них фазу, содержащую иттрий.

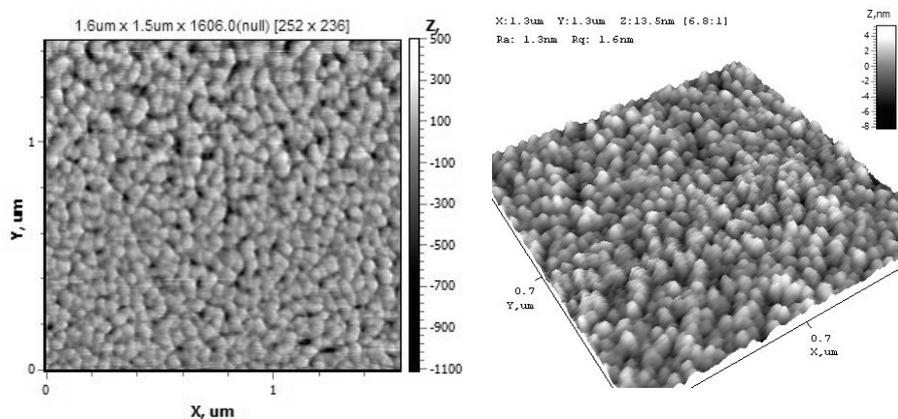


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности тонкой пленки при длительности осаждения 60 мин под углом 90° : а — 2D изображение в режиме латеральных сил, поле сканирования 1,6x1,6 мкм; б — 3D изображение в режиме топографии, поле сканирования 1,3x1,3 мкм.

Степень развитости кристаллитов тонкой пленки зависит как от длительности процесса осаждения, так и от угла между потоком осаждаемого материала и поверхностью подложки. Так, при уменьшении угла от 90 до 30° шероховатость поверхности тонкой пленки снижается почти вдвое — с 1,3 нм до 0,6 нм на поле 1,3x1,3 мкм. В режиме «Torsion» наблюдаются вытянутые зерна светлой фазы, длина их более чем в два раза превосходит ширину; в режиме топографии границы зерен менее выражены, размыты (рис. 3).

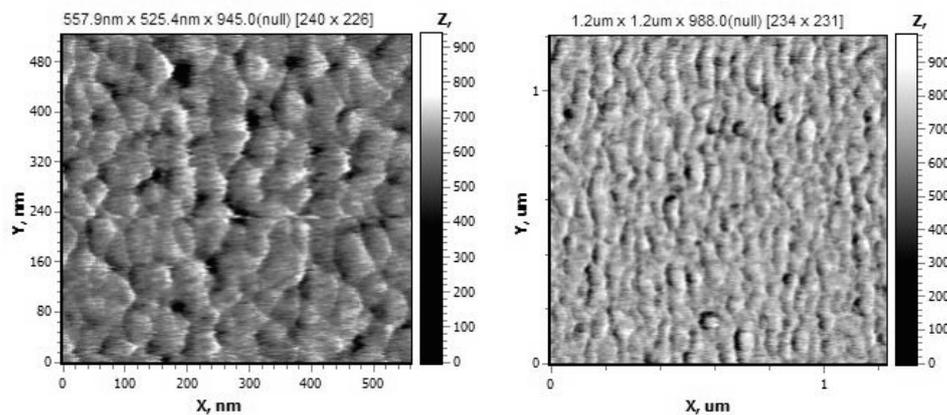


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности тонкой пленки (режим латеральных сил) при длительности осаждения 60 мин: а — угол осаждения 90° , поле сканирования 0,5x0,5 мкм; б — угол осаждения 30° , поле сканирования 1,2x1,2 мкм.

Текстура выявляется при расположении ее оси по диагонали по отношению к направлению сканирования в АСМ. Направление вытянутости зерен определяется путем последовательного сканирования поверхности в двух взаимно перпендикулярных направлениях. При сканировании вдоль направления текстуры границы зерен выявляются

только в режиме топографии, а при сканировании поперек направления текстуры — в режиме «Torsion», что вполне согласуется с принципом действия латеральных сил в режиме «Torsion» атомного силового микроскопа.

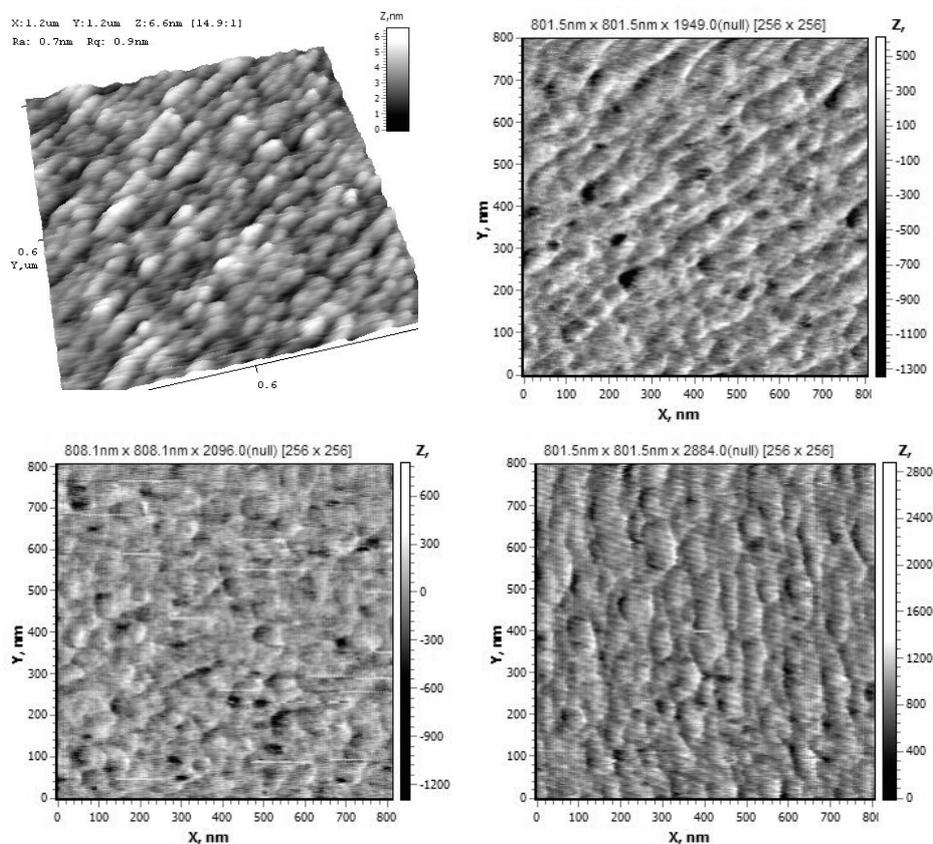


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности тонкой пленки при длительности осаждения 60 мин под углом 90° : а — 3D изображение в режиме топографии, поле сканирования 1,2x1,2 мкм; б, в, г — 2D изображение в режиме латеральных сил, поле сканирования 0,8x0,8 мкм; текстура расположена под углом 45° (а, б), 0° (в), 90° (г) к направлению сканирования.

Сравнивая морфологию поверхности тонких пленок, полученных при разной длительности распыления мишени, можно отметить следующее. Округлые островки темной фазы (режим «Torsion») наблюдаются во всех пленках примерно в одинаковых количествах, при этом во всех образцах они приблизительно одного размера. По-видимому, это фаза, содержащая редкоземельный элемент, которая кристаллизуется на подложке первая. При этом количество распределенных по поверхности островков, содержащих иттрий, при концентрации YF_3 1% и 4% по массе отличается незначительно. Можно сделать предположение, что соединения редкоземельных элементов служат дополнительными центрами кристаллизации оксида цинка при формировании тонкой пленки.

Исследования структуры тонких пленок оксида цинка представляют значительный интерес при создании с их использованием сенсоров различных физических параметров, в частности сенсоров концентрации газов. От размеров зерен в тонкой пленке и развитости их границ в значительной степени зависит интенсивность процессов адсорбции и диффузии, что в конечном итоге определяет рабочие характеристики газовых сенсоров на основе тонких пленок оксида цинка.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Pb_{0.2}Sn_{0.8}Te$, ПОЛУЧЕННОГО ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ СОЛЕЙ

Иванова Л.Д., Леонтьев В.Г., Гранаткина Ю.В., Петрова Л.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), Ленинский проспект, 49, 119991 Москва, Россия, ivanova@imet.ac.ru

Теоретические [1] и экспериментальные [2,3] исследования указывают на значительное увеличение в наноструктурных системах термоэлектрической эффективности $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, где α , σ , κ и T - коэффициент Зеебека, электропроводность, теплопроводность и температура в градусах Кельвина, соответственно. Сплавы на основе PbTe являются одними из лучших среднетемпературных термоэлектрических материалов. Повышение термоэлектрической эффективности этих материалов возможно за счет получения наноразмерной структуры и за счет усложнения состава. Например, для горячепрессованных образцов твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с $x = 0.5$ и 0.6 получают максимальные значения $ZT=0.8-0.9$ при $800-850$ К, когда α достигает оптимальной величины (200 мкВ/К) [4].

Настоящее исследование касается изучения возможности использования наноразмерных порошков для получения высокоэффективных термоэлектрических материалов на примере твердого раствора $Pb_{0.2}Sn_{0.8}Te$. Для получения таких порошков использовали метод термического разложения солей свинца и олова в присутствии теллура, который описан нами в [5], где были определены условия получения образцов твердого раствора PbTe–SnTe с содержанием SnTe от 0 до 100 мол.%. Электропроводность этих образцов была низкой, вплоть до состава $Pb_{0.2}Sn_{0.8}Te$. В данной работе исследованы термоэлектрические свойства при комнатной температуре горячепрессованных образцов этого состава в зависимости от условий синтеза порошка и термообработки образцов. Синтез порошков твердого раствора $Pb_{0.2}Sn_{0.8}Te$ проводили из механической смеси ацетата свинца Pb (CH₃COO)₂ · 3H₂O, оксалата олова Sn(C₂O₂) и порошкообразного теллура в восстановительной атмосфере. Чтобы компенсировать испарение теллура при синтезе, порошковая смесь содержала избыточный теллур по отношению к стехиометрическому составу в количестве (5 ат.%). Эту смесь загружали в кварцевую лодочку, нагревали со скоростью 15–20 К/мин до температуры синтеза (340–430⁰С) и выдерживали при этой температуре от 1 до 3 часов. Охлаждали со скоростью 5–10 К/мин до 100⁰С в токе водорода, и до комнатной температуры охлаждали в токе гелия. Скорость потока газа составляла 100 мл/мин. В результате синтеза получали полидисперсный порошок, средняя крупность частиц которого была обратно пропорциональна величине удельной поверхности S, и составляла 50-300 нм. Порошок из слитка, сплавленного из компонентов твердого раствора в вакуумированной кварцевой ампуле при температуре 1000⁰С (выдержка около 1 часа с перемешиванием расплава), получали измельчением слитка в агатовой ступке до размера частиц менее 100 мкм. Образцы с мелкокристаллической структурой получали холодным и горячим прессованием порошков. Холодное и горячее прессование проводили при давлении $P = 50$ МПа на воздухе в стальных пресс-формах. Время нагрева до температуры прессования (350–370⁰С) составляло ~ 1 час, выдержка при температуре прессования 1-2 мин. Образцы для измерения свойств размером 5×5×12 мм³ были вырезаны из шайб диаметром 15 мм и толщиной 2-8 мм. Горячепрессованные образцы отжигали в токе водорода при температурах 350⁰С и 600⁰С по 8 часов.

Термоэлектрические свойства, измеренные при комнатной температуре, образцов твердого раствора $Pb_{0,2}Sn_{0,8}Te$, спрессованных из порошков, полученных термическим разложением солей, приведены в таблице 1. Для сравнения в таблице приведены свойства образца из порошка, полученного механическим измельчением слитка, сплавленного из компонентов.

Таблица 1. Термоэлектрические свойства: коэффициент Зеебека (α), электропроводность (σ) и теплопроводность (κ) при комнатной температуре в зависимости от условий получения порошка: температуры (Т) и времени (t) синтеза, удельной поверхности (S) и режимов термообработки горячепрессованных образцов твердого раствора $Pb_{0,2}Sn_{0,8}Te$

№ обр	Условия получения порошка			Неотожженные			Отжиг 350 °С 8 ч			Отжиг 600 °С 8 ч		
	Т, °С	t, ч	S, м ² /г	α , мкВ/К	σ , См/с м	$\kappa \times 10^3$, Вт/см К	α , мкВ/К	σ , См/с м	$\kappa \times 10^3$, Вт/см К	α , мкВ/К	σ , См/с м	$\kappa \times 10^3$, Вт/см К
1	430	1	3,0	33	1900	24	-	-	-	-	-	-
2	360	2	6,8	34	1400	30	30	3550	25	22	4600	27
3	340	3	7,4	37	1500	28	38	2000	20	40	2400	21
4	измельчение слитка			22	4100	40	20	4400	43	23	4000	37

При комнатной температуре у неотожженных образцов, полученных разложением солей (№№ 1-3), коэффициент Зеебека и теплопроводность почти не зависят от размера частиц порошка, из которого были спрессованы образцы, и составляют 35 ± 2 мкВ/К и $(27 \pm 3) \times 10^{-3}$ Вт/см К, соответственно. Неотожженные образцы № 2 и № 3, спрессованные из порошка с близкими размерами частиц, имели одинаковую электропроводность. Электропроводность же образца № 1, полученного из крупного порошка с удельной поверхностью ~ 3 м²/г, была более высокой. После термообработки существенно возросла электропроводность этих образцов, что может быть связано с переходом образцов в равновесное состояние. На термоэлектрические свойства образца № 4 из порошка, полученного механическим измельчением слитка, термообработка не оказала существенного влияния. Если сравнивать свойства отожженного образца № 2, полученного разложением солей, со свойствами образца № 4, то можно видеть, что при близких значениях электропроводности и коэффициента Зеебека теплопроводность последнего почти на 30% выше, чем у образца № 2. По-видимому, материал из порошка, полученного термическим разложением солей свинца и олова в присутствии частиц теллура, будет иметь более высокий коэффициент термоэлектрической эффективности.

Исследования порошков твердого раствора $Pb_{0,2}Sn_{0,8}Te$, полученных термическим разложением солей, с помощью сканирующей электронной микроскопии показали, что все порошки имели кораллообразную структуру. Частицы порошков имели размеры от нескольких десятков нанометров до нескольких микрон. Типичная форма частиц порошка с удельной поверхностью 5 м²/г представлена на рисунке (1). Как показали исследования, проведенные на оптическом и растровом микроскопах, микроструктура неотожженных образцов, спрессованных из этих порошков, была не однофазной. Кроме твердого раствора она содержала включения теллура, эвтектику на основе теллура, которые на фото(2) выглядели в виде светлых включений, и окислы по границам зерен. После отжига при 350 °С

в течение 4 часов структура образцов стала более однородной, в образцах наблюдалось большое количество пор и по границам зерен остались окислы (3), что было подтверждено результатами микрорентгеноспектрального анализа (таблица 2). Для этих образцов размеры зерен не превышали 2 мкм (3).

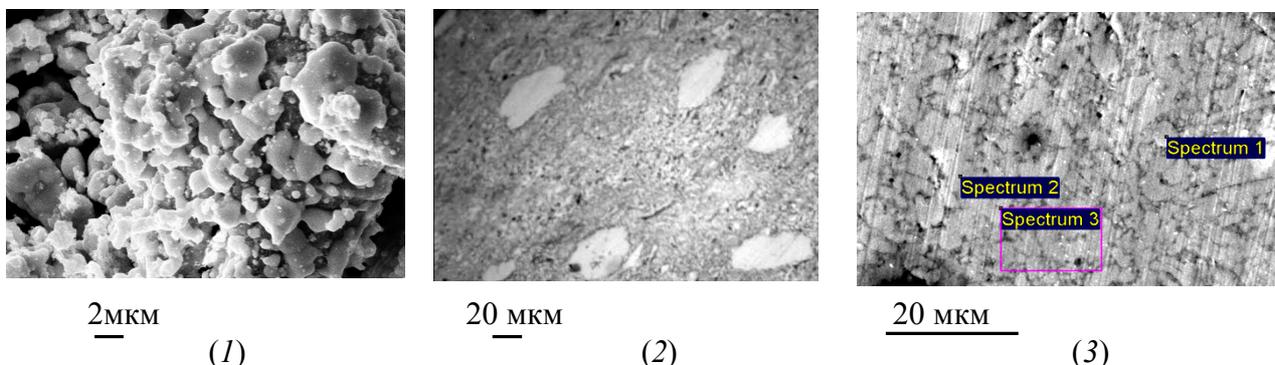


Рисунок – Микроструктуры порошка с $S = 5 \text{ м}^2/\text{г}$ (1), горячепрессованных образцов: №2, неотожженного (2), и №3, отожженного 4 часа при 350°C (3), полученные на растровом (1,3) и оптическом (2) микроскопах. Номера образцов соответствуют номерам таблицы 1.

Таблица 2. Данные микрорентгеноспектрального анализа образца № 3 (таблица 1) после отжига 4 часа при 350°C

	O	Sn	Te	Pb
Spectrum 1	-	44.9	48.25	7.46
Spectrum 2	-	45.36	48.16	7.48
Spectrum 3	29.79	31.98	34.03	7.19

Образец, полученный горячим прессованием из порошка, приготовленного из слитка, был однофазным и достаточно плотным, но размеры зерен в нем были больше размеров исходного порошка (более 100 мкм).

Таким образом, было установлено, что мелкокристаллические образцы твердых растворов теллуридов свинца и олова можно получать горячим прессованием порошков, приготовленных термическим разложением солей в присутствии теллура, с последующей термообработкой этих образцов, причем их теплопроводность значительно меньше (в $\sim 1,5$ раза), чем у горячепрессованных образцов из порошков, полученных измельчением слитка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа № 8)

- [1] Hicks L.D., Dresselhaus M.S. Phys. Rev. B **47**, 12727 (1993).
- [2] Hicks L.D., Harman T.C., Sun X., Dresselhaus M.S. Phys. Rev. B **52**, 10493 (1996).
- [3] Harman T.C., Taylor P.J., Spears D.L., Walsh M.P. J. Electron Mater. **29**, L.1 (2000).
- [4] Алексеева Г.Т., Ведерников М.В., Гуреева Е.А. и др. ФТП **34**, 935 (2000).
- [5] Leontyev V.G., Ivanova L.D., Bente K., Gremenok V.F. Cryst.Res.Technol. **47**, 561 (2012).

ВЫРАЩИВАНИЕ В ОДНОМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ЦИКЛЕ СЕРИИ КРИСТАЛЛОВ LiNbO₃:Mg С РАЗНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ДОБАВКИ

Бирюкова И.В., Макарова О.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ
РАН), 184200, Россия, г. Апатиты, Мурманская обл., мкр. Академгородок, д. 26а,
e-mail: palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Ниобат лития (НЛ) остается одним из наиболее востребованных материалов электронной техники и оптоэлектроники. Ужесточение требований к оптическим характеристикам кристаллов НЛ приводят к поиску путей их улучшения (например, путем легирования кристаллов нефоторефрактивными примесями (Me: Mg, Zn, В, Gd). Путь от сугубо научного исследования до технологии включает тщательное изучение влияния технологических и физико-химических параметров процесса на условия выращивания кристаллов НЛ:Me. При этом, важна оценка состава расплава при выращивании серии легированных кристаллов с разным содержанием добавки в одном технологическом цикле, т.е. из «одного тигля». В литературе, как правило, приводят результаты исследований влияния концентрации вводимой примеси на свойство выращенного кристалла для одного-двух составов расплава. Этого недостаточно для создания полноценной технологии кристаллов, легированных в широком диапазоне концентраций легирующей добавки. Необходимо проведение исследований во всем требуемом диапазоне концентраций легирующего элемента с малым шагом по концентрации. Приступая к работе с системой Me(Mg, Zn, В, Gd):НЛ, необходимо провести первоначальную оценку процесса выращивания, которую нам дает эффективный коэффициент распределения. Использовать существующие модели распределения примеси вдоль монокристалла, такие как Бартон-Прима-Слихтера (БПС) и Пфанна, которые хорошо применяются для моноэлементных монокристаллов при низкой концентрации легирующего элемента [1] в случае многокомпонентной системы затруднительно.

$$k_{эфф} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(-\frac{V_{кр} \cdot \delta}{D_{ж}}\right)} \quad (1)$$

V - скорость роста кристалла;

k₀ - равновесный коэффициент распределения;

D - коэффициент диффузии (~10⁻⁵ - 10⁻⁴ см²/сек);

δ - толщина диффузионного слоя, обогащенного примесью.

В случае многокомпонентного расплава, как это имеет место в системе Me(Mg, Zn, В, Gd):НЛ, модель распределения БПС практически не применима т.к. входящие в формулу (1) значения кинематической вязкости и коэффициента диффузии требуется определять для каждой рабочей системы и условий выращивания, что требует весьма трудоемких дополнительных исследований на специализированном оборудовании.

Оценить распределение легирующего элемента вдоль оси выращивания кристалла НЛ:Me, воспользовавшись моделью Пфанна также затруднительно, поскольку одно из основных допущений, которые он сформулировал о постоянстве k_{эфф} заведомо не

выполняется в краевых частях кристалла [1]. Теория роста кристаллов в настоящее время развивается и продолжают совершенствоваться модели роста кристаллов [2-3].

В работе [4] была показана зависимость оптических и структурных характеристик крупногабаритных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ от технологических параметров роста и послеростовой обработки и концентрации легирующей добавки. Использовать литературные данные по коэффициентам распределения, полученные при других условиях выращивания кристаллов, было бы некорректно. К тому же расчет равновесного коэффициента распределения, как уже говорилось выше, представляет отдельную самостоятельную задачу особенно для столь многокомпонентной системы как легированный НЛ.

В случае многокомпонентного кристалла со сравнительно малыми концентрациями легирующего элемента надежней в большей степени полагаться на эмпирические методы. Так в качестве оценки сложной системы расплав-примесь-кристалл мы использовали начальный (или оценочный) эффективный коэффициент распределения $k_{\text{эфн}}$ ($k_{\text{эфо}}$). Этот параметр также является отношением концентрации примеси в твердой фазе ($C_{\text{кр}}$) к ее концентрации в фазе жидкой ($C_{\text{р}}$), но только в самый начальный момент кристаллизации, когда концентрация примеси в объеме расплава максимально приближена к расчетной. Использование $k_{\text{эфн}}$ будет иметь смысл для выращивания серии легированных кристаллов в одном технологическом цикле при строгом фиксировании тепловых условий, уровня расплава, скоростей вращения и перемещения, а также доли закристаллизовавшегося расплава и геометрических размеров выращенных кристаллов НЛ:Ме, которые должны быть одинаковыми для всех кристаллов в серии.

Серии кристаллов НЛ:Ме с разной концентрацией примеси выращивали из «одного тигля», а именно: шихта с начальной минимальной из планируемого диапазона концентрацией легирующего элемента загружалась в тигель и это значение принимали за $C_{\text{р}}$ первого кристалла ($C_{\text{р1}}$). После того как первый кристалл был выращен, его взвешивали, отрезали тонкую пластину от верхней (конусной) и нижней (торцевой) частей и с помощью методов химического анализа определяли в них концентрацию примеси $c_{\text{в1}}$ и $c_{\text{н1}}$. Соответственно, для расчетов догрузки легирующего элемента брали их среднее значение $c_{\text{ср1}}=(c_{\text{н1}}+c_{\text{в1}})/2$. Для расчета $k_{\text{эфн}}$ в качестве $C_{\text{кр}}$ брали концентрацию примеси в верхней части були т.е. $C_{\text{кр}}=c_{\text{н}}$, тогда начальный (или оценочный) эффективный коэффициент распределения для первого кристалла

$$k_{\text{эфн1}} = C_{\text{кр}} / C_{\text{р}} = c_{\text{н1}} / C_{\text{р1}} \quad (2)$$

Зная вес выращенного кристалла, концентрацию примеси $c_{\text{ср1}}$ в выращенном кристалле, а также шаг изменения концентрации легирующей добавки рассчитывали догрузку для выращивания следующего кристалла в серии и т.д. Рассчитанное таким же образом значение концентрации примеси соответствует $C_{\text{р}}$ для следующего кристалла в серии, т.е. $C_{\text{р2}}$.

По данной схеме ранее были выращены серии кристаллов ниобата лития, легированные редкоземельными элементами [5]. В настоящей работе с использованием вышеизложенных методик, из «одного тигля» были выращены крупногабаритные монокристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ с различным содержанием магния 3, 4, 4.5, 5 мол. % (кристаллы № 1, 2, 3, 4). Легирование расплава производилось от меньшей концентрации к большей с шагом 1 и 0.5 мол. % (таблица 1). При выращивании серии монокристаллов сохранялись условия постоянства всех технологических параметров процесса, включая вес и габариты выращенных монокристаллов, а также уровень расплава в тигле.

Выращивание кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ проводили в воздушной атмосфере из платиновых тиглей \varnothing 120 мм, на установке индукционного типа «Гранат» с рабочей частотой силового генератора 2.5 кГц. График изменения температуры по оси теплового узла приведен на рис.1. Осевой градиент над расплавом составлял 1.4 град/см, а в зоне

послеростового отжига монокристалла была сформирована практически изотермическая область при температуре 1208°C. Уровень расплава находился ~ на 30 мм ниже кромки тигля, что стало возможным благодаря конструкции смотрового окна установки «Гранат» и обеспечило постоянство тепловых условий на протяжении всего процесса роста.

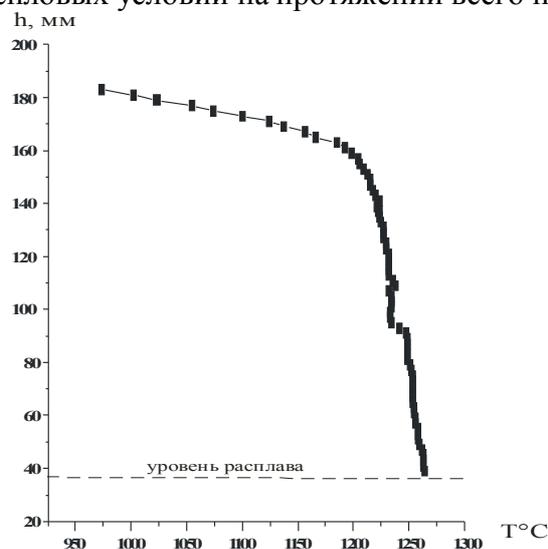


Рисунок 1 – Изменение температуры вдоль оси теплового узла.

Таблица 1 Характеристики серии кристаллов LiNbO₃:Mg

№ кристалла	C _p , мас. % (Mg)	C _{кр} , мас. % (Mg)	K _{эфн}	Вес були, г	Длина були, мм
1	0.79	Конус-0.91 Торец- 0.86	1.15	1270	45
2	1.07	Конус-1.13 Торец-1.08	1.06	1260	46
3	1.36	Конус-1.33 Торец-1.28	0.98	1297	45
4	1.55	Конус-1.39 Торец-1.38	0.90	1309	47

Приведенная выше схема постановки эксперимента позволяет получить данные о системе расплав-кристалл-примесь при сколь угодно малом шаге изменения исходной концентрации в расплаве.

- [1] Ю.М. Таиров, В.П. Цветков. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. Высшая школа, М. (1983). 271с.
- [2] И.В.Мочалов. Выращивание оптических кристаллов. Конспект лекций. Часть 1. СПбГУ ИТМО, СПб. (2010). 80с.
- [3] Н.А.Балдина, Б.В.Васекин, В.А.Гончаров. Теор. Основы Хим. Техн. **43**, 371 (2009).
- [4] М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, О.В. Макарова, Н.В. Сидоров, В.В. Ефремов. Неорг.Мат. **49**,. 293 (2013).
- [5]M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, N.V. Sidorov, A.V. Denisov, V.T. Kalinnikov, P.G.R. Smith, V.Ya. Shur. J.Crystal Growth. **291**, 390 (2006).

ТЕПЛОВОЙ РАСЧЕТ КАМЕРЫ ПЕЧИ КРИСТАЛЛИЗАТОРА

ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

¹Гурецкий С.А., ¹Лугинец А.М., ¹Кравцов А.В., ²Колпащиков В.Л.,
²Яновский С.Ю., ³Малютин В.Б.

¹ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
220072 РБ, г.Минск, ул.П.Бровки, 19, e-mail: crystal2@iftf.bas-net.by
²ИТМО НАН Беларуси, 220072 РБ, г.Минск, ул.П.Бровки, 15, e-mail: yan@hmti.ac.by
³Институт математики НАН Беларуси, 220072 РБ, г. Минск, ул. Сурганова, 11,
e-mail:malyutin@im.bas-net.by

Устройство для выращивания кристаллов является высокотемпературным тепловым узлом, который конструируется таким образом, чтобы реализовать метод вытягивания по Чохральскому с соблюдением основных технических требований (замкнутости системы, аксиальной симметрии, обеспечения плавления и кристаллизации материалов). В комплектацию теплового узла обычно входит до десятка разных материалов, отличающихся теплофизическими свойствами. Геометрия расположения конструкции из этих материалов достаточно сложна. Учитывая, что в тепловом узле радиационный теплоперенос играет значительную роль, можно отметить трудности, которые возникают из-за взаимного затенения отдельных частей теплового узла другими элементами конструкций.

Повышение экономичности технологического узла достигается путем выбора лучших теплоизоляционных материалов, оптимизации расположения теплоэкранирующих систем. Любая модификация устройства должна моделироваться и испытываться с точки зрения возможности улучшения выходных параметров выращивания кристалла. С этой целью проведен анализ процесса теплопереноса в камерах печей-кристаллизаторов промышленной установки К5067. На основе модели радиационно-конвективного теплообмена в камере печи и пространстве между наружной стенкой печи и водоохлаждающим кожухом проведены параметрические исследования по определению закономерности изменения тепловых потоков и температур зон камеры печи и температур нагревателей в зависимости от геометрических параметров печи, теплофизических и радиационных свойств материалов стенок печи и изоляции и мощностей, подводимых к нагревателям.

Основными узлами установки К5067 являются камера, в нижней части которой размещена тигельная печь, механизм вытягивания и вращения, установленный на фланце, имеющемся в верхней части камеры, механизм датчика массы под камерой установки, стойка с контрольно-регулирующей аппаратурой.

В установке используется безмуфельная тигельная печь, состоящая из донного и бокового нагревателей, корпуса печи, слоя теплоизоляции, кожуха и крышки.

Расчет теплообмена в печах-кристаллизаторах для выращивания кристаллов, представляющих собой цилиндрические замкнутые полости, можно проводить зональным методом [1]. Камера разбивается на четыре зоны. Зона 1 соответствует донному нагревателю, 2 – нижнему боковому нагревателю, 4 – верхнему боковому нагревателю и 3 – крышке камеры печи.

Площади поверхностей зон равны

$$s_1 = s_3 = \pi R^2; \quad s_2 = 2\pi R h_1; \quad s_4 = 2\pi R h_2, \quad (1)$$

где R – радиус камеры печи; h_1 , h_2 – высота зон нижнего и верхнего боковых нагревателей.

Для системы, состоящей из n зон, общее число N независимых угловых коэффициентов, которые должны быть найдены аналитическим путем, определяется выражением

$$N = [n(n-1)/2] - p - r - d, \quad (2)$$

где n обозначает число поверхностей, участвующих в лучистом теплообмене; p – невогнутых поверхностей; r – попарно затененных поверхностей; d – делительных поверхностей в системе.

В нашем случае для системы из четырех зон общее число коэффициентов равно 16, число невогнутых поверхностей (зоны 1 и 3) – двум, $r=0$ и $d=0$. Таким образом, необходимо аналитическим способом определить четыре угловых коэффициента. Остальные угловые коэффициенты вычисляются на основании этих четырех с применением соотношений замкнутости, взаимности и аддитивности [2,3].

Таким образом, необходимо решить систему восемнадцати уравнений для восемнадцати неизвестных (четырех результирующих потоков со стенок камеры, трех тепловых потоков от нагревателя в изоляцию, трех температур нагревателей (нижнего, верхнего и донного), температуры четырех зон камеры печи и температуры четырех зон наружной изоляции печи).

Решение указанной выше системы уравнений было получено численно. На рис. 1 показана зависимость тепловых потоков из каждой зоны печи от мощности, подводимой к верхнему нагревателю, при разных мощностях, подводимых к нижнему нагревателю. При любых вариантах подвода мощностей к нагревателям всегда существует отток тепла через зону крышки камеры, а остальные зоны могут как отдавать, так и получать тепло в зависимости от подводимых мощностей. Сумма тепловых потоков в системе практически равна нулю (небаланс составляет $10^{-10}\%$), что свидетельствует о точности выполненных подсчетов. С увеличением коэффициента теплопроводности слоя изоляции печи (уменьшением его теплового сопротивления) снижается отдача тепла из зоны нижних бокового и донного нагревателей, увеличивается отток тепла через крышку печи и уменьшается поступление тепла на зону верхнего нагревателя.

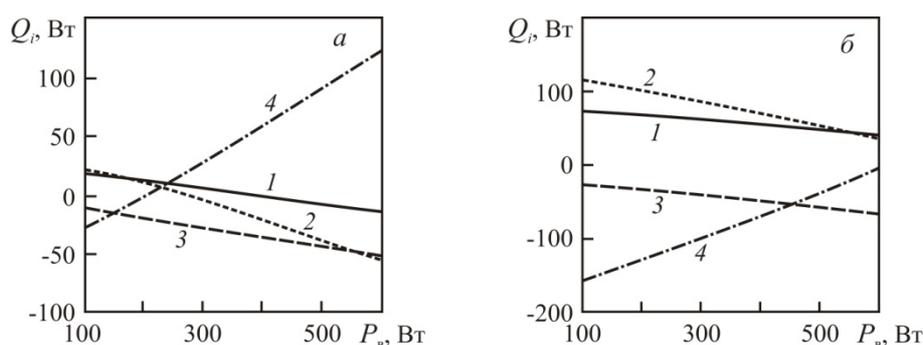


Рис. 1. Зависимость тепловых потоков из зон печи Q_i от мощности, подводимой к верхнему нагревателю, P_v , при разных мощностях, подводимых к нижнему нагревателю, P_n . 1 – поток с донной зоны; 2 – поток с зоны нижнего бокового нагревателя; 3 – поток на крышку; 4 – поток с зоны верхнего нагревателя; $a - P_n = 100$ Вт; $b - 300$

На рис. 2 показана зависимость температур каждой зоны стенок печи от мощности, подводимой к верхнему нагревателю. Как видно из приведенных зависимостей, температуры стенок печи возрастают при увеличении подводимой мощности. Наиболее нагретым оказывается дно печи и зона нижнего бокового нагревателя, наименее нагрета крышка печи. Соответственно наиболее нагревается нижний донный нагреватель, затем боковой донный нагреватель и наименее нагрет верхний боковой нагреватель.

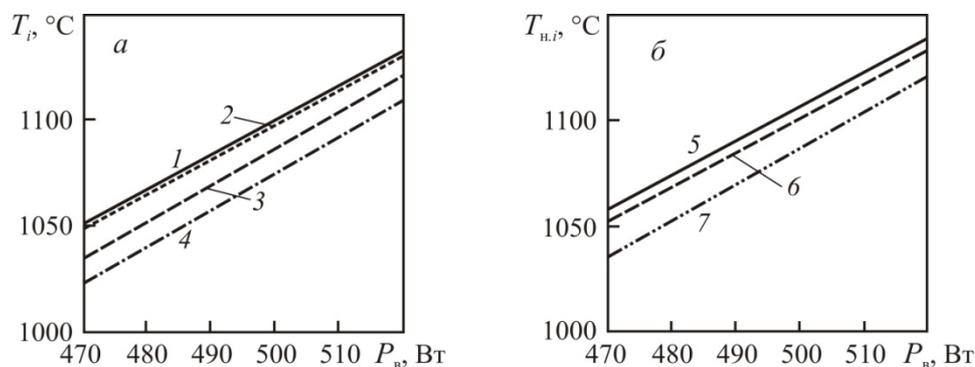


Рис. 2. Зависимость температур зон стенок печи T_i (а) и температур нагревателей $T_{n,i}$ (б) от мощности, подводимой к верхнему нагревателю, P_b ($P_n = 235$ Вт). 1 – температура донной зоны; 2 – зоны нижнего бокового нагревателя; 3 – крышки; 4 – зоны верхнего нагревателя; 5 – донного нагревателя; 6 – нижнего бокового нагревателя; 7 – верхнего нагревателя

На рис. 3 показана зависимость температур нагревателей от величины коэффициента теплопроводности слоя изоляции. Как видно из приведенных зависимостей, температура нагревателей снижается при увеличении коэффициента теплопроводности слоя изоляции, что связано с уменьшением теплового сопротивления слоя изоляции и увеличением оттока тепла от нагревателя в изоляцию.

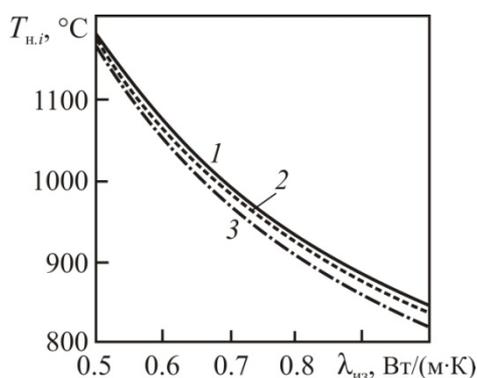


Рис.3. Зависимость температур нагревателей $T_{n,i}$ от величины коэффициента теплопроводности $\lambda_{из}$ ($P_n = 235$ Вт, $P_b = 500$ Вт). 1 – температура донного нагревателя; 2 – нижнего бокового нагревателя; 3 – верхнего нагревателя

Приведенный в работе алгоритм расчета может быть использован для выбора параметров установки печи-кристаллизатора, обеспечивающих оптимальные условия выращивания кристаллов модифицированным методом Чохральского.

[1] Ю.А. Суринов Проблемы энергетики. М.: Изд-во АН СССР, С. 423–470 (1959).
 [2] А.Г.Блох, Ю.А.Журавлев, Л.Н.Рыжков Теплообмен излучением. М.: Энергоатомиздат, (1991), 431 с.
 [3] Р.Зигель, Дж.Хауэлл Теплообмен излучением. М.: Мир, (1975), 928 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРА-РАСПЛАВА МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

¹Гурецкий С.А., ¹Колесова И.М., ²Кузьмицкая Э.Е., ³Малютин В.Б., ⁴Ермолаев А.А.,
⁴Карпенко С.А., ⁵Колпащиков В.Л., ⁵Яновский С.Ю.

¹ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
220072 РБ, г.Минск, ул.П.Бровки, 19, e-mail: crystal2@ifftp.bas-net.by

²Белорусский национальный технический университет, 220013, г.Минск, пр.Независимости,
65, e-mail: malyutin@im.bas-net.by

³Институт математики НАН Беларуси, 220072, г. Минск, ул. Сурганова 11, e-mail:
malyutin@im.bas-net.by

⁴ОАО «Завод «Оптик» , 231300, г. Лида, Гродненская область, ул. Машерова 10, e-mail:
aermolaev@tut.by

⁵ИТМО НАН Беларуси, 220072 РБ, г.Минск, ул.П.Бровки, 15, e-mail: yan@hmti.ac.by

При выращивании монокристаллов из раствора-расплава модифицированным методом Чохральского важной задачей является нахождение новых эффективных способов изучения закономерностей ростовых процессов и управления кристаллизационными процессами в сложных многокомпонентных раствор-расплавных системах [1].

При использовании модифицированного метода Чохральского формирование кристалла осуществляется в две стадии: выращивания конусообразной и призматической частей. На обеих стадиях необходимо следить, чтобы кристалл имел правильную геометрическую форму. На примере выращивания монокристаллов α - $K Gd(WO_4)_2: Nd^{+3}$ установлено, что нарушение геометрической формы кристалла напрямую связано с неравновесными процессами на фронте кристаллизации, т.е. с нарушением температурного режима синтеза. Как следствие ухудшается оптическая однородность кристалла, генерационные характеристики и процент выхода годных элементов [2]. Особенно важна правильность геометрической формы на стадии выращивания конусообразной части, так как качество конусообразной части кристалла определяет структурное и оптическое качество всего кристалла.

Поэтому для управления процессом кристаллизации необходимо выбрать параметр или параметры, чтобы по ним не имея визуальных данных, можно было бы оценить геометрию конусообразной и призматической частей кристалла. На основании полученных данных геометрии кристалла можно определить режим изменения температуры раствора-расплава на любой стадии формирования кристалла.

В работе [3] методами корреляционного анализа установлено наличие связи между параметром α (угол наклона боковой поверхности кристалла) и параметрами m' (скорость прироста массы кристалла), t_z^0 (рассчитанное значение, характеризующее величину переохлаждения раствора-расплава), $v_g v_v^{-1}$ (усредненное значение отношения горизонтальной скорости кристаллообразования и вертикальной скорости кристаллообразования). То есть параметры m' , t_z^0 , $v_g v_v^{-1}$ можно использовать для определения геометрической формы кристалла на стадии синтеза и управления формированием кристалла. В работе [3] был установлен факт существования связи между параметром α и параметрами m' , t_z^0 , $v_g v_v^{-1}$.

Целью данной работы является определение с помощью методов регрессионного анализа конкретного вида функциональной зависимости параметра α от параметров $m', t_z^0, v_g v_v^{-1}$. По полученной функциональной зависимости мы сможем определять параметр α по параметрам $m', t_z^0, v_g v_v^{-1}$.

Для решения этой задачи используются выборочные данные, полученные при выращивании кристаллов α - К Gd(WO₄)₂: Nd⁺³ модифицированным методом Чохральского из раствора в расплаве бивольфрамата калия с непрерывным весовым контролем на всем протяжении синтеза на автоматизированной установке, снабженной трехзонным резистивным нагревателем.

Для определения функциональной зависимости между параметрами используются исходные статистические данные $x_1^{(1)}, \dots, x_n^{(1)}, x_1^{(2)}, \dots, x_n^{(2)}, x_1^{(3)}, \dots, x_n^{(3)}, y_1, \dots, y_n$ для случайных количественных переменных $x^{(1)} = m', x^{(2)} = t_z^0, x^{(3)} = v_g v_v^{-1}, y = \text{tg}(\alpha)$, полученные для исследуемых параметров.

Мы предполагаем, что функция регрессии, то есть функция, описывающая зависимость результирующего показателя y от заданных фиксированных значений предсказывающих переменных $x^{(1)}, \dots, x^{(p)}$, имеет вид

$$y_i = \sum_{k=1}^p x_i^{(k)} \theta_k, \quad (1)$$

где $\theta_k, 1 \leq k \leq p$, – неизвестные параметры, которые нужно оценить по выборочным данным $x_1^{(k)}, \dots, x_n^{(k)}, 1 \leq k \leq p, y_1, \dots, y_n$.

Если обозначить $X_i = (x_i^{(1)}, \dots, x_i^{(p)})', X = (X_1, \dots, X_n)', Y = (y_1, \dots, y_n)', \theta = (\theta_1, \dots, \theta_p)'$ то (1) запишется в виде

$$Y = X\theta.$$

Оценка параметра θ проводится с помощью метода наименьших квадратов (мнк). Мнк-оценка для параметра θ имеет вид [4]

$$\hat{\theta} = (X'X)^{-1} X'Y. \quad (2)$$

С помощью мнк-оценок можно находить зависимость результирующего показателя от одной, нескольких или всех предсказывающих переменных. Мы рассмотрим зависимость результирующего показателя от одной и всех предсказывающих переменных.

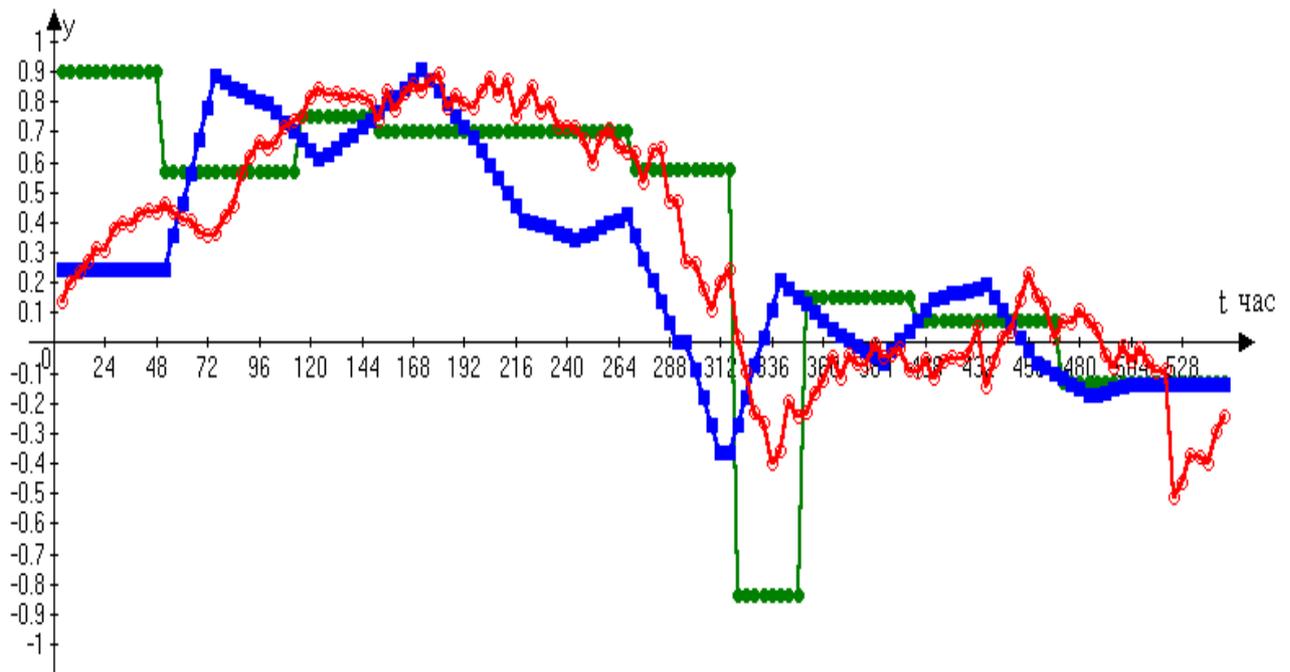
В случае одной предсказывающей переменной $x^{(3)} = v_g v_v^{-1}$ по формуле (2) получаем следующую функциональную зависимость

$$\text{tg}(\alpha) = 0.91 v_g v_v^{-1}. \quad (3)$$

В случае предсказывающих переменных $x^{(1)} = m', x^{(2)} = t_z^0, x^{(3)} = v_g v_v^{-1}$ по формуле (2) получаем следующую функциональную зависимость

$$\text{tg}(\alpha) = 0.32 m' + 0.4 t_z^0 - 0.31 v_g v_v^{-1}. \quad (4)$$

Таким образом, с помощью методов регрессионного анализа мы получили функциональную зависимость параметра α от параметров $m', t_z^0, v_g v_v^{-1}$, которая определяется формулами (3),(4). Формулы (3),(4) позволяют определить параметр α по параметрам $m', t_z^0, v_g v_v^{-1}$. Данные, приведенные на рисунке 1, свидетельствуют о том, что результаты, полученные по формулам (3),(4), хорошо согласуются с экспериментальными данными.



- Экспериментальные данные, полученные после окончания процесса кристаллизации
- Данные, полученные по формуле (3)
- Данные, полученные по формуле (4)

Рис.1 Данные для $y=tg(\alpha)$ в зависимости от времени t .

- [1] Х.С.Багдасаров, Л.А.Горяинов Тепло- и массоперенос при выращивании монокристаллов направленной кристаллизацией. М. (2007).
- [2] S.A.Guretskii, A.M.Luginets, I.M.Kolesova, A.V.Kravtsov, V.B.Malyutin, A.A.Ermolaev, S.A.Karpenko, J.Crystal Growth. V.311, 6,1529 (2009).
- [3] С.А. Гурецкий, И.М.Колесова, В.Б.Малютин, Э.Е.Кузьмицкая, Н.В.Кулешов, С.В.Курильчик и др. Актуальные проблемы физики твердого тела. Т.2. С.321-323, (2011).
- [4] С.А. Айвазян, И.С. Енюков, Л.Д. Мешалкин. Прикладная статистика. Исследование зависимостей. Москва. (1985).

ГРАФИН – НОВАЯ СТРУКТУРНАЯ РАЗНОВИДНОСТЬ УГЛЕРОДА

Беленков Е.А., Мавринский В.В., Беленкова Т.Е., Шабиев Ф.К.

Челябинский государственный университет, Россия, Челябинск, ул. Бр. Кашириных 129

Углеродные материалы можно разделить на две основных группы – материалы состоящие из атомов в состояниях с одинаковой координацией и материалы с гибридной структурой, состоящие из атомов в состояниях с различной координацией. Гибридные углеродные материалы можно разделить на четыре структурные группы: 1) материалы, состоящие из двух и трех координированных атомов (графины); 2) материалы из двух и четырех координированных атомов (карбиноалмазы); 3) материалы со структурой содержащей трех- и четырехкоординированные атомы; 4) материалы в которых одновременно присутствуют двух-, трех- и четырехкоординированные атомы. Гибридные углеродные материалы интересны тем, что изменение соотношения в их структуре атомов с разной координацией и, как следствие, гибридизацией позволяет варьировать их свойства в широком диапазоне. Особый интерес представляют гибридные материалы первой группы, так называемые графины (graphene). Теоретическое исследование графинов и графиновых наноструктур ведется уже несколько десятилетий. Однако синтезировать первую из разновидностей графина – графдиен удалось только в 2010 году. Графиновые нанотрубки впервые теоретически предсказанные в 2002 году были экспериментально получены в 2011. Несмотря на достигнутые успехи в изучении графина, до сих пор остается не ясным какова возможная структура полиморфных разновидностей графина. В данной работе выполнен теоретический анализ возможной структуры графинов, предложена схема их классификации и выполнены квантово-механические расчеты структуры и некоторых свойств основных полиморфных модификаций графина.

Все разнообразие графиновых слоев необходимо разделить на группы, отличающиеся по числу атомов в различных кристаллографически неэквивалентных состояниях. Это связано с тем, что в одинаковых условиях синтеза наиболее вероятно образование именно таких углеродных наноструктур и/или фаз которые содержат минимальное число разных позиций. Число структурных разновидностей в этой группе должно быть конечным и все их необходимо и возможно описать.

Модельно получить структурные разновидности графина можно по следующей схеме. В качестве исходной структуры для получения графиновых слоев возьмем слой гексагонального графена, в котором все sp^2 гибридизированные углеродные атомы находятся в кристаллографически эквивалентных трехкоординированных состояниях. Получить графиновые слои возможно заменяя связи между трехкоординированными атомами слоя на карбиновые цепочки. Для основной структурной группы слоев графина двухкоординированные атомы в цепочке должны находиться в эквивалентных состояниях и, кроме того, графиновая структура должна быть слоевой. Этим требованиям удовлетворяют только карбиновые цепочки из пары атомов. Возможно три варианта вставки карбиновых цепочек вместо углеродных связей в графеновый слой.

Первый способ замены – когда происходит вставка карбиновой цепочки вместо связей с одним соседним атомом. В результате каждый трехкоординированный атом оказывается связанным с двумя такими же трехкоординированными и одним двухкоординированным. В результате могут быть получены две структурные разновидности такого типа (рис.а,б). Такие структурные разновидности графина обозначаются как γ -графин должны содержать наибольшую долю sp^2 гибридизированных атомов и по этому признаку именно они наиболее

близки к графену. Может существовать две разновидности: γ 1-графин (рис.а) и γ 2-графин (рис.б) - новая структурная разновидность графина возможность существования которой впервые установлено в данной работе.

Второй способ замены это замена двух связей у каждого трехкоординированного атома графенового слоя на карбиновые цепочки. Всего при такой замене получаются две структурные разновидности, обозначаемые как β 1-графин (рис. в) и β 2-графин (рис. г).

Наконец, третий способ замены, когда все связи с соседними атомами у трехкоординированного слоя в графеновом слое заменяются на карбиновые цепочки. В результате получается структура так называемого α -графина (рис. д). Такая структурная разновидность графина может быть всего одна.

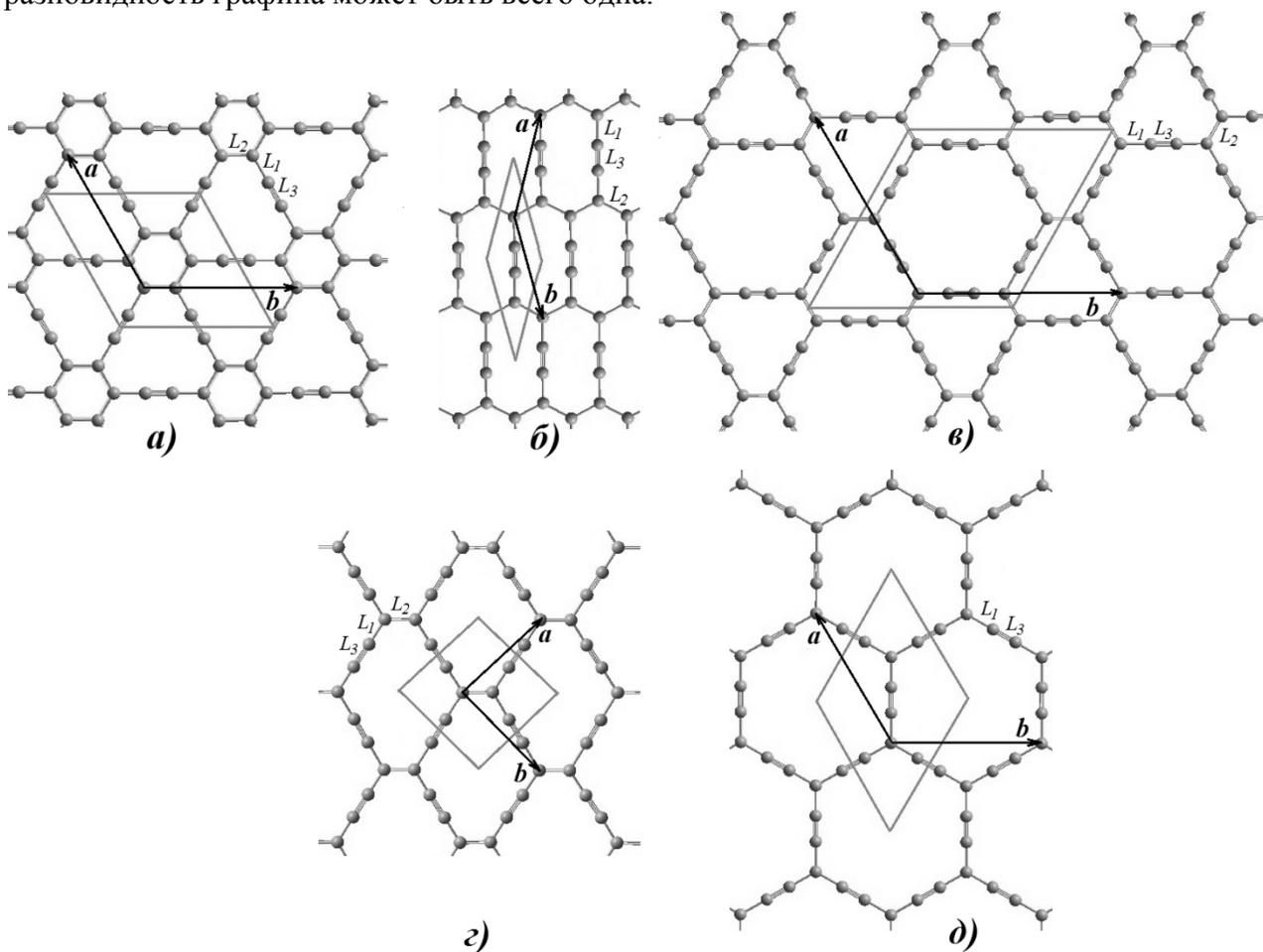


Рис. Структура слоев γ 1- (а), γ 2- (б), β 1- (в), β 2- (г) и α -графина (д).

Следующая структурная группа графинов должна состоять из атомов трех различных кристаллографически неэквивалентных состояний. Получить их можно из структурных разновидностей первой группы заменой двухатомных карбиновых цепочек на четырехатомные. Получаются структурные разновидности обозначаемые как α -графин-2, β 1-графин-2, β 2-графин-2, γ 1-графин-2 (называемый в ряде работ графдиеном) и γ 2-графин-2.

Возможна замена двухатомных карбиновых цепочек на карбиновые цепочки содержащие любое четное число атомов. В результате получатся различные графиновые слои обозначаемые как X-графин-n, где X = α , β или γ , n = 1, 2, 3, ... – число пар двухкоординированных атомов в карбиновых цепочках, при n=1 индекс 1 в обозначении графинов не указывается. Для получаемых таким образом графиновых слоев число

кристаллографически неэквивалентных состояний составляет $n+1$, т.е. в каждой карбиновой цепочке имеется n неэквивалентных состояний и еще одно уникальное состояние соответствует позициям трехкоординированных атомов.

Еще одна возможность получения огромного разнообразия графиновых слоев, состоящих из атомов в более чем двух различных кристаллографически неэквивалентных позициях, это получение их как в виде комбинаций из пяти основных структурных разновидностей графина.

Расчеты геометрически оптимизированной структуры слоев γ_1 -графина, γ_2 -графина, β_1 -графина, β_2 -графина и α -графина были выполнены полуэмпирическими квантово-механическими методами MNDO, AM1, PM3 и *ab initio* расчетами в базисе STO6-31G.

Сравнительный анализ численных значений найденных длин межатомных связей показывает, что минимальная длина (L_3) наблюдается у центральных связей в карбиновых цепочках, которые образуются тремя парами валентных электронов. Максимальную длину имеют, как правило, одинарные связи (L_1), связывающие трех- и двухкоординированные атомы. Исключение из этого правила наблюдается в γ_2 -графин, где максимальная длина у связей (L_2) между парами трехкоординированных атомов.

Измеренные значения длин связей в геометрически оптимизированных слоях были использованы для определения длин векторов элементарных трансляций. Элементарные ячейки слоев γ_1 -графина, β_1 -графина и α -графина гексагональные (углы между векторами элементарных трансляций 120°) и содержат 12, 18 и 8 атомов соответственно. Слои γ_2 -графина и β_2 -графина имеют косоугольные элементарные ячейки, для которых длины векторов элементарных трансляций a и b равны, а углы между ними составляют около 149 и 91° соответственно. В элементарной ячейке γ_2 -графина содержится 4 атома, а в ячейке β_2 -графина – 6 атомов.

Атомы углерода в слоях основных структурных разновидностей графина находятся в трех различных состояниях. Одна из атомных позиций соответствует трехкоординированному состоянию (состояние близкое к sp^2 гибридизированному). Две других позиции это позиции двухкоординированных атомов в карбиновых цепочках (состояния близкие к состоянию sp гибридизации). В различных полиморфных разновидностях графина наблюдается также изменение соотношения углеродных атомов в двух и трехкоординированных состояниях в графиновых слоях. Так, в слое α -графина на каждый трехкоординированный атом приходится по три двухкоординированных, в слоях β -графина отношение sp/sp^2 равно двум, а в слоях γ -графина $sp/sp^2 = 1$. Различные структурные разновидности графина, существенно отличаются по значениям теоретически рассчитанной плотности ρ , которая хорошо коррелирует с соотношением атомов в двух и трехкоординированных состояниях. Минимальная плотность $0,39 \text{ мг/м}^2$ у слоев α -графина с максимальным значением $sp/sp^2 = 3$. Максимальная плотность $0,66 \text{ мг/м}^2$ должна быть у слоев γ_2 -графина для которого $sp/sp^2 = 1$.

Расчет удельных энергий связей, приходящихся на один атом графиновых слоев, соответствующих энергиям сублимации, показал, что для всех графиновых слоев значения энергий сублимаций на 10 – 13% меньше чем для слоев гексагонального графена (L_6). Это указывает на меньшую термодинамическую устойчивость слоев графина, по сравнению с графеновым слоем. Из структурных разновидностей графина, максимальная энергия сублимации наблюдается для γ_2 -графина, впервые описанного в данной работе. Наименее устойчивой разновидностью графина должен быть α -графин, энергия сублимации которого минимальна. Возможным механизмом синтеза слоев графина может быть сшивка молекул имеющих структуру углеродного каркаса близкую к структуре элементов, из которых сформированы слои графина.

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕГРЕВА РАСПЛАВА И ОТЖИГА НА МИКРОСТРУКТУРУ И МИКРОТВЕРДОСТЬ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШЕЙ ЭВТЕКТИКИ СИСТЕМЫ ОЛОВО – ВИСМУТ

Шепелевич В.Г., Щербаченко Л.П.

Белорусский государственный университет 220030,
Минск, пр. Независимости, 4. Беларусь. E-mail: Shepelevich@bsu.by

Сплавы, получаемые при сверхвысоких скоростях охлаждения (выше 10^5 К/с), жидкой фазы, находятся в термодинамически неустойчивом состоянии. Их нагрев приводит к протеканию разнообразных процессов, вызывающих изменение структуры и физических свойств [1]. В последнее десятилетие активно исследуются быстрозатвердевшие легкоплавкие сплавы [2, 3], используемые в различных отраслях промышленности. Исследование стабильности быстрозатвердевших сплавов показали, что в них могут протекать разнообразные явления при нагреве, связанные с миграцией высокоугловых границ зерен и межфазных границ [4, 5]. В связи с этим в данной работе проведено исследование микроструктуры быстрозатвердевшего эвтектического сплава Sn-58 масс.% Вi в зависимости от температуры перегрева жидкой фазы и времени отжига при изотермическом воздействии.

Высокоскоростная кристаллизация капли эвтектического сплава Sn-58 масс.% Вi осуществлена на внутренней полированной поверхности быстро вращающегося медного цилиндра. Скорость охлаждения жидкой фазы $\approx 5 \cdot 10^5$ К/с. Исследование фольг проведено с помощью растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа (LEO 1455VP) и рентгеноструктурного анализа (ДРОН-3). При определении параметров микроструктуры использовался метод секущих [6]. Измерение микротвердости проведено на приборе ПМТ-3.

Изображение микроструктуры быстрозатвердевшей фольги сплава после получения приведены на рис. 1а. Светлые и темные тона соответствуют висмуту и олову, соответственно. Зависимость объемной доли висмута $V_{Вi}$ и удельной поверхности межфазной границы S от степени перегрева расплава приведены на рис. 2а и 2б. Обнаружено, что указанные параметры в пределах погрешности их измерения не зависят от величины перегрева жидкой фазы в интервале от 20 до 230°C.

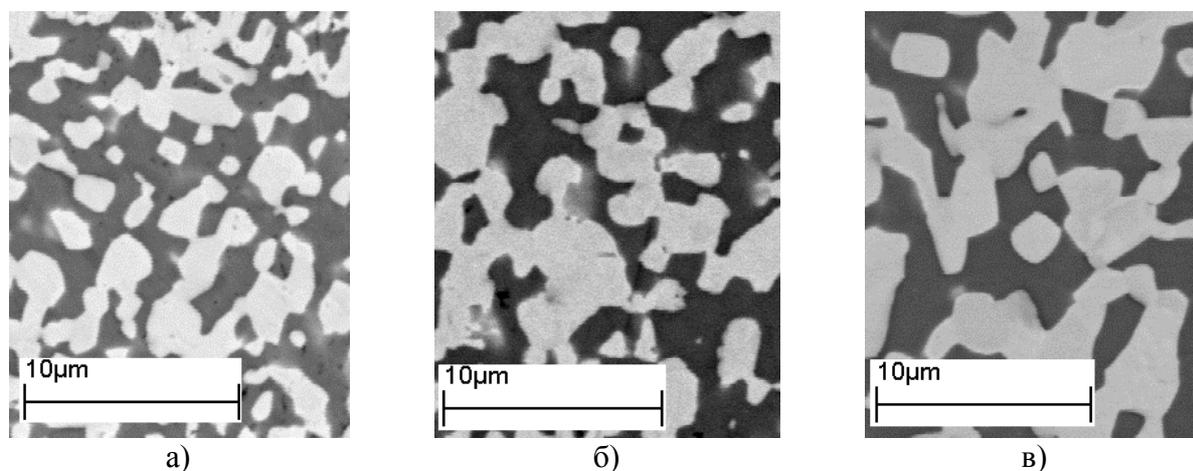


Рис. 1. Микроструктура фольг сплава Sn-58 масс. % Вi в зависимости от времени отжига при 130 °С: а) исходный, б) отжиг 10 ч, в) отжиг 100 ч

Исследовано влияния отжига на параметры структуры быстрозатвердевших фольг сплава Sn–58 масс. % Вi. На рис. 1б и 1в приведены сечения фольги эвтектического сплава, отожженных при 130 °С в течении $t_1=10$ ч и $t_2=100$ ч. Установлено, что изотермический отжиг не приводит к изменению объемной доли фаз (рис. 2а). Однако удельная поверхность межфазной границы уменьшается в два раза после отжига при 130°С в течении 100 ч. При этом основное изменение S происходит в первые десять часов отжига.

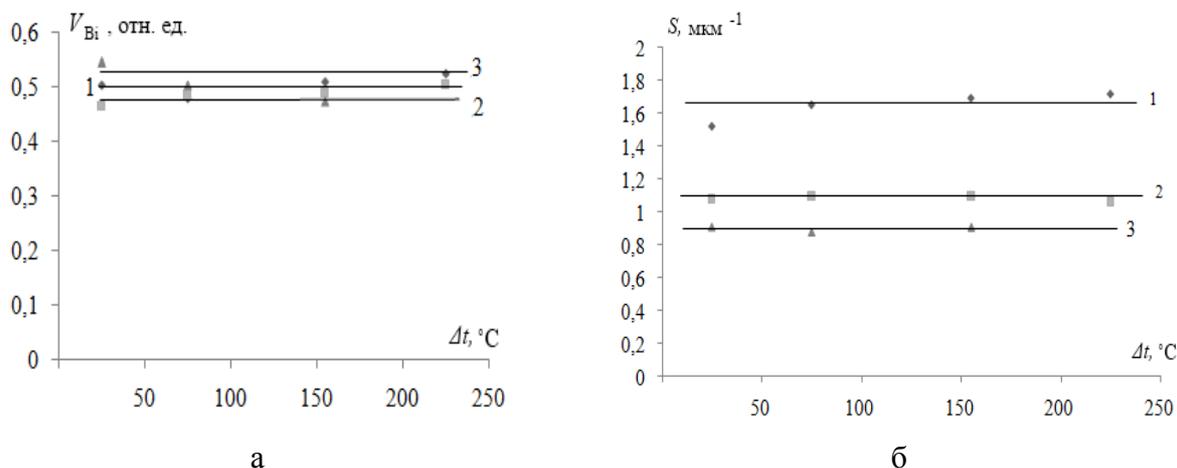


Рис. 2. Зависимость объемной доли фазы V_{Bi} (а) и удельной поверхности S межфазной границы (б) от температуры перегрева Δt расплава:

1) исходный, 2) отжиг 10 ч, 3) отжиг 100 ч

Исследовано влияние изохронного отжига на текстуру фольг сплава Sn–58 масс. % Вi. Время отжига при каждой температуре составило 30 мин. Значения полюсных плотностей дифракционных линий обеих фаз приведены в таблице 1. При этом рентгеновское излучение падало на поверхность фольги, контактирующей с кристаллизатором.

Таблица 1. Полюсные плотности дифракционных линий фаз в быстрозатвердевшей фольге эвтектического сплава Sn–58 масс. % Вi в зависимости от температуры отжига

Дифракционные линии	Исходное состояние.	Отжиг при 45°С	Отжиг при 70°С	Отжиг при 105°С	Отжиг при 130°С
Висмут					
10 $\bar{1}$ 2	5,2	5,1	5,2	5,2	4,7
10 $\bar{1}$ 4	0,6	0,6	0,6	0,7	0,9
11 $\bar{2}$ 0	0,5	0,5	0,5	0,6	0,9
20 $\bar{2}$ 0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4
20 $\bar{2}$ 2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
12 $\bar{3}$ 0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4
12 $\bar{3}$ 2	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4
0009	0,4	0,4	0,4	0,3	0,1
Олово					
200	5,3	5,3	5,4	5,3	5,1
101	0,3	0,2	0,2	0,3	0,5
220	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
211	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
301	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
112	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1

В интервале температур 20 ... 105°C нагрев фольг не вызывает изменения полюсных плотностей дифракционных линий обеих фаз. Отжиг при 130°C вызывает незначительное ослабление текстуры (10 $\bar{1}$ 2) висмута и текстуры (100) олова.

Изменение микротвердости фольги сплава зависит от времени выдержки при комнатной температуре (рис. 3а). В течении 7 суток увеличение H_{μ} составило $\approx 2,5$ раза. После 10 суток выдержки микротвердость не изменяется. Изменение микротвердости фольги происходит более интенсивно при температуре отжига 130 °С. Отжиг в течении 2 ч вызывает увеличение H_{μ} в $\approx 3,5$ раза. Наблюдаемое изменение микротвердости обусловлено образованием микросегрегаций на границах зерен, препятствующих зернограничному проскальзыванию, и изменению концентрации висмута в выделениях олова.

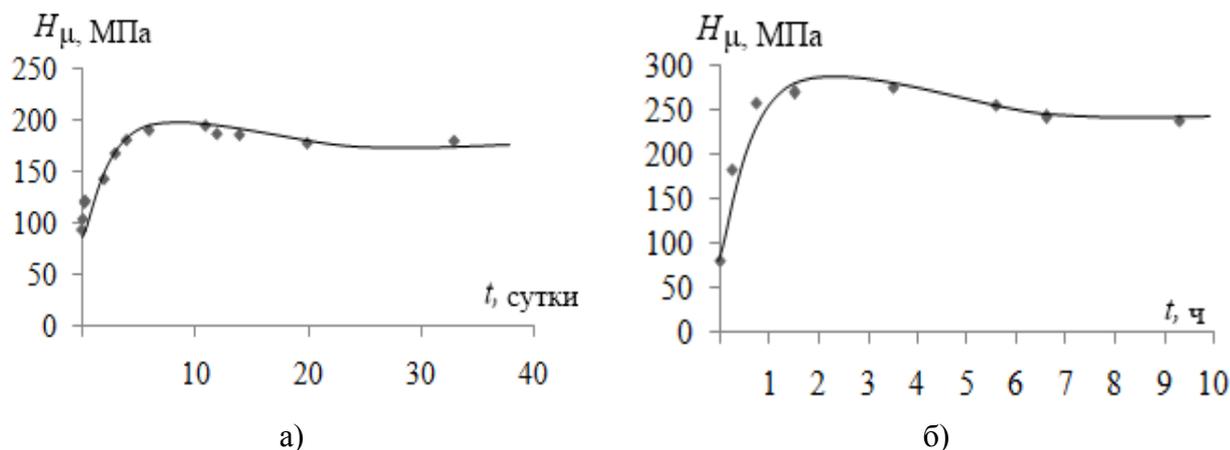


Рис. 4. Зависимость микротвердости фольги от времени изотермического отжига: а) при комнатной температуре, б) при 100 °С

Таким образом, перегрев в интервале от 20 до 230 °С расплава эвтектики не влияет на объемную долю фаз и удельной поверхности межфазной границы в быстрозатвердевших фольгах. Отжиг фольг вызывает укрупнение выделений фаз, вызывающее уменьшение удельной поверхности межфазной границы, и сохраняет их текстуру. Отжиг фольг приводит к увеличению их микротвердости в 2,5–3,5 раза.

- [1] Мартин Дж., Доэрти Р. Стабильность микроструктуры металлических систем. - М.: Атомиздат, 1978. -280 с.
- [2] Шепелевич В.Г. Перспективные материалы. -2004. - №1. - С.335-38.
- [3] Лозенко В.В., Шепелевич В.Г. Неорганические материалы. - 2007. - Т.43, №1. - С. 22-26.
- [4] Лозенко В.В., Шепелевич В.Г. Кристаллография. - 2009. - Т.54, №2. - С. 1-3.
- [5] Шепелевич В.Г., Гусакова О.В. Физика металлов и металловедения. - 2009. - Т.108, №3. - С. 306-312.
- [6] Чернявский К.С. Стереология в металловедении. – М.: Металлургия, 1977. – 280 с.

МИКРОСТРУКТУРА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВА ФИЛДСА

Шепелевич В.Г., Щербаченко Л.П.

Белорусский государственный университет, 220030,
пр. Независимости, 4, Минск, Беларусь. E-mail: Shepelevich@bsu.by

Легкоплавкий сплав Филдса находит широкое применение в различных отраслях промышленности: энергетике, машиностроении, металлургии, электротехнике, медицине и др. Его структура и свойства зависят от условий получения. В состав сплава входят дорогостоящие компоненты: 43 % Bi, 34 % Sn и 23 % In (здесь и дальше используются атомные проценты). В связи с этим получение сплава Филдса с помощью энерго- и ресурсосберегающих технологий, к которым относится и высокоскоростное затвердевание, и исследование его структуры является актуальным [1,2].

Сплав Филдса получен сплавлением компонентов в кварцевой ампуле. Затем капля его расплава инжигировалась на внутреннюю полированную поверхность быстровращающегося медного цилиндра. При кристаллизации получаются фольги длиной до 15 см и шириной до 15 мм. Толщина фольг находилась в пределах 30...100 мкм. При исследовании использовались фольги толщиной 40...80 мкм. Средняя скорость охлаждения жидкой фазы $\approx 10^5$ К/с [3]. При исследовании микроструктуры использовались растровая электронная микроскопия, рентгеноструктурный и рентгеноспектральный микроанализы.

Графики распределения висмута, олова и индия вдоль длины фольги приведены на рис. 1. В пределах погрешности измерения концентрация компонентов соответствует расчетному составу в различных участках фольги.

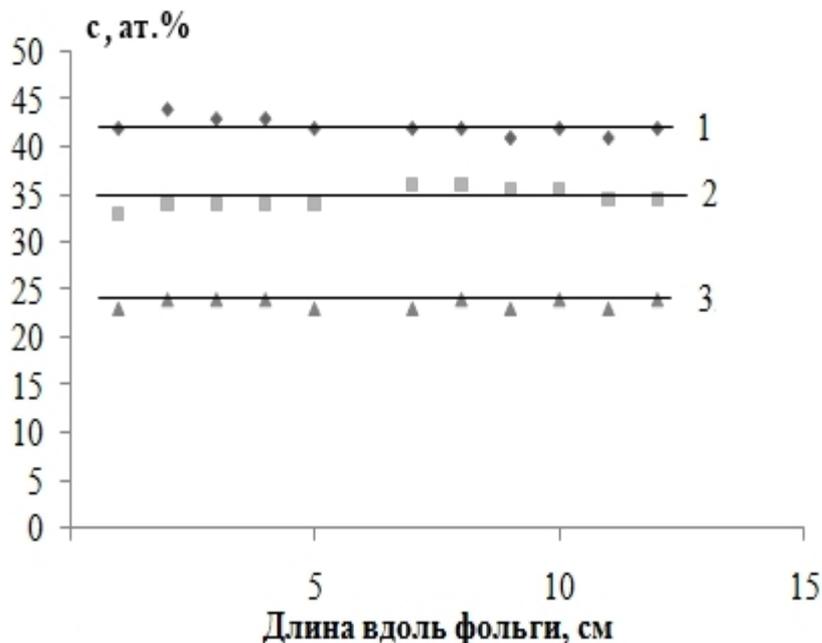


Рис. 1. Распределение компонентов вдоль фольги сплава Филдса:
1 – Bi, 2 – Sn и 3 – In

Изображение микроструктуры поперечного сечения фольги сплава Филдса приведено на рис. 2. Наблюдаются дисперсные выделения висмута (белый цвет). Выделения олова соответствует черный цвет. Серый цвет относится к соединению InBi, что подтверждается рентгеноструктурным анализом и рентгеноспектральным микроанализом.

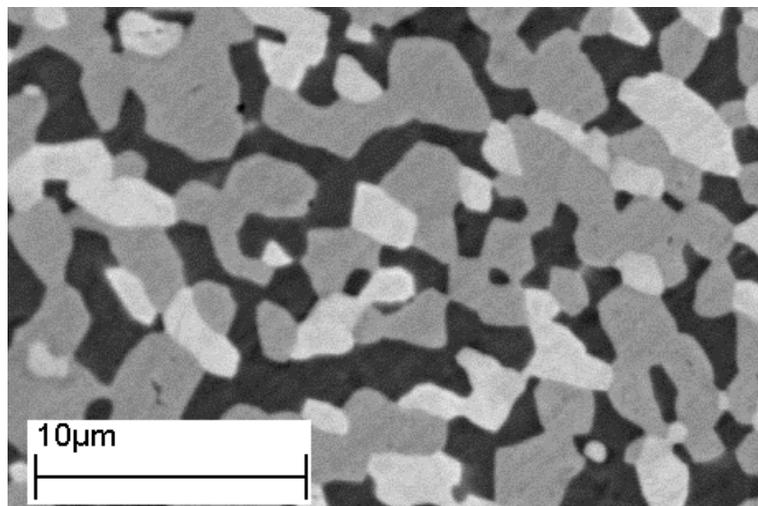


Рис. 2. Микроструктура поперечного сечения фольги сплава Филдса

В фольгах наблюдается микрокристаллическая структура. Фазы, входящие в быстрозатвердевший сплав, обладают анизотропией свойств, а свойства текстурированного сплава Филдса будут зависеть от направления их измерения. В связи с этим выполнено изучение преимущественной ориентировки фаз сплава Филдса. Исследование текстуры фаз, содержащих в сплаве, проведено с помощью обратных полюсных фигур [4]. Полюсные плотности дифракционных линий рассчитывались методом Харриса. В таблице 1 приведены значения полюсных плотностей дифракционных линий висмута, олова и соединения InBi. Степень перегрева жидкой фазы составляла 20 и 160°C. Текстура исследовалась в слое *A* фольги, контактирующем с поверхностью кристаллизатора, и в слое *B*, расположенном с противоположной стороны фольги.

Таблица 1. Полюсные плотности дифракционных линий фаз в быстрозатвердевшей фольге сплава Филдса

Дифракционные линии	Слой <i>A</i> , $\Delta T = 20^\circ\text{C}$	Слой <i>A</i> , $\Delta T = 160^\circ\text{C}$	Слой <i>B</i> , $\Delta T = 20^\circ\text{C}$	Слой <i>B</i> , $\Delta T = 160^\circ\text{C}$
Висмут				
$10\bar{1}2$	4,5	5,4	3,5	4,3
$10\bar{1}4$	0,9	0,8	1,0	0,6
$11\bar{2}0$	0,8	0,5	0,8	0,8
$20\bar{2}0$	0,6	0,6	0,8	1,1
$20\bar{2}2$	0,4	0,1	0,5	0,4
$12\bar{3}0$	0,4	0,4	0,5	0,3
$12\bar{3}2$	0,0	0,0	0,5	0,0
0009	0,4	0,2	0,4	0,5

Олово				
200	5,3	5,7	4,6	5,8
101	0,4	0,2	0,7	0,2
220	0,2	0,0	0,3	0,0
211	0,0	0,0	0,1	0,0
301	0,0	0,0	0,2	0,0
112	0,1	0,1	0,1	0,0
InBi				
111	2,9	3,4	2,3	4,2
200	1,0	0,5	1,2	0,2
002	0,2	0,0	0,3	0,0
102	0,6	0,2	0,6	1,0
211	0,0	0,0	0,0	0,0
112	0,6	0,4	0,2	0,1
220	2,8	2,6	3,0	2,5
202	1,2	2,3	1,5	1,4
212	0,7	0,6	0,8	0,5
311	0,0	0,0	0,0	0,0

В быстрозатвердевшей фольге сплава Филдса все фазы имеют текстуру. В висмуте формируется текстура $(10\bar{1}2)$. На данную ориентировку приходится 0,5...0,7 объема висмута. В олове максимальное значение полюсной плотности принадлежит дифракционной линии 200, т.е. образуется текстура (100). На долю данной текстуры приходится 0,85 ... 0,95 объема олова. Слабовыраженная текстура наблюдается в соединении InBi. Наибольшие значения полюсной плотности наблюдается для дифракционных линий 111, 220 и 202. Аналогичные текстуры наблюдались ранее в быстрозатвердевших фольгах чистых компонентов [5,6], что обусловлено преимущественным ростом образовавшихся зерен, ориентированных указанными плоскостями параллельно поверхности фольги каждой из фаз, и перемещающихся в направлении теплоотвода.

Таким образом, быстрозатвердевшие фольги сплава Филдса состоят из дисперсных выделений олова, висмута и соединения InBi. Фольги имеют микрокристаллическую структуру, сильновыраженные текстуры $(10\bar{1}2)$ висмута и (100) олова и слабые многокомпонентные текстуры соединения InBi.

- [1]Высокоскоростное затвердевание расплавов (теория, технология и материалы) В.А. Васильев [и др.], под общей ред. Б.С. Митина. М.: «СП ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ», 1998. 400 с.
- [2]Гусакова С.В., Шепелевич В.Г. Быстрозатвердевшие сплавы олова. Минск: РИВШ, 2012. 150 с.
- [3]Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982. 168 с.
- [4]Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
- [5]Шепелевич В.Г. Кристаллография. 1991. Т.36. №1. С.238–239.
- [6]Гусакова О.В., Шепелевич В.Г. Материалы, технологии, инструменты. 2010. Т. 15, № 2. С. 54 – 57.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$

Ковалев Л.В., Каланда Н.А., Демьянов С.Е.

Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,
ул.П.Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь, kalanda@physics.by

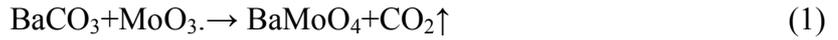
Большой интерес специалистов в области спинтроники вызывают твердые растворы двойных перовскитов с общей формулой $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$, которые обладают большими значениями магниторезистивного эффекта (до 30% при $B = 1\text{Тл}$), температуры Кюри $T_c \sim (360-420)\text{К}$, высокой степенью спиновой поляризации электронов проводимости ($\sim 100\%$), а также низкими значениями управляющих магнитных полей ($B < 0,5\text{Тл}$) [1-2]. Все это делает их возможными кандидатами для применения в микроэлектронике и спинтронике.

При анализе накопленных данных, полученных рядом авторов, установлена многостадийность процесса кристаллизации $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$, что обусловлено сложностью фазовых превращений, низкой кинетикой фазообразования и слабой подвижностью катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} [3-6]. В то же время в выполненных исследованиях практически отсутствуют строгие корреляции, связывающие функциональные характеристики материалов с их условиями получения. В этом случае формирование однофазного соединения $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с контролируемыми условиями процессов дефектообразования и, соответственно, с воспроизводимыми физико-химическими свойствами не может происходить без анализа фазовых превращений. В связи с этим, особую значимость приобретают исследования, направленные на изучение высокотемпературных фазовых превращений и определение состава промежуточных кристаллических фаз при синтезе $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$.

В качестве исходных реагентов для синтеза $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$ использовались следующие реактивы: SrCO_3 , BaCO_3 , Fe_2O_3 , MoO_3 . После помола стехиометрической смеси исходных реагентов в шаровой мельнице, полученный порошок прессовался в таблетки. Отжижки проводились в политермическом режиме при температурах $(300 - 1200)^\circ\text{C}$ в потоке аргона и при постоянной скорости нагрева $\dot{\theta} = 1.4$ град/мин с последующей закалкой при комнатной температуре. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на установке ДРОН-3 в CuK_α излучение. Количественно фазовый состав продуктов твердофазного синтеза определялся на основании данных РФА с использованием программы Fullprof. Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический анализы (ТГА) проводились на дифференциально сканирующем калориметре (DSC) Setaram Labsys TG-DSC16 в потоке аргона при скорости нагрева $\dot{\theta} = 1.4$ град/мин.

Согласно данным ДТА установлено, что при нагреве образца от 100 до 1200°C наблюдается пять ярко выраженных эндотермических эффектов (рис.1.а). Первый эндотермический эффект, начинающийся при температуре $T = 180^\circ\text{C}$ и достигающий минимума при $T = 552^\circ\text{C}$, обусловлен согласно данным термогравиметрического анализа значительной потерей массы образца ($\sim 8\%$), что, скорее всего, обусловлено выделением газообразных продуктов реакции CO_2 и O_2 (рис.1.б).

На данное предположение указывают и данные РФА рис.3. Так в температурном интервале существования первого эндотермического эффекта наблюдается кристаллизация соединения BaMoO_4 , протекающая с выделением газообразных продуктов реакции согласно реакции:



Вместе с тем, согласно данным ТГА, в интервале температур $T=(480-600)^\circ\text{C}$ отмечено резкое увеличение потери массы образца, указывающее на протекание параллельных химических процессов, имеющих различное количество выделяемых и поглощаемых газообразных продуктов реакции. При изучении фазового состава образца обнаружено появление соединения феррита стронция в интервале температур $180 < T \leq 470^\circ\text{C}$ и твердого раствора $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$ в интервале температур $470 < T \leq 590^\circ\text{C}$ (рис. 3). В этом случае протекание химической реакции с образованием феррита стронция и твердого раствора ферромolibдата бария стронция осуществляется с одновременным поглощением кислорода и выделением углекислого газа, согласно следующих выражений:

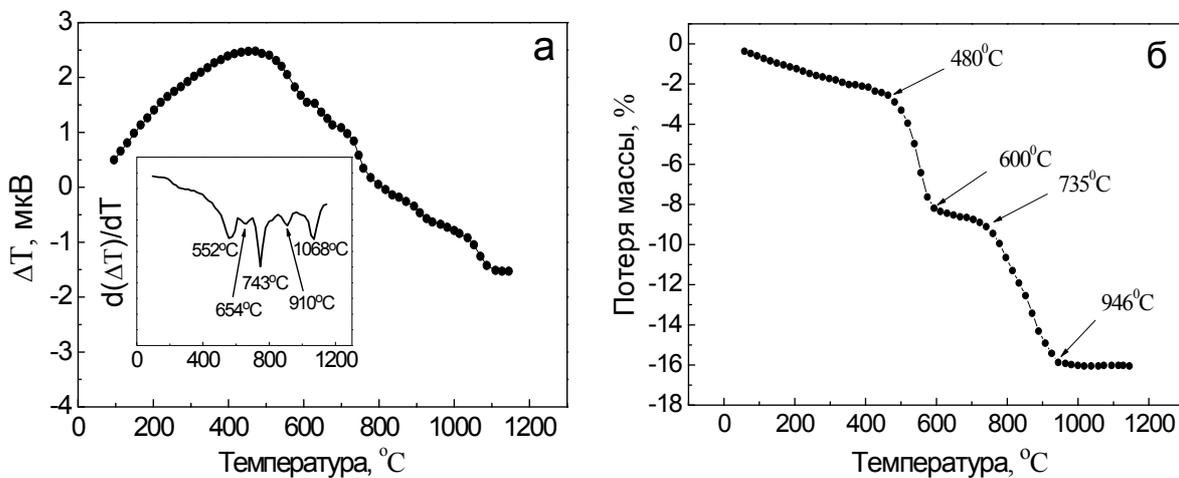


Рис.1. ДТА (а) и ТГА (б) кривые смеси исходных реагентов для синтеза $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$ при скорости нагрева $\vartheta=1.4^\circ\text{C}/\text{мин}$ в потоке Ar . На вставке рис. а первая производная от ДТА кривой.

В температурном интервале существования третьего эндотермического пика с минимумом при $T=773^\circ\text{C}$ наблюдается резкое увеличение потери массы образца. При этом количество двойного перовскита увеличивается быстрее, чем молибдата бария и исходя из того, что при $T=770^\circ\text{C}$ в составе шихты соединение SrFeO_3 отсутствует, а концентрация твердого раствора $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$ увеличивается, то эндотермический эффект обусловлен протеканием следующей химической реакцией:



Учитывая то, что с появлением соединений SrFeO_3 и BaMoO_4 скорость реакции фазообразования твердого раствора $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$ значительно увеличивается, что и подтверждается данными термогравиметрического и дифференциально-термического анализами, то можно предположить, что данный процесс (4) обусловлен увеличением кристаллообразующей поверхности реагирующего вещества. В качестве активных центров для появления зародышей новой фазы $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$ является поверхность стронциевого

феррита, на которой реализуется процесс диссоциации, сопровождающийся исчезновением SrFeO_3 во время роста $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$.

С увеличением температуры до $T=1080^\circ\text{C}$ в области существования пятого эндотермического эффекта основной рефлекс фазы BaFeO_3 значительно уменьшается и ее содержание в образце составляет не более 0.5% (рис.3). Образцы, нагретые до температур $T=1145^\circ\text{C}$ и $T=1200^\circ\text{C}$ согласно данным рентгеновской дифракции качественно одинаковы и различаются только их количественным составом. Так состав образца нагретого до $T=1145^\circ\text{C}$ имеет количественное соотношение фаз: $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$ - 72.8%, BaMoO_4 - 27.2%, и при дальнейшем увеличении температуры до $T=1200^\circ\text{C}$ состав изменяется в сторону увеличения содержания двойного перовскита до значений $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$ - 83.3% и уменьшения молибдата бария до BaMoO_4 - 16.7% (рис. 3).

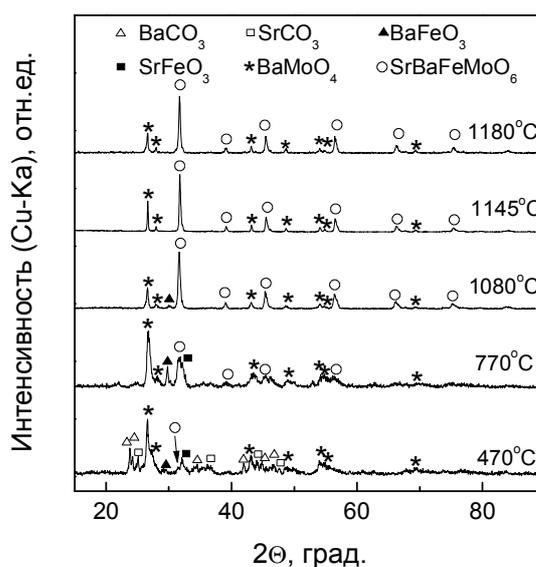


Рис. 3. Рентгеновские спектры смеси исходных реагентов нагретой до температур 470, 770, 1080 и 1145 °С соответственно, при скорости нагрева $\dot{\theta}=1.4^\circ\text{C}/\text{мин}$ в потоке Ag и закаленной при комнатной температуре.

При рассмотрении динамики фазовых превращений обнаружено, что основными сопутствующими соединениями при кристаллизации твердого раствора двойного перовскита $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$ являются BaCO_3 , SrCO_3 , BaMoO_4 и BaFeO_3 . При анализе фазового состава шихты, состоящей из смеси исходных реагентов стехиометрического состава: $\text{SrCO}_3 + \text{BaCO}_3 + 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ замечено, что с ростом температуры практически одновременно появляются сложные соединения BaMoO_4 , SrFeO_3 , а затем и SrBaFeMoO_6 (рис.3). Данное обстоятельство указывает на то, что соединения BaMoO_4 и SrFeO_3 , являются структурообразующими для твердого раствора ферромolibдата бария - стронция. С последующим увеличением температуры до $T=770^\circ\text{C}$ обнаружено образование нового соединения BaFeO_3 и исчезновение SrFeO_3 . При этом количество двойного перовскита увеличивается быстрее, чем молибдата бария.

- [1] D. Serrate, J.M. De Teresa, and M.R.Ibarra, J. Phys.: Condens.Matter 19, 023201(2007)
- [2] V. Pandey, V. Verma, R.P. Aloysius, and etc., J.Magn. Magn. Mater. 321, 2239 (2009)
- [3] X.M. Feng, G.H. Rao, G.Y. Liu, and etc., Solid State Communications 129, 753 (2004)
- [4] Tsang-Tse Fang, M.S. Wu, and T.F. Ko, Journal of Materials Science 20, 1609 (2001)
- [5] N. Kalanda, S. Demyanov, W. Masselink, and etc, Cryst.Res.Technol. 46, 463(2011).
- [6] N. Kalanda, G. Suchaneck, A. Saad, and etc, Mater. Sci. Forum 338, 636 (2010).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$

Ковалев Л.В., Каланда Н.А., Демьянов С.Е.

Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,
ул.П.Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь, kalanda@physics.by

Твердые растворы двойных перовскитов с общей формулой $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$ вызывают большой интерес специалистов в области спинтроники, вследствие того, что они обладают большими значениями магниторезистивного эффекта (до 30% при $B = 1\text{Тл}$) и температуры Кюри $T_c \sim (360-420)\text{К}$, высокой степенью спиновой поляризации электронов проводимости ($\sim 100\%$), а также низкими значениями управляющих магнитных полей ($B < 0,5\text{Тл}$) [1-3]. Все это делает их возможными кандидатами для применения в микроэлектронике и спинтронике.

При анализе накопленных данных, полученных рядом авторов, установлена многостадийность процесса кристаллизации $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$, что обусловлено сложностью фазовых превращений, низкой кинетикой фазообразования и слабой подвижностью катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} [4-8]. В то же время в выполненных исследованиях практически отсутствуют строгие корреляции, связывающие функциональные характеристики материалов с их условиями получения. В этом случае формирование однофазного соединения $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с контролируемыми условиями процессов дефектообразования и, соответственно, с воспроизводимыми физико-химическими свойствами не может происходить без анализа фазовых превращений. В связи с этим, особую значимость приобретают исследования, направленные на изучение высокотемпературных фазовых превращений, кинетических параметров и определение состава промежуточных кристаллических фаз при синтезе $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$.

В качестве исходных реагентов для синтеза $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$ использовались следующие реактивы: SrCO_3 , BaCO_3 , Fe_2O_3 , MoO_3 . После помола стехиометрической смеси исходных реагентов в шаровой мельнице, полученный порошок прессовался в таблетки. Отжижки проводились в политермическом режиме при температурах $(300 - 1200)^\circ\text{C}$ в потоке аргона и при скоростях нагрева $\vartheta = 0,7, 1,4, 2,5$ град/мин с последующей закалкой при комнатной температуре. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на установке ДРОН-3 в CuK_α излучение. Количественно фазовый состав продуктов твердофазного синтеза определялся на основании данных РФА с использованием программы Fullprof.

При рассмотрении динамики фазовых превращений обнаружено, что основными сопутствующими соединениями при кристаллизации твердого раствора двойного перовскита $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$ являются BaCO_3 , SrCO_3 , BaMoO_4 и BaFeO_3 , а соединения BaMoO_4 и SrFeO_3 , являются структурообразующими для твердого раствора ферромолибдата бария - стронция.

Замечено, что при повышении величины ϑ наблюдается уменьшение амплитудных значений степени превращения $\max\alpha_{(\vartheta=\text{const})}$ для обоих соединений BaFeO_3 и BaMoO_4 . При этом значения $\max\alpha=f(T)_{\vartheta=\text{const}}$ с увеличением скорости нагрева смещаются в сторону больших температур, что указывает на наличие кинетических трудностей при их кристаллизации рис. 1, 2. На наличие более значительных кинетических трудностей при образовании BaFeO_3 указывают данные по температурам при которых амплитудные значения производной степени превращения $(d\alpha/dt)_{\max}$ в зависимости от скорости нагрева на $T=(20-100)^\circ\text{C}$ выше, чем для соединения BaMoO_4 . Исходя из того, что значения $(d\alpha/dt)_{\max}$ в зависимости от скорости нагрева для BaFeO_3 на 0.09-0.17 выше, чем для BaMoO_4 , то можно

указать на более высокую скорость протекания химических процессов с образованием феррита бария, чем молибдата бария.

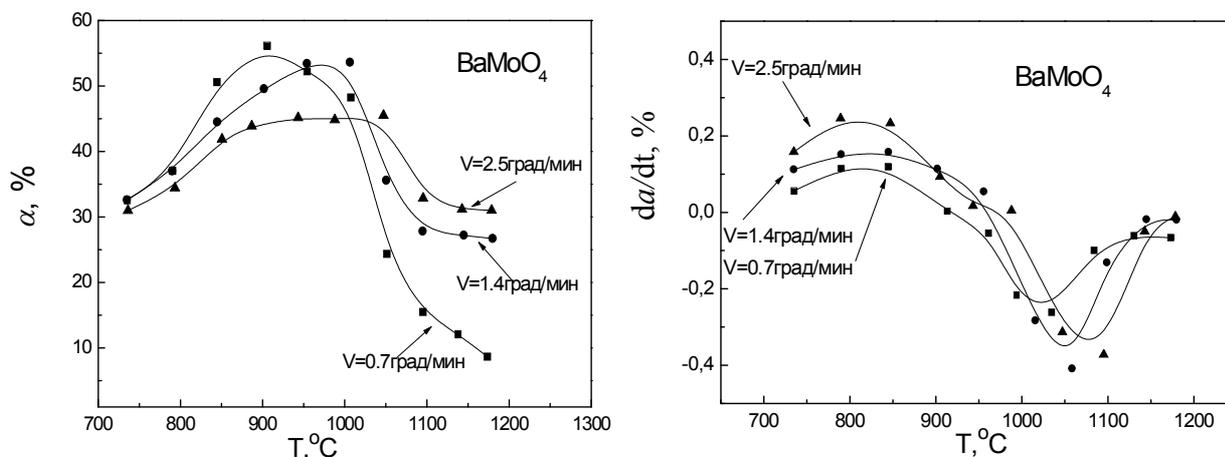


Рис. 1. Температурные зависимости степени превращения (а) и скорости роста (б) соединения BaMoO₄ в образцах, синтезированных при различных скоростях нагрева.

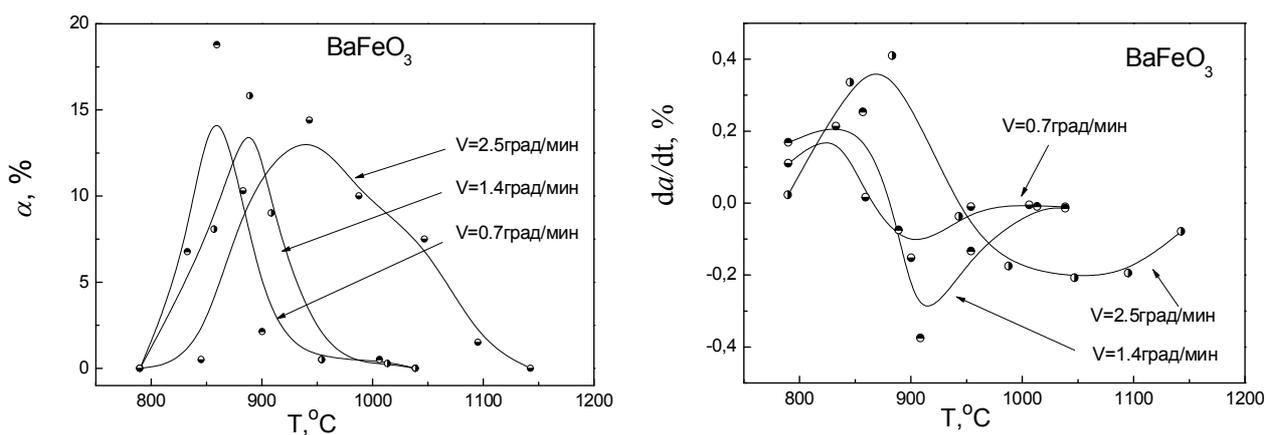


Рис. 2. Температурные зависимости степени превращения (а) и скорости роста (б) соединения BaFeO₃ в образцах, синтезированных при различных скоростях нагрева.

При рассмотрении скоростей разложения двойных оксидов при различных скоростях нагрева замечено, что наибольшие значения минимума $(d\alpha/dt)_{\min} = -0.408$ наблюдается для BaMoO₄ при $T = 1058^\circ\text{C}$ и $\vartheta = 1.4$ град/мин, а для BaFeO₃ $(d\alpha/dt)_{\min} = -0.375$ при $T = 908,5^\circ\text{C}$ и $\vartheta = 1.4$ град/мин.

На основании выше полученных данных следует, что для уменьшения процессов фазообразования и увеличения скорости разложения промежуточных продуктов реакции BaFeO₃ и BaMoO₄ при кристаллизации твердого раствора ферромольдита бария - стронция следует учитывать динамику фазовых превращений и использовать комбинированные условия нагрева. Для установления температурной границы раздела между низкотемпературной и высокотемпературной областями синтеза рассмотрим корреляционные зависимости $\alpha = f(T)_{\vartheta=\text{const}}$ и $da/dt = f(T)_{\vartheta=\text{const}}$ для соединения SrBaFeMoO_{6- δ} с

фиксированными скоростями нагрева $\vartheta=0.7, 1.4, 2.5$ град/мин. Согласно данным анализа $\alpha = f(T)_{\vartheta=\text{const}}$ установлено, что при увеличении скорости подъема температуры максимальные величины степени превращения $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$ сдвигаются в сторону более высоких температур и при $T=1170^\circ\text{C}$ не достигают максимальных значений 100%. При этом для температур выше $T\cong 850^\circ\text{C}$ наблюдается замедление скорости роста ферромолибдата бария-стронция, достигая $\min|(d\alpha/dt)_{\vartheta=\text{const}}|$ при $T\cong 900-970^\circ\text{C}$ и различных скоростях подъема температуры. Замечено, что с уменьшением скорости нагрева наблюдается смещение степени превращения $\min|(d\alpha/dt)_{\vartheta=\text{const}}|$ в сторону более низких температур. При дальнейшем увеличении степени превращения наблюдаются вторые максимумы скорости изменения степени превращения. При этом величины $\max|(d\alpha/dt)_{\vartheta=\text{const}}|$ с увеличением скорости роста температуры сдвигаются в сторону более высоких значений температур рис. 3. Обнаруженное поэтапное изменение скорости роста SrBaFeMoO_6 с присутствием двух максимумов функции вида $d\alpha/dt = f(T)_{\vartheta=\text{const}}$ и наличием $\min|(d\alpha/dt)_{\vartheta=\text{const}}|$ в температурной области $T= 850-1050^\circ\text{C}$ обусловлено, скорее всего, уменьшением коэффициентов химической диффузии реагентов в реакционную зону.

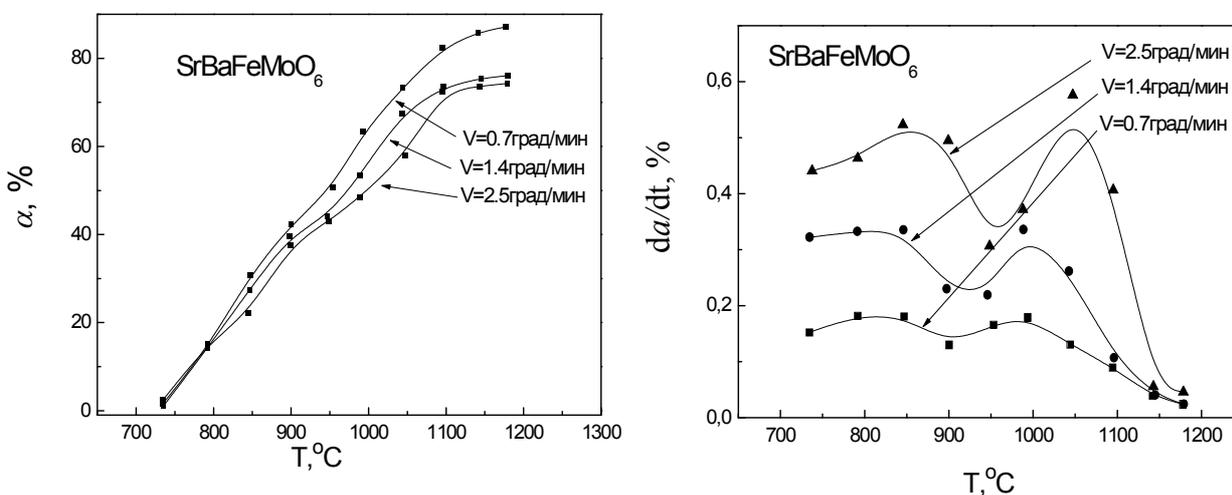


Рис. 9. Зависимость скорости изменения степени превращения от степени превращения соединения $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$ в образце, синтезированного в политермических условиях из стехиометрической смеси $\text{SrCO}_3 + \text{BaCO}_3 + 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$.

На основании изучения последовательности фазовых превращений при кристаллизации твердого раствора $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$ и установления корреляций между режимами синтеза и степенью фазовых превращений синтезированных соединений при использовании стехиометрической смеси простых оксидов $\text{SrCO}_3 + \text{BaCO}_3 + 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ для получения однофазного ферромолибдата бария – стронция определена многостадийность процесса кристаллизации соединения, что обусловлено сложностью фазовых превращений из-за протекания последовательно-параллельных химических реакций и низкой кинетики фазообразования.

- [1] D. Serrate, J.M. De Teresa, and M.R.Ibarra, J. Phys.: Condens.Matter 19, 023201(2007)
- [2] V. Pandey , V. Verma, R.P. Aloysius, and etc., J.Magn. Magn. Mater. 321, 2239 (2009)
- [3] V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, M. Alouani, and etc, Phys.Rev.B 75, 220404(R), (2007)
- [6] X.M. Feng, G.H. Rao, G.Y. Liu, and etc., Solid State Communications 129, 753 (2004)
- [7] Tsang-Tse Fang, M.S. Wu, and T.F. Ko, Journal of Materials Science 20, 1609 (2001)
- [8] N. Kalanda, S. Demyanov, W. Masselink, and etc, Cryst.Res.Technol. 46, 463(2011).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УДАРНОЙ ИОНИЗАЦИИ НА ФЛУКТУАЦИИ ТОКА СТОКА В КОРОТКОКАНАЛЬНОМ МОП-ТРАНЗИСТОРЕ

Жевняк О.Г., Буслюк В.В., Борздов В.М.

Белорусский государственный университет, 220030, РБ, г. Минск, пр. Независимости, 4,
e-mail: Zhevnyakol@tut.by

При разработке и проектировании ИС сверхбольшой и ультрабольшой степени интеграции на МОП-транзисторах часто очень важно учитывать шумовые характеристики этих приборов, обусловленные токовыми флуктуациями (см., например, [1]). В короткоканальных МОП-транзисторах в условиях сильного разогрева электронного газа в канале субмикронных МОП-транзисторов важнейшим источником шума являются процессы ударной ионизации, приводящие к образованию электронно-дырочных пар (вторичных носителей) и локальному изменению концентрации носителей заряда.

Количественные характеристики шума в различных режимах работы транзистора теоретически рассчитываются, как правило, с использованием различных аналитических выражений, описывающих физические механизмы шума и связывающих эти характеристики с рядом конструктивно-технологических и электрофизических параметров прибора [1, 2]. В настоящее время одним из наиболее перспективных и эффективных численных методов моделирования и расчета шумовых характеристик полупроводниковых приборов является метод Монте-Карло, поскольку позволяет учесть с необходимой точностью все основные физические механизмы, приводящие к шумовым флуктуациям токов в приборе, в том числе процессы ударной ионизации [3, 4].

В данном докладе проведено численное моделирование многочастичным методом Монте-Карло флуктуаций тока стока в канале короткоканального интегрального МОП-транзистора с целью установления влияния на них процесса ударной ионизации, описываемого широко известной пороговой моделью Келдыша [5].

На рис. 1 схематически приведена моделируемая структура *n*-канального субмикронного МОП-транзистора и показаны ее основные элементы. В настоящей работе с помощью метода Монте-Карло проведено моделирование дрейфа носителей заряда при температуре $T = 300$ К в конкретном МОП-транзисторе со следующими конструктивно-технологическими параметрами: длина канала $L_{ch} = 0,25$ мкм, ширина канала $W_{ch} = 2,2$ мкм, толщина подзатворного окисла $d_{ox} = 3,6$ нм, глубина залегания истоковой и стоковой областей $d_j = 150$ нм, концентрация донорной примеси в этих областях $N_D = 8 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$, концентрация акцепторной примеси в подложке $N_A = 8 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$. При этом были использованы алгоритмы и процедуры кинетического моделирования методом Монте-Карло, разработанные и описанные в [6].

На рис. 2 приведены результаты моделирования флуктуаций тока стока в исследуемом МОП-транзисторе без учета ударной ионизации (*a*) и с ее учетом по модели “жесткого” (*b*) и “мягкого” порогов (*c*). Для того, чтобы оценить степень влияния процесса ударной ионизации на величину тока стока и его флуктуаций, а также адекватность каждой из двух моделей ударной ионизации, полученные результаты моделирования сравнивались с экспериментально измеренным средним значением тока стока МОП-транзистора I_{Dcp} в стационарном режиме работы прибора, взятым из работы [7]. На рис. 2 полученное экспериментально значение тока отмечено жирной линией.

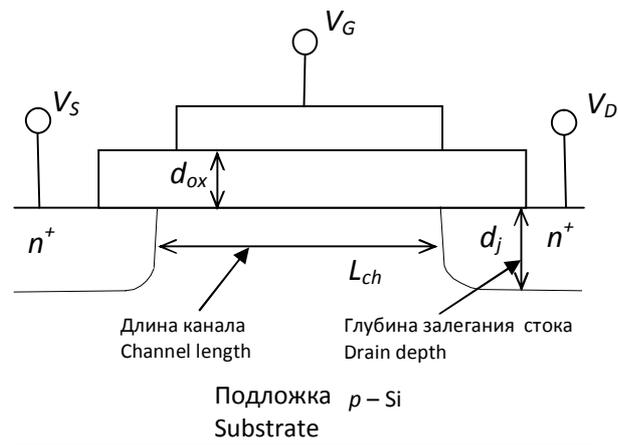


Рисунок 1 – Конструкция исследуемого МОП-транзистора

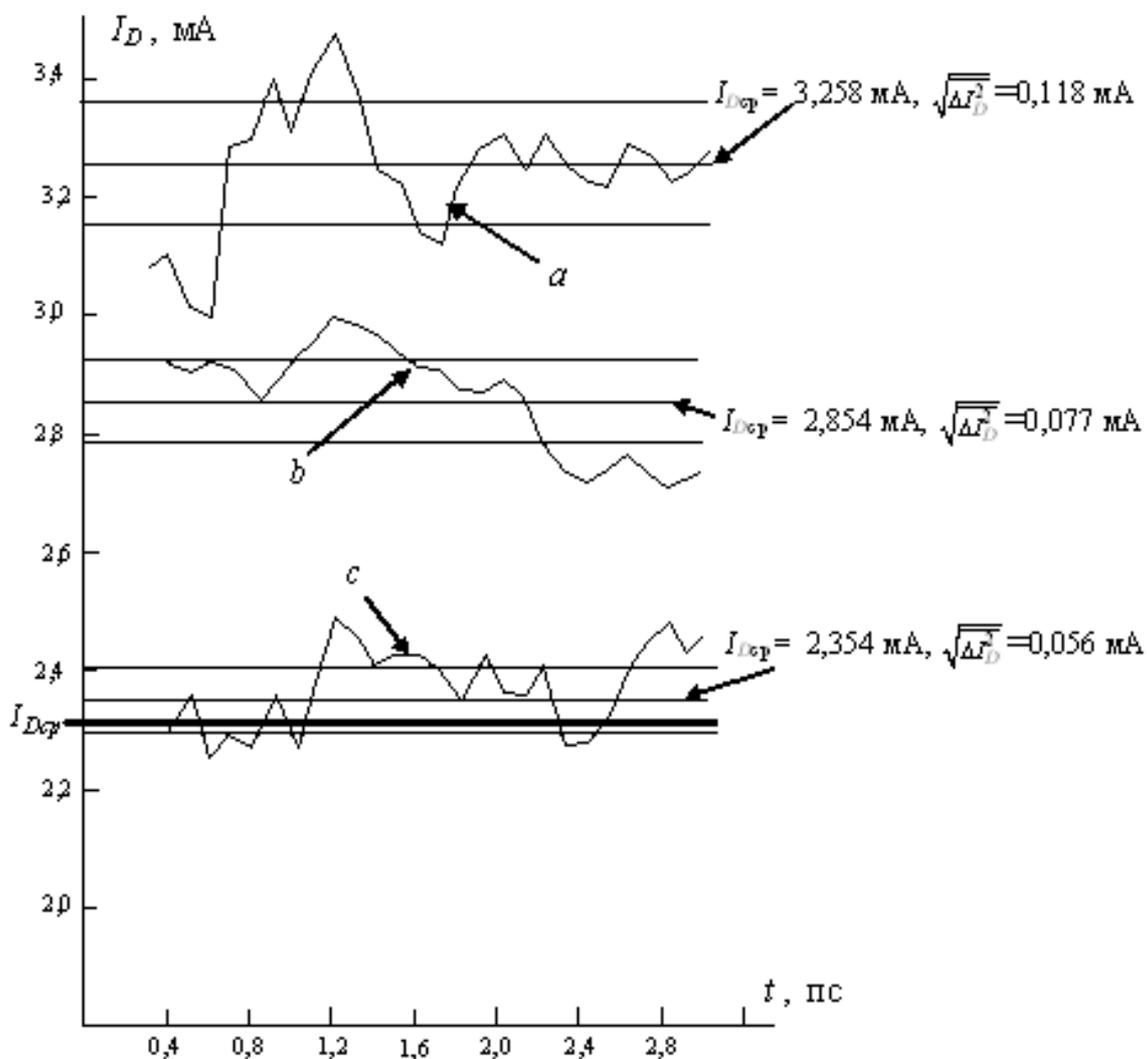


Рисунок 2 – Результаты моделирования флуктуации тока стока:
a – без учета ударной ионизации; *b* – учет по модели “жесткого” порога;
c – учет по модели “мягкого” порога; $V_S = 0$ В, $V_G = 2$ В, $V_D = 3$ В

Сравнение результатов моделирования с результатами экспериментальных измерений, представленных на этом рисунке, показывает, что наиболее существенные флуктуации тока стока наблюдаются в случае, когда процесс ударной ионизации вообще не учитывается. Этот на первый взгляд парадоксальный результат объясняется тем, что в данном случае наблюдаемые флуктуации тока связаны, главным образом, с изменениями дрейфовой скорости электронов вследствие возникновения в канале значительного числа “горячих” носителей заряда ввиду отсутствия такого сдерживающего разогрев электронов процесса, как ударная ионизация. Учет же последней поочередно с каждой из используемых моделей (“жесткого” и “мягкого” порогов) дает уже заметно меньшие амплитуды флуктуаций, что подтверждается величиной среднеквадратических отклонений тока стока $\sqrt{\Delta I_D^2}$, показанных на рис. 2.

Как видно из этого рисунка, учет модели “мягкого” порога дает лучшее совпадение результатов расчета среднего значения тока с экспериментальными данными. При этом среднее значение тока стока с использованием модели “мягкого” порога отличается от экспериментально измеренного значения менее чем на 5 %, тогда как для модели “жесткого” порога это отличие составляет более 20 %. Это свидетельствует о том, что данная модель более адекватно описывает влияние ударной ионизации на дрейф электронов и флуктуации тока стока в рассматриваемых условиях работы исследуемого МОП-транзистора.

Таким образом, в настоящей работе с помощью численного моделирования методом Монте-Карло проанализировано влияние на флуктуации тока стока ударной ионизации. Установлено, что данный механизм оказывает существенное влияние как на среднюю величину тока стока, так и ее флуктуации. При этом модель “мягкого” порога дает результаты моделирования, наиболее близкие к экспериментальным значениям тока стока.

- [1] В. В. Денисенко. Компактные модели МОП-транзисторов для SPICE в микро- и нанoeлектронике. М., 2010.
- [2] F. M. Klaasen, J. Prins. Philips Res. Reports. **22**, 504 (1967).
- [3] C. Jacoboni, L. Reggiani. Rev. Mod. Phys. **55**, 645 (1983).
- [4] Р. Хокни, Дж. Иствуд. Численное моделирование методом частиц. М., 1987.
- [5] Л. В. Келдыш, ЖЭТФ. **48**, 1692 (1965).
- [6] В. М. Борздов, О. Г. Жевняк, Ф. Ф. Комаров, В. О. Галенчик Моделирование методом Монте-Карло приборных структур интегральной электроники. Мн., 2007.
- [7] M.-C. Jeng et al. IEDM, 710 (1989).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЛУБИНЫ ЗАЛЕГАНИЯ СТОКА НА ВАХ КОРОТКОКАНАЛЬНЫХ МОП-ТРАНЗИСТОРОВ

Жевняк О.Г.

Белорусский государственный университет, 220030, РБ, г. Минск, пр. Независимости, 4,
e-mail: Zhevnyakol@tut.by

Стремительно развивающиеся цифровые технологии вынуждают разработчиков интегральной электроники проектировать использование в современных цифровых схемах переключающих транзисторов с размерами элементов 100 нанометров и менее [1–3]. Но данные транзисторы, создаваемые на основе МОП-структур, оказываются очень чувствительными к малейшим конструктивным изменениям, что обычно проявляется в деградации рабочего тока, его дрейфа со временем, появлением паразитных токов [1–4]. В этой связи разработка моделей, алгоритмов и программных средств, позволяющих исследовать влияние малых размеров активных элементов МОП-транзисторов на величину протекающего в этих приборах тока, является важной и актуальной задачей.

Целью настоящего доклада является оценка влияния глубины залегания стока в короткоканальном кремниевом МОП-транзисторе на величину тока стока в нем на основе моделирования этого тока методом Монте-Карло. На рис. 1 приведена конструкция исследуемого МОП-транзистора и отмечены основные его элементы. Величина глубины залегания стоковой области d_j определяет размеры обедненной области стока и через последнюю может оказывать влияние на величину тока стока.

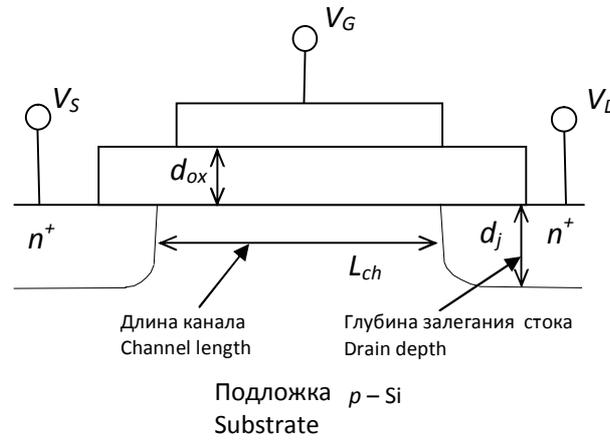


Рисунок 1 – Конструкция исследуемого МОП-транзистора

Размеры обедненной области стока можно найти с помощью следующих соотношений

$$D = d_j + z_{depl}, \quad z_{depl} = \sqrt{\frac{2k_B T \epsilon_0 \epsilon}{e^2} \ln\left(\frac{N_D N_A}{n_i^2}\right) \left(\frac{1}{N_D} + \frac{1}{N_A}\right)},$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – температура, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость кремния, N_D и N_A – концентрации доноров в области стока и акцепторов в подложке, соответственно, n_i – собственная концентрация кремния.

В настоящей работе с помощью метода Монте-Карло осуществлено моделирование электронного переноса от истока к стоку в МОП-транзисторе со следующими конструктивно-технологическими параметрами: $L_{ch} = 0,25$ мкм, $W_{ch} = 2,2$ мкм, $d_{ox} = 3,6$ нм, $N_D = 8 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$, $N_A = 8 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$. Исследовались три типа транзисторов с глубиной залегания стока в 8 нм, 50 нм и 150 нм. Были использованы известные алгоритмы и процедуры кинетического моделирования методом Монте-Карло, разработанные автором, и описанные в работах [5, 6]. Величина тока стока рассчитывалась путем интегрирования плотностей дрейфовой и диффузионной составляющих тока электронов, проходящего через боковую и нижнюю границы области стока.

Помимо зависимостей величины тока стока от глубины залегания стоковой области в настоящей работе были рассчитаны зависимости средней энергии и подвижности электронов от величины d_j . На рис. 2 и 3 приведены некоторые из полученных зависимостей. Распределение средних значений энергии и подвижностей электронов рассчитывались вдоль длины канала в направлении от истока к стоку. Полученные в результате численного моделирования зависимости тока стока для приборов с d_j , равными 8 нм и 50 нм, сравниваются с экспериментальными зависимостями, взятыми из работы [7] и измеренными для МОП-транзистора с $d_j = 150$ нм. Полученные результаты позволяют отметить следующие закономерности.

Во-первых, глубина залегания стока очень не существенно влияет на распределение средних значений энергии и подвижности электронов вдоль канала исследуемых МОП-транзисторов. Однако стоит отметить факт некоторого уменьшения энергии и подвижности у истока и повышения их значений у стока с ростом величины d_j .

Во-вторых, на величину тока стока увеличение глубины залегания стоковой области оказывает куда более заметное влияние. С ростом d_j значение тока стока растет. При этом приложенные к затвору и стоку напряжения не определяют характер этого влияния – не изменяют ни количественные ни качественные его характеристики.

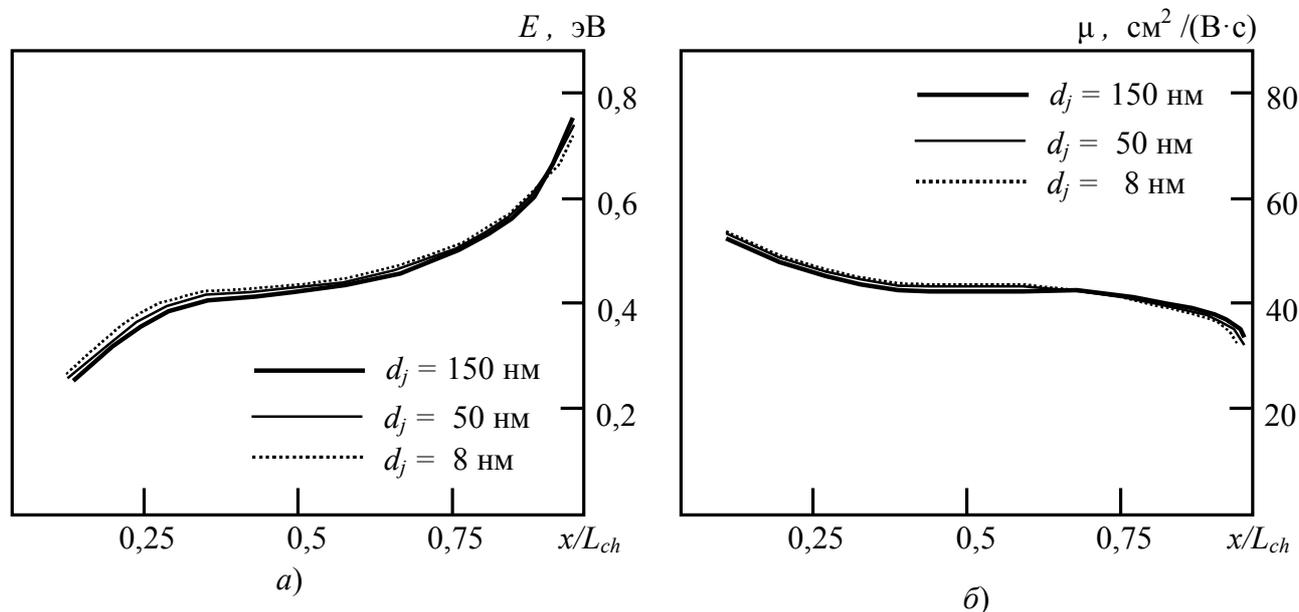


Рисунок 2 – Зависимости средней энергии (а) и подвижности (б) электронов вдоль канала транзистора: $V_D = 1,5$ В, $V_G = 2$ В

Так как интенсивность разогрева электронов с увеличением глубины залегания стока практически не увеличивается (средняя энергия электронов у истока растет незначительно),

то более явно выраженную зависимость величины тока стока от величины d_j можно объяснить только тем, что величину этого тока определяет общее количество электронов у стока за счет увеличения размеров его обедненной области.

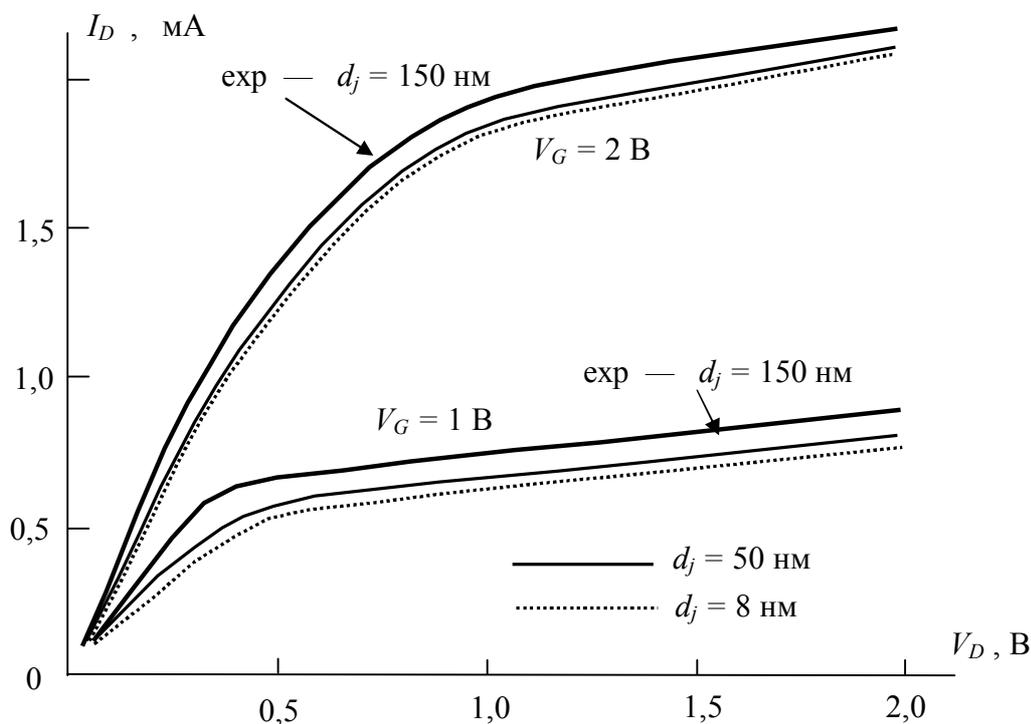


Рисунок 3 – Зависимости тока стока от напряжений на стоке и затворе для транзисторов с разным значением d_j . Экспериментальные кривые взяты из [7]

Таким образом, в настоящей работе с помощью численного моделирования методом Монте-Карло проанализировано влияние на ток стока в короткоканальном МОП-транзисторе глубины залегания в нем области стока. Полученные результаты показывают, что с увеличением глубины залегания величина тока стока возрастает, однако это связано в первую очередь с изменением обедненной области стока, а не с усилением разогрева электронов.

Работа выполнена в соответствии с проектом № Ф 12Р-126, финансируемым БРФФИ.

- [1] C. Fiegna, H. Iwai, T. Wada, M. Saito, E. Sangiorgi, and B. Ricco. IEEE Trans. Electron Dev. **41**, 941 (1994).
- [2] H. Iwai, H. S. Momose. Microelectron. Engineer. **39**, 7 (1997).
- [3] Г. Я. Красников. Конструктивно-технологические особенности субмикронных МОП-транзисторов. Ч. 1. М., 2002.
- [4]. F. Matsuoka et al. IEEE Trans. Electron Devices **41**, 420 (1994).
- [5] В. М. Борздов, О. Г. Жевняк, Ф. Ф. Комаров, В. О. Галенчик Моделирование методом Монте-Карло приборных структур интегральной электроники. Мн., 2007.
- [6] O. Zhevnyak. Proc. SPIE **7025**, 1M-1 (2008).
- [7] M.-C. Jeng et al. IEDM, 710 (1989).

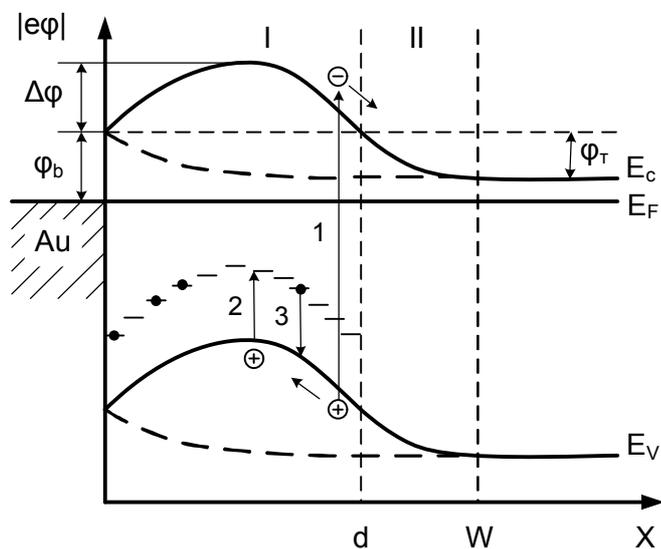
НЕЛИНЕЙНЫЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ФОТОПРИЕМНИКАХ НА ОСНОВЕ БАРЬЕРНЫХ СТРУКТУР С МНОГОЗАРЯДНОЙ ПРИМЕСЬЮ В ОБЛАСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЗАРЯДА

Воробей Р.И., Гусев О.К., Шадурская Л.И., Яржембицкая Н.В.

Белорусский национальный технический университет,
220013 РБ, г. Минск, пр. Независимости, 65, e-mail: yarpsf@gmail.com

Несмотря на хорошо изученные аспекты влияния глубоких многозарядных примесей на протекание фотоэлектрических процессов в однородных полупроводниках при низких интенсивностях оптического излучения [1], их проявление в фотоэлектрических явлениях на границах раздела и в областях пространственного заряда (ОПЗ) при произвольной интенсивности оптического излучения, когда происходит оптическая перезарядка многозарядной примеси все еще остается недостаточно изученной. Фотоэлектрические свойства барьерных структур обычно рассматриваются без учета возможности перезарядки многозарядной примеси в ОПЗ и изменения высоты потенциального барьера в зависимости от плотности мощности оптического излучения. Хотя в этом направлении давно предприняты определенные шаги, разработаны модели профиля электрического потенциала и фотоэлектрических свойств диода Шоттки с немонотонным распределением потенциала, до настоящего времени отсутствует теория фотоответа, учитывающая перезарядку многозарядной примеси в области пространственного заряда и дающая возможность анализа скачка потенциала в ОПЗ в зависимости от плотности интенсивности оптического излучения и параметров глубокой примеси.

Энергетическая диаграмма и схема электронных переходов в полупроводнике с многозарядной примесью в области пространственного заряда приведена на рисунке 1.



- 1 – под действием света из области собственного возбуждения полупроводника;
- 2,3 – термическая эмиссия и рекомбинация дырок;
- d – область, легированная глубокой примесью; W – ширина ОПЗ

Рисунок 1 – Энергетическая диаграмма и схема электронных переходов в полупроводнике с многозарядной примесью в области пространственного заряда

Предполагалось, что многозарядная примесь равномерно распределена в приповерхностном слое полупроводника толщиной d , и в уравнениях электронных переходов учитывалось взаимодействие лишь одного из уровней многозарядной примеси (с наибольшей асимметрией сечений захвата) с разрешенной зоной.

Уравнение Пуассона для области I ($0 < x < d$) и для области II ($d < x < W$), где глубокая примесь отсутствует (рисунок 1) имеет вид:

$$\frac{d^2 \varphi_1}{dx^2} = \frac{eN_D}{\varepsilon\varepsilon_0} \left(1 - \frac{\xi(p_1 + p_0)}{p_1 + p_0 + \alpha\beta J\tau_p e^{-\alpha x}} \right) \quad (1)$$

$$\frac{d^2 \varphi_2}{dx^2} = \frac{eN_D}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (2)$$

где φ – электростатический потенциал в полупроводнике; ε – диэлектрическая проницаемость полупроводника; ε_0 – диэлектрическая постоянная; N_D – концентрация мелких доноров; p_1 – приведенная плотность состояний для дырок в валентной зоне; p_0 – равновесная концентрация дырок; α – коэффициент поглощения; β – квантовый выход внутреннего фотоэффекта; τ – время жизни неравновесных носителей заряда; J – интенсивность света; $\xi = N_a / N_D$ – степень компенсации.

Решение уравнений (1), (2) с учетом граничных условий

$$\begin{aligned} \varphi_1(0) = \varphi_6 - V, \quad \varphi_2(W) = 0, \quad \varphi_1(d) = \varphi_2(d), \quad \frac{d\varphi_1(d)}{dx} = \frac{d\varphi_2(d)}{dx}, \\ \frac{d\varphi_2(d)}{dx} = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

приводит к следующему выражению для скачка потенциала $\Delta\varphi$:

$$\Delta\varphi = \frac{eN_D}{2\varepsilon\varepsilon_0} \left[(1 - \xi)x^2 + 2x(\xi d - W) + A(x) \right], \quad W = \left[l^2 + \xi d^2 + A(d) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

$$A(x) = 2 \int_0^x B(z) dz, \quad B(z) = \xi \ln \frac{p_1 + p_0 + \alpha\beta J\tau_p \exp(-\alpha d)}{p_1 + p_0 + \alpha\beta J\tau_p \exp(-\alpha z)}$$

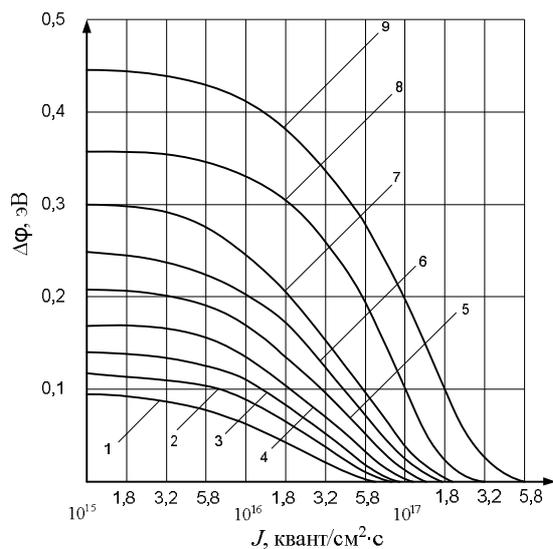
где l – толщина ОПЗ обычного диода Шоттки (в отсутствие глубокой примеси).

При высоких уровнях освещенности ($J \rightarrow \infty$), когда глубокие уровни многозарядной примеси полностью перезаряжены, выражение (4) переходит в известное выражение для диода Шоттки без глубокой примеси.

На рисунке 2 приведены результаты численного расчета светочувствительного скачка потенциала $\Delta\varphi$ в зависимости от интенсивности света при разных напряжениях прямого смещения, а также профиль энергетических зон внутри ОПЗ при различных освещенностях для диода Шоттки на основе германия с медью в ОПЗ.

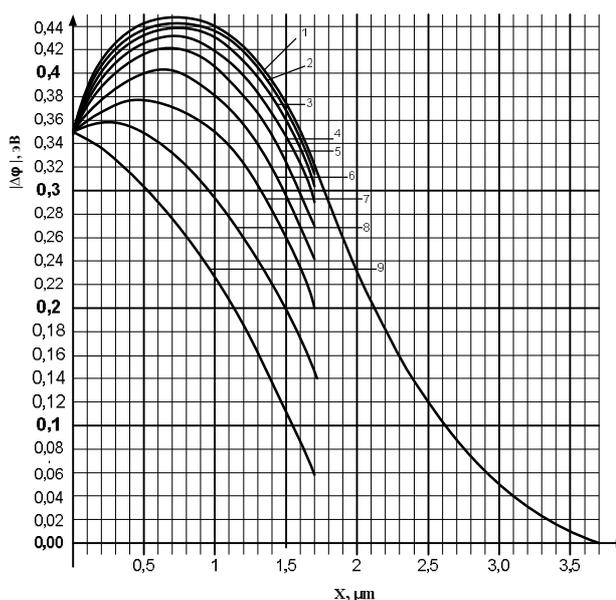
Видно, что освещенность вызывает уменьшение высоты потенциального барьера, сужение толщины ОПЗ, а также смещение координат максимума потенциала к границе с металлом. Можно предположить, что указанные обстоятельства способны привести к перераспределению спектральной чувствительности диодов Шоттки с многозарядными примесями в ОПЗ при изменении входной интенсивности света.

Анализ кривых на рисунке 2, б позволяет произвести полезные численные оценки. Например, из него следует, что увеличение интенсивности света в ~ 27 раз (см. кривые 6 и 7) ведет к уменьшению скачка потенциала $\Delta\phi$ в максимуме его распределения на 0,03 эВ и инициирует соответствующее возрастание тока на фактор, равный $\exp\left(\frac{0,03}{6,5 \cdot 10^{-3}}\right) \approx 10^2$.



(а)

1 – $V = 0$ В; 2 – 0,1 В; 3 – 0,2 В;
4 – 0,3 В; 5 – 0,4 В; 6 – 0,5 В; 7 – 0,7 В;
8 – 0,8 В



(б)

1 – $J = 0$ квант/см²·с; 2 – 10^9 ; 3 – $3,2 \cdot 10^9$;
4 – $5,8 \cdot 10^9$; 5 – 10^{10} ; 6 – $1,8 \cdot 10^{11}$; 7 – $5 \cdot 10^{12}$;
8 – $2 \cdot 10^{15}$; 9 – $2 \cdot 10^{19}$

Рисунок 2 – (а) Зависимость скачка потенциала в ОПЗ германиевого фотоприемника от интенсивности света при различных напряжениях прямого смещения U ;

(б) Энергетический профиль дна зоны проводимости в ОПЗ германиевого фотоприемника при разных интенсивностях света

По оценкам величина внутреннего фотоэлектрического усиления фотоприемников с многозарядной примесью в ОПЗ в зависимости от концентрации и вида примеси, рабочей температуры может колебаться в интервале $10 - 10^6$ (для легированного медью германия при 77 К – между $10^2 - 10^4$, для кремния, компенсированного цинком, при 300 К $\sim 10^2$).

[1] А.М. Филачев, И.И. Таубкин, М.А. Трищенко. Твердотельная фотоэлектроника. фоторезисторы и фотоприёмные устройства. Физматкнига, М. (2012). 367 с.

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ АНСАМБЛЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ И ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

¹Кондрашов С.В., ^{1,2}Юрков Г.Ю., ³Фионов А.С., ^{1,2}Бузник В.М.

¹ФГУП «ВИАМ», г. Москва, ул. Радио 17, 105005 Россия

²ИМЕТ РАН, г. Москва, Ленинский пр. 49, 119991 Россия

³ИРЭ РАН, ул. Моховая, 11, корп. 7 125009 Россия

Различные структурные модификации углерода открытые во второй половине XX века привлекли внимание исследователей своими необычными свойствами. Особенность строения и квантоворазмерные эффекты свойственные наноразмерным углеродным материалам (графен, фуллерен, одностенная углеродная нанотрубка, наноразмерный алмаз и др.) определяют их уникальные свойства, заключающиеся в большой удельной поверхности, высокой прочности и электропроводимости, возможности ковалентного взаимодействия их поверхности с различными функциональными группами [1]. Перечисленные факторы открывают широкие перспективы использования углеродных наноматериалов для модификации и создания новых типов композитов, обладающих рядом уникальных характеристик.

В настоящее время общепризнанным является тот факт, что одним из главных направлений использования углеродных наноразмерных наполнителей является разработка композиционных материалов, в том числе полимерных композиционных материалов (ПКМ) нового поколения, обладающих повышенными физико-механическими, эксплуатационными и функциональными свойствами (электропроводящими, магнитными, радиопоглощающими и др.) [2, 3]. Немаловажным фактором, влияющим на конкурентоспособность техники, является снижение ее веса при сохранении высоких эксплуатационных характеристик. В связи с этим открываются широкие перспективы использование ПКМ преимущественно на основе углеродных волокон. Поэтому задача придания ПКМ функциональных физических и механических свойств характерных наноразмерным наполнителям, при сохранении эксплуатационных характеристик матрицы является крайне актуальной.

Ослабление электромагнитного излучения (ЭМИ) в радиодиапазоне нанокompозитами с углеродными нанотрубками (УНТ) достаточно хорошо изучено [4-10]. Описаны зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости от концентрации УНТ в эпоксидных [4, 6, 7], полиамидных [9], керамических SiO₂- [5] и Al₂O₃-матрицах [8]. Показано, что величины действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости быстро возрастают при увеличении концентрации, и можно добиться величины ослабления ЭМИ в 20–30 дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц при концентрациях УНТ 10–20 масс. %.

В работе исследовано влияние на действительную и мнимую часть диэлектрической проницаемости нанокompозита в радиодиапазоне процессов самоорганизации углеродных нанотрубок в различных полимерных матрицах. Показано, что, наряду с характеристиками углеродных нанотрубок (аспектное соотношение, количество функциональных групп на поверхности), радиоэкранирующие свойства нанокompозита определяются структурной организацией УНТ в его объеме (Рис 1).

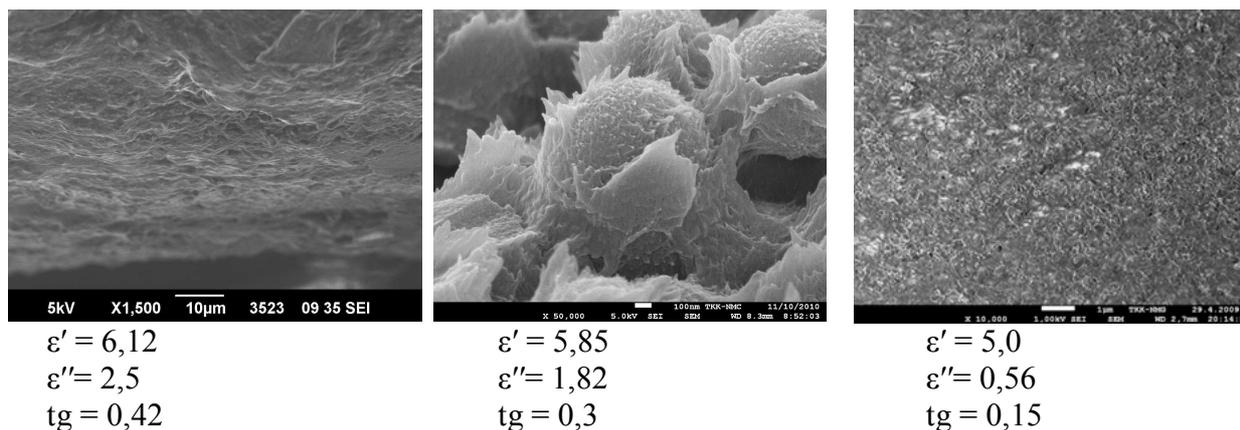


Рисунок 1. Микрофотографии СЭМ и электро-физические свойства композиций на основе углеродных нанотрубок и эпоксидной связующей.

Оптимальной, с точки зрения получения максимального ослабления ЭМИ в радиодиапазоне, является структурная организация, элементы которой содержат сетки из пересекающихся УНТ. В этом случае возможно получение коэффициентов ослабления ЭМИ на частоте 10 ГГц, у образцов нанокompозита толщиной 2 мм, на уровне 20 дБ при концентрации УНТ: 3 масс. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 13-03-00922-а и 13-03-12039-офи_м).

- [1] Е.Н.Каблов, С.В.Кондрашов, Г.Ю.Юрков. Российские нанотехнологии. **3-4**. 24 (2013).
- [2] Э.Г. Раков. Успехи химии. Т. 70. №10. С.934-973.
- [3] O.V. Popkov, G.Yu. Yurkov, Y.A. Ovchenkov, Yu.A.Koksharov, V.V.Matveev, V.M.Bouzik. Reviews on advanced materials science. **32**. 7 (2012).
- [4] Y. Huang, L. Ning, M. Yanfeng, D. Feng, L. Feifei, H. Xiaobo, L. Xiao, G. Hongjun, C. Yongsheng. Carbon. **10**. 1016 (2007).
- [5] X. Changshu, P. Yubai, L. Xuejian, S. Xingwei, S. Xiaomei, G. Jingkun. Applied physics letters. **87**. 123103 (2005).
- [6] В.Е. Мурадян, Е.А. Соколов, С.Д. Бабенко, А.П. Моравский. Журнал технической физики. **80(2)**. 83 (2010).
- [7] B.De. Vivo, L. Guadagno, P. Lambeertii, R. Raimo, M.S. Sarto, A. Tamburrano, V. Tucci, L. Vertuccio. Epoxy Nanocomposites. 2009.
- [8] Q. Huang, T.B. Holland, A.K. Mukherjee, E. Chojnack, M. Malloy, M. Tigner. Proceedings of SRF 2009, Berlin, Germany THPPO36.
- [9] R.K. Challa, D. Kajfez, V. Demir, J.R. Gladden, A.Z. Elsherbeni. IEEE Microwave and wireless components letters. **18(3)**. 161 (2008).
- [10] L. Ning, Y. Huang, D. Feng, H. Xiaobo, L. Xiao, G. Hongjun, M. Yanfeng, L. Feifei, C. Yongsheng, P.C. Eklun. Nano Letters. **6(6)**. 1141 (2006).

ФОРМИРОВАНИЕ ТИТАН-АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА С ПОМОЩЬЮ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

¹Шиманский В.И., ¹Черенда Н.Н., ²Асташинский В.М.

¹Белорусский государственный университет,
г. Минск, 220030, пр. Независимости, 4, e-mail: shymanstiv@mail.ru

² Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
г. Минск, 220072, ул. П. Бровки 15

Плазменные технологии сегодня широко применяются для модифицирования структурно-фазового состояния поверхностных слоев материалов с целью придания им требуемых свойств [1]. Особый интерес в этом отношении представляют квазистационарные компрессионные плазменные потоки (КПП), генерируемые магнитоплазменным компрессором. Особенностью КПП по сравнению с другими видами плазменных потоков является относительно высокая длительность стабильного существования направленного плазменного потока (~ 100 мкс), скорость которого достигает 10^6 м/с [2]. В работах [3-4] было показано, что при воздействии КПП на материалы с плотностью поглощенной энергии, обеспечивающей плавление поверхностного слоя за счет длительного существования плазменного потока, осуществляется гидродинамическое перемешивание поверхностного расплава. Это послужило основой разработки нового способа создания поверхностных легированных слоев, заключающегося в предварительном нанесении металлического покрытия и последующего воздействия КПП.

В данной работе показана возможность формирования с помощью КПП поверхностного сплава на основе титана и алюминия, актуальность создания которого обусловлена проявлением жаропрочности титан-алюминиевых сплавов.

На поверхность образцов титанового сплава ВТ1-0 наносилось покрытие алюминия толщиной (d_{Al}) 2 мкм вакуумно-дуговым методом. Сформированное таким образом система «алюминиевое покрытие – подложка титана» подвергалось воздействию КПП, плотность энергии которых составляла от 13 до 27 Дж/см², изменение которой осуществлялось за счет изменения расстояния между образцом и срезом электрода от 12 до 8 см соответственно при напряжении на системе конденсаторов 3,5 кВ. Обработка КПП проводилась в атмосфере азота ($p=400$ Па) тремя последовательными импульсами для достижения гомогенизации состава модифицированного слоя.

Изучение фазового состава поверхностного легированного слоя проводилось с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-4 в медном излучении ($\lambda=0,154178$ нм) в фокусировке по Брэггу-Брентано. Элементный анализ легированного слоя осуществлялся на основе рентгеноспектрального микроанализа на установке Rontec.

Алюминий относится к группе α -стабилизаторов титана (так же как N, O, Ga, Si, As и др.), который позволяет расширить температурный интервал существования низкотемпературной α -фазы титана за счет повышения температур начала M_s и окончания M_f мартенситного перехода при охлаждении титана.

Воздействие на систему Al/Ti ($d_{Al}=2$ мкм) КПП с плотностью поглощенной энергии 13 – 23 Дж/см² приводит к формированию поверхностного слоя титана, легированного атомами алюминия с концентрацией от 3 до 0,5 ат.% соответственно. В результате кристаллизации расплава титана в присутствии атомов алюминия происходит образование твердого раствора на основе высокотемпературной фазы титана β -Ti(Al), который в результате мартенситного

перехода при скоростном охлаждении полностью переходит в твердый раствора на основе низкотемпературной фазы титана α -Ti(Al) (рис. 1).

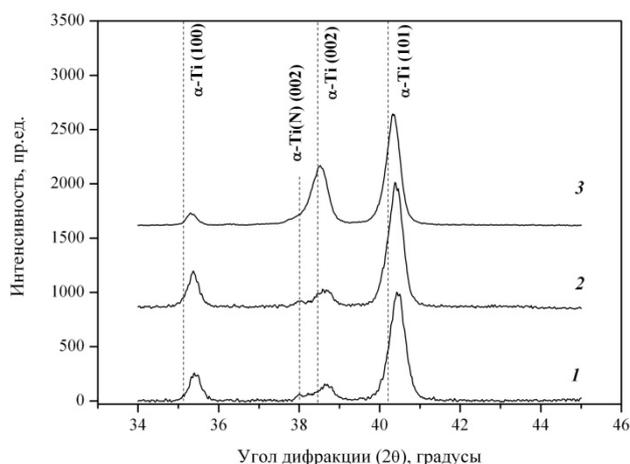


Рисунок 1 – Участки рентгенограмм системы Al/Ti после воздействия КПП в атмосфере азота с плотностью поглощенной энергии 13 Дж/см² (1), 19 Дж/см² (2) и 27 Дж/см² (3)

Ввиду того, что размер атомов алюминия ($r_{Al}=0,143$ нм) меньше размера атомов титана ($r_{Ti}=0,146$ нм), то параметры решетки твердого раствора α -Ti(Al), формирующегося по типу замещения, ниже, чем у нелегированного титана. Об этом свидетельствует смещение дифракционных линий твердого раствора α -Ti(Al) в сторону больших углов дифракции.

При плотности поглощенной энергии КПП 13 Дж/см² средняя концентрация алюминия в легированном слое титана составляет около 3 ат.%. С повышением плотности поглощенной энергии до 23 Дж/см² происходит снижение концентрации алюминия до 0,5 ат.%. С этим связано увеличение параметров решетки твердого раствора α -Ti(Al) от 0,2926 до 0,2932 нм (для параметра a) и от 0,4697 до 0,4716 нм (для параметра c), приближаясь при этом к соответствующим параметрам нелегированного титана (рис. 2). Параметр гексагональности (c/a) решетки твердого раствора α -Ti(Al) составляет 1,61 для концентрационного диапазона алюминия 0,5 – 3,0 ат.%.

Согласно равновесной диаграмме состояния системы Al-Ti в ней возможно формирование интерметаллидов Ti_3Al , $TiAl$ и $TiAl_3$, наличие которых в данной системе методом РСА не выявлено.

Образование интерметаллида с минимальным содержанием алюминия Ti_3Al (α_2 -фаза) происходит при концентрации алюминия ~ 10 ат.%. При легировании поверхностного слоя титана атомами алюминия в результате воздействия КПП с плотностью поглощенной энергии 13 – 23 Дж/см² максимальное содержание алюминия, достигаемое при плотности энергии 13 Дж/см², составляет 3 ат. %, что является недостаточным для формирования интерметаллидных соединений.

Насыщение атомами азота поверхностного слоя системы Al/Ti в результате воздействия КПП имеет следующие особенности. Испарение алюминия, обладающего относительно низкой температурой плавления, происходит значительно раньше начала плавления титана. Согласно проведенным численным расчетам температуры по методике, описанной в [], плавление поверхностного слоя алюминия при воздействия на систему Al/Ti КПП с плотностью поглощенной энергии 13 Дж/см², начинается через 10 мкс после начала действия импульса плазмы. Плавление нижележащего слоя титана при данном режиме

воздействия начинается через 50 мкс после начала действия импульса плазмы. В результате этого к моменту расплавления титана ударножатый слой в приповерхностной области, представляющий собой как продукты испарения алюминия, так и титана, препятствует проникновению атомов азота в расплав на этапе его нагрева, что и обуславливает отсутствие поверхностного нитридного слоя $\delta\text{-TiN}_x$, который неоднократно наблюдался при воздействии КПП на системы Cr/Ti, Mo/Ti, Zr/Ti и Ni/Ti [3-5].

Диффузия азота осуществляется преимущественно после кристаллизации поверхностного слоя, приводящая к образованию твердого раствора $\alpha\text{-Ti(N)}$, относительное содержание которого при увеличении плотности поглощенной энергии от 13 до 23 Дж/см² снижается.

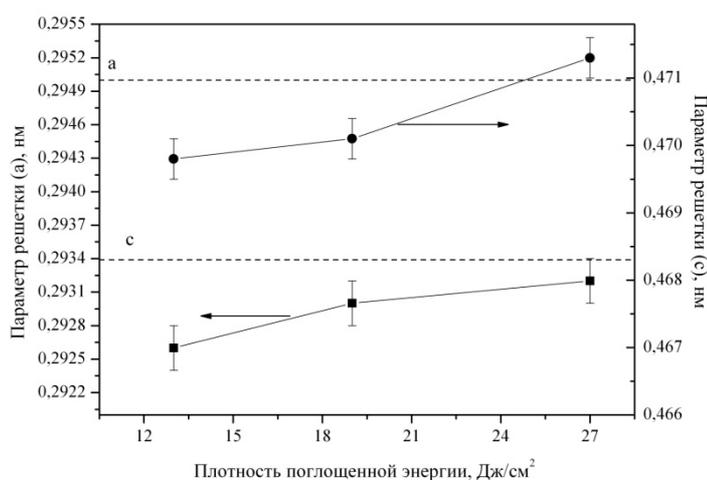


Рисунок 2 – Зависимость параметров решетки твердого раствора $\alpha\text{-Ti(Al)}$ от плотности поглощенной энергии

Таким образом в работе показано, что воздействие компрессионными плазменными потоками с плотностью поглощенной энергии 13 – 27 Дж/см² на систему Al/Ti ($d_{\text{Al}}=2\text{мкм}$) позволяет сформировать поверхностный слой титана, легированный атомами алюминия. Преобладающей фазой в легированном слое является твердый раствор замещения $\alpha\text{-Ti(Al)}$, который образуется из расплава $L(\text{Ti,Al})$ в результате его кристаллизации по следующей схеме: $L(\text{Ti, Al}) \rightarrow \beta\text{Ti(Al)} + \beta\text{Ti(N)} \rightarrow \alpha\text{Ti(Al)} + \alpha\text{Ti(N)}$

- [1]В.А. Kalin, V.L. Yakushin, V.I. Vasiliev, S.S. Tserevetinov. Surf. and Coat. Technol. **96**, 110 (1997).
- [2]Л.Я. Минько, В.М. Асташинский. Инженерно-физический журнал. **62**, 714 (1992).
- [3]В.В. Углов, Н.Н. Черенда, В.И. Шиманский, Н.В. Шостак, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий. Перспективные материалы. **1**, 24 (2010).
- [4]Н.Н. Черенда, В.И. Шиманский, В.В. Углов, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий, Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, А.Д. Тересов. Перспективные материалы. **3**, 16 (2012).
- [5]Н.Н. Черенда, В.И. Шиманский, В.В. Углов, В.М. Асташинский, В.А. Ухов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. **4**. 35 (2012).

О МЕХАНИЗМАХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РОСТА НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Шило А.В., Дорошкевич А.С.,
Полторацкая А.В., Ткаченко А.М.

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

В настоящий момент процессы структурообразования в нанопорошковых дисперсных системах на основе ZrO_2 (далее НОДС) изучены недостаточно. Диоксид циркония является стратегическим материалом для энергетики будущего. Исследование процессов структурообразования в НОДС в настоящий момент является крайне актуальной задачей.

Дискуссионными являются вопросы, касающиеся механизмов кристаллизации и роста (укрупнения) частиц в области температур, далеких от температур активации термической диффузии. Судя по результатам работ [1, 2, 3, 4] ход этих процессов незначительно зависит от химической предыстории, внешнего давления и ряда естественных (природных) факторов низкоэнергетического характера, в частности, электромагнитного окружения.

Целью данной работы было выявление природы процессов низкотемпературного роста наночастиц диоксида циркония путем анализа комплексного отклика нанопорошковой дисперсной системы на изменение химического состава прекурсора повышение внешнего давления и воздействие слабых (10^5 - 10^6 А/м) импульсных магнитных полей (ИМП).

Методика эксперимента. В качестве объекта исследования использовались компакты из кристаллических (температура кристаллизации $T = 400^{\circ}C$ длительность процесса $t = 2ч$) нанопорошков состава $ZrO_2+3mol\%Y_2O_3$, полученных методом совместного осаждения из хлоридного и нитратного сырья.

Образцы изготавливались следующим образом. Сначала из свежеприготовленного порошка одноосным давлением ($P = 40MPa$) изготавливались прессовки в виде таблеток диаметром $d = 20$ мм и высотой $h = 4$ мм. Затем прессовки уплотнялись ВГД ($P = 500MPa$).

Исследования образцов проводились методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ТЭМ) электронной микроскопии на приборах JSM640LV и JEM-200A соответственно. Объекты для ТЭМ препарировались методом двухступенчатых реплик.

Для исследования влияния ИМП на процессы структурообразования половина прессовок перед уплотнением ВГД обрабатывалась ИМП (1Гц). Вторая половина использовалась контрольной серии.

Результаты и их обсуждение. Согласно полученным результатам, образцы, изготовленные из нитратного сырья после ВГД – обработки имели однородную мелкозернистую топологию излома (рис. 1, *a*), тогда как для «хлоридных» образцов наблюдались существенные морфологические изменения. В частности, методами СЭМ на изломах компактов, полученных уплотнением «хлоридных» порошков было обнаружено наличие относительно крупных агрегатов сферической формы - гранул (рис. 1, *b,c*).

Обнаруженные структурные образования в виде гранул наиболее четко выражены в объектах из свежеприготовленного порошка. Установлено, так же, что микроструктура образца после вылежки – однородна и гранул не содержит. Следовательно, гранулы нестабильны и в течение 2х недель распадаются. Изменения структурного состояния (морфологии) дисперсной системы не сопровождается изменением кристаллической структуры материала (твердого раствора) наночастиц.

Обсуждение результатов. Специфический лобулярный характер обнаруженных объектов указывает то, что их образование может быть обусловлено процессами, аналогичными тем, что реализуются при формировании агрегата вещества наночастиц из нерастворимых продуктов химического синтеза на стадии существования данной дисперсной системы в виде коллоидного раствора.

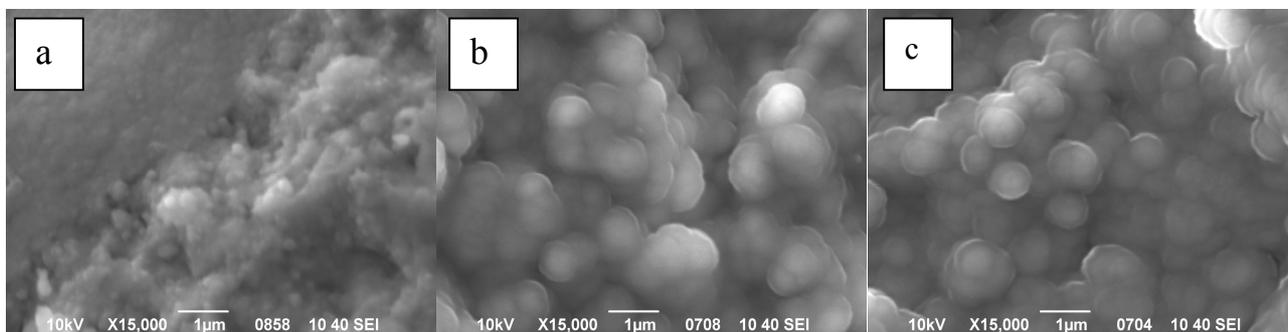


Рис 1. Топология изломов свежеприготовленных (сразу после ВГД) компактов из нитратного (а) и хлоридного прекурсоров, полученных без использования (b) и с использованием (c) ИМП - обработки.

Следует отметить, что сферическая форма агрегата вещества характерна для коагуляционных процессов, реализующихся при концентрациях дисперсной фазы, незначительно превышающих критическую величину (т.е., при небольших величинах пересыщения) [5, 6]. При больших концентрациях, как правило, образуются агрегаты вещества цилиндрической, дискообразной или пластинчатой формы.

Подобно термодинамическому равновесию между мицелярной и молекулярной формами существования дисперсной фазы в растворах коллоидов, очевидно, существует динамическое равновесие между гранулированной и негранулированной формами пространственной структурной организации наночастиц в нанопорошковой дисперсной системе. Вероятно, в условиях ВГД за счет резкого повышения концентрации дисперсной фазы (наночастиц) при неизменном объеме дисперсионной среды это равновесие смещается в сторону глобулярной формы, а после снятия нагрузки относительно медленно (более 14 сут.) возвращается к негранулированной. Как и на этапе сушки гидроксидов согласно рис.1.с, ИМП снижает размер структурных образований (гранул) в НОДС в условиях ВГД. Последнее, косвенно подтверждает высказанное выше предположение.

Таким образом, полученные в работе результаты свидетельствуют о коагуляционном характере процессов структурообразования в НОДС в области температур, далеких от температур активации термической диффузии.

- [1] В.И. Алексеенко, Г.К. Волкова, И.А. Даниленко, А.А. Добриков, Т.Е. Константинова, О.И. Дацко. Неорганические материалы **36**, 1087 (2000).
- [2] Ю.И. Сухарев, Т.Г. Крупнова, О.В. Ракова. Изв. Челябинского научного центра УрО РАН **4**, 129 (2005).
- [3] М.А. Федотов, Е.А. Тарабан, В.И. Зайковский, Р.А. Буянов. Доклады Академии Наук, «Химия», **349**, 215(1996).
- [4] И.А. Даниленко, Т.Е Константинова, Г.К. Волкова. В.А.Глазунова, А.С. Дорошкевич. ФТВД **14**, 49 (2004).
- [5] С.С. Воюцкий Курс коллоидной химии. М.: Химия (1975). 512с.
- [6] Д.А Фридсберг. Курс коллоидной химии: [учеб. для вузов]. Л.: Химия (1984). 368 с.

ПРИМЕНЕНИЕ АЛМАЗА ТИПА ПЬ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА ОСТРИЯ ЗОНДА СКАНИРУЮЩЕГО ТУННельНОГО МИКРОСКОПА

Чепугов А.П., Ивахненко С.А., Цысарь М.А., Лещук А.А.

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля Национальной академии наук Украины,
04074, г. Киев, ул. Автозаводская, 2
a.chepugov@gmail.com

Сканирующая зондовая микроскопия является современным методом изучения топологии и локальных свойств поверхности различных материалов. Важным преимуществом данного метода является то, что с его помощью получают не просто изображение, а трехмерный образ рельефа поверхности с высоким, вплоть до атомарного, разрешением. Регистрация взаимодействия зонда с поверхностью в каждой точке позволяет получить информацию о распределении областей с различными магнитными, оптическими, фрикционными характеристиками, выявить области, имеющие различную нанотвердость, работу выхода электрона, локальную электрическую проводимость и статический заряд [1]. В последнее время методы СЗМ (сканирующей зондовой микроскопии) находят новое применение как в научной – исследования явлений на наномасштабном уровне в различных областях науки, так и в прикладной сферах – для создания элементов электроники [2].

Поскольку СТМ - изображение представляет собой свертку формы рельефа и взаимодействия зонд – поверхность, пространственное разрешение и точность отображения рельефа поверхности исследуемого образца в значительной мере определяется геометрией острия зонда. Таким образом, одной из важных проблем данной методики является стабильность формы острия зонда. В процессе взаимодействия острия зонда с поверхностью возможны массоперенос между зондом и поверхностью, деформация или даже разрушение острия зонда [2]; все это приводит к неуправляемому изменению регистрируемых параметров и, соответственно, искажению получаемой информации.

В большинстве случаев для изготовления острия зонда СТМ (сканирующего туннельного микроскопа) используется металлическая проволока W, Ta, а также благородных металлов и их сплавов: Au, Pt, PtIr, PtRh. Однако острия из этих материалов недолговечны, легко входят во взаимодействие с исследуемой поверхностью и окружающей средой, а кроме того совершенно непригодны для контактных режимов.

Один из путей решения проблемы – использование для изготовления острия материалов, устойчивых к различным механическим, тепловым, электрическим, химическим воздействиям. Таким образом, использование алмаза в качестве острия зонда является перспективным, что обусловлено его высокой твердостью, износостойкостью, а также химической инертностью, которые значительно выше, чем у традиционных материалов, используемых в СТМ.

Известны попытки применения природного алмаза для изготовления зондов СТМ [3], проводимость которого была получена методом ионной имплантации, однако такой метод не позволяет получать зонды с достаточной воспроизводимостью рабочих характеристик.

В данной работе предложено использование легированных бором полупроводниковых алмазов типа Пв. Процесс выращивания алмазов проводили в диапазоне температур $1350 \div 1450$ °С и $P = 6 \pm 0,3$ Гпа в системе Fe-Al-B-C. Для получения кристаллов алмаза обладающих полупроводниковыми свойствами, использовали предварительно изготовленные источники углерода из порошка ГСМ-1 и легирующей добавки бор. Проведенные ранее в [4, 5] исследования электрофизических свойств и внутренней структуры таких

полупроводниковых монокристаллов алмаза, выращенных методом температурного градиента, показали возможность получения образцов, подходящих для изготовления зондов СТМ. Изучение зонально-секториального характера строения кристаллов, полученных в условиях термодинамической стабильности, и оптимизация параметров выращивания позволили получить ряд образцов, пригодных для формирования острия зонда СТМ (рис. 1). Разработана методика отбора и подготовки образцов, позволяющая получать зонды СТМ со стабильными эксплуатационными характеристиками. Проведенная аттестация полученных зондов показала применимость таких зондов для проведения на воздухе сканирования поверхности образцов со сложной топологией.



Рисунок 1 – Оптическое изображение (слева) и картина фотолуминесцентного свечения заготовки острия зонда СТМ из полупроводникового монокристалла алмаза

- [1]А. А. Суслов, С. А. Чижик Сканирующие зондовые микроскопы (обзор) // Материалы, технологии, инструменты. – 1997. – №3. – С.78–89.
- [2]В. Л. Миронов Основы сканирующей зондовой микроскопии. – Нижний Новгород: Институт физики микроструктур РАН, 2004. – 114с.
- [3]R. Kaneko, S. Oguchi Ion-Implanted Diamond Tip for a Scanning Tunneling Microscope // Japanese Journal of Applied Physics. – 1990. – Т.29. – №9 (Part 1). – С.1854–1855.
- [4]А. П. Чепугов, А. Н. Катруша, Л. А. Романко, С. А. Ивахненко, О. А. Заневский Особенности электрофизических свойств полупроводниковых алмазов, выращенных методом температурного градиента // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент - техника и технология его изготовления и применения. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – С.254–261.
- [5]А. П. Чепугов, И. А. Емельянов, В. В. Лысаковский, О. Г. Лысенко Особенности внутренней структуры крупных полупроводниковых монокристаллов алмаза, выращенных методом температурного градиента // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент - техника и технология его изготовления и применения. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2012. – Т.15. – С.277–282.

ДИНАМИКА ФОТОХРОМНЫХ МАТЕРИАЛОВ. СТРУКТУРА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ.

¹Хамчуков Ю.Д., ²Гладков Л.Л., ³Громак В.В., ¹Сычѳв И.Ю., ⁴Любимов А.В.

¹ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси»,
210023, г.Витебск, пр.И.И.Людникова, 13, e-mail: Khamch@tut.by

²УО «Высший государственный колледж связи»,
220114, г. Минск, ул. Ф. Скорины, д.8/2.

³ГНУ «Институт биоорганической химии НАН Беларуси»,
220141, г.Минск ул. Академика В.Ф.Купревича, д.5, корп.2.

⁴УРАН «Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН»,
119991 г.Москва, ул. Косыгина 4.

Характерной чертой обратимых фотохимических процессов в молекулах индолиновых спиросоединений являются динамические свойства молекулярных структур, как исходных, так и образующихся после поглощения ими квантов оптического излучения [1,2]. Поэтому в исследовании фотохромизма важны сведения об электронно-колебательных и колебательных взаимодействиях, как в фотохромной молекуле, так и в системе фотохромная молекула — окружение [3]. Такое исследование невозможно без интерпретации вибронных, электрон-фононных, колебательных спектров всех молекулярных структур, участниц фотохромного процесса [3].

Настоящая работа представляет экспериментально-теоретическое исследование колебательных спектров молекулярной структуры индолиноспирофенантрооксазина: 1,3-дигидро-1,3,3-триметилспиро [2Н-индол-2,2'-[2Н] фенантро [9,10-b][1,4]-оксазин] (ИСФО), рис.1[4].

Синтез ИСФО выполнен по методике, предложенной в [4]. Экспериментально-теоретическое исследование выполнено по методике, аналогичной приведенной в работе [5]. Для измерения КР использовался спектрометр MS3504i (Солар ТИИ, Беларусь) с тонкопленочным notch фильтром 442 нм (StopLineNotchFilter NF01-442U-25, Semrock, USA). Решетка 1800штр/мм, спектральная ширина щели составляла 0,05 см⁻¹. Регистрация произведена с помощью CCD системы SPEC10:256E (Roper Scientific, USA), а обработка данных в программе WinSpec32. Возбуждение проведено излучением He-Cd лазера (ГКЛ-40(И), ОАО "Плазма", Россия), $\lambda_{ген}=441,6$ нм. Низкочастотные спектры КР зарегистрированы на спектрометре ДФС 24 с использованием в качестве возбуждающего излучения: излучение генерации одномодового He-Ne лазера, ЛГ-111, $\lambda_{ген}=632,8$ нм. Спектральная ширина щелей не превышала 10 см⁻¹. Исследованные образцы представляли пластинки, спрессованные из порошка КВг совместно с порошком ИСФО. Концентрация ИСФО в спрессованных образцах составляла $\sim 10^{-4}$ М/л. Также изучены образцы, представлявшие плѳнку конденсировавшегося на поверхности пластины монокристалла КВг потока термораспыленного порошка ИСФО, рис.2. Для определения частот нормальных колебаний проведено моделирование экспериментального спектра КР суммой гауссовых контуров полос. Моделирование кривой экспериментального спектра КР показало, что лучше всего он моделируется гауссовыми контурами полос с полушириной ≈ 25 см⁻¹ для полос фундаментальных переходов и ≈ 50 см⁻¹ для полос обертонов и составных частот. Поскольку при записи спектров КР регистрировали люминесценцию образцов, то были зарегистрированы и спектры люминесценции, возбуждения люминесценции на спектрально-люминесцентной установке, представленной в [6].

На рис. 1 приведены обозначения атомов и колец наиболее стабильного энантиомера спироформы молекулы ИСФО. Рассчитанные длины связей согласуются с рентгеноструктурными данными сходной по строению молекулы 1,3,3,5,6-пентаметилспиро(индолин-2,3'-3Н-пуридо[3,2-f][1,4]бензоксазина [7].

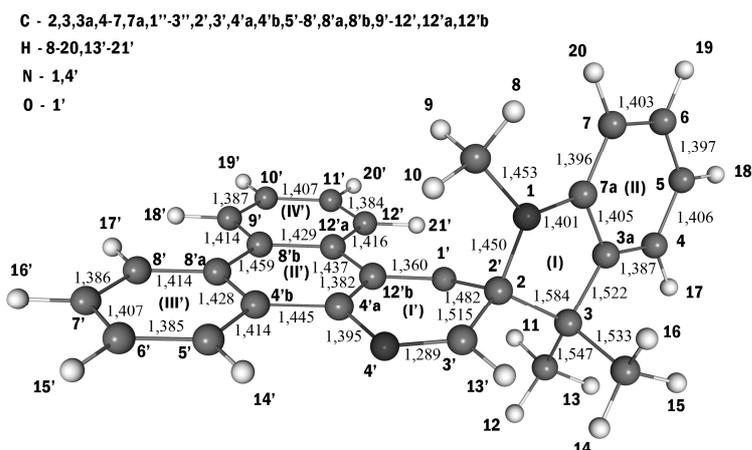


Рис.1. Рассчитанная структура и длины валентных связей энантиомера спироформы молекулы ИСФО.

Углы ССС колец II, II', IV' изменяются в пределах 117 – 122°. Они имеют плоское строение в отличие от колец I, I'. Из-за выхода спироатома из плоскости фенантрооксазинового фрагмента в перпендикулярном направлении торсионные углы, с участием указанного атома для кольца I' достигают 21°. По отношению к индолиновой части молекулы спироатом смещён также примерно перпендикулярно и торсионные углы, включающие этот атом, достигают 17°. Угол между плоскостями кольца II и фенантрооксазинового фрагмента составляет примерно 80°.

При этом плоскость кольца II проходит вблизи атома углерода кольца I', соседнего со спироатомом.

Рис.2. Изображение пленки из молекул ИСФО на подложке кристалла КВг.

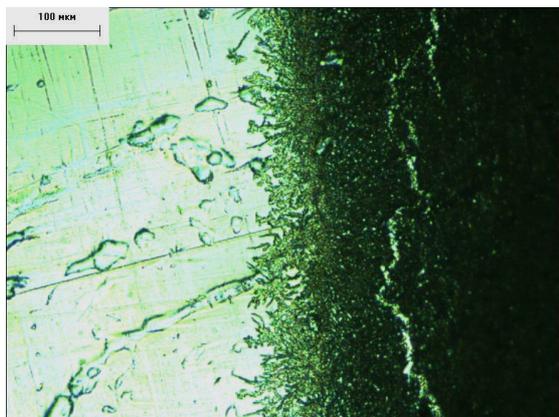


Рис.2. Изображение пленки из молекул ИСФО на подложке кристалла КВг.

В области 390 – 720 см⁻¹ ИК спектра ИСФО, проявляются полосы торсионных и деформационных колебаний колец и фрагментов, принадлежащих индолиновому либо фенантрооксазиновому фрагментам, а также обоим этим фрагментам. Поскольку указанные фрагменты расположены практически перпендикулярно друг другу, то неплоское колебание одного из фрагментов молекулы сочетается с плоским колебанием другого. Так полосы 465, 501, 510, 600 см⁻¹ принадлежат НК, в которых происходят торсионные колебания индолинового фрагмента и деформационные колебания фенантрооксазинового. А НК, сопоставленные с полосами 535, 620 см⁻¹, являются сочетанием торсионных колебаний фенантрооксазинового и деформационных колебаний индолинового фрагментов.

В интервале 900 ÷ 1610 см⁻¹ проявляются частоты НК, в которых преимущественно изменяются связи СС, СN, СО, и углы ССН, НС_МН (С_М- атом углерода метильной группы СН₃). Частоты НК с большими амплитудами изменения одинарных связей колец I, I' занимают нижнюю часть этого интервала. А НК связей С=N и полуторсионных С-С связей – верхнюю.

А вот НК с участием связи CsO (Cs – обозначение спироатома углерода 2) представляют особый интерес (рис.1). Согласно результатам расчетов в основном состоянии

эта связь сильнее всего изменяется в НК с рассчитанными частотами 736, 799 и 893 см^{-1} . Можно предположить, что фотоперестройка молекулы происходит в электронно-колебательном состоянии, в котором указанная связь имеет существенную амплитуду изменения [1-3]. В возбужденном электронном состоянии значения частот, конечно, изменятся, однако можно сделать вывод, что частоты НК, которые, возможно, участвуют в процессе перехода молекулы в мероцианиновую форму под воздействием ультрафиолетового излучения, лежат в интервале 700 ÷ 900 см^{-1} .

Сравнение ИК спектра ИСФО, напыленного на поверхность пластины монокристалла КВг с ИК спектром этого вещества в таблетке из-за роста относительных интенсивностей полос 725 и 755 см^{-1} позволяет предположить, что при напылении молекул ИСФО на поверхность пластины КВг происходит упорядоченное расположение этих молекул. Граница плёнки на пластине КВг, рис.2, имеет резкие очертания, что характерно для кристаллического материала, где должен быть дальний порядок.

По нашим и литературным данным, можно предполагать, что КР спектр принадлежит молекулам закрытой формы ИСФО в составе ассоциатов. В тоже время известно, что КР спектры индолинового спиропирана для образца, представляющего порошок спиропирана спрессованный с порошком КВг при возбуждении КР излучением 647.1 нм совпадают со спектром КР протонированной открытой формы этого спиропирана [8]. Расположение спектров поглощения предполагаемых структур ИСФО (закрытая спироформа, наиболее стабильный изомер открытой формы с протонированным атомом кислорода) в области возбуждения спектра КР, не позволяют однозначно определить структуру ИСФО, активную в спектре КР при возбуждении $\lambda=441,6$ нм.

Вместе с тем близость частот, проявляющихся в ИК спектрах, принадлежащих ИСФО в закрытой спироформе и спектрах КР, позволяет предполагать активность в КР ассоциатов.

Выводы.

Определена структура энантиомеров закрытой формы свободных молекул ИСФО. Для наиболее стабильного энантиомера закрытой формы на основании рассчитанных частот и форм НК предложена интерпретация экспериментальных спектров ИК поглощения и КР молекул ИСФО в закрытой форме в составе материалов таблеток, спрессованных из порошка ИСФО и покрытий из осажденных материала потоков ИСФО на поверхности монокристаллов КВг.

Выявлены особенности нормальных колебаний ИСФО, вызванные наличием спироузла в её структуре: сочетание в одном нормальном колебании плоских колебаний одного фрагмента ИСФО с неплоскими колебаниями другого фрагмента. Определена спектральная область проявления частот колебаний с наибольшим изменением связей спироатом углерода – кислород: 700 – 900 см^{-1} .

- [1] Органические фотохромы. /Под ред. Ельцова А.В. Химия, Ленинград.(1982).С. 5.
- [2] В.Локшин, А.Сама, А.В.Метелица. Успехи химии **71**, 1015 (2002).
- [3] И.С.Осадько. В сб: Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах/ Под ред. В.М.Аграновича, А.А.Марадудина. Наука. М. (1987).С.263.
- [4]Nori Y. C. Chu. Can.J.Chem. **61**, 300 (1982).
- [5]Гладков Л.Л., Хамчуков Ю.Д., Сычѳв И.Ю., Любимов А.В. ЖПС. **79**, №1. 37 (2012).
- [6]Ю.Д.Хамчуков М.И.Черкашин, А.Т.Градѳшко, В.С.Маревцев, В.Г.Лучина, А.В.Любимов. Журн.прикл.спектр **52**, №.5, 768 (1990).
- [7] Clegg W., Norman N.C., Lasch J.G., Kwak W.S. Acta Cryst. **43**, 804 (1987).
- [8] K. Yoda, T. Onzeki, H. Takahashi. Spectrochimica Acta. **45A** , №8, 855 (1989).

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЗМА РАСПАДА НА ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ВЫСОКОПРОЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ Al

³Свиридова Е.А., ^{1,3}Рассолов С.Г., ¹Попов В.В., ²Аронин А.С., ¹Максимов В.В.,
¹Моисеева Т.Н., ^{1,3}Жихарев И.В., ^{1,3}Ткач В.И.

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

²Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

³Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Оборонная, 2,
г. Луганск, 91011, Украина

Металлические сплавы с нанокompозитными структурами, формирующимися при частичной кристаллизации аморфных фаз, обладают уникальными физико-механическими свойствами, что позволяет рассматривать их как новый класс перспективных материалов. В частности, предел прочности образцов сплавов на основе Al со структурой нанофазных композитов достигает уровня 1,5 ГПа, что более чем в два раза превышает прочностные характеристики высокопрочных промышленных сплавов [1]. Однако аморфно-нанокристаллическое структурное состояние является метастабильным и при повышении температуры нагрева или увеличении времени выдержки происходит кристаллизация остаточной аморфной матрицы, что сопровождается существенным снижением прочности. По этой причине исследования кинетики и механизмов процессов распада нанокompозитных структур важны как для оценки температурных диапазонов устойчивости высокопрочных состояний в сплавах на основе Al, так и для определения термических условий получения объемных образцов путем консолидации быстроохлажденных ленточных или порошковых образцов с аморфной структурой.

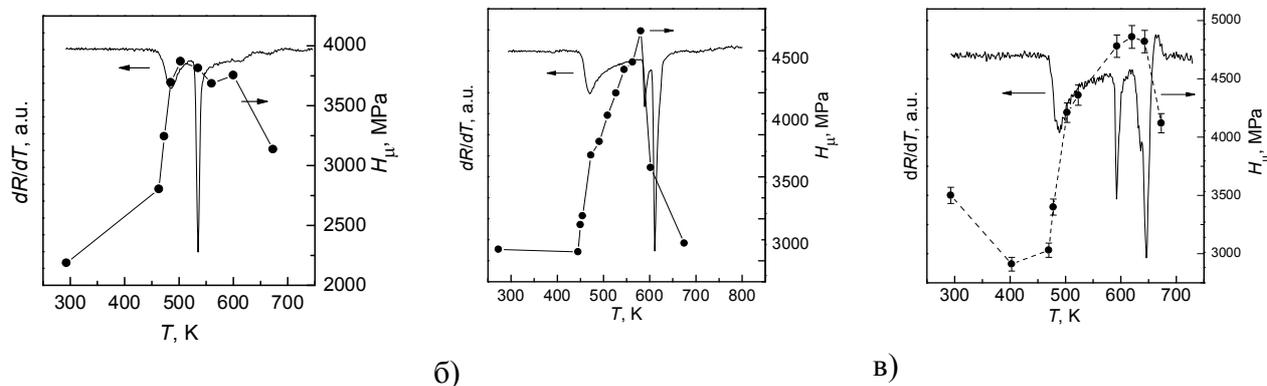
Целью настоящей работы являлось определение основных факторов, определяющих термическую устойчивость и прочностные характеристики нанофазных композитов в сплавах на основе Al. Для решения поставленной задачи были определены температурные диапазоны существования нанофазных композитов, которые формируются на первой стадии кристаллизации аморфных сплавов $Al_{90}Y_{10}$, $Al_{87}Ni_8Gd_5$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$, а также изучены механизмы второй стадии кристаллизации и их влияние на микротвердость.

Исследованные в работе аморфные сплавы на основе Al были приготовлены в ИМФ НАН Украины по методу аргоно-дуговой плавки в атмосфере очищенного аргона из химически чистых компонентов (Al (99,99 масс.%), Y (99,0 масс.%), Gd (99,9 масс.%), электролитического Ni (99,96 масс.%), и Co (99,96 масс.%)). Аморфизация сплавов осуществлялась путем закалки расплава методом спиннингования в защитной атмосфере чистого гелия в установке закрытого типа [2]. По данным рентгеновской флуоресцентной спектроскопии химический состав полученных лент совпадал с номинальным в пределах $\pm 0,5$ ат. %.

Структурные исследования проводились методами рентгеновской дифрактометрии (автоматизированный ДРОН-3М с фильтрованным $Co K\alpha$ излучением) и просвечивающей электронной микроскопии (JEM-100CX). О термической устойчивости неравновесных структур в изотермических условиях и при нагреве с постоянной скоростью судили по изменениям электрического сопротивления образцов, измеряемого четырехзондовым потенциометрическим методом на постоянном токе. Изотермические отжиги проводились в ванне с силиконовым маслом, температура в которой поддерживалась в пределах $\pm 1,0$ К, для нагревов с постоянной скоростью (5–40 К/мин.) использовалась стандартная система ПРТ-

1000. В качестве характеристики механических свойств образцов с аморфной и нанокомпозитной структурами использовалась микротвердость H_{μ} , которая измерялась при помощи стандартного микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке 0,29 Н на протяжении 10 с.

Общей особенностью процессов перехода в кристаллическое состояние аморфных сплавов на основе Al является их многостадийный характер [1, 2], при этом, как показано на рис. 1, каждая из этих стадий сопровождается существенными изменениями микротвердости.



а)
Рис. 1. Изменения производной электросопротивления (левая ось) и микротвердости (правая ось) аморфных сплавов $Al_{90}Y_{10}$ (а), $Al_{90}Ni_8Gd_5$ (б) и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ (в), нагретых до различных температур со скоростью 10 К/мин.

Как было установлено ранее [2], на первой стадии превращения в аморфной фазе формируются нанокомпозитные структуры, состоящие из нанокристаллов чистого Al с размерами (15–20 нм), распределенные в остаточной аморфной матрице, что сопровождается значительным возрастанием микротвердости (рис. 1). Нагрев до температур завершения второй стадии превращения сплавов $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{90}Ni_8Gd_5$ приводит к снижению микротвердости, в то время как H_{μ} сплава $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ после второй стадии кристаллизации возрастает (рис. 2).

В качестве количественных параметров, характеризующих термическую устойчивость нанокомпозитной структуры, и температурный диапазон ее существования были выбраны температура начала второй стадии кристаллизации, T_{ons2} , определенная при нагреве со скоростью 10 К/мин (Таблица 1) и разность между температурами начала второй и первой стадий кристаллизации $\Delta T_{1-2} = T_{ons2} - T_{ons1}$ соответственно.

Таблица 1. Химический состав сплавов и параметры термической устойчивости аморфных и нанокомпозитных структур

	Состав сплава	Кол-во стадий	T_{ons1} , К	T_{ons2} , К	ΔT_{1-2} , К	Q_1 , К	Q_2 , К
1	$Al_{90}Y_{10}$	2	464 ± 1	520 ± 1	56	22600 ± 200	22100 ± 1200
2	$Al_{87}Ni_8Gd_5$	3	453 ± 1	579 ± 1	126	32100 ± 3200	33000 ± 1200
3	$Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$	3	501 ± 1	584 ± 1	83	34300 ± 3500	29300 ± 1100

Как видно из приведенных данных, значения T_{ons2} и ΔT_{1-2} (520–584 К и 56–126 К соответственно), существенно зависят от химического состава сплавов. В частности,

повышение содержания редкоземельных и переходных металлов приводит к повышению верхней границы существования как аморфных, так и нанокompозитных структур. В то же время, диапазон существования нанокompозитной структуры имеет более сложную зависимость от состава сплава.

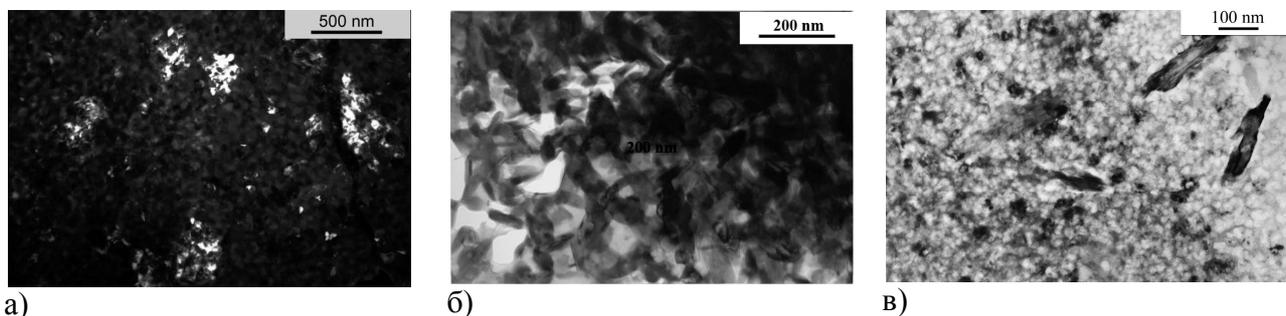


Рис. 2. Микроструктуры образцов сплавов $Al_{90}Y_{10}$ (а), $Al_{90}Ni_8Gd_5$ (б) и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ (в), нагретых до температур окончания второй стадии кристаллизации

Анализ кинетики вторых стадий кристаллизации в изотермических условиях (представление изменений доли превращенного объема X от времени t в так называемых координатах Аврами $\ln[\ln(1 - X)]$ от $\ln t$ [3]) показал, что наклоны полученных линейных зависимостей для сплавов $Al_{90}Y_{10}$, $Al_{90}Ni_8Gd_5$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ составляют 1,88 3,83 и 1,3 соответственно. Из сопоставления этих результатов с данными просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2) следует, что распад нанокompозитных структур в исследованных сплавах происходит по различным механизмам: 1) диффузионно-контролируемый рост закаленных зародышей метастабильного интерметаллида Al_3Y (сплав $Al_{90}Y_{10}$); 2) стационарное зарождение и контролируемый диффузией на межфазной границе рост равновесных интерметаллидов Al_3Ni и $Al_{23}Ni_6Y_4$ (сплав $Al_{87}Ni_8Gd_5$); и 3) диффузионно-контролируемый рост сформированных на первой стадии нанокристаллов Al (сплав $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$) и совместное с ним образование нанокристаллов игольчатой морфологии неидентифицированного интерметаллического соединения (рис. 3в). Уменьшение микротвердости нанофазных композитов в сплавах $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{90}Ni_8Gd_5$ за счет формирования интерметаллических соединений с размерами кристаллов $\geq 0,5$ мкм, и повышение H_u сплава $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ на второй стадии превращения, связанное с появлением в структуре наномасштабных кристаллов интерметаллида, свидетельствует о том, что исключительно высокие прочностные характеристики сплавов на основе Al с аморфно-кристаллической структурой обусловлены главным образом дисперсным характером кристаллических фаз, а не их природой.

Установлено, что температурный диапазон существования нанокompозитной структуры с максимальным уровнем прочностных свойств в сплавах на основе Al определяется механизмом второй стадии кристаллизации и является максимальным, если превращение на этой стадии происходит по механизму зарождения и роста кристаллов интерметаллических соединений. Эффективные энергии активации вторых стадий кристаллизации, определенные по методу Киссинджера, коррелируют с температурным диапазоном существования нанокompозитной структуры.

- [1] Inoue A. // *Progr. Mater. Sci.* **43**, 365 (1998).
- [2] Маслов В.В., Ткач В.И., Носенко В.К., Рассолов С.Г., Попов В.В., Максимов В.В., Сегида Е.С. // *Металлофиз. новейшие технол.* **33**, № 5, 661 (2011).
- [3] Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. ч. 1. Мир, М. (1978). 806 с.

ANALYSIS OF THE STRUCTURE AND PROFILE OF THE MICRO-HARDNESS OF STEEL 45 SUBJECTED TO A SURFACE TREATMENT AFTER ELECTROEXPLOSIVE COPPER PLATING AND SUBSEQUENT ELECTRON-BEAM PROCESSING

Romanov D.A., Gromov V.Ye., Olesjuk O.V., Raykov S.V., Budovskikh E.A.

Siberian State Industrial University,
654007, Russia, Novokuznetsk, Kirov str., 42, e-mail: romanov_da@physics.sibsiu.ru

Electroexplosive alloying (EEA) and electron-beam processing (EBP) are modern and effective methods of modification of the structure, phase composition and properties of metals and alloys surface. The instruments of their effect on the surface are pulse multiphase plasma jets and electronic beams accordingly.

Pulse multiphase plasma jets, used for the electroexplosive alloying, and low-energy high-current electron beams combine well with each other, having comparable values of the absorbed power density (about 10^5 W/cm²), the square of irradiation surface (up to 10-15 cm²) and the depth of hardening zone (about several tens of micrometers). Time of the impulse in the EEA is 100 μ s, the EBP –50, 100, 150 and 200 μ s. The main idea of combined processing, including EEA and EBP, is in the levelling of the surface topography of processing and modification of the structure, phase composition and properties of alloying area. In this article the authors analyze the results obtained in the studies of the structure and the properties of surface layers of steel 45 ($C \leq 0,45$ wt. %), subjected to electroexplosive copper plating and subsequent electron-beam processing.

EEA of the surface of the samples was carried out by electric explosion of copper foils with a thickness of 20 μ m. Conditions for the implementation of the pulse of liquid-phase alloying is given by the quantity of charging voltage of the drive energy accelerator, the diameter of the charmer nozzle and the distance from it up to the sample, which amounted appropriately $\sim 2,3$ kV, 20 mm and 20 mm, correspondingly. With these parameters the depth and the radius of the zone of alloying were maximal. The processing time was 100 μ s, absorbed power density on the axis of the jet was ~ 5.5 GW/m², dynamic pressure of shock-compressed layer near the surface was 11.2 MPa, the area of the surface of alloying was ~ 3 cm². The thickness of the area of alloying in the center of the area was ~ 25 μ m. Its distinguishing feature is a strong influence on the results of the processing of the pressure jets on the surface, leading to a radial flow of the melt from the center of the area of the alloying to the periphery and even to the backlash. With this regime of the processing the maximum depth zone of the alloying, the degree of saturation of the alloying elements and the level of generated properties are achieved.

A pulsed electron-beam processing of the samples surface was carried out at the installation «SOLO». The constructive peculiarity of this setup is the opportunity for independent control of the parameters of the electron beam (the energy of the accelerated electrons U , electron beam energy density E_S , pulse duration τ , pulse frequency f , the number of pulses processing N), purposefully changing the regime of processing. In the present work, using the possibility of «SOLO» installation, the authors used two variants of surface processing of steel electroexplosive alloying by copper. In the first case, we fixed the values of the energy density ($E_S = 20$ J/cm²), the frequency ($f = 0.3$ Hz) and pulse duration ($\tau = 50$ μ s) and varied the number of pulses within $N = 5 \dots 50$.

Electroexplosive alloying, transforming the structural-phase state of the surface layer of the processed material exercises, influence on the mechanical properties. In Fig. 1 the authors present the profiles of microhardness of steel 45 after electroexplosive copper plating (curve 1) and after the EBP of the surface, not subjected to alloying (curve 2).

Here a horizontal line A marks the microhardness of steel 45, hardened from furnace heating (850 C°, 1.5 hours). The dependence of microhardness of steel, subjected to electroexplosive copper plating on the distance to the surface of the treatment has non-linear character. This allows to identify the surface layer of thickness of about ~5 μm, microhardness of which is lower than that of microhardness of hardened steel; intermediate layer of thickness of about ~7 μm, which is marked on the figure 1 by vertical straight lines B and C, microhardness of which is higher or equal to the microhardness of hardened steel, and the transition layer of thickness of about ~30 μm, microhardness of which gradually falls to the quantity of the initial condition. Microhardness of the intermediate layer changes on the curve with a maximum, located at a depth of ~7 μm.

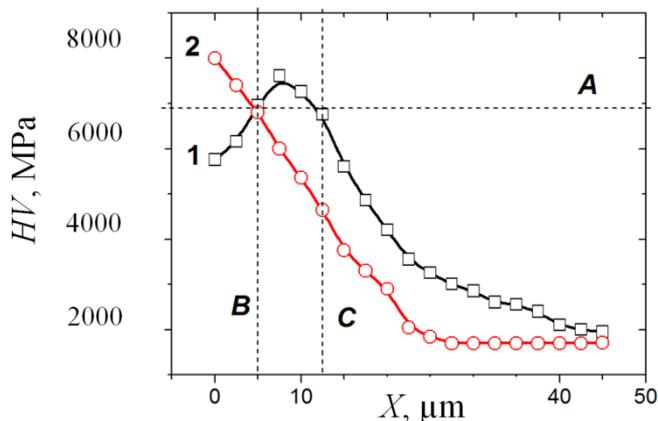


Figure 1 – The profile of the steel 45 microhardness:
 1-after electroexplosive copper alloying; 2 - after electron-beam processing according to the regime: 12 J/cm²; 50 μs; 0.3 Hz, 3 pls. A horizontal line A marks microhardness of steel 45, steel quenched from furnace heating (850° C, 1.5 hours.)

Microhardness of steel 45 after the EBP has the maximum value on the surface of radiation, and monotonically decreases with the depth. The thickness of the hardened layer after EBP is approximately 5 μm (Fig. 1, vertical line B), which, obviously, is determined by the selected steel processing regime. Besides the maximum of microhardness of steel after EBP exceeds the maximum values of microhardness of steel, hardened after furnace heating and after EEA. Electron-microscopic studies have shown that this is due to the formation of ultra fine-grained (0.54 ± 0.20 μm) structure on the surface of processing. The dimensions of martensite crystals in such grains change considerably within the following limits: cross – 30...50 nm, longitudinal – 120...500 nm.

The surface layer of steel 45, having the microhardness below the microhardness of steel 45 after furnace quenching is formed by the structure of the mesh crystallization of the melt, enriched by the atoms of copper, carbon and oxygen. The intermediate layer, the values of microhardness of which exceed the microhardness of steel 45 after furnace hardening, obviously, has formed as a result of the high-speed quenching of iron. A higher value of the microhardness of the layer (relative to the quenched steel) can be connected both with increased concentration of carbon and the existence of atoms of copper in this layer, so and with dispersion of the structure of the surface layer of steel due to the speed quenching caused by the impulse action. The rise of the microhardness of the hardened layer on the distance surface treatment can mean the reduction of volume fraction of residual austenite, stabilized by the atoms of copper and carbon. The subsequent hardness decrease is caused by the decrease of carbon concentration in the material, about that the change of morphology of martensite identified in the research armco-iron testifies: the transition from lamellar martensite, characteristic for carbon steel, to the packet martensite typical for low- and medium-carbon steel.

ВЛИЯНИЕ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ СЕРЕБРОМ ПЛЕНКИ SnO₂ НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К АММИАКУ ДАТЧИКА ГАЗОВ

Рембеза С.И., Багнюков К.Н., Буслов В.А., Аль-Тамееми В.М., Свистова Т.В.

Воронежский государственный технический университет,
Московский пр-т, 14, 394026 Воронеж, Россия

Твердотельные сенсоры газов на основе пленок SnO₂ широко используются для контроля токсичных и взрывоопасных газов в воздухе [1]. Общим недостатком этих сенсоров является их низкая селективность к различным газам и эта проблема, в частности, решается за счет легирования SnO₂ различными примесями [2]. Мы представляем результаты исследований влияния примеси серебра на газовую чувствительность пленок SnO₂ к парам аммиака в воздухе.

Объектом экспериментов служил датчик газов, изготовленный по микроэлектронной технологии на кристалле размером 1 мм² с тонкопленочным нагревателем и двумя чувствительными элементами на основе пленок SnO₂ площадью 0,04 мм² [3]. На один из чувствительных элементов по специальной технологии наносился водный раствор AgNO₃ определенной концентрации. Второй сенсорный элемент не легировался и использовался как образец сравнения. Были приготовлены датчики с растворами трех концентраций серебра: 0,003 Н; 0,006 Н и 0,012 Н. Примесь серебра заметно снижает электросопротивление сенсорного слоя.

Известно [1], что наибольшей чувствительностью к газам полупроводниковые сенсоры обладают в интервале температур 250 °С – 350 °С. Однако, после легирования серебром пленки SnO₂ стали проявлять чувствительность к аммиаку при комнатной температуре. Чувствительность датчика (S) к газу определялась по общепринятой методике [4] как отношение величин сопротивлений сенсора в воздухе (R_В) к сопротивлению в воздухе с определенным содержанием газа (R_Г): $S = R_{В} / R_{Г}$.

На рис. 1 приведена зависимость чувствительности датчика, легированного 0,006 Н раствором серебра при концентрации аммиака 3000 ppm при комнатной температуре. Из рисунка видно, что с течением времени чувствительность датчика увеличивается, достигает максимального значения (S=32) через 15 минут и затем выходит на насыщение. Увеличение концентрации серебра до 0,012 Н ухудшает газовую чувствительность пленок SnO₂ к аммиаку до 7 единиц.

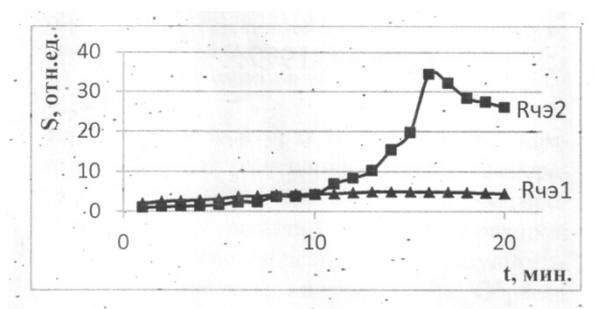


Рисунок 1 – Зависимость газовой чувствительности к аммиаку (3000 ppm) пленки SnO₂, легированной раствором серебра 0,006 Н (2) и контрольного сенсора (1) при комнатной температуре

Было установлено, что газовая чувствительность пленок SnO₂, легированных серебром с концентрациями 0,003 Н и 0,006 Н различаются незначительно, тогда как чувствительность к 3000 ppm аммиака пленок, легированных до 0,012 Н в 4 раза меньше.

На рисунке 2 представлена зависимость газовой чувствительности контрольного (1) и легированного (2) 0,006 Н серебром образцов SnO₂ к разным концентрациям аммиака.

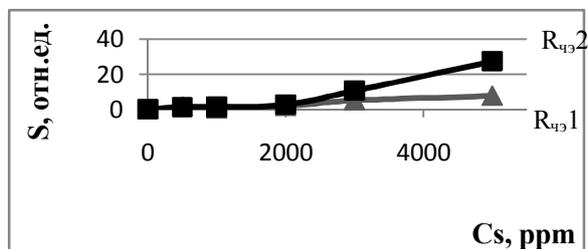


Рисунок 2 – Зависимость газовой чувствительности датчика от концентрации аммиака в воздухе: R_{ч3,1} – нелегированный (контрольный) чувствительный элемент
R_{ч3,2} – легированный (0,012 Н) AgNO₃ чувствительный элемент

Из графика рисунка 2 следует, что легированный серебром образец SnO₂ проявляет значительную газовую чувствительность к парам аммиака в воздухе.

Известны эксперименты по активации адсорбционной активности поверхностных состояний полупроводника с помощью ультрафиолетового освещения [5] при комнатной температуре. Нами выполнены эксперименты по исследованию влияния света на газовую чувствительность легированных серебром пленок SnO₂ к парам аммиака. В качестве источника освещения использовался светодиод ALR2-5213UVC с длиной волны 400 нм и мощностью 76 мВт, излучающий фиолетовый свет.

Установлено, что изменения величины электросопротивления легированных образцов при их освещении светодиодом в несколько раз превосходят эффект воздействия света на нелегированные пленки SnO₂.

При наличии паров аммиака в воздухе воздействие светодиода замедляет процессы установления равновесного состояния сенсора в начале взаимодействия поверхности пленки с газом и увеличивает газовую чувствительность легированного и нелегированного сенсоров в несколько раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 12-02-91373 СТ_а, 13-02-97509 р_центр_а.

- [1] И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов, С.А. Завьялов. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях (М., Наука, 1991).
- [2] И.С.Иванцев, В.И.Коняшкина. Известия АН СССР. Неорганические материалы **15**, 2246 (1979).
- [3] С.И. Рембеза, Д.Б. Просвирин, О.Г. Викин, А.Г. Викин, В.А. Буслов, Д.Ю. Куликов. Сенсор, **1** (10), 20 (2004).
- [4] J. Watson, K. Ihokura, G..S.V. Coles. Meas. Sci. Technol., **4**, 717 (1993).
- [5] E. Comini, A. Cristalli, G. Faglia, G. Sberveglieri. Sensors and Actuators, **65**, 260 (2000)

СТРУКТУРА И МИКРОТВЕРДОСТЬ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ, НАПЛАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ НА СТАЛЬ С МАРТЕНСИТНОЙ СТРУКТУРОЙ

Райков С.В., Вашук Е.С., Кобзарева Т.Ю., Будовских Е.А., Громов В.Е.

ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»,
654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42, e-mail: budovskih_ea@physics.sibsiu.ru

Увеличение срока службы конструкционных материалов обеспечивается путем нанесения покрытий, обладающих высоким уровнем требуемых свойств. Одним из простых и эффективных процессов восстановления поврежденных и изношенных деталей является электродуговая наплавка порошковой проволокой [1, 2]. Она используется для предэксплуатационного упрочнения материалов и изготовления биметаллических (двухслойных) материалов. За счет содержащихся в порошковой проволоке добавок легирующих элементов обеспечивается надежная защита расплавленного металла от воздействия воздуха и высокие механические свойства покрытий. Электродуговые износостойкие покрытия, наплавляемые порошковой проволокой, с успехом применяются на предприятиях всех отраслей промышленности для защиты деталей и узлов от абразивного изнашивания и др.

Целью настоящей работы явилось изучение структуры и микротвердости износостойких покрытий, наплавленных электродуговым методом на мартенситную сталь, которая используется в качестве износостойкого материала, подвергающегося абразивному износу в условиях ударных нагрузок.

В качестве материала исследования применяли сталь Hardox 400. Твердость стали в закаленном состоянии составляет 370 HB. Наплавку осуществляли порошковыми проволоками – EnD0tec DO*30 (проволока 1), EnD0tec DO*33 (проволока 2) и SK A 70-G (проволока 3) диаметром 1,6 мм. Твердость слоев наплавки, согласно спецификации проволок, составляет 67, 68 и 67 HRC соответственно. Наплавку проводили в среде защитного газа состава Ar 82 %, CO₂ 18 % при сварочном токе 250...300 А и напряжением на дуге 30...35 В. Световую микроскопию поперечных шлифов осуществляли с использованием прибора Olimpus GX51. Для травления покрытий использовали 3%-ный спиртовой раствор азотной кислоты. Время травления составляло 20 с. Измерения микротвердости проводили на приборе HVS-1000А.

Световая микроскопия поперечных шлифов покрытий показала, что толщина наплавленных слоев достигает 5,0...5,5 мм. По глубине покрытий выделяются 4 слоя (рис. 1), которые отличаются друг от друга контрастом травления, – поверхностный 1, приповерхностный 2, промежуточный 3 и тонкую прослойку 4 на границе с основой. Их толщина составляет 3,5...4,0, 0,25...0,40, 0,25 и 0,01 мм соответственно. В зоне термического влияния, располагающейся ниже покрытия, также выделяется тонкий слой 5 толщиной 0,04 мм (рис. 1, 2). Общая толщина зоны термического влияния составляет 4 мм.

В структуре слоя 1 выделяются дендриты с осями второго порядка (рис. 3). Среднее значение расстояния между ними составляет 3 мкм. Расстояние между осями дендритов первого порядка составляет 20 мкм. Между ними наблюдаются кристаллические включения размерами от 2 до 16 мкм. Исходя из спецификации наплавленной проволоки, можно считать, что кристаллические включения являются карбидами или боридами железа и ниобия. В слое 1 выявляются продольные и поперечные трещины, что говорит о его хрупкости, обусловленной наличием карбидов и боридов. Микротвердость включений составляет 1500 HV. Слой 1 плавно переходит в слой 2 (рис. 1), который характеризуется

скоплением включений боридов и карбидов, характерные размеры которых достигают 6 мкм. В слое 2 формируется мелкодисперсная структура с размерами зерен около 3 мкм (рис. 1, б). В слое 3, имеющем мелкодисперсную структуру, выделяются дендриты с осями второго порядка, среднее расстояние между которыми составляет 5 мкм. Расстояние между осями дендритов первого порядка составляет 15...50 мкм. В слоях 2 и 3 также наблюдается включения карбидов и боридов. В слое 3 карбиды и бориды располагаются между осями дендритов второго порядка (рис. 1, б). Отношение плотностей распределения карбидов и боридов в слоях 1–3 равно 1:3:7 соответственно, что говорит об увеличении плотности распределения боридов и карбидов железа и ниобия по глубине. Зона термического влияния имеет закалочную структуру с кристаллами мартенсита пакетного и пластинчатого типа (рис. 2) и характеризуется наличием пористости.

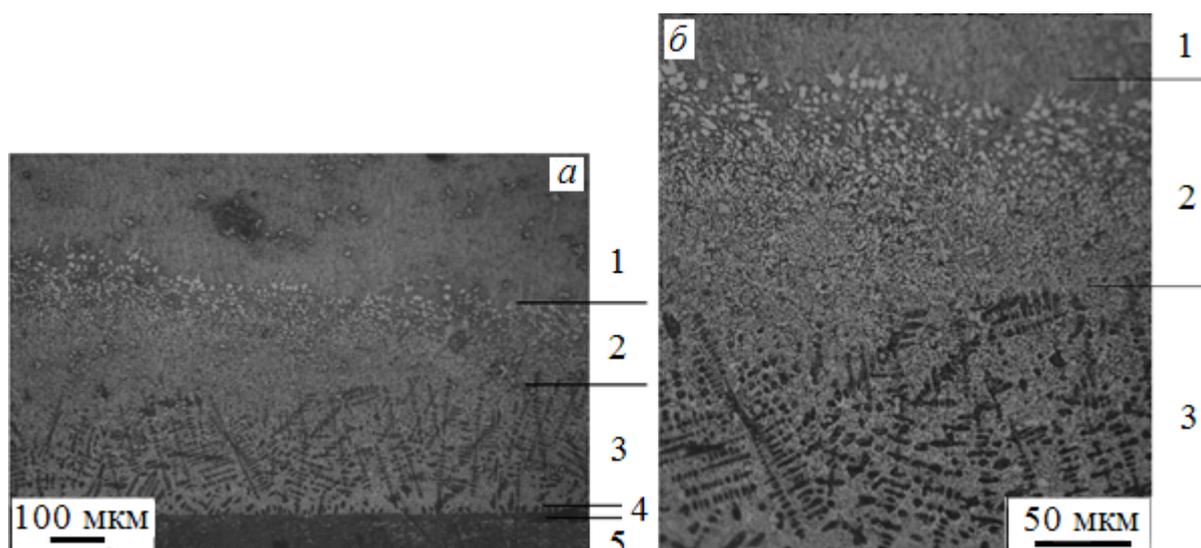


Рисунок 1 – Слоистая структура покрытия, наплавленного проволокой 3

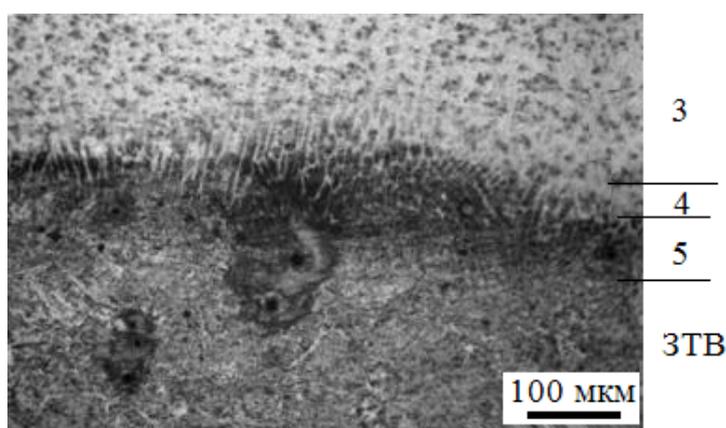


Рисунок 2 – Структура покрытия на границе с зоной термического влияния, наплавленного проволокой 2

Микротвердость наплавленных покрытий остается неизменной по всей глубине до 3,7...4,0 мм (рис. 4). В случае наплавки проволокой 1 среднее значение микротвердости упрочненного слоя составляет 700 HV, что 2,3 раза больше микротвердости основного материала. Уровень микротвердости покрытий, наплавленных проволоками 2 и 3, составляет

900 HV , что в 3 раза больше микротвердости основного материала. Различия в уровне микротвердости покрытий могут быть обусловлены содержанием карбидов и боридов ниобия в порошковых проволоках. Опыт показывает, что покрытия, наплавленные проволокой 3, обладают наибольшей износостойкостью.

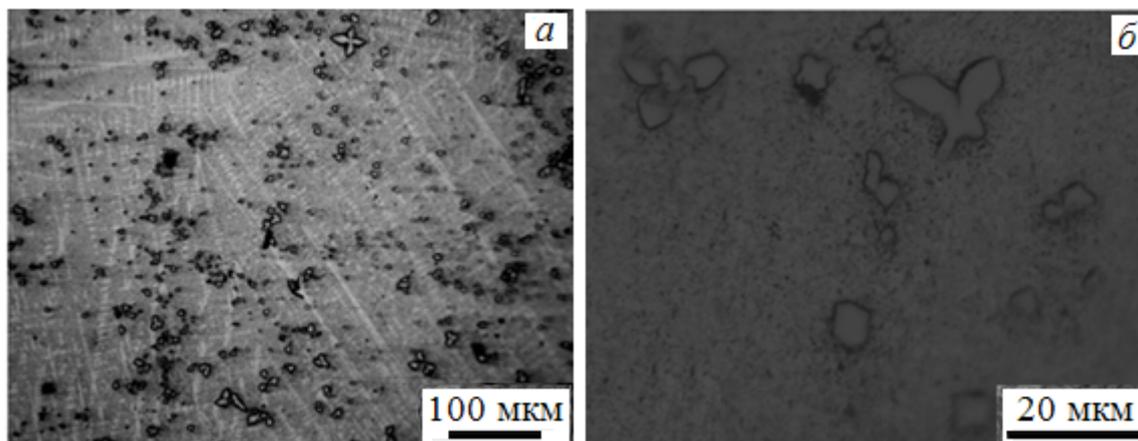


Рисунок 3 – Дендритная структура слоя 1 (а) и зернистые включения между осями дендритов (б)

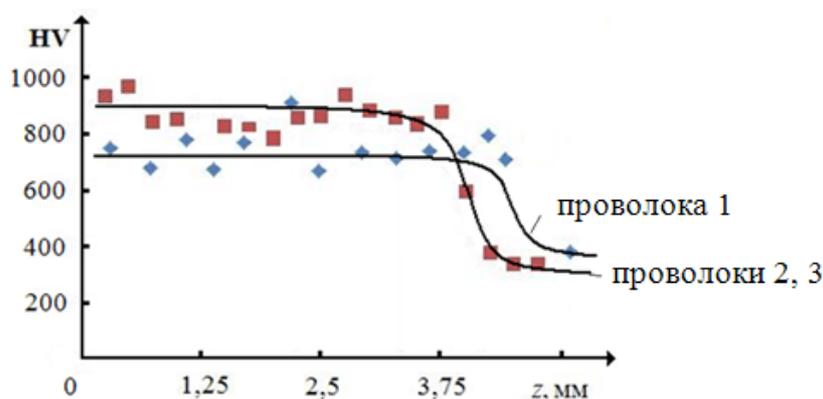


Рисунок 4 – Распределение микротвердости по глубине наплавленных покрытий проволока 1 проволоки 2, 3

При наплавке стали Hardox 400 различными марками порошковых проволок формируются покрытия со слоистой структурой общей толщиной около 5 мм. Поверхностный, приповерхностный, промежуточные слои покрытий имеют дендритную структуру, между осями которых наблюдаются зернистые включения боридов и карбидов железа и ниобия с микротвердостью 1500 HV . Микротвердость покрытий, наплавленных проволоками EnDOtec DO*33 и SK A 70-G 2, содержащие карбиды и бориды ниобия, составляет 900 HV , а проволокой EnDOtec DO*30 – 700 HV .

[1] А. Хасуи, О. Мorigаки. Наплавка и напыление, 240 (1985).

[2] Н.А. Соснин, С.А. Ермаков, П.А. Тополянский. Плазменные технологии. Сварка, нанесение покрытий, упрочнение. – М. Машиностроение, 406 (2008).

КОНЦЕНТРАТОРЫ МАГНИТНОГО ПОТОКА ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ ХОЛЛА И УСТРОЙСТВ МИКРОМАГНИТОЭЛЕКТРОНИКИ

¹Прокошин В.И., ²Ярмолович В.А.

¹Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований
220072 РБ, г. Минск, пр.Независимости, 66 , e-mail: viproko@mail.ru

²Белорусский государственный университет
220050 РБ, г. Минск, пр.Независимости, 4, e-mail:5100519@tut.by

Основная научная идея проведенных исследований состояла в том, что используя явление концентрации магнитного потока магнитомягкими ферромагнитными телами определенных геометрических форм, можно разработать одно- двух- и трехкомпонентные сенсоры, функционирующие на эффекте Холла для измерения слабых магнитных полей, и устройства микромагнитоэлектроники, изготавливаемые по групповой технологии микроэлектроники. Эти изделия обладают высокой магнитной чувствительностью, превышающей среднестатистическую магнитную чувствительность классического элемента Холла на два - три порядка, без ухудшения шумовых характеристик и временной стабильности. При этом трехкомпонентные сенсоры обычно располагаются по сторонам куба или другой правильной геометрической фигуры. Ферромагнитные концентраторы магнитного потока в большинстве случаев имеют осесимметричную протяженную форму с узким зазором под элемент Холла (стержни, стержни с заострением или закруглением, конусы и т.д.), а также могут быть выполнены в плоскостном исполнении. Поскольку найти материал концентратора с нулевым значением коэрцитивной силы практически нереально, то обычно в сенсорах при их использования в области слабых квазистатических магнитных полей используются размагничивающие витки, подключенные к источнику тока, гальванически развязанному с источником питания элемента Холла. Тем самым удается значительно снизить проявление магнитного гистерезиса.

Проблема выбора материала концентратора и его размеров, а также величины зазора является актуальной и в настоящее время. Дилемма создания микроэлектронных сенсоров квазистатических магнитных полей с ферромагнитными концентраторами заключается в значительном падении коэффициента усиления магнитного потока $K_Y = \mathbf{V}/\mathbf{V}_0$ внешнего магнитного поля \mathbf{V}_0 с уменьшением геометрической длины концентраторов (\mathbf{V} – индукция магнитного поля в зазоре концентраторов, где установлен преобразователь Холла). Для получения высоких значений K_Y в сочетании с требованием к миниатюризации необходима оптимизация геометрических размеров концентраторов, их формы, зазора с увязкой магнитных свойств материала концентратора. Решение задач по оптимизации наиболее целесообразно проводить с помощью компьютерного моделирования и расчетов. Поэтому была разработана компьютерная модель функционирования сенсора слабых квазистатических магнитных полей, состоящая из классического элемента Холла, расположенного в зазоре ферромагнитных осесимметричных концентраторов.

Так как концентраторы считались осесимметричными, то задача по расчету индукции магнитного поля превращалась в двухмерную. С помощью программы femm 4.2 [1] решалось уравнение Пуассона для векторного магнитного потенциала A , где $\mathbf{B} = \text{rot}A$, а \mathbf{B} – индукция магнитного поля. Для полного определения функции A использовалось условие $\text{div}A=0$, которое являлось калибровкой Кулона. Уравнение, описывающее магнитные свойства материалов конструкции, записывалось в виде $\mathbf{B} = \mu\mathbf{H} + \mathbf{B}_r$, где μ – магнитная проницаемость вещества, которая являлась функцией $|\mathbf{B}|$, т.е. $1/\mu = f(|\mathbf{B}|)$, что и выражает нелинейную связь

между полями \mathbf{B} и \mathbf{H} вследствие насыщения магнитного потока (особенно в месте сужения магнитного потока). Здесь \mathbf{H} – напряженность магнитного поля. Для этой модели граничные условия выражались через векторный потенциал. Тангенциальная составляющая $A=0$ на границе находящейся в бесконечности (т.е. достаточно удаленной), чтобы магнитную энергию можно было полагать равной нулю. На оси симметрии вращения накладывалось условие $A=0$, а в плоскостях магнитной и геометрической симметрии $dA/dn=0$, т.е. линии магнитного потока перпендикулярны этим плоскостям. Область расчета магнитного поля выбиралась как минимум на два порядка больше характерных размеров (длин) концентратора. Она разбивалась на конечные элементы задаваемых размеров. Как правило, конечные элементы, используемые для дискретизации рассматриваемой области имели вид треугольников различных размеров, причем размеры увеличивались при приближении к границам модели в бесконечности. Общее количество точек, в которых осуществлялся расчет, составлял не менее 50 тысяч. Дискретизация выполнялась автоматически. Постпроцессор решал систему линейных алгебраических уравнений, таким образом, пока сходимость уравнений не уменьшалась до 10^{-8} .

При расчете для задания постоянного квазиоднородного магнитного поля использовалась осесимметричная двумерная модель соленоида длиной 760 мм. Индукция магнитного поля внутри соленоида \mathbf{B}_0 задавалась величиной тока обмотки. В отсутствие ферромагнитного концентратора неравномерность \mathbf{B}_0 в пределах длины 200 мм средней части соленоида по оси соленоида не превышала 3,5 %, а вдоль радиуса -2%.

Зависимости индукции магнитного поля от напряженности $B(H)$ для магнитных материалов аппроксимировались кубическими сплайнами. На рисунке 1 приведен сенсор магнитного поля на эффекте Холла (однокомпонентный), который содержит миниатюрный элемент Холла и два осесимметричных концентратора магнитного потока, выполненных из материала с высокой магнитной проницаемостью и низкой коэрцитивной силой, изготовленный в форме цилиндрических стержней с заостренными концами в виде усеченных конусов, расположенных меньшими основаниями навстречу друг другу и разнесенных на минимальное расстояние, равное толщине элемента Холла, причем угол между образующей усеченного конуса и его осью выбран в диапазоне $17,5^\circ - 22,5^\circ$, а элемент Холла размещен в зазоре концентраторов по оси конусов.

Из [2,3] известно, что в области слабых магнитных полей при заданных длинах концентраторов магнитного потока (длина каждого концентратора L по 100 мм) обеспечивается максимальный $K_V=404$, а при длине концентраторов по 30 мм – коэффициент усиления 177 единиц при угле заострения 20° . Верхний диапазон \mathbf{B}_{max} ограничен индукцией насыщения материала, и для стали 1117 он не превышает величины 5,5 мТл, а для ферритов в 3-4 раза меньше.

В настоящей разработке в отличие от [2,3] стержни помещены в трубчатый корпус из немагнитного материала, элемент Холла размещен на меньшем основании конуса, диаметр которого равен или незначительно превосходит длину перекрестия пленочного элемента Холла, а стержни выполнены разъемными и содержат N одинаковых секций с элементами крепления к ним. При этом концентраторы магнитного потока выполнены из материала с высокой индукцией магнитного насыщения $\mathbf{B}_s=2,8\text{Тл}$ (из супермендюра), что позволяет получить при $N=1$ значение $\mathbf{B}_{max}\approx 19,1\text{мТл}$.

Миниатюрный элемент Холла, выполненный на основе гетероэпитаксиальной структуры $n\text{-InSb-i-GaAs}$ (поперечные размеры кристалла 300×300 мкм, область перекрестия пленочного элемента в форме квадрата 30×30 мкм, толщина пленки $n\text{-InSb}$ равна 3 мкм, толщина подложки после механического шлифования – менее 70 мкм) содержит подложку 2 из монокристаллического $i\text{-GaAs}$, пленку 5 полупроводника $n\text{-InSb}$, с

магниточувствительной областью 4, выполненной в виде квадрата, золотые контактные площадки нанесенные на пленку полупроводника 5, и золотые электрические выводы (микропроволока), приваренные с помощью микросварки или термокомпрессии. Рабочая поверхность элемента Холла герметизирована слоем компаунда из эластосила. Его толщина в сборе не превышает величину зазора $d=100$ мкм. Концентраторы помещены в трубчатый корпус 8 из немагнитного материала и зафиксированы компаундом 9. Стержни концентраторов 10,11, 12 (на рис. 1 показано $N=3$) выполнены разъемными из N одинаковых секций и плотно могут крепиться друг к другу с помощью креплений 13 к ним и ферромагнитных прокладок 14, образуя единую магнитную цепь. Концентраторы магнитного потока имеют вид цилиндрических стержней диаметром $D=1,6$ мм с заостренными концами 15 (только первая секция), а элемент Холла 1 размещен в зазоре концентраторов по оси конусов. Элемент Холла устанавливается на меньшем основании конуса с большой точностью (операция выполняется под микроскопом, например марки МБС- 3), диаметр меньшего основания конуса равен или незначительно превосходит длину перекрестия пленочного элемента Холла.

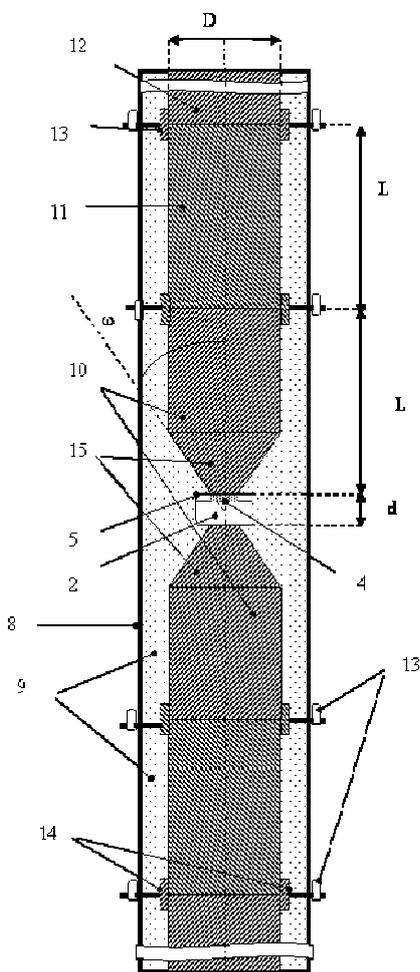


Рисунок 1- Сенсор

В таблице 1 приведены достигнутые экспериментальные коэффициенты усиления магнитной индукции в зазоре концентратора при различных значениях длины концентратора для предложенного датчика в сравнении с [2,3] (расхождение между экспериментальными данными и расчетными менее 5%).

Таблица 1.

Геометрические параметры, длина концентратора L	Значение K_y	
	B [2,3] (Steel 1117)	(супермендюр)
$L= 100$ мм	404	1006 (при $N10$)
$L= 80$ мм	-	820 (при $N8$)
$L= 60$ мм	-	635 (при $N6$)
$L= 30$ мм	177	355 (при $N=3$)
$L= 10$ мм	-	132 (при $N=1$)

Из анализа приведенных данных следует, что удалось увеличить коэффициент усиления магнитного потока более чем в два раза без изменения длины ферромагнитных концентраторов, а так же увеличить верхний диапазон измерения индукции магнитного поля более чем в три раза. Разработанные сенсоры использовались для проведения измерений вариации магнитного поля Земли, обнаружения гипогеомагнитных зон.

[1] Электронный ресурс <http://femm.foster-miller.com>.

[2] Буслов И., Бауткин В., Драпезо А., Ярмолович В. Электроника 1, 31(2011).

[3] Буслов И., Бауткин В., Драпезо А., Ярмолович В Современная электроника 1,2(2011).

РАЗРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МЕТОДИКИ ФОРМИРОВАНИЯ ОБОЛОЧКОВЫХ ФОРМ ДЛЯ ПРЕЦИЗИОННОГО ЛИТЬЯ С СУШКОЙ В СВЧ - ПОЛЕ

Павленок А.В., Подденежный Е.Н.

Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого, пр-т Октября,
48, 246746, г. Гомель, Беларусь

В настоящее время остро встает вопрос совершенствования методов и способов производства точных отливок в машиностроении, приборостроении, авиастроении. Решение поставленного вопроса возможно за счет разработки новых и оптимизации существующих технологических процессов [1, 2]. Рассмотрение вопроса о введении СВЧ нагрева в процесс производства приобретает все больший интерес. Стоит отметить, что использование различных методик применения СВЧ-технологии значительно ускоряет множество процессов получения материалов и изделий, это связано с природой проникновения и распределения микроволновой энергии по всему объему облучаемого вещества. Специфика точных отливок заключается в сложнопрофильности и повышенных требованиях, предъявляемых к качеству их поверхности, геометрической форме, толщине стенки. Основным способом получения таких отливок в разовые формы является литье по выплавляемым моделям (ЛВМ) в оболочковые или объемные формы. Отрасль литья по выплавляемым моделям претерпевает изменения в области изготовления керамических форм. Требования по защите окружающей среды и соответствующее законодательство вынуждают пользователей этилсиликатных связующих переходить на использование связующих на водной основе. Это позволяет избавиться от выделения паров спирта в атмосферу и исчезает опасность возникновения пожаров или взрывов непосредственно внутри литейного завода [3]. Изготовление оболочковой формы и характеристики формы во время заливки являются решающими для того, чтобы можно было полностью использовать все возможности процесса литья по выплавляемым моделям. Размерная точность отливки, 3-х мерное протекание процесса, шероховатость поверхности, металлургическое качество, производительность, все это зависит от качества, воспроизводимости и характеристик работы керамической формы [4,5].

В НИИ технической керамики и наноматериалов ГГТУ им. П.О.Сухого была разработана методика формирования оболочковых форм для точного литья с использованием ультрадисперсного кремнезема. В качестве основы связующего был взят синтетический кремнезем российского производства, поставляемый потребителям в виде порошка КОВЕЛОС™ (ТУ 2168-001-14344269-03). Мелкодисперсный порошок представляет собой диоксид кремния SiO_2 в форме агломератов с размерами частиц от 1 до 10 мкм (рисунок 1).

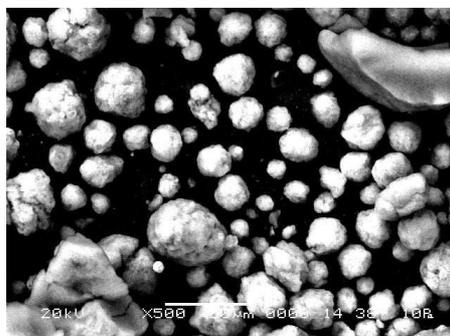


Рисунок 1 - Синтетический кремнезем марки «КОВЕЛОС»

На основе порошка КОВЕЛОС™ марок СЖКЗ-27, и СК-25/20 изучена возможность изготовления кремнезоля и ее использования для формирования керамических оболочковых форм повышенной прочности [6].

К термостойкому связующему на основе порошкообразного диоксида кремния предъявляются следующие требования:

- обеспечение хорошей смачиваемости поверхности восковых и полимерных моделей
- обеспечение прочности керамических форм при изгибе и стойкости к термоудару в процессе заливки жидкого металла или сплава.
- Минимальная перестройка существующего технологического процесса при переходе на новое связующее.

В качестве наполнителя в рабочую суспензию (РС) с целью повышения плотности суспензии использовался пылевидный плавленный кварц с размерами частиц менее 50 мкм, ТУ 0284409-141-89. Посыпка осуществлялась порошком плавленного кварцевого стекла с зёрнами осколочной формы. Размер зерен 0,55-0,75мм (3, 5, 6 слою) и 1,0-1,25 мм для 7, 8 и последующих слоёв. Оболочковые формы состоят из 8 и более слоёв. С целью наиболее точного повторения формы заготовки 1-й, 2-й слою ОФ сушатся без посыпки плавленным кварцем с зёрнами осколочной формы. С целью упрочнения ОФ последний слой изготавливаются без посыпки. В процессе формования литейной оснастки сушильный шкаф с обдувом, обычно используемый для сушки влажных форм с целью интенсификации и снижения энергоёмкости процесса был заменен на СВЧ печь мощностью 800 Вт.

Методика нанесения слоев керамики холодного отверждения на литевную модель из полимера состоит из следующих этапов:

- Окувание модели в суспензию
- Посыпка молотым кварцем с зёрнами осколочной формы размера 0,55-0,75мм.
- Сушка

По окончании нанесения слоя покрытие имеет серый цвет. Модель с нанесенным первым слоем помещается в камеру микроволновой печи с поворотным столиком. Мощность микроволнового излучения для сушки составляет 100 Вт, время сушки первого слоя три минуты. Сушка оболочковой формы (12-14 слою) составляет не более часа. Покрытие просушенной оболочковой формы имеет ровный белый цвет, что подтверждает окончательную степень высыхания слою. По окончании процесса сушки в СВЧ печи форму подвергают прокаливанию. Для этого форму помещают в муфельную печь и подвергают термической обработке при скорости подъема температуры 200 - 300°С /час (до 900°С) и выдержке при температуре 900°С в течение 1 часа.



Рисунок 2 – Внешний вид оболочковой формы и полимерной модели гидротурбины.

По результатам испытаний разработана экспериментальная технология формирования оболочковых керамических форм холодного отверждения различного назначения с заданными параметрами и получены экспериментальные образцы оболочковых форм для точного литья (рисунок 2).

Заключение

1. Разработаны процессы формирования керамических оболочковых форм методом последовательного наслаивания с использованием новых связующих систем. В качестве суспензии для нанесения слоев на полимерную модель была использована коллоидная система на основе синтетического кремнезема «Ковелос™», производства фирмы ОАО «Синтетические кремнеземы», г. Москва - Новозыбков, стабилизированная органическими добавками, а в качестве наполнителя и посыпки – мелкодисперсный порошок и крупка плавленного кварца с различной степенью дисперсности.

2. Установлена возможность интенсификации процесса получения оболочковых форм посредством замены способа сушки слоев формы в сушильном шкафу на сушку в СВЧ печи.

[1] Шкленник Я.И. Литье по выплавляемым моделям. Москва, 1984 г.

[2] Серебро В. С. Основы теории газовых процессов в литейной форме. Москва, 1991 г.

[3] Кузнецов В.Г., Борсук П.А. Технологические особенности применения формовочных смесей на основе портландцемента. Литейное производство. 1988. – №1. – С. 15-17.

[4] Авторское свидетельство СССР №1776485А1, МКИ В 22 С1/02, 1/18. Смесь для изготовления литейных форм и стержней / П.В.Зозуля, Г.Ш.Калабаева, Б.А.Кузьмин, Е.Н.Юргинсон // опубл. 23.11.1992, Бюл. №43.

[5] Патент РФ №2144552, МКИ С09J1/02. Способ получения силикатного клея-связки / К.А.Черепанов, В.А.Полубояров, Е.П.Ушакова, А.Н.Черепанов, В.К.Черепанова // опуб.20.01.2000

[6] Патент РФ № 14728 «Суспензия для изготовления керамических литейных форм по выплавляемым и выжигаемым моделям» / А.А.Бойко, Е.И. Гришкова, А.В. Павленок, Е.Н.Подденежный, В.В. Морозов – авторы. УО "ГГТУ им. П. О. Сухого" (ВУ) – заявитель и патентообладатель; заявлен – 05.11.2009г., заявка № а 20091574; опубликован 30.06.2011г.

REGULAR, FIBONACCI, AND THUE-MORSE LAYERED STRUCTURES OF ALUMINA AND SILICA PARTICLES: COHERENT TRANSMITTANCE AND REFLECTANCE SPECTRA

Miskevich A.A., Loiko V.A.

B.I. Stepanov Institute of physics of NAS of Belarus, 68 Nezalezhnasti ave., Minsk, 220072, Belarus, e-mail: miskevic@dragon.bas-net.by

The ordered structures, such as photonic crystals (PC) and quasicrystals (PQC) are the subject of intensive researches because they allow one to solve the problems of control of spectral, temporal and spatial characteristics of radiation, create new types of modulators of intensity, phase, and polarization. Layered structures are used in construction of various optical and electro-optical devices, such as multispectral filters, light emitting diodes, solar cells, displays, etc. Great attention is paid to periodic structures due to their ability to realize the photonic band gap (PBG) [1]. Interest in the study of non-periodic ordered structures is caused by the additional possibilities of manipulating the characteristics of transmitted and reflected light. When layered structures are studied, the sequences of different homogenous layers are usually considered. However, structures consisting of sequences of monolayers of particles do not sufficiently investigated yet.

In this work the spectra of the coherent transmission T_c and reflection R_c coefficients of multilayers consisting of the regular (periodic), Fibonacci (quasiperiodic) and Thue-Morse (aperiodic) sequences of plane-parallel monolayers of monodisperse spherical dielectric (alumina and silica) particles are theoretically investigated. First, we calculate the spectra of amplitude coherent transmission t_c and reflection r_c coefficients of individual monolayers in the quasicrystalline approximation (QCA) [2]. To calculate the coherent transmittance and reflectance of near-to-regularly-packed monolayer we use the method recently proposed in [3,4]. Second, we use the t_c and r_c in the transfer matrix method (TMM) [5,6] to find the T_c and R_c spectra of multilayers, respectively.

The one-dimensional (1D) Fibonacci sequence L_n of symbols A and B (they indicate sequence constituents with different properties) is build according to the inflation rule $L_n=L_{n-1}L_{n-2}$ (for $n \geq 2$), beginning from $L_0=A, L_1=AB: A, AB, ABA, ABAAB, ABAABABA, \dots$. The 1D Thue-Morse sequence L_n of symbols A and B is build according to the rule $L_n=L_{n-1}\underline{L}_{n-1}$ (for $n \geq 1$, where \underline{L} is "inverted" L), beginning from $L_0=A: A, AB, ABBA, ABBABAAB, ABBABAABBAABABBA, \dots$. These sequences are schematically represented in Fig. 1 for different monolayers of particles.

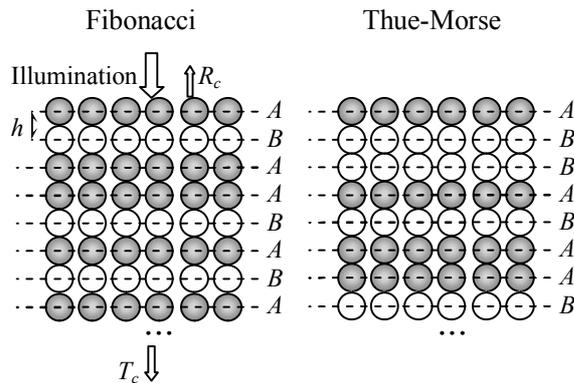


Figure 1 - Schematic representation of the Fibonacci and Thue-Morse sequences of A -type and B -type monolayers of particles (side view). Illumination is normal to the monolayer planes that are depicted by the dashed lines; T_c and R_c are the coherent transmission and reflection coefficients, respectively; h is the spacing between adjacent monolayers

The calculated spectra of the T_c and R_c coefficients of the regular, Fibonacci, and Thue-Morse sequences of monolayers of the Al_2O_3 (type A) and SiO_2 (type B) monodisperse spherical particles are presented in Fig. 2. The structure of these multilayers is similar to colloidal crystal. The individual monolayers have a triangular lattice with the filling coefficient (ratio of the area of particle projections on the layer plane to the area, where they are distributed) $\eta=0.9$. The influence of the number of monolayers is displayed in this figure.

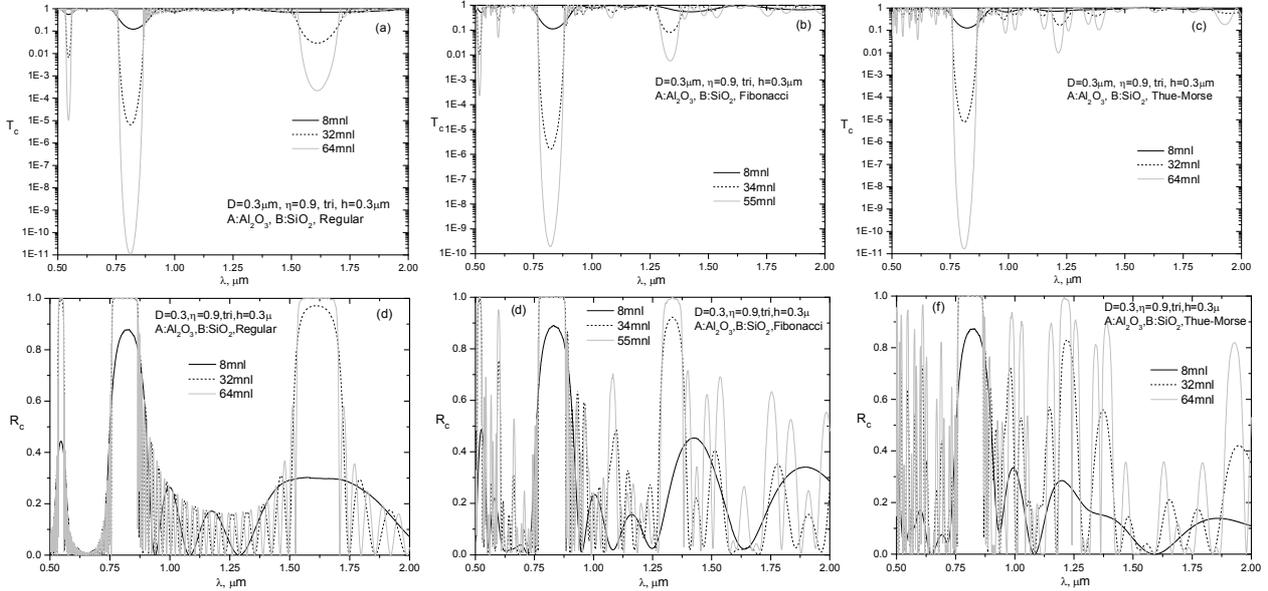


Figure 2 - The T_c (a),(b),(c) and R_c (d),(e),(f) spectra of regular (a),(d), Fibonacci (b),(e), and Thue-Morse (c),(f) sequences of monolayers with triangular lattice of monodisperse spherical Al_2O_3 (A -type monolayers) and SiO_2 (B -type monolayers) particles. Diameter of particles $D=0.3\mu\text{m}$. Filling coefficient of monolayers $\eta=0.9$

As follows from the presented results, in the spectrum of regular sequence the one "main" and two "secondary" PBGs arise. They are caused by the regularity of alternating A -type and B -type monolayers. The "main" PBG arises in the wavelength range from $0.76\mu\text{m}$ to $0.86\mu\text{m}$. The spectra of multilayers with the Fibonacci and Thue-Morse sequences are more complicated. The "main" PBGs of their spectra occur practically in the same spectral range as for the regular sequence. In the spectra of these sequences, as opposed to the regular one, the number of the PBGs increases with increasing the number of monolayers. In the wavelength ranges where the PBGs occur, the peaks in the coherent reflectance take place.

Consider the formation of the "main" PBG in more details. In Fig. 3 the T_c spectra of the regular, Fibonacci, and Thue-Morse 34-monolayer sequences are displayed. The influence of differences between the A -type and B -type monolayers on the transmittance spectra of the multilayer is shown. The results show that the spectral position of the PBG for the sequences consisting of both A -type and B -type monolayers locates between spectral positions for the regular sequences of the only one-type monolayers.

Consider influence of the particle concentration and spacing between monolayers on the transmittance spectra of a multilayer (see Fig. 4). The results presented in Fig. 4 show, that the increasing of η leads to increasing the depth and width of the PBGs. The spectral positions of the PBG are slightly shifted as well. The results also show that the spacing increasing leads to increasing the number of PBGs and to their shifting into the long-wavelength region. The PBGs of

the Fibonacci and Thue-Morse sequences typically are narrower than the PBGs of the regular one, but their number is more.

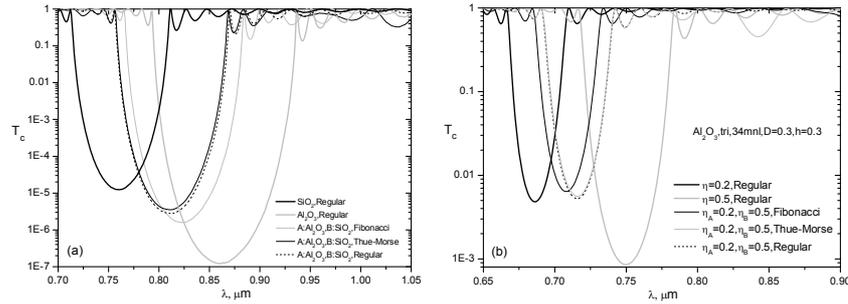


Figure 3 - The T_c spectra of multilayer consisting of 34 monolayers. $D=0.3 \mu\text{m}$, $h=0.3 \mu\text{m}$. Sequences of monolayers of Al_2O_3 (A -type) and SiO_2 (B -type) particles, $\eta=0.9$ (a). Sequences of monolayers of Al_2O_3 particles with different η : $\eta_A=0.2$ (A -type), $\eta_B=0.5$ (B -type) (b)

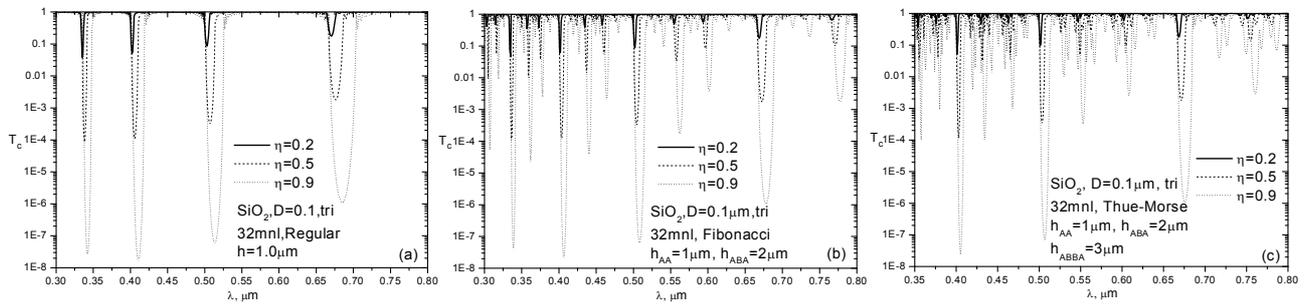


Figure 4 - The T_c spectra of regular (a), Fibonacci (b), and Thue-Morse (c) 32-monolayer sequences at different η . Individual monolayers (type A) have triangular lattice of spherical SiO_2 particles with $D=0.1 \mu\text{m}$. Spacing (type B) between monolayers $h=1 \mu\text{m}$ in regular sequence (a); $h_{AA}=1 \mu\text{m}$ for AA , $h_{ABA}=2 \mu\text{m}$ for ABA (b),(c), and $h_{ABBA}=3 \mu\text{m}$ for $ABBA$ subsequences (c) in Fibonacci and Thue-Morse sequences

The obtained results show that layered particulate structures can be utilized for creating the multispectral filters for visible and infrared light. They can be used, for example, in light emitting diode, solar cell, and display applications. In comparison with the regular sequence of monolayers, the Fibonacci and Thue-Morse sequences provide additional opportunities due to additional PBGs realized on their spectra.

The developed technique has been tested on the experimental data obtained in [7] for the close-packed three-dimensional structure of spherical SiO_2 particles (artificial opal) placed in different media. Our calculation results for the PBG spectral position are in good agreement [6] with the experimental data.

- [1] E. Yablonovitch, T.J. Gmitter. Phys. Rev. Lett. **63**, 1950 (1989).
- [2] M. Lax. Phys. Rev. **85**, 621 (1952).
- [3] A.A. Miskevich, V.A. Loiko. JQSRT **112**, 1082 (2011).
- [4] A.A. Miskevich, V.A. Loiko. JETP **113**, 1 (2011).
- [5] C.C. Katsidis, D.I. Siapkis. Appl. Opt. **41**, 3978 (2002).
- [6] V.A. Loiko, A.A. Miskevich. Opt. Spectr. **115**, 106 (2013).
- [7] V.N. Bogomolov, S.V. Gaponenko, I.N. Germanenko, A.M. Kapitonov, E.P. Petrov, N.V. Gaponenko, A.V. Prokofiev, A.N. Ponyavina, N.I. Silvanovich, S.M. Samoilovich. Phys. Rev. E **55**, 7619 (1997).

ЦИФРОВОЙ ЕМКОСТНЫЙ СПЕКТРОМЕТР CE-6M

Дедович Н.Н., Кузьминых В.А., Лазарчик А.Н., Ломако В.М., Романов А.Ф.

НПООО "ОМНИТЕЛ", 220100 РБ, а/я 306, г.Минск

Описывается цифровой DLTS спектрометр, отличающийся от известных тем, что при температурном сканировании регистрируется не спектр DLTS, а оцифрованные кривые релаксации емкости диода при заданной температуре. Осуществляя пошаговую температурную развертку, формируется база данных DB $[\Delta C(t), T_i]$. Построение экспериментальных DLTS спектров осуществляется программным методом по кривым релаксации $\Delta C(t)$ для различных значений T_i из базы данных для различных значений скорости эмиссии. В нашем случае возможно построение до пятисот DLTS спектров для различных скоростей эмиссии из данных однократного температурного сканирования.

Аппаратно-программный комплекс состоит из приборного блока, азотного криостата и IBM совместимого персонального компьютера (ПК). Образец включается в высокочастотный мост полной проводимости с автоматической балансировкой по емкости и проводимости. Сигнал разбаланса моста усиливается и детектируется синхронными детекторами по емкости и проводимости. К выходам детекторов подключены аналого-цифровые преобразователи. Микропроцессорный модуль регистрирует сигналы, осуществляет баланс моста, управляет температурой, генераторами импульсов напряжения смещения образца и процессом цифрового накопления сигнала. Пропорциональный интегрально-дифференциальный стабилизатор температуры образца поддерживает ее значение со стабильностью 0,01 К. Программа измерений задается из экранного меню ПК и передается в микропроцессорный блок прибора. Ход процесса измерений отражается на экране монитора. После завершения измерений в компьютере фиксируется база данных DB $[\Delta C(t), T_i]$ для интервала температур от T_{\min} до T_{\max} .

Прибор позволяет так же измерять высокочастотные $C(U)$ характеристики p-n-переходов, барьеров Шоттки и МДП структур.

Диапазон измерения статической емкости 0,1-800 pF, напряжение смещения на образце $\pm 19,8$ В. Длительность импульсов заполнения ловушек 0,01-10³ ms, длительность регистрации эмиссии 1-10³ ms. Сканирование по температуре устанавливается программно с шагом 0,08 К...10 К в интервале – 78 К...375 К. Приведенный ко входу уровень шума ≈ 1 fF. Имеется защита от пробоя при высокой проводимости образца.

Специальное программное обеспечение позволяет анализировать находящиеся в базе данные и рассчитывать концентрацию носителей в базе диодов, степень резкости переходов, однородность профиля легирования.

Динамические характеристики релаксации емкости диодов позволяют построить до 500 экспериментальных спектров DLTS при одном сканировании по температуре а, следовательно, получить столько же точек на графике Аррениуса. По этим результатам автоматически рассчитываются энергия активации эмиссии носителей из ловушек, их концентрация и сечение захвата (рис. 1).

Многооконный интерфейс позволяет одновременно выводить на экран кривые релаксации $\Delta C(t)$, $\ln[\Delta C(t)]$, DLTS спектры, графики Аррениуса и динамической термостимулированной емкости $C_0(T)$. Все графические результаты, отражаемые на экране монитора и их численные представления, можно копировать в системный буфер обмена. Это позволяет переносить первичные результаты измерений в другие программы и

обрабатывать их в рамках новых моделей, что расширяет возможности исследователей в интерпретации экспериментальных данных.

База экспериментальных данных построена на основе свободной СУБД Firebird 2.1 (встраиваемой версией сервера), что обеспечивает компактность и надежность хранения данных, а также простоту и удобство обмена данными между пользователями.

Широкий диапазон установки времени эмиссии позволяет наблюдать эволюцию спектров дефектов для скоростей эмиссии от $1,4 \text{ с}^{-1}$ до 3500 с^{-1} (рис. 1, 2).

Для обеспечения высокой чувствительности применен метод цифрового накопления сигнала с произвольным количеством циклов и программная фильтрация шумов, которая дает существенное улучшение соотношения сигнал/шум (рис. 3). Это позволило повысить чувствительность по концентрации до $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4).

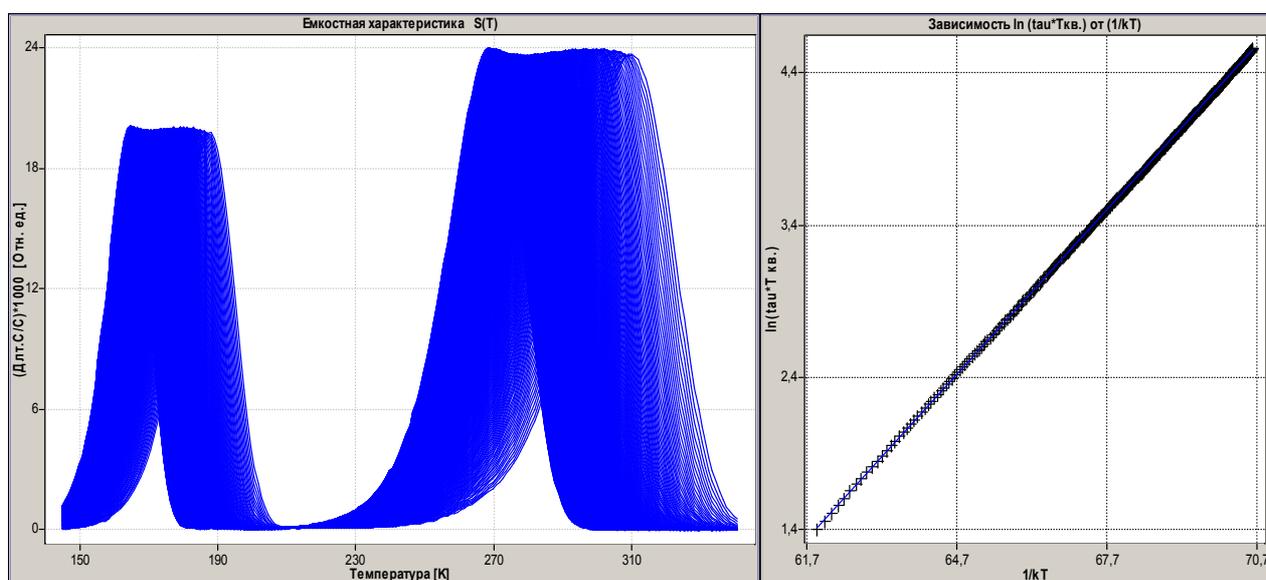


Рис. 1. Спектры примеси золота в Si (слева) и график Аррениуса для уровня $E_v+0.36 \text{ эВ}$.

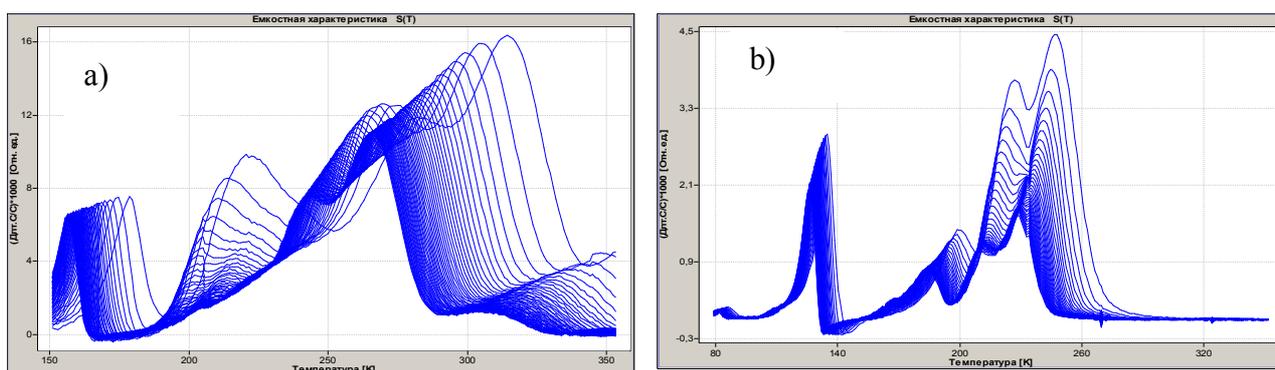


Рис. 2. Эволюция спектров дефектов в n-Si, записанных при высокой (а) и низкой (б) скоростях эмиссии (время регистрации эмиссии 5 мс и 320 мс соответственно).

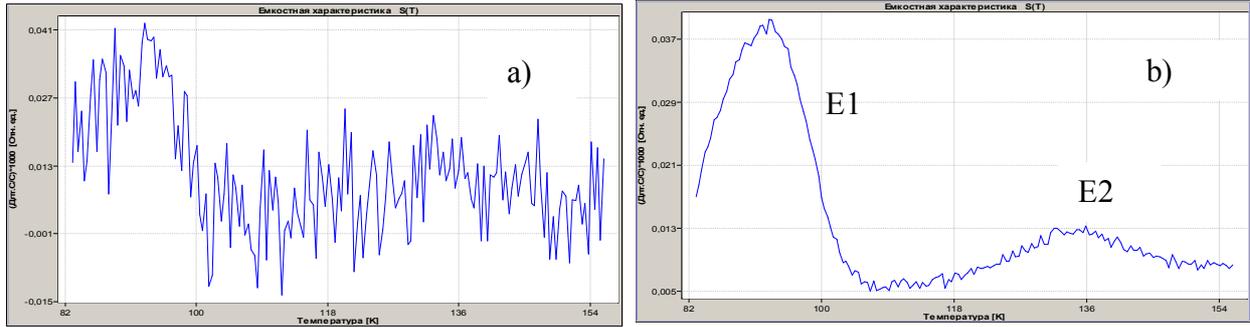


Рис. 3. Спектр дефектов в кремниевом диоде, облученном электронами 4 МэВ, $\Phi \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, до (а) и после цифровой фильтрации шумов (б). Концентрация центров E1- $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, E2- $7,3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$.

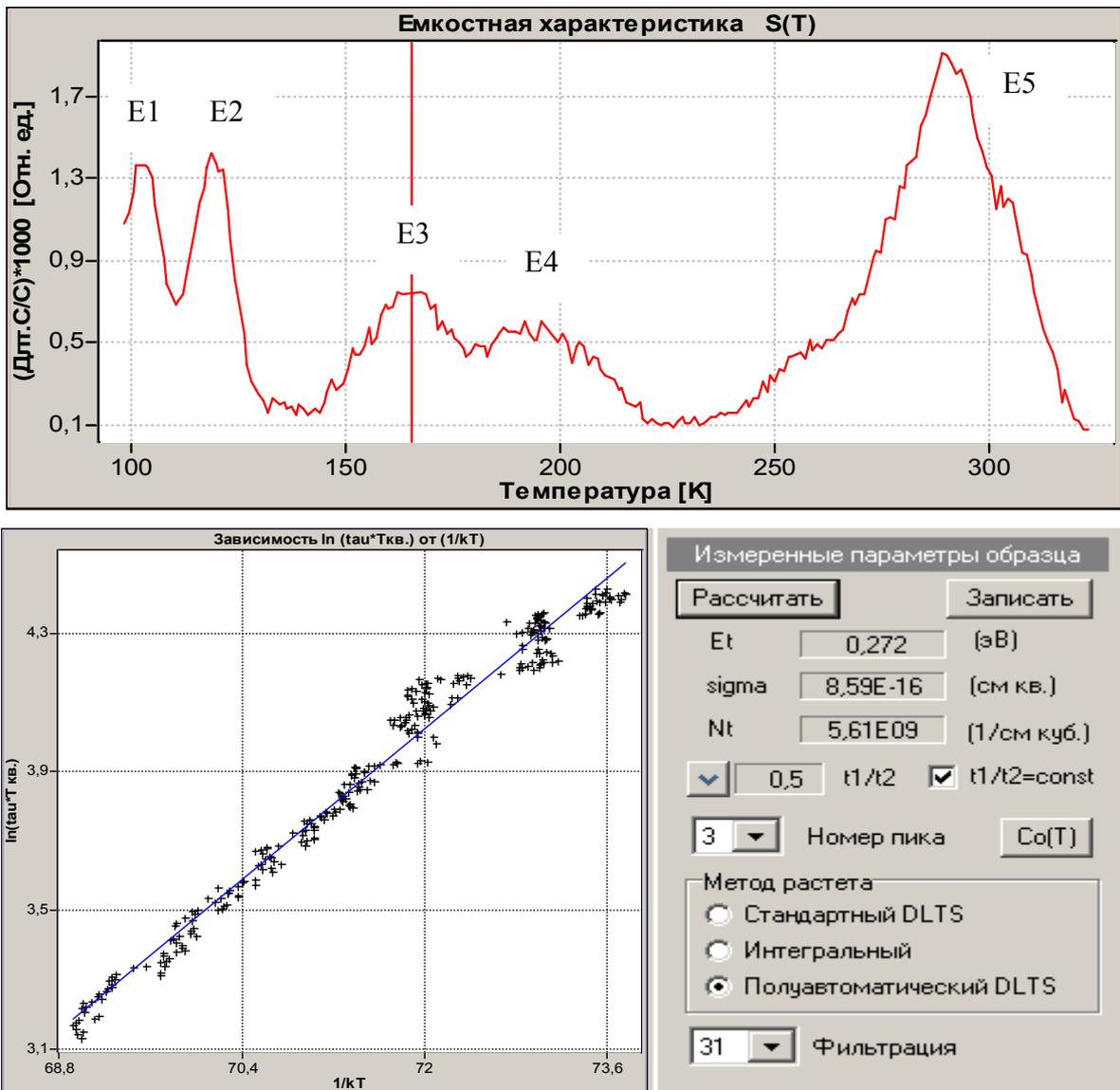


Рис. 4. Спектр остаточных дефектов в высокочистом Si ($n_0=10^{12} \text{ см}^{-3}$), график Аррениуса и параметры ловушки E3.

ЭВОЛЮЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ПУЧКА ЭЛЕКТРОНОВ УСКОРИТЕЛЯ ЭЛУ-4 ПРИ ТРАНСПОРТИРОВКЕ В ВОЗДУХЕ

Лазарь А.П., Коршунов Ф.П.

ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»
220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, e-mail: LazarMBX@physics.by

Промышленные линейные ускорители электронов нашли широкое применение в радиационных технологиях модифицирования полупроводниковых изделий/материалов, полимеризации натуральных/синтезированных материалов, радиационной обработке пищевых продуктов, стерилизации медицинских изделий, в медицинских технологиях лучевой терапии, радиационной очистке природной и сточных вод и др. [1]. Как правило, облучаемые объекты находятся вне вакуумного объема ускорителя, а вывод электронного пучка в атмосферу осуществляется через металлическую фольгу выходного окна; дальнейшая транспортировка пучка до объекта происходит в воздухе. Поперечные размеры объекта и требования однородности флюенса падающих частиц по площади облучения задают оптимальное расстояние между выходным окном и объектом. При необходимости проведения облучения при пониженных энергиях (за пределами рабочего диапазона ускорителя) это расстояние корректируется в сторону увеличения.

Наряду с физическими свойствами материала, важнейшими параметрами, определяющими поглощенную объектом дозу, являются средняя энергия, энергетический спектр, флюенс электронов в месте облучения. С изменением расстояния от выходного окна их значения претерпевают заметные изменения, что может приводить к несовпадению предполагаемых и фактических доз. Существует ряд методик определения средней энергии и энергетического спектра пучка заряженных частиц [2,3]. Однако в случае сильноточных ускорителей их применение или существенно затрудняется, или они имеют не достаточно высокую точность, что позволяет с не меньшим успехом использовать несложные расчетные методы. В данной работе представлены результаты расчета энергетического спектра электронов в зависимости от расстояния от выходного окна ускорителя ЭЛУ-4 с номинальной энергией внутреннего пучка 4 МэВ.

В основе расчетного метода лежит функция распределения Ландау [4], описывающая потери энергии на ионизацию и возбуждение в слое вещества толщиной x . В этом приближении распределение электронов по потерям энергии, Δ , имеет вид:

$$f(x, \Delta) = \frac{1}{\xi} \varphi(\lambda), \quad (1)$$

где

$$\varphi(\lambda) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \exp(p\lambda + p \ln p) dp \quad (2)$$

— универсальная для всех веществ функция от безразмерной переменной

$$\lambda = \frac{\Delta - \Delta_\xi}{\xi} - (1 - C), \quad (3)$$

Δ_ξ — потери на ионизацию и возбуждение в приближении ограниченной массовой тормозной способности; C — постоянная Эйлера (0,5772...).

Выражение для параметра ξ имеет вид

$$\xi = \frac{2\pi r_e^2 m_e c^2 N_A Z}{\beta^2 M_A} \rho x. \quad (4)$$

Здесь $r_e = e^2/m_e c^2$ — радиус, e — заряд, $m_e c^2$ — энергия покоя электрона; $\beta = v/c$, v — скорость налетающего электрона, c — скорость света в вакууме; N_A — число Авогадро, Z — атомный номер, ρ — плотность вещества, M_A — его молярная масса. По своему смыслу, параметр ξ представляет собой энергию, которую может потерять частица в одном столкновении на всем пути x .

Данный подход справедлив при условии, что $E_{\text{bind}} \ll \xi \ll E_{\text{max}}$, где E_{max} — максимально возможная энергия, которую может передать падающая частица атомному электрону, E_{bind} — характерная энергия связи атомных электронов.

Функция Ландау (2) представляет собой асимметричное распределение с максимумом $f(-0,225) = 0,18066$ и асимптотикой

$$\varphi(\lambda) \cong \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{|\lambda|^{-1}}{2} - e^{|\lambda|^{-1}}\right), & \lambda \ll -1 \\ \frac{1}{\lambda_1^2 + \pi^2}, & \lambda \gg 1 \end{cases}, \quad (5)$$

где

$$\lambda_1 = \lambda \left(1 - \frac{\ln \lambda + B}{\lambda + 1}\right), \quad B = C - 3/2 \quad (6)$$

Видно, что распределение очень круто спадает при отрицательных значениях λ , $\varphi(-4) \approx 3,39 \cdot 10^{-9}$, и имеет пологий и длинный спад в сторону положительных значений, $\varphi(100) \approx 1,08 \cdot 10^{-4}$. Понятно, что при таких обстоятельствах среднее значение параметра, λ_{avg} , и его наиболее вероятное значение, λ_0 , различаются: $\lambda_{\text{avg}} > \lambda_0$. Табулированные значения функции Ландау в диапазоне $-4 \leq \lambda \leq 100$ приведены в работе [5].

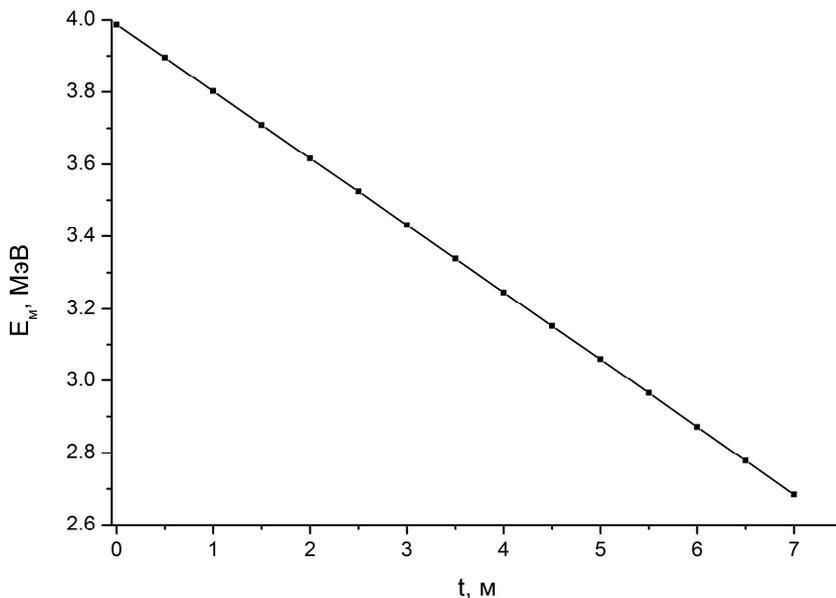


Рисунок 1 — Положение максимума в энергетическом спектре в зависимости от длины пробега электронов в воздухе

Формула (1) получена для случая быстрых заряженных частиц с массой много больше массы электрона. При переходе к электронам выражение Δ_ξ необходимо заменить соответствующим релятивистским аналогом, [6], и при необходимости учесть поправку на эффект плотности, [7], (нулевая для воздуха). Радиационные потери электронов с энергией 4 МэВ до полной остановки в воздухе не превышают 1,5%. Их влиянием на форму спектра в нашем случае можно пренебречь.

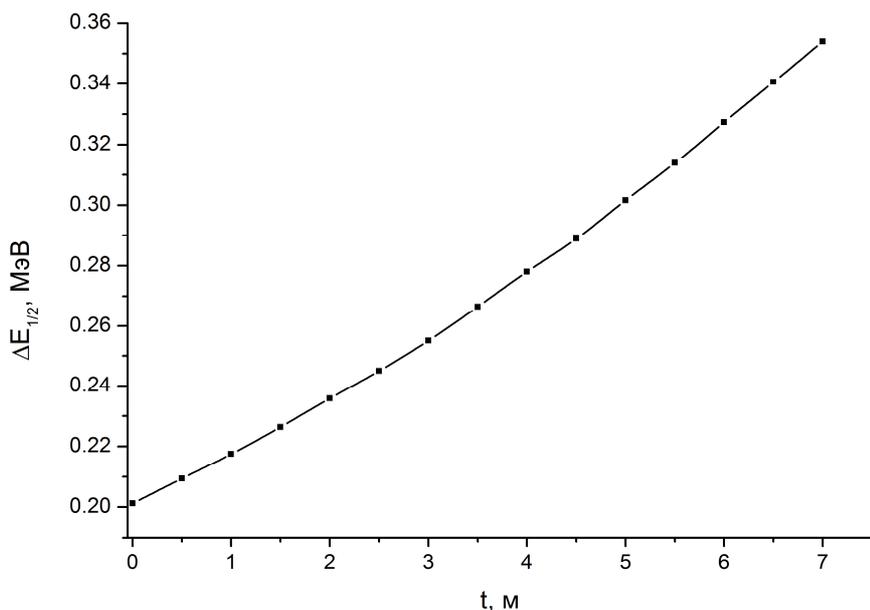


Рисунок 2 — Зависимость полной ширины энергетического спектра на полувысоте в зависимости от длины пробега электронов в воздухе

Толщина слоя воздуха при расчетах изменялась в широких пределах. Чтобы не нарушалось условие применимости приближения Ландау, весь диапазон изменения разбивался на слои толщиной 50 см, и расчет проводился послойно. В этом случае $\xi \approx 4 \div 10$ кэВ, что много больше средней энергии возбуждения атомов воздуха, 85,7 эВ, и много меньше $\frac{1}{2}T$ — половины кинетической энергии налетающего электрона.

На рисунках 1-2 приведены результаты расчета зависимостей

положения максимума и полной ширины на полувысоте, соответственно, энергетического спектра электронов с начальной энергией 4 МэВ от длины пробега в воздухе. Максимальная длина задавалась размерами радиационной камеры, где размещен ускоритель ЭЛУ-4. Энергия электронов на выходе ускорителя фиксирована, но как следует из приведенных результатов, имеется возможность облучения объектов электронами с энергиями до 2,7 МэВ при практическом отсутствии сопутствующего тормозного излучения (для воздуха $Z_{эфф} \approx 6 \div 7$).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ (проект № Ф12СО-027).

- [1] А.С. Алимов. Практическое применение электронных ускорителей. / Препринт НИИЯФ МГУ №2011-13/877. М.: 2011. -41 с.
- [2] А.П. Лазарь, Ф.П. Коршунов. Приборы и техника эксперимента. №6, 1-3 (2004).
- [3] В.А. Москалев, Г.И. Сергеев. Измерение параметров пучков заряженных частиц. М.: Энергоатомиздат, 1991. -238 с.
- [4] Ландау, Л.Д. О потерях энергии быстрыми частицами на ионизацию // Л.Д. Ландау. Собр. трудов: В 2 т. Т. 1. С. 469-476 / Под. ред. Е.М. Лифшица. - М.: Физматлит, 2008. - 496 с.
- [5] W. Börsch-Supan. J. Res. Natl. Bur. Stand. 65B, 245 (1961).
- [6] ICRU Report 35. / International Commission on Radiation Units and Measurements, Bethesda, Md, 1984.
- [7] ICRU Report 37. / International Commission on Radiation Units and Measurements, Bethesda, Md, 1984.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $\text{CaY}_2\text{S}_4\text{-Yb}_2\text{S}_3$ В СОСТАВЕ СЕНСОРОВ НА СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ ГАЗЫ (H_2S , SO_2)

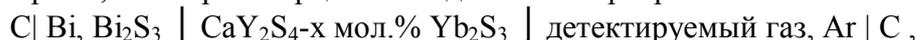
Кошурникова Е.В., Калинина Л.А., Ушакова Ю.Н., Мурин И.В.

ФГБОУВПО «Вятский государственный университет», Россия, г.Киров, ул. Московская, д.36
kosh.katya@mail.ru

Керамические твердые электролиты широко применяются в составе различных датчиков-газоанализаторов. Для создания надежных чувствительных элементов с воспроизводимыми характеристиками в серосодержащих средах можно использовать мембраны из анионпроводящего сульфидного твердого электролита, обладающего оптимальными электролитическими свойствами. Впервые об использовании сульфидпроводящего электролита (CaY_2S_4) для анализа серосодержащих газов упоминается в работе [1], позднее были апробированы сенсоры на основе BaNd_2S_4 и CaGd_2S_4 [2].

В настоящей работе в качестве мембраны чувствительного элемента, входящего в состав сенсора, протестированы твердые электролиты $\text{CaY}_2\text{S}_4\text{-Yb}_2\text{S}_3$, которые представляют собой керамический материал, обладающий селективностью по отношению к сульфид-иону.

Твердозлектролитную мембрану встраивают в чувствительный элемент, в котором она выступает в качестве проводника иона серы. Кроме того, мембрана служит разделителем между двумя камерами, в которых парциальное давление серы различно:



где Bi, Bi_2S_3 - электрод сравнения, изготовленный из сульфида висмута с добавкой висмута металлического; детектируемый (рабочий) электрод - смесь серосодержащего газа с аргоном на границе графит - твердый электролит.

Данная ячейка представляет собой разомкнутую электрическую цепь, потенциал которой задается уравнением Нернста:

$$E = \frac{2,3RT}{2zF} \lg \frac{p'_{\text{S}_2}}{p''_{\text{S}_2}}$$

При работе сенсора парциальное давление над электродом сравнения задается константой равновесия процесса термической диссоциации сульфида висмута и является постоянной величиной при данной температуре. Таким образом, измерение ЭДС позволяет определить парциальное давление детектируемого газа в измерительной ячейке.

Для газового анализа использовали динамический нестационарный режим измерения при импульсном введении анализируемого газа в ламинарный поток аргона, пропускаемый через измерительную ячейку. Величина сигнала датчика (ΔE) равна разности экстремального и начального значения ЭДС.

После введения в измерительную ячейку сероводорода происходит резкое уменьшение ЭДС цепи, а в случае введения диоксида серы – резкое увеличение. Такое различие в знаках сигнала связано с соотношением величин парциальных давлений над электродом сравнения, твердым электролитом и в анализируемой среде. Соотношение парциальных давлений следующее:

$$P_{s(\text{SO}_2)} < P_{s(\text{ТЭЛ})} < P_{s(\text{Bi}_2\text{S}_3, \text{Bi})} < P'_{s(\text{H}_2\text{S})}$$

Для оценки содержания серосодержащего газа были построены соответствующие калибровочные прямые, приведенные на рисунке 1.

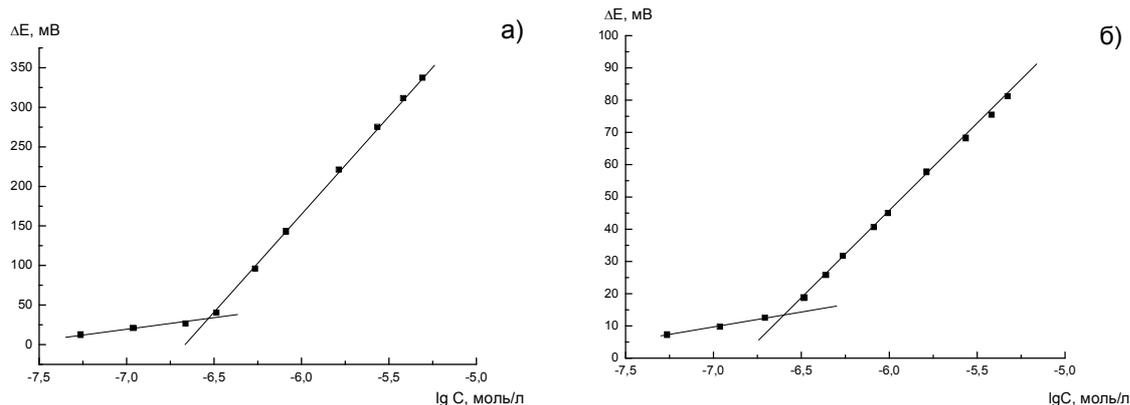


Рисунок 1 – Единая калибровочная зависимость для датчика $\text{C|Bi, Bi}_2\text{S}_3|\text{CaY}_2\text{S}_{4-x}$ мол.% $\text{Yb}_2\text{S}_3|\text{C}$: а) в атмосфере сероводорода в интервале температур 680 – 800 К ; б) в атмосфере диоксида серы в интервале температур 718 - 748 К

Как видно из рисунка 1а, в области концентраций выше $2,72 \cdot 10^{-7}$ моль/л сероводорода чувствительность ($\Delta E/\Delta \lg C$) составляет 253,55 мВ/ $pC_{\text{H}_2\text{S}}$. Важно отметить, что такая зависимость носит ненернстовский характер, что может быть объяснено квазиравновесной природой потенциалопределяющих процессов. В области концентраций ниже $2,72 \cdot 10^{-7}$ моль/л сероводорода чувствительность значительно уменьшается (32,70 мВ/ $pC_{\text{H}_2\text{S}}$).

В случае детектирования диоксида серы в области концентраций выше $2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л SO_2 чувствительность ($\Delta E/\Delta \lg C$) составляет 54,4 мВ/ $pC_{\text{H}_2\text{S}}$. Точка излома практически равна значению ПДК р.з. ($1,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л). В области концентраций ниже $2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л диоксида серы чувствительность уменьшается почти в 5 раз (9,7 мВ/ $pC_{\text{H}_2\text{S}}$). В таблице 1 приведены рабочие характеристики сенсора с предлагаемой сульфидпроводящей мембраной.

Таблица 1 – Характеристики чувствительного элемента в детектируемых серосодержащих газах.

Характеристика чувствительного элемента	детектируемый газ	
	H_2S	SO_2
быстродействие (время, за которое происходит изменение потенциала от равновесного значения до экстремального)	4-6 секунд	10-17 секунд
время релаксации (время, за которое ЭДС достигает начального постоянного значения, характерного для равновесного состояния системы)	250 – 300 секунд	200 – 250 секунд
чувствительность ($\Delta E/\Delta \lg C$) в области концентраций выше $2,72 \cdot 10^{-7}$ моль/л серосодержащего газа	253,55 мВ/ $pC_{\text{H}_2\text{S}}$	54,4 мВ/ pC_{SO_2}

Полученные характеристики чувствительного элемента позволяют рекомендовать керамический сульфидпроводящий материал $\text{CaY}_2\text{S}_{4-x}$ мол.% Yb_2S_3 для использования в датчиках-газоанализаторах на сероводород и диоксид серы.

[1] Калинина Л.А., Широкова Г.И. Электрохимическая ячейка для анализа серосодержащих сред. А.С. № 1568795, 1990.

[2] Калинина Л. А., Мурин И. В., Широкова Г. И., Ушакова Ю. Н., Медведева О. В. // Электрохимия, 2005, т 41, № 6 714-720

О СТРУКТУРЕ И СОСТАВЕ ЗОНЫ РЕАКЦИОННОЙ ДИФФУЗИИ ПРИ КОМБИНИРОВАННОЙ ГАЗОВОЙ ХИМИКО-ФИЗИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ СТАЛЕЙ

Буравлев Ю.М., Милославский А.Г., Иваницын Н.П.

Донецкий национальный университет
83001 Украина, г. Донецк, ул. Университетская, 24

Данная работа посвящена исследованию особенностей комбинированного насыщения (КХФО) поверхностных слоев сталей Ст3 и У8 азотом и углеродом из газовой фазы при температурах 600°C и 950°C с использованием традиционного печного метода. Источником азота служил газ аммиак, а углерода – пропан-бутан.

Известно, что при химико-физической (термической) обработке протекают одновременно несколько процессов:

- 1) Образование в окружающей среде диффундирующего элемента в атомарном (ионизированном) состоянии. Насыщающая атмосфера должна обеспечивать высокую концентрацию диффундирующего элемента на поверхность обрабатываемого материала. Количество атомов, поступающих из насыщающей среды в металл, в основном определяется скоростью химической реакции, связанной с выделением насыщающего вещества.
- 2) Адсорбция атомов на поверхность металла с образованием химических связей между ионами насыщающего элемента и основного металла (хемосорбция).
- 3) Диффузия адсорбированных атомов от поверхности вглубь обрабатываемого материала.

В результате диффузии образовывается диффузионный слой, под которым понимают слой материала у поверхности насыщения, отличающийся от исходного по химическому составу, структуре и свойствам.

Экспериментальные исследования показали следующие результаты – величина микротвердости поверхностной ϵ -фазы в Ст 3 изменяется в широких пределах $150 - 300 \text{ кг/мм}^2$, что связано с ее пористостью, то есть микротвердостью межпористого материала и пор, заполненных атомарным азотом, углеродом, водородом. Основной вклад в увеличение микротвердости после КФХО вносит γ -фаза (твердый раствор на основе нитрида железа Fe_4N) – примерно 300 кг/мм^2 . Однако следует отметить, что толщина диффузионного слоя после КФХО практически не изменяется по сравнению с диффузионным слоем азотированной стали.

При повышении температуры азотирования до 950°C слой ϵ -фазы практически отсутствует.

Следует отметить, что согласно литературным данным, углеродный потенциал насыщения атмосферы пропан-бутан составляет 1,01 атм. Кроме того, растворимость углерода в α -железе составляет 0,02% при 727°C , поэтому при температуре 600°C не приходится ожидать насыщения Ст 3 углеродом из-за его ничтожно малой растворимости и малого градиента концентрации в α -железе, приводит к образованию на поверхности Ст 3 слоя углерода.

Однако, в данной ситуации науглероживанию подвергался не однородный слой α -железа, а пористая ϵ -фаза, поры которой находятся под давлением – 30 атм, поэтому процесс азотирования продолжается, так как поры в данном случае являются депо для диффузионно

подвижного атомарного азота и углерода в межпористом пространстве, что и способствует дальнейшему процессу азотирования даже в отсутствии аммиачной атмосферы.

При увеличении температуры до 950°C содержание углерода в поверхностных слоях гораздо выше, чем при температуре 600°C , что вызывает повышение микротвердости.

При насыщении углеродом стали У8 (950°C , 600°C) в течение 8 часов в атмосфере пропан-бутана микротвердость диффузионной зоны по ее глубине составляет примерно 250 кг/мм^2 и не отличается от величины микротвердости основы стали.

Повышение микротвердости стали У8 после КХФО в атмосфере пропан-бутана и аммиака по-видимому, связано с образованием слоя карбонитрида железа ($5,7-6,1\% \text{N}_2$), обладающего в два раза большей величиной микротвердости, чем высокоазотистая ϵ -фаза ($8-11,2\% \text{N}_2$).

Обобщая экспериментальные результаты влияния газового азотирования, цементация, последовательного азотирования и цементации, цементации и азотирования на формирование фазового состава и прочности поверхности двух сталей Ст 3 и У 8 при температурах 600°C и 950°C , следует отметить определяющую роль азота, который насыщает внешнюю фазу, являющуюся источником азота для диффузии в глубь материала, и создает слой нитридов и карбонитридов, повышающих микротвердость.

- [1] Лахтин Ю.М. Химико-термическая обработка металлов / Ю.М. Лахтин, Б.Н. Арзамасов. – М.: «Металлургия», 1985.-256 с.
- [2] Барьяхтар В.Г. О процессах газовой химико-физической (термической) обработке металлов и сплавов с применением концентрированных потоков энергии / В.Г. Барьяхтар, Ю.М. Буравлев, В.П. Шевченко, А.Г. Милославский, Н.П. Иваницын. – Вісник Донецького національного університету, Сер.А: Природничі науки, вип.2, 2009.
- [3] Буравлев Ю.М. Особенности формирования поверхностных слоев сталей после их газовой химико-физической обработки / Ю.М. Буравлев, М.П. Кушнир, А.Г. Милославский, А. Бархум. - Вісник Донецького національного університету, Сер.А: Природничі науки, вип.1, 2010.

ОСОБЕННОСТИ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ ЛЕГКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ

Долгова С.В., Лейс В.А., Глушцова Н.Е., Афанасьев В.К.

СибГИУ, кафедра «Физики металлов и новых материалов»,
654041, РФ, Кемеровская обл., г. Новокузнецк, ул. Бардина, 25, e-mail: sv_dolgov@mail.ru

При разработке сплавов для космической техники, как правило, регламентируемыми являются удельный вес и тепловой расширение: чем меньше значения этих параметров, тем более привлекательным будет выглядеть материал в глазах конструкторов. В настоящее время наиболее доступным материалом малой плотности является алюминий, имеющий высокий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), а эталоном сплавов с низким КТР является тяжелый железоникелевый инвар (Fe – 36 % Ni). Попытки устранения этого противоречия продолжаются до сих пор, однако, к сожалению, приводят, в основном, к удорожанию материалов и ухудшению их технологических свойств. Одним из примеров является создание спеченных алюминиевых сплавов (САС), получаемых по сложной и дорогой технологии и имеющих нулевую пластичность.

Выбор состава алюминиевого сплава с пониженными значениями ТКЛР, в основном, осуществляется по закону аддитивности, согласно которому снижение ТКЛР матрицы возможно при легировании металлом с меньшими значениями коэффициента линейного расширения. Однако, как установлено в экспериментальных работах, этот закон не всегда справедлив [1].

Одним из наиболее перспективных направлений при выборе состава алюминиевого сплава является введение добавок меди, в то же время, общеизвестно, что элементом, в наибольшей мере снижающим коэффициент линейного расширения алюминия, является кремний [2, 3]. Кроме того, введение меди позволяет повысить жаропрочность сплава без его утяжеления. В настоящей работе было проведено легирование медью сплава Al – 30 % Si.

Был приготовлен сплав Cu – 30 % Si – 20 % Al. При температуре испытания 50 °С его КЛР составляет $\alpha = 6,97 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, тогда как КЛР сплава Al – 30 % Si – $\alpha = 15,16 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, а КЛР меди – $\alpha = 16,61 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹.

Проводилось изучение влияния термической обработки на линейное расширение приготовленного сплава. Образцы из сплава подвергались нагреву при температурах от 100 до 900 °С в течение 1 ч, результаты приведены на рисунке 1. Установлена возможность снижения коэффициента линейного расширения во всем интервале температур испытания, так, после нагрева при 900 °С при $t_{исп} = 50$ °С $\alpha = 5,41 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Подобные значения характерны для высоколегированных дорогостоящих железоникелевых сплавов с большим удельным весом.

Согласно работе [4], ответственным за формирование свойств металлов и сплавов, в том числе тепловых, является водород, содержание и характер распределения которого можно эффективно регулировать посредством термической обработки. Простейшим методом оценки газосодержания является измерение плотности. В настоящей работе плотность измеряли методом гидростатического взвешивания, результаты чего приведены на рисунке 2. Видно, что наибольшее снижение плотности происходит после нагрева при 900 °С, что согласуется с максимальным снижением КЛР при этой температуре.

Выводы.

1. Изучен сплав Cu – 30 % Si – 20 % Al, имеющий минимальные значения коэффициента линейного расширения, малый удельный вес и повышенную жаропрочность, предназначенный для применения в космической технике и метрологии.

2. Разработка составов, способов приготовления и обработки новых сплавов целевого назначения, проводимая с учетом ведущей роли водорода в формировании структуры и свойств материалов, имеет широкие перспективы, так как является новым с научной точки зрения и высокоэффективным – с экономической.

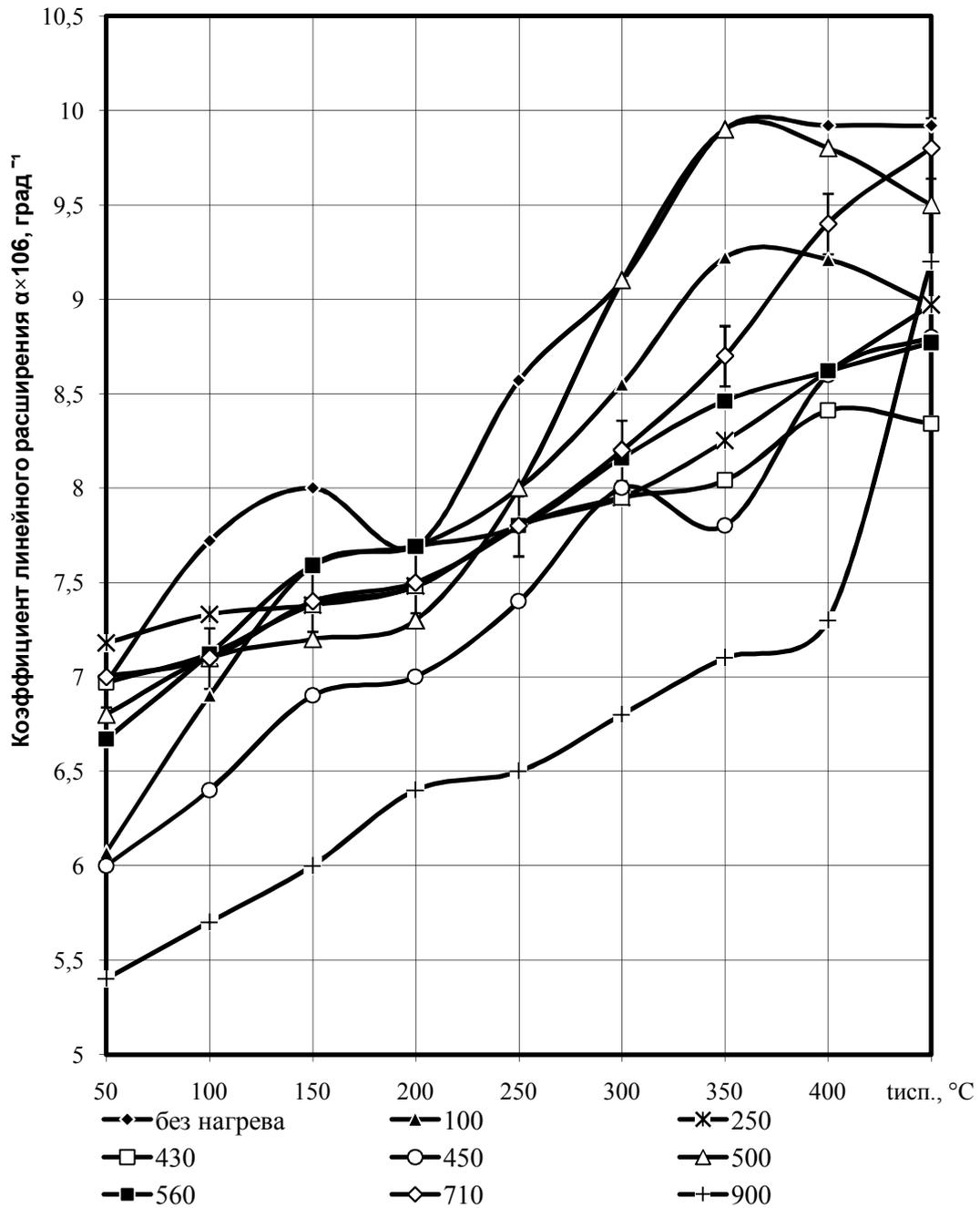


Рисунок 1 - Влияние нагрева ($\tau = 1$ ч, воздух) на линейное расширение сплава Cu – 30 % Si – 20 % Al

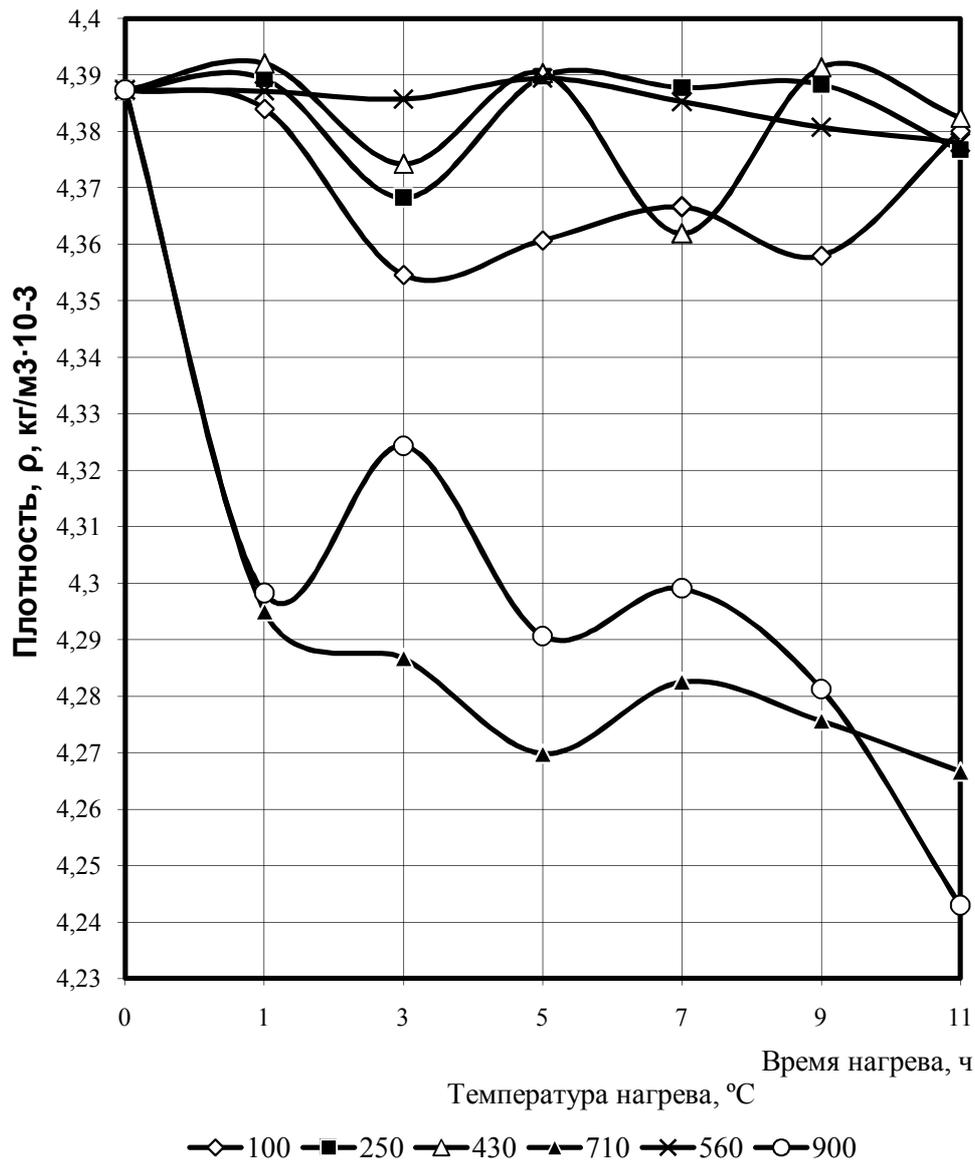


Рисунок 2 - Влияние нагрева на плотность сплава Cu – 30 % Si – 20 % Al

- [1] Афанасьев В.К., Попова М.В., Ружило А.А, Фролов В.Ф. О влиянии легирования на тепловое расширение алюминия. Известия РАН «Металлы». - 2002. - №6. - С.32-38
- [2] Афанасьев В.К., Старостина М.А. Влияние меди на линейное расширение алюминия. Metallurgy машиностроения, №3, 2010 г
- [3] Афанасьев В.К., Горшенин А.В., Попова М.В., Прудников А.Н., Старостина М.А. О влиянии кремния на тепловое расширение алюминия. Metallurgy машиностроения, №6/ 2010, С. 23 – 26
- [4] Афанасьев В.К. Водородная платформа периодической системы элементов. Metallurgy машиностроения. №2/ 2011, С. 21- 26

СТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Sn-Zn-Bi

¹Гусакова О.В., ²Гусакова С.В.

¹Международный государственный университет им. А.Д. Сахарова, г. Минск ул. Долгобродская 23

²Белорусский государственный университет, 220030, г. Минск пр-т. Независимости 4

Сплавы системы Sn-Zn-Bi активно используются в электронной промышленности в качестве бессвинцовых припоев [1]. Температура плавления этих сплавов близка к температуре плавления припоев на основе свинца, что делает возможным их использование без изменения условий пайки. Показано, что сверхбыстрое охлаждение расплава позволяет существенно модифицировать структуру материалов, добиться однородности и дисперсности микроструктуры [2] и за счет этого улучшить термические [3] и механические свойства [4,5], повысить химическую термическую и термоциклическую стойкости. Вместе с тем, несмотря на явную перспективность использования метода сверхбыстрой закалки из расплава для получения легкоплавких материалов с заданными свойствами, до настоящего времени в литературе отсутствуют данные о стабильности таких сплавов при нормальных условиях, хотя эта характеристика является важнейшей для стареющих легкоплавких материалов.

Фольги сплавов Sn – X мас. % Zn – (11–X) мас. % Bi (X = 11; 9; 8; 5; 3) получены путем кристаллизации капли расплава на внутренней полированной поверхности быстро вращающегося полого медного цилиндра диаметром 20 см. Микроструктура наблюдалась с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455VP. Поскольку комнатная температура для легкоплавких сплавов на основе олова выше половины температуры плавления, то проводились исследования процессов их старения.

Анализ характера изменений микроструктуры позволяет утверждать, что в процессе старения рост включений осуществляется в первую очередь по границам зерен, что иллюстрируется представленным на рисунке 1 изображением микроструктуры поперечного сечения фольги сплава Sn – 8 мас. % Zn – 3 мас. % Bi через 3, 11 и 55 суток после её изготовления. Появление второго максимума в распределении частиц по размерным группам свидетельствует о преимущественном росте отдельных включений.

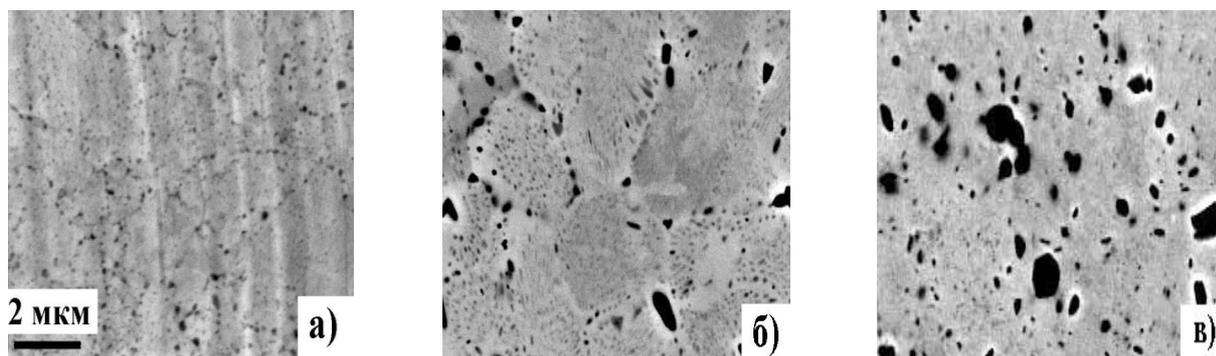


Рис.1 Микрофотографии фольг сплава Sn – 8 мас. % Zn – 3 мас. % Bi через 3 (а) , 11 (б), 55 (в) суток после их изготовления

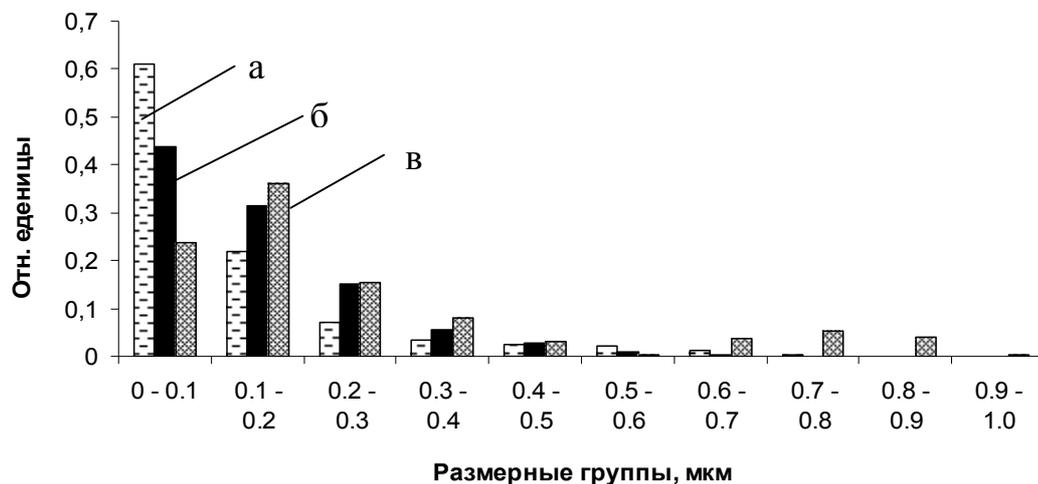


Рис.2 Распределения среднего размера включений по размерным группам через 3 (а) , 11 (б), 55 (в) суток после их изготовления

Исследования фольг сплавов Sn – 8 мас. % Zn – 3 мас. % Bi, Sn – 6 мас. % Zn – 5 мас. % Bi показали, что рост, как включений цинка, так и включений висмута происходит также преимущественно по границам зерен (рис. 3). На рисунках 4 и 5 приведены гистограммы распределения включений висмута и цинка по размерным группам, характеризующиеся появлением второго максимума с течением времени.

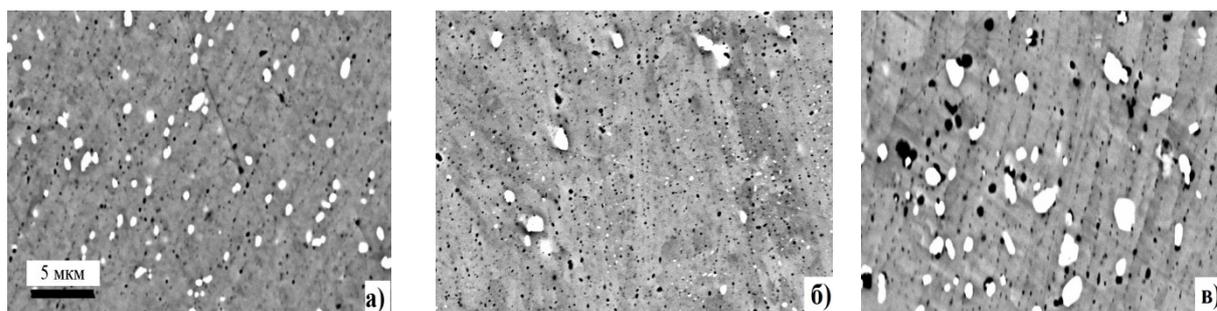


Рис.3 Микрофотографии фольг сплава Sn – 3 мас. % Zn – 8 мас. % Bi через 3 (а) , 11 (б), 55 (в) суток после их изготовления

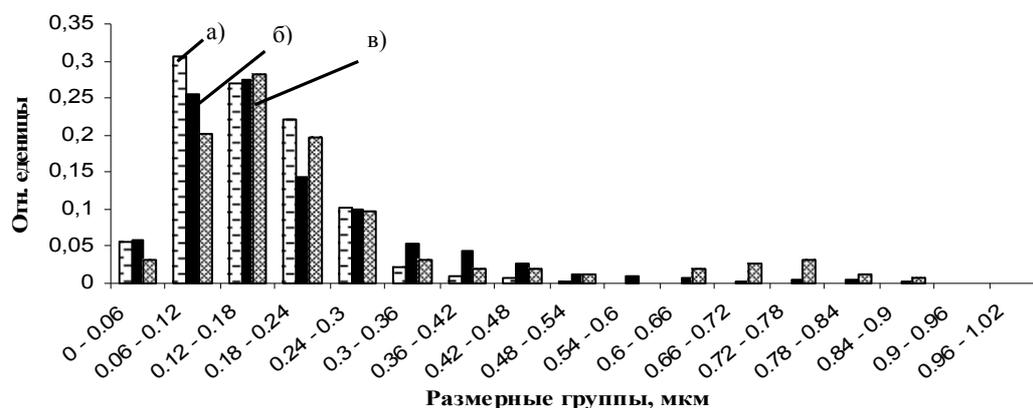


Рис.4 Распределение включений цинка в сплаве Sn – 3 мас. % Zn – 8 мас. % Bi через 3 (а) , 11 (б), 55 (в) суток после их изготовления

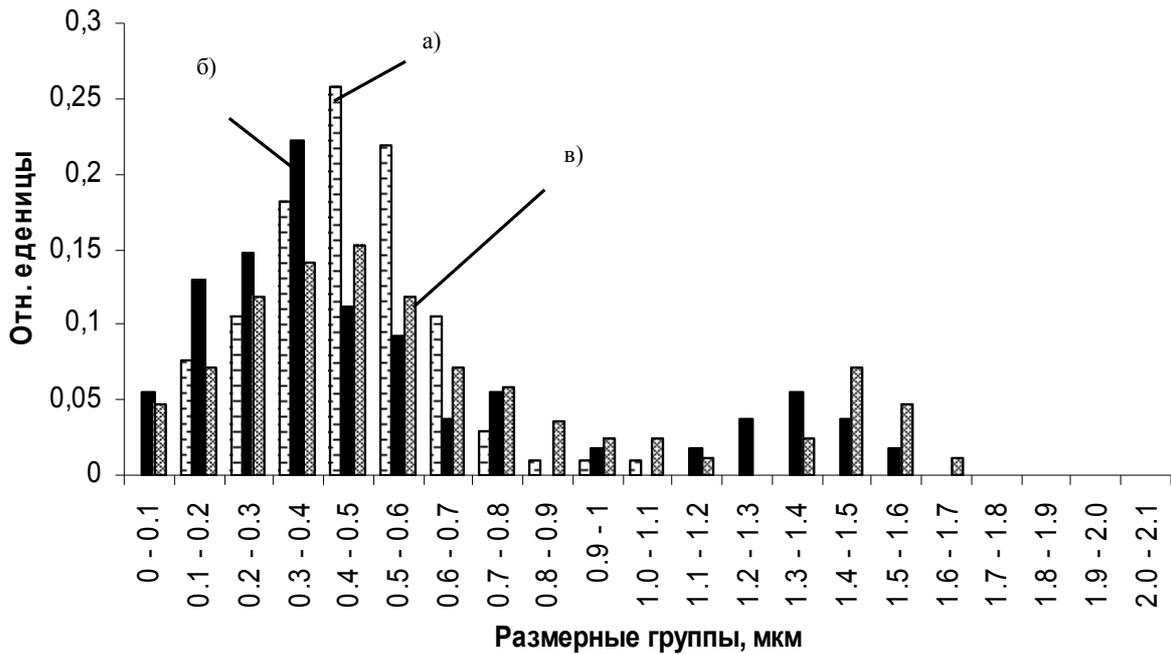


Рис.5 Распределение включений висмута в сплаве Sn – 3 мас. % Zn – 8 мас. % Bi через 3 (а) , 11 (б), 55 (в) суток после их изготовления

Для установления механизмов коалесценции включений второй фазы тройных сплавов был проведен анализ зависимостей их размеров от времени старения. Оценки показывают, что зависимость среднего размера равноосных включений r от времени старения t выражается степенной функцией $r \sim t^{0,2}$ для включений висмута и цинка. Такая скорость роста частиц характерна для стадии коалесценции в стареющих сплавах в том случае, когда увеличение размера частиц определяется диффузией примеси по границам зерен. В этом случае рост частиц описывается уравнением Кирхнера [5], в котором средний размер выделений (r) связан со временем старения (t) степенной функцией $r^4 \sim t$. Рост выделений за счет диффузии атомов примеси по границам зерен наблюдается в сплавах с мелким зерном при низких температурах, что и реализуется в быстрозатвердевших фольгах на основе олова при комнатной температуре.

- [1] Пивненко В.В. Радио компоненты 3 (9), 8 (2006).
- [2] Гусакова, О.В. Перспективные материалы 2, 74 (2010).
- [3] Гусакова О.В. Шепелевич В.Г. Быстрозатвердевшие сплавы олова. РИВШ, Минск (2012). 150 с
- [3] Hui-Wei Miao, Jenq-Gong Duh Journal of materials science: materials in electronics 11, 609 (2000).
- [4] Dongwook Kim, Chin C. Lee Materials Science and Engineering A 372, 261 (2004).
- [5] Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. Металлургия, М (1978). 392 с.

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТИТАНА

Матвеев В.А., Геращенко О.В., Хавронин В.П., Плешанов Н.К.,
Байрамуков В.Ю., Булкин А.П.

ФГБУ НИЦ Курчатовский институт, ПИЯФ им. Б. П. Константинова
188300 РФ, г. Гатчина, Орлова роща, e-mail: gerashch@pnpi.spb.ru

Комплексное, с применением разнообразных взаимодополняющих физических методов, исследование нанослоев металлов имеет большое значение в связи с расширением области применений слоистых наноструктур. Изучение тонких нанослоев титана также связано с решением задачи улучшения эффективности поляризующих нейтронных покрытий для элементов нейтронной оптики [1].

В работе магнетронным напылением на стеклянные подложки (установка ЛУНА, ПИЯФ) были приготовлены несколько серий образцов пленок Ti толщиной от 5 до 100 нм. Для определения толщин и шероховатостей слоев металла и его оксида применялся метод контраста рефлектометрии поляризованных нейтронов (рефлектометр НР-4М, ПИЯФ) и рентгеновской рефлектометрии (прибор BRUCKER 3, ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях", СПб.) На рис. 1 приведены расчетные и экспериментальные кривые отражения нейтронов и рентгеновских лучей от пленки титана толщиной 20 нм.

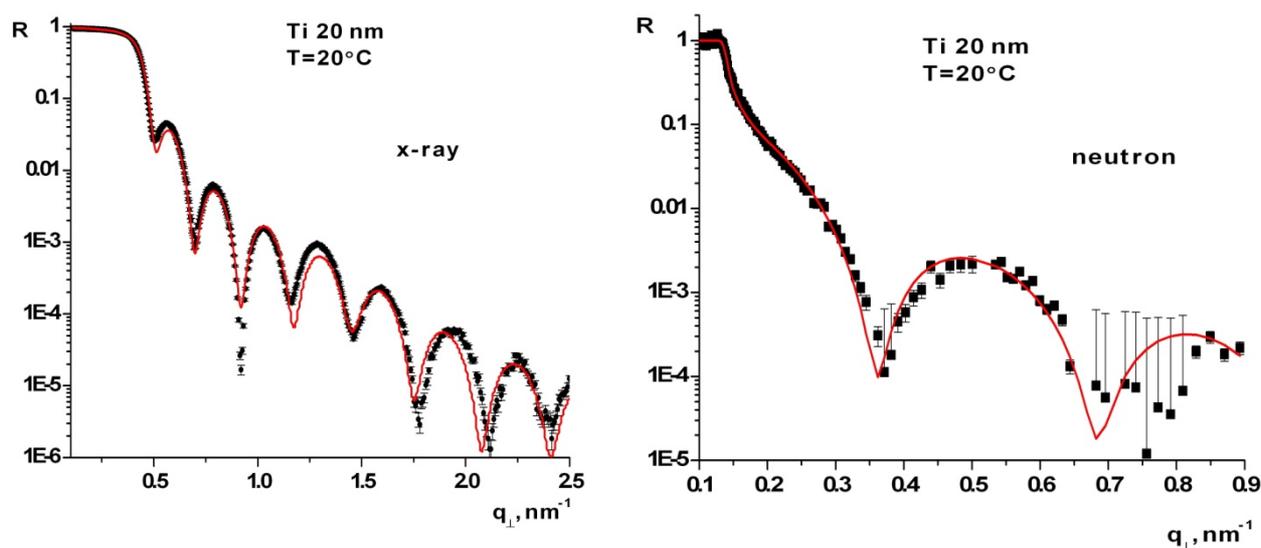


Рисунок 1 – Экспериментальные и расчетные кривые отражения рентгеновских лучей и нейтронов от пленки титана номинальной толщины 20 нм. Из подгонки расчетных кривых отражения получены толщины слоев Ti – 18.3 нм и оксида TiO₂ – 4.3 нм.

Результаты малоуглового рассеяния рентгеновского излучения в скользящей геометрии (GISAXS, ESRF, Гренобль, Франция) свидетельствуют о том, что полученные образцы представляют однородную поликристаллическую пленку, состоящую из мелких кристаллитов плотно примыкающих друг к другу.

Микрорельеф поверхности образцов исследовался методом атомно-силовой микроскопии (Solver, NT-MDT, РФ) в контактном режиме. Полученная величина шероховатости (0.6–1.4 нм) хорошо согласуется с величиной (0.7–1.5 нм), полученной по

результатам рентгеновской и нейтронной рефлектометрии. Исследование фазовой однородности поверхности образцов, выполненное в полуконтактном режиме, выявило наличие лишь одной фазы оксида титана на поверхности образцов.

Из данных рефлектометрии была получена зависимость толщины оксидного слоя, образующегося при комнатной температуре, от исходной толщины титановой пленки (рис. 2). Плотности длин рассеяния нейтронов и рентгеновского излучения позволяют сделать вывод, о том, что возникающий оксидный слой близок по своему составу к рутилу TiO_2 . Шероховатость поверхности оксидного слоя для исследованных образцов составляет 0.7–1.7 нм.

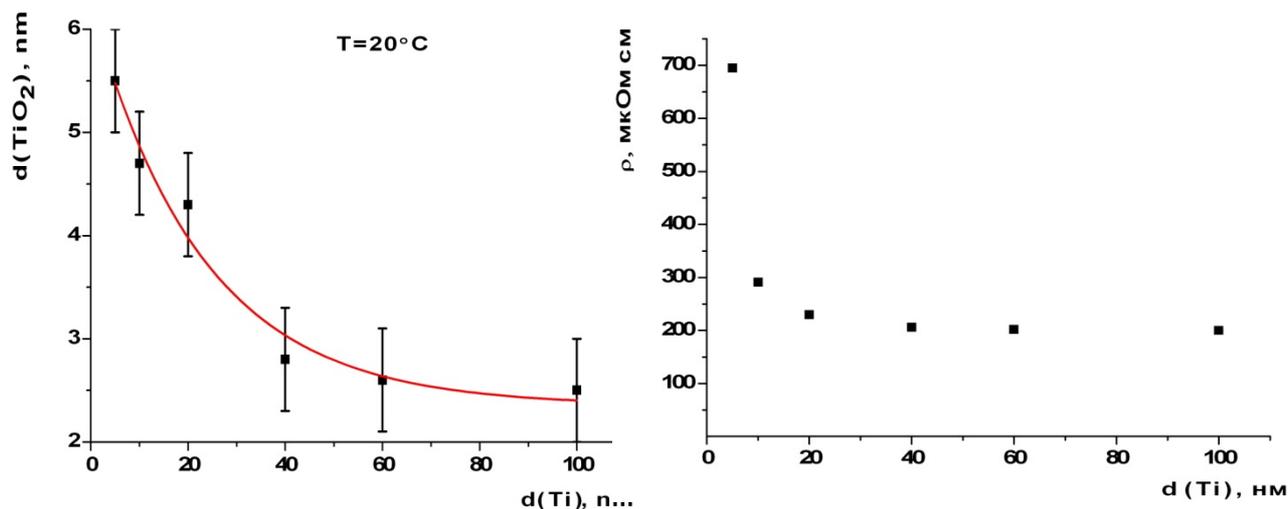


Рисунок 2 – Зависимости толщины оксидного слоя, сформированного на воздухе при температуре $T=20^\circ\text{C}$ (слева) и удельного электрического сопротивления пленки (справа) от исходной (as prepared) толщины титановой пленки.

Толщина пленки (нм)	Толщина слоя Ti (по сопротивлению)	Толщина слоя Ti (рентген и нейтроны)	Толщина слоя TiO ₂ (рентген и нейтроны)
5	1.4	2.5(7)	5.3(7)
5	1.4	2.65(7)	5.0(7)
10	5.7	7.3(7)	4.0(7)
10	6.9	7.3(7)	4.1(7)
20	17.4	17.4(5)	4.0(5)
40	38.8	34.8(5)	2.9(5)
100	100	98.0(5)	3.5(5)

Таблица 1 – Измеренные толщины слоев титана и двуоксида титана.

В первой колонке приведена исходная (as prepared) толщина титановой пленки.

Дополнительно к нейтронным, рентгеновским и АСМ исследованиям, были проведены измерения электрической проводимости и спектральной плотности флуктуаций сопротивления пленок. На рис. 2 приведена зависимость удельного электрического сопротивления от толщины пленок титана. Из данного графика хорошо видно, что с увеличением толщины титановой пленки электросопротивление образца быстро уменьшается, стремясь к постоянному значению ~ 200 мкОм·см. Это значение заметно

отличается от табличных данных для массивного титана $42 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ [2], а также от измеренного сопротивления титановой мишени $68 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$.

Из полученных данных можно оценить толщину металлического слоя $d=d_0\rho_0/\rho$, где d_0 – толщина напыленного слоя (as prepared), ρ_0 – удельное сопротивление в области насыщения ($200 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$), ρ – измеренное удельное сопротивление пленки с толщиной d_0 (см. табл. 1). Полученные результаты находятся в хорошем согласии с данными нейтронных и рентгеновских измерений.

Измерения спектральной плотности флуктуаций напряжения $S_V(f)$ в пленках титана показали, что интенсивность пропорциональна квадрату средней величины напряжения на образцах. Это означает, что источником шума в исследуемых образцах являются флуктуации электрического сопротивления пленки [3, 4]. Частотная зависимость спектра вида $1/f$ указывает на существование в пленках титана долговременных релаксационных процессов, а малая интенсивность токового шума (см. рис. 3) свидетельствуют о том, что пленки образуют почти сплошную структуру с высоким перколяционным коэффициентом. Таким образом, данные подтверждают предыдущий вывод о высокой однородности пленки, сделанный на основе анализа результатов нейтронных измерений и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения в скользящей геометрии, а также наличие почти сплошного слоя металла после длительного пребывания на воздухе даже у самых тонких (5 нм) пленок.

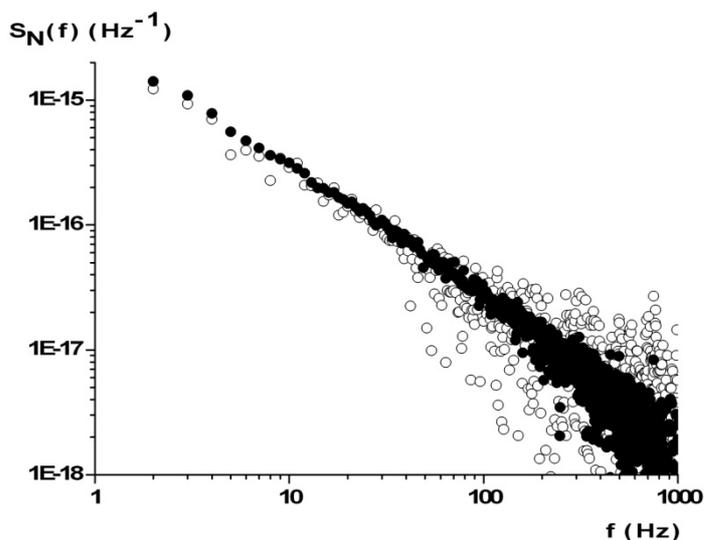


Рисунок 3 – Зависимость нормированной спектральной плотности флуктуаций напряжения от частоты в пленке титана с номинальной толщиной 5 нм для двух значений напряжения: белые кружки – 2 В , черные кружки – 4 В .

Работа выполнена с использованием оборудования регионального ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и проектов РФФИ № 12-02-31625 мол_а, № 11-02-00474.

- [1] V.A. Matveev, N.K. Pleshanov, A.P. Bulkin, V.G. Syromyatnikov. J. of Physics: Conf. Ser. **340**, 012086 (2012).
- [2] Г.П. Лучинский. Химия титана. Химия, М. (1971). 472 с.
- [3] Ш.М. Коган. УФН **145**, 285 (1985).
- [4] Г.П. Жигальский. УФН **173**, 465 (2003).

РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ КМОП ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ

Богатырев Ю.В., Коршунов Ф.П., Кульгачев В.И., Гуринович В.А.

ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
220072, Минск, ул. П. Бровки, 19, E-mail: bogat@ifftp.bas-net.by

Расчетную оценку (прогнозирование) радиационной стойкости КМОП интегральных микросхем (ИМС) с достаточной достоверностью можно осуществить с помощью расчетно-экспериментальных методов, включающих математические модели и результаты радиационных испытаний тестовых МОП-транзисторов [1 - 4].

При разработке расчетно-экспериментальных методов прогнозирования поведения ИМС в полях ионизирующей радиации необходимо добиваться адекватного перехода от качественного описания физических эффектов деградации к количественному изменению параметров электрической модели элемента ИМС. Как правило, эти методы базируются на уже существующих системах схемотехнического или функционально-логического моделирования с включенными в них библиотеками моделей элементов. Учет эффектов от радиационного воздействия сводится к коррекции параметров существующих моделей. Именно здесь и заложены основные проблемы, так как не всегда параметры моделей физических эффектов соответствуют параметрам математических моделей, используемых в системах схемотехнического моделирования [3 - 4].

В данной работе представлены результаты радиационных исследований КМОП ИМС IN74AC04 (логических элементов НЕ) и базовых МОП-транзисторов при воздействии гамма-излучения. Предложен расчетно-экспериментальный метод оценки (прогнозирования) радиационной стойкости КМОП ИМС, основанный на применении тестового облучения и регрессионного анализа.

Облучение образцов гамма-квантами Co^{60} с энергией 1,25 МэВ проводилось на гамма-установке «Исследователь» при температуре 300-310 К. Мощность дозы гамма-излучения составляла $0,2 \div 0,3$ Гр/с, доза — $10^2 \div 3 \cdot 10^4$ Гр.

Основные параметры МОП-транзисторов измерялись с помощью автоматизированного измерителя ИППП-1/6, а КМОП ИМС — с помощью автоматизированной измерительной системы «Icomat-200».

На рисунках 1а и 1б показаны изменения сток-затворных вольтамперных характеристик (ВАХ) *n*- и *p*-канальных МОП-транзисторов (МОПТ) при облучении. Общим в характере изменения ВАХ является сдвиг пороговых напряжений в сторону отрицательных значений, что обусловлено захватом свободных носителей заряда (дырок) на глубокие центры (ловушки) в объеме SiO₂ [5, 6]. Кроме того, наблюдается заметное увеличение токов утечки с ростом дозы облучения.

На рис. 2а представлены дозовые зависимости тока потребления I_{CC} КМОП ИМС, а также тока утечки *n*-МОПТ I_L . Видно, что с ростом дозы облучения D величины I_{CC} и I_L значительно увеличиваются практически по линейному закону:

$$I_L(D) = A_1 + B_1 D; \quad (1)$$

$$I_{CC}(D) = A_2 + B_2 D. \quad (2)$$

Из выражения (1) можно найти величину определенной дозы D :

$$D = (I_L - A_1) / B_1 \quad (3)$$

и после подстановки (3) в (2) получим (для диапазона $D = 10^2 \div 3 \cdot 10^4$ Гр):

$$I_{CC} = A_2 + B_2(I_L - A_1) / B_1. \quad (4)$$

В выражениях (1) – (4) использовались полученные методом регрессионного анализа [7] из рисунка 2а следующие постоянные коэффициенты: $A_1 = -2,3606$; $B_1 = 0,0037$; $A_2 = 7,5960$; $B_2 = 0,0085$.

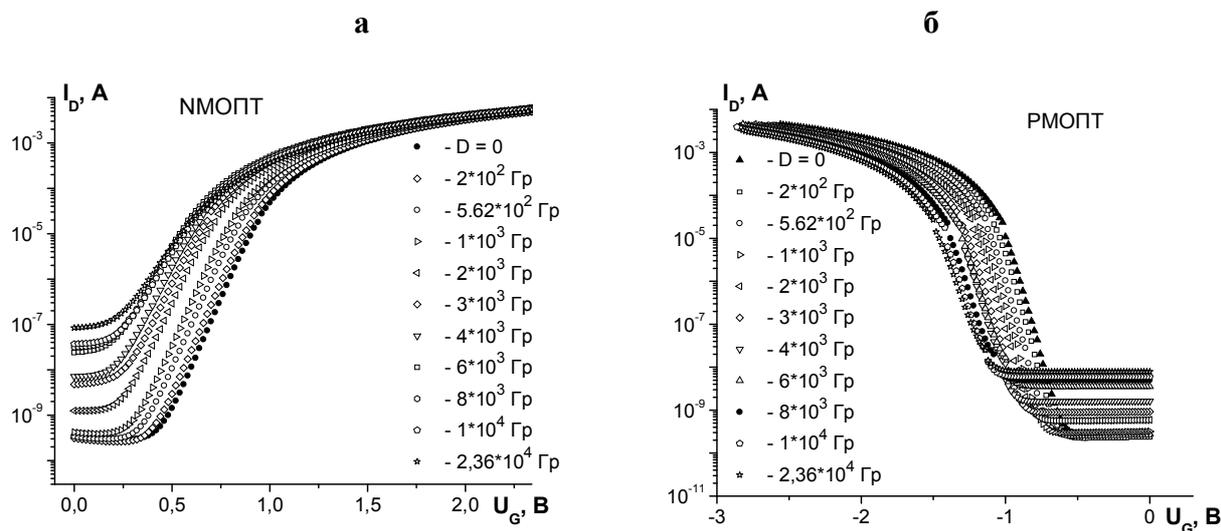


Рисунок 1 — Деградация сток-затворной характеристики *n*-МОПТ (а) и *p*-МОПТ при облучении

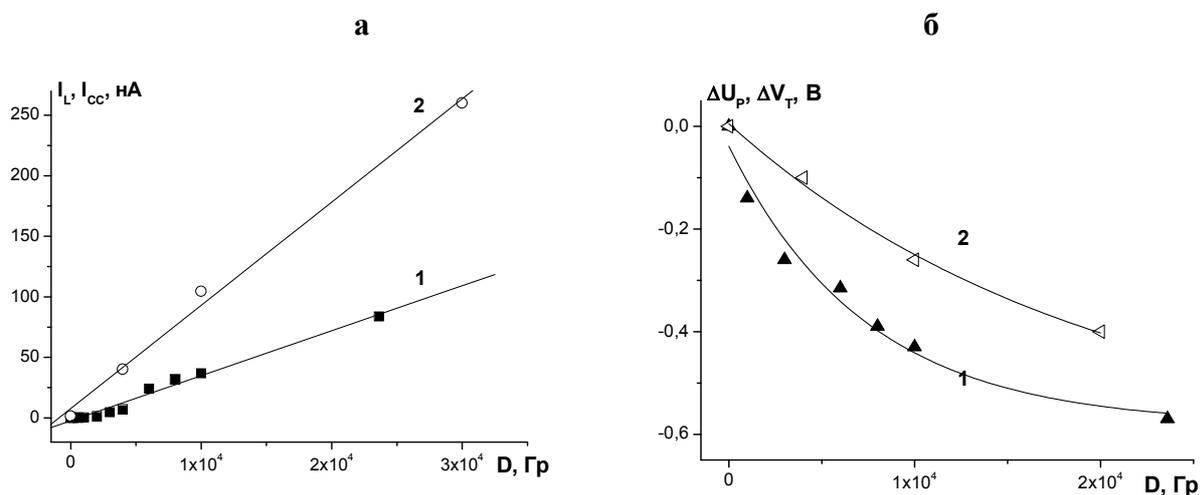


Рисунок 2 — Дозовые зависимости: а) тока утечки *n*-МОПТ (1) и тока потребления КМОП ИМС (2); б) изменений порогового напряжения *p*-МОПТ (1) и порога переключения КМОП ИМС (2)

Пороговое напряжение p -канального МОП-транзистора U_p при облучении увеличивается в сторону отрицательных значений по экспоненциальной зависимости от дозы облучения. Снижение порога переключения V_T КМОП ИМС в процессе облучения также происходит по экспоненте (рисунок 2б). Следовательно, сдвиг ΔU_p , обусловленный накоплением положительного встроенного заряда в подзатворном окисле, в основном и определяет изменение параметра ΔV_T .

В качестве примера оценки деградации характеристик КМОП ИМС рассмотрим в общем виде экспоненциальные зависимости параметров $\Delta V_T(D)$ и $\Delta U_p(D)$:

$$\Delta V_T(D) = A_{01} + C_1 \exp(-D / t_1); \quad (5)$$

$$\Delta U_p(D) = A_{02} + C_2 \exp(-D / t_2). \quad (6)$$

Если прологарифмировать выражение (6), то можно найти величину D :

$$D = t_2 \ln[(\Delta U_p - A_{02})/C_2], \quad (7)$$

и после подстановки (7) в (5) получим (для диапазона $D = 10^2 \div 3 \cdot 10^4$ Гр):

$$\Delta V_T = A_{01} + C_1 \exp\{-t_2 \ln[(\Delta U_p - A_{02})/C_2]/t_1\}. \quad (8)$$

При использовании экспериментальных данных на рис. 2б можно с помощью выражения (8) определить значения порога переключения КМОП ИМС для каждой дозы облучения. При этом из рисунка 2б с помощью метода регрессионного анализа [7] предварительно находим постоянные коэффициенты: $A_{01} = -0,5812$; $A_{02} = -0,6297$; $C_1 = 0,5426$; $C_2 = 0,6350$; $t_1 = 7374,56$; $t_2 = 19452,49$. Тогда, например, для $D = 10^4$ Гр при $\Delta U_p = -0,43$ В получим расчетную величину $\Delta V_T = -0,23$ В. Экспериментальное значение $\Delta V_T = -0,26$ В. Отсюда погрешность прогнозирования составит 11,5 %.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработан метод оценки (прогнозирования) деградации параметров КМОП ИМС при гамма-облучении. В частности, получены аналитические зависимости порога переключения и тока потребления КМОП ИМС IN74AC04 (логического элемента НЕ) от величины порогового напряжения и тока утечки базовых p - и n -канальных МОП-транзисторов для диапазона доз гамма-излучения Co^{60} $D = 10^2 \div 3 \cdot 10^4$ Гр.

- [5] Л.О. Мырова, В.Д. Попов, В.И. Верхотуров. Анализ стойкости систем связи к воздействию излучений. М.: Радио и связь (1993), 268 с.
- [6] Ф.П. Коршунов, Ю.В. Богатырев, А.И. Белоус, С.В. Шведов, С.Б. Ластовский, В.И. Кульгачев. Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационного воздействия на радиоэлектронную аппаратуру, вып. 1, 45 (2009).
- [7] А.В. Согоян, А.И. Чумаков, А.Ю. Никифоров. Микроэлектроника **28**, 263 (1999).
- [8] В.К. Зольников, В.П. Крюков. Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационного воздействия на радиоэлектронную аппаратуру, вып. 4, 104 (2002).
- [9] Ф.П. Коршунов, Ю.В. Богатырев, В.А. Вавилов. Воздействие радиации на интегральные микросхемы. Минск: Наука и техника (1986), 254 с.
- [10] А.И. Чумаков. Действие космической радиации на интегральные схемы. М.: Радио и связь (2004), 320 с.
- [11] Л.И. Бородич, А.И. Герасимович, Н.П. Кеда и др. Справочное пособие по приближенным методам решения задач высшей математики. Минск: Высшая школа (1986), 189 с.

РАЗРАБОТКА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РЕЗОНАТОРОВ ДЛЯ ПЛАЗМЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА

¹Близнюк Л.А., ¹Басов Н.А., ¹Каско В.И., ²Сидоренко В.Н.

¹ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, e-mail: luyda@physics.by

²Государственное научно-производственное объединение "Центр"
Республика Беларусь, 220018, г. Минск, ул. Шаранговича, 19

В настоящее время на рынке источников света представлены образцы светильников, работающие по технологии светоизлучающей плазмы (Light Emitting Plasma™ - LEP). Технология LEP относится к твердотельной электронике как и светодиодные источники света (LED). Однако между LEP и LED существует принципиальное отличие в том, что светодиоды используют твердотельное устройство непосредственно для генерации света, в то время как источники света LEP используют твердотельные устройства для генерации микроволнового излучения, необходимого для плазменного эмиттера. В основе рабочих процессов LEP лежит принцип микроволновой ионизации газов.

Технология LEP обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными газоразрядными источниками света (НID), так источники света, работающие по технологии LEP, обладают более высокой надежностью, являются энергосберегающими, экологически чистыми и позволяют экономить свыше 50 процентов затрат на электропитание по сравнению с традиционными технологиями освещения.

В основе новой разработки лежит использование резонатора из твердого диэлектрика в качестве корпуса для плазменного источника.

Целью настоящей работы была разработка материала и изготовление керамического диэлектрического резонатора для плазменного источника.

Материалом для изготовления такого резонатора может являться керамика на основе диэлектрических материалов с малыми значениями диэлектрической проницаемости, высокой термостабильностью и добротностью. Из существующих материалов лучше всего отвечает указанным свойствам керамика на основе Al_2O_3 (алюмооксидная). Характерная для алюмооксидных материалов высокая огнеупорность, химическая стойкость и стабильность свойств в условиях высоких температур, а так же низкие диэлектрические потери в широком интервале температур и частот, высокая твердость и плотность позволяют использовать керамический материал для изготовления диэлектрического резонатора корпуса лампы.

Проведенные исследования позволили получить материал по своим свойствам полностью отвечающий необходимым параметрам, при этом температура спекания его не превышает - $1450^{\circ}C$. Материал содержит 82% Al_2O_3 , остальное составляют добавки оксидов Si и Ca. На рисунке 1 приведено распределение элементов в зернах керамического образца, изготовленного из полученного материала. Характерной особенностью этого распределения является относительно равномерное распределение элементов.

Совместное введение нескольких окислов приводит к снижению температуры спекания и улучшению свойств материала. За счет образования низкотемпературных эвтектик с окисью алюминия эти добавки создают жидкую фазу, что способствует исчезновению пор и соответственно повышают плотность материала, благодаря тому, что образовавшаяся жидкая фаза заполняет промежутки между кристаллами и связывает их.

На рисунке 2 приведена микроструктура диэлектрического керамического материала резонатора.

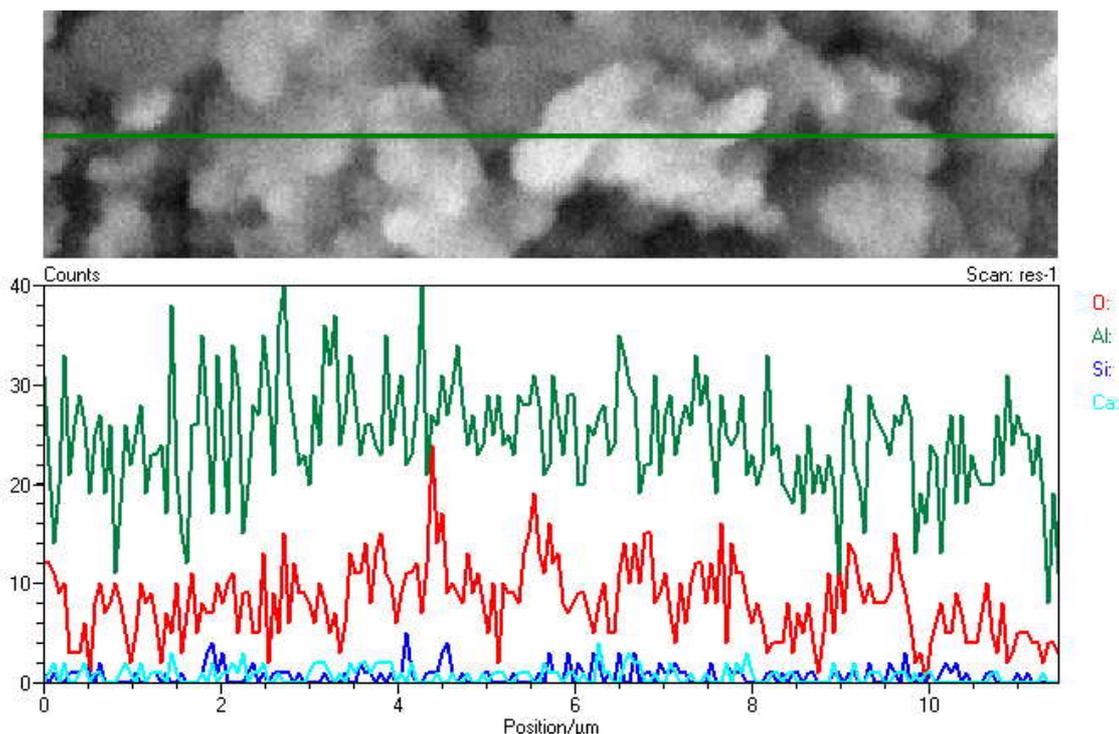


Рисунок 1 - Распределение элементов

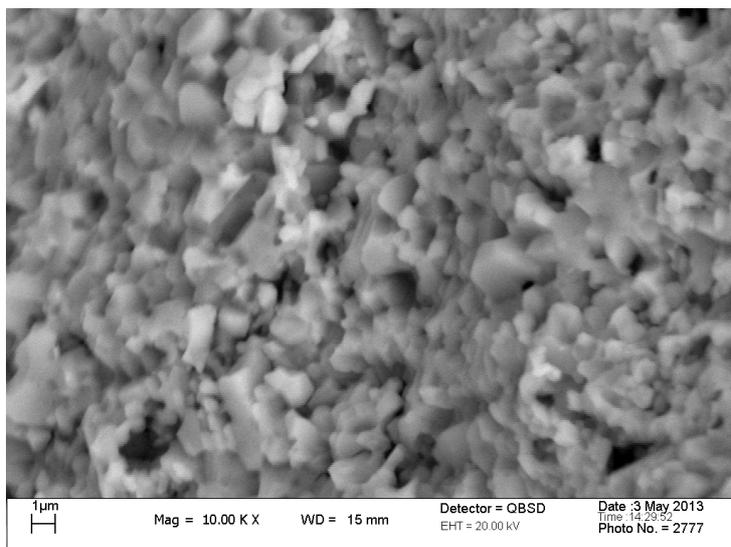


Рисунок 2 - Микроструктура керамического материала, использованного для получения диэлектрического резонатора.

Керамика имеет плотную однородную мелкозернистую структуру. Средний размер зерен составляет 0,7 – 1,9 мкм. Пористость менее 5%. Плотность полученного материала составляет 3,6 г/см³. Относительная диэлектрическая проницаемость керамического материала $\epsilon = 9,5 \pm 0,2$, тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta \leq 0,0005$. Температурный коэффициент линейного расширения - $5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹.

Для конструирования рабочей камеры проведена разработка численной модели диэлектрического резонатора бесконтактной плазменной лампы.

В численной модели в качестве материала металлизации элементов диэлектрического резонатора выбрано серебро электропроводностью $6,3012 \cdot 10^7$ Ом/м.

Лампа в числовой модели представлена как колба цилиндрической формы из кварца с $\epsilon=3,75$ и $\text{tg}\delta=0,0004$. Плазма, заполняющая лампу, в численной модели была представлена как однородный ионизированный газ, диэлектрическая проницаемость которого $\epsilon=\epsilon'+i\epsilon''$ описывается моделью Друда:

$$\varepsilon' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \nu^2}, \quad \varepsilon'' = -\frac{\omega_p^2 \nu}{\omega(\omega^2 + \nu^2)}$$

где:

ν - частота столкновений электрона с нейтральной частицей, $\nu = 400 \text{ МГц}$;

$\omega = 2\pi f$ - циклическая частота электромагнитной волны

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \varepsilon_0}} \text{ - частота плазмы, } \omega_p = 4 \text{ ГГц}$$

n_e – концентрация электронов, $n_e = 10^{12} \text{ см}^{-3}$;

e – заряд электрона, $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$;

m_e – масса электрона, $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$;

ε_0 – электрическая постоянная $\varepsilon_0 = 8,8541 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$.

Моделирование проводилось методом конечных разностей во временной области в диапазоне частот 0,1-3 ГГц.

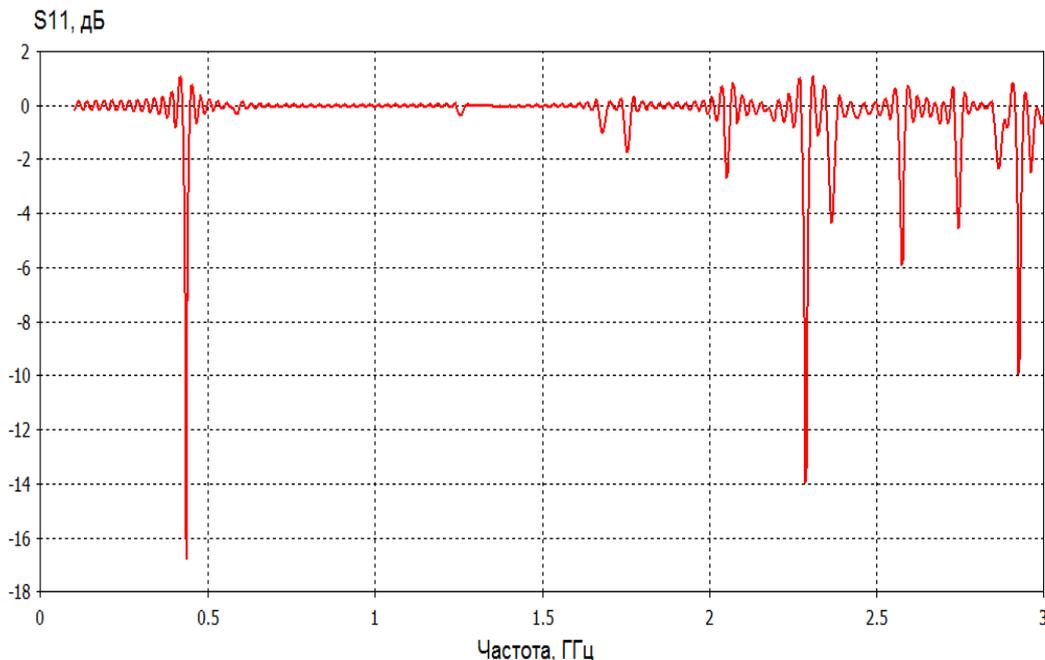


Рисунок 3 – Частотная зависимость параметра S11.

Для оценки свойств резонатора, нагруженного на кварцевую колбу с однородной плазмой рассчитывалась частотная зависимость параметра S11, а также картины распределения электрического поля в различных сечениях резонатора на первой резонансной частоте.

На рисунке 3 приведены результаты моделирования. Первая резонансная частота равна $f = 436,4 \text{ МГц}$. Моделирование проведено таким образом, что основная резонансная частота для резонансной структуры (корпуса лампы), создает электрическое поле в резонаторе, параллельное его длине.

На основе полученных результатов разработана конструкция и изготовлен экспериментальный образец керамического диэлектрического резонатора для безэлектродной плазменной лампы.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бирюкова М.И., Юрков Г.Ю.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии наук,
119991 Москва, Ленинский проспект 49

В настоящее время модификация полимеров, путём введения наночастиц в полимерную матрицу, является основным путем регулирования свойств различных термопластов и эластомеров. В результате получают совершенно новые материалы со свойствами, значительно превосходящими исходные полимеры. Использование ультрадисперсных частиц металлов в качестве наполнителя в эластомерных композитах позволяет получать материалы со спектром необычных механических и физических свойств. При этом удается объединить уникальные свойства металлосодержащих наночастиц и органической полимерной матрицы. Металлические дисперсные наполнители позволяют регулировать теплофизические, магнитные, адгезионные и другие свойства полимерных композиций.

В качестве матрицы целесообразно использовать стабильные и широко доступные полимеры, такие как полиэтилен высокого давления (ПЭВД). Данный полимер имеет ряд преимуществ: легко смешивается как с органическими, так и с неорганическими наполнителями; относится к термопластичным полимерам, что позволяет изготавливать на его основе изделия необходимой формы и размеров в мягких условиях; его стоимость не высока, технология и производство хорошо разработаны; хорошо известна способность полиэтилена стабилизировать наночастицы различного состава в течение длительного времени. Одной из важных характеристик полимерных материалов является их прочность, которая зависит от величины деформации, имеющих в системе локальных напряжений, а также наличия неоднородностей и микродефектов. Причем, разрушение наполненного полимерного композита начинается в фазе с меньшим модулем упругости. При прочих равных условиях введение наполнителя в полимерную матрицу увеличивает ее прочность. Таким образом, введение наполнителей в полимерную матрицу позволяет получать композиционные материалы с повышенной жесткостью, прочностью, теплостойкостью, стабильностью размеров, меньшей проницаемостью, регулируемые электрическими и фрикционными свойствами.

В настоящее время одним из перспективных направлений является создание полимерных нанокомпозитов, которые формируются в результате смешивания полимеров и наполнителей, имеющих наноразмерные частицы (НРЧ).

В данной работе получены наночастицы меди в полиэтиленовой матрице, путем термораспада металлосодержащих соединений. Структура композитов охарактеризована комплексом физико-химических методов. Термодеструкцией ацетата меди при температурах 300 и 350 °С получены композиционные материалы на основе матрицы полиэтилена и наночастиц меди. Подробный синтез получения наночастиц описан в работе . Термораспад диацетата меди исследован достаточно подробно. Показано, что в зависимости от условий разложения образуются в основном оксиды меди, а в присутствии восстановителей – металлическая медь.

Введение раствора ацетата меди по каплям в раствор-расплав полиэтилена в минеральном масле при интенсивном перемешивании при 300-350°С создает условия для взрывного удаления растворителя, воды и ацетатных лигандов. Рост первичных зародышей металлической фазы идет в объёме полимерной матрицы. Процесс образования наночастиц

осуществляется при отсутствии подвода вещества извне – за счёт того количества металлосодержащего соединения МСС, которое содержится в каждой капле прибавляемого раствора.

Таким образом, установлено, что в матрице полиэтилена методом термического разложения диацетата меди при температуре $T = 250^\circ$ можно получить изолированные друг от друга сферические наночастицы с размерами от 5 до 25 нм, имеющие сложный состав. При малых концентрациях металла до 10 масс % основной фазой является металлическая медь, с небольшим поверхностным слоем оксида меди (I), который значительно увеличивается с увеличением среднего размера частиц.

Подробно исследованы механические характеристики граничных слоев полимеров с помощью резонансного метода с использованием пьезокварцевого кристалла. Динамический метод кварцевого резонатора (ДМКР) обладает достаточно высокой точностью оценки изменений упруго – вязких параметров композиционных материалов, образующих молекулярный контакт с поверхностью твердого тела. Эти параметры связаны со структурой, составом и зависят от физического состояния материала. ДМКР использовался раньше для изучения свойств полимерных материалов и выяснения природы молекулярного контакта полимер - твердое тело.

Основная идея динамического метода кварцевого резонатора заключается в следующем. Помещение исследуемого образца на поверхность пьезокварца эквивалентно внесению в колебательную систему добавочной упругости и затухания, при этом происходит увеличение ширины резонансной кривой и изменение ее резонансной частоты.

Кроме этого, данный метод позволяет непосредственно задавать относительные смещения поверхностей контактируемых тел, и определять тем самым изменения механических параметров граничного слоя, слоя при различных режимах его деформации. Имея большую добротность и ярко выраженные резонансные свойства, кварцевый резонатор является чувствительным индикатором к силам межмолекулярного взаимодействия и их характеру. Из амплитудных зависимости действительной части модуля сдвига, можно сделать вывод, что при увеличении амплитуды деформации часть адгезионных связей разрываются и общее их значение уменьшается и, соответственно уменьшается упругий модуль сдвига. В этом случае модуль потерь возрастает, т.к. увеличиваются потери на растяжение единичной адгезионной связи, которая рассеивается в объеме образца при ее разрыве. При некоторой предельной амплитуде деформации наблюдается максимум значения модуля потерь, при котором процесс разрыва адгезионных связей превалирует над процессом упругой деформации.

При увеличении процентного содержания меди в образце, упругий модуль сдвига G_1 несколько возрастает, и графики идут эквидистантно. При этом значения модуля потерь G_2 уменьшаются, а его максимумы с ростом процентного содержания меди сдвигаются в сторону меньших амплитуд деформации. При содержании 15% меди максимум G_2 находится при амплитуде деформации порядка 480 нм.

Зависимость полного модуля сдвига G в большей степени зависит от характера зависимости упругого модуля сдвига, чем от модуля потерь, при этом значения модуля сдвига с увеличением содержания меди в образце возрастают. Следовательно, жесткость граничного слоя повышается и незначительно возрастает модуль сдвига. Зависимости тангенса угла механических потерь от амплитуды деформации проходят через максимум, который при добавлении процентного содержания меди уменьшается и сдвигается в сторону меньших амплитуд деформации. Это говорит об увеличении жесткости граничного слоя или упругости единичной адгезионной связи. *Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ №11-08-00015а и программы Президиума РАН П-8*

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И НАНОТВЕРДОСТЬ ПЛЕНОК ХРОМ-ФУЛЛЕРИТ-ХРОМ, ПОДВЕРГНУТЫХ ТЕРМИЧЕСКОМУ ОТЖИГУ В ВАКУУМЕ

Баран Л.В.

Белорусский государственный университет
220030, РБ, г. Минск, пр. Независимости, 4, e-mail: brlv@mail.ru

Фуллерит – новая аллотропная форма углерода, привлекающая исследователей своими необычными свойствами.

Чистый фуллерит является полупроводником с высоким удельным сопротивлением. Добавление даже небольшого количества металла приводит к существенному изменению его структуры и свойств. Так, в работах [1-3] установлено, что легирование фуллерита небольшим количеством щелочного металла приводит к образованию материала с металлической проводимостью, который при низких температурах переходит в сверхпроводящее состояние. Фуллериды брома и йода обладают безгистерезисным ферромагнетизмом [4]. На поверхностях раздела C_{60} и металлов Au, Cu, Ag, Al, Pt были выявлены ограниченное смешение и зарядовый перенос [5-8]. Межфазный зарядовый перенос приводит к изменению типа проводимости монослоев C_{60} и может стимулировать образование новых соединений.

Целью данной работы является исследование особенностей изменения структуры, фазового состава и нанотвердости пленок хром-фуллерит-хром, подвергнутых термическому отжигу в вакууме. Пленки системы хром-фуллерит имеют широкую перспективу использования в нано- и оптоэлектронике.

Пленки получены методом термического напыления в вакууме на установке «ВУП-5М» при давлении остаточных паров воздуха $1 \cdot 10^{-3}$ Па. В качестве исходного материала использовались химически чистый хром и фуллеритовый порошок C_{60} чистоты 99,9 %. Пленки хром-фуллерит-хром конденсировались последовательно на подложки из окисленного монокристаллического кремния без нарушения вакуума. Толщина нижней пленки хрома составила 200 нм, пленки фуллерита – 300 нм и верхней пленки хрома – 100 нм.

Рельеф поверхности пленок исследовался в полуконтактном режиме на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro. Использовались стандартные кремниевые зонды для полуконтактных методик с радиусом закругления кончика иглы менее 3 нм. Для изучения изменений структуры пленок использовался метод растровой электронной микроскопии. Фазовый состав пленок контролировался с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4.13 в медном K_α -излучении. Нанотвердость пленок определялась с помощью динамического ультрамикротвердомера Shimadzu DUN-202.

Установлено, что свежесконденсированные пленки хром-фуллерит-хром имеют гранулированную структуру со средним размером гранул 25 нм (рис. 1а). На спектрах рентгеновской дифракции трехслойных пленок хром – фуллерит – хром присутствуют все линии хрома в заданном интервале углов (рис. 2), что свидетельствует о поликристаллической структуре пленок. При детальном анализе рентгеновских рефлексов обнаружено расщепление линии Cr (211) вследствие искажения кристаллической решетки хрома, обусловленного перемешиванием контактирующих слоев Cr и фуллерита уже на стадии получения образцов. Однако центр тяжести рентгеновских максимумов (110) и (200)

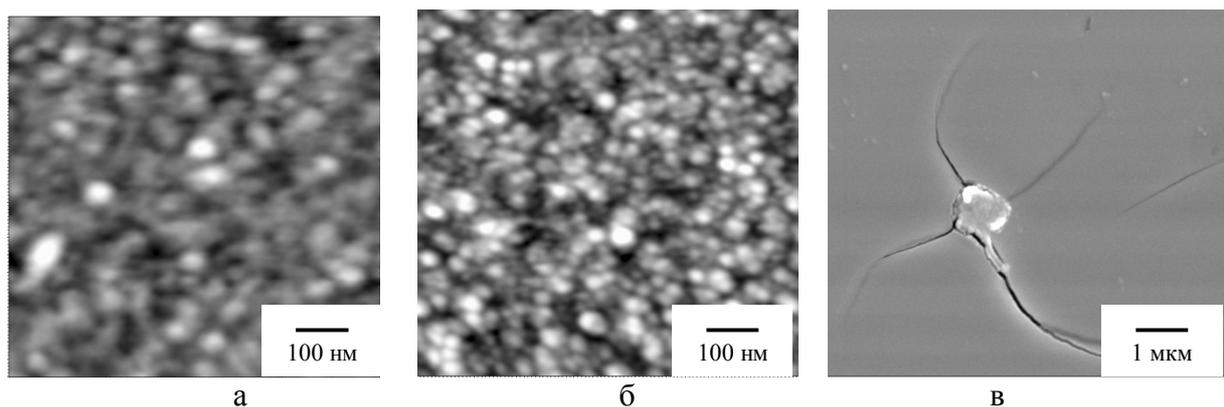


Рисунок 1 — АСМ-изображения пленок до отжига (а), после отжига при $T = 620$ К (б) и РЭМ-изображение после наноиндентирования отожженной пленки при $T = 620$ К (в)

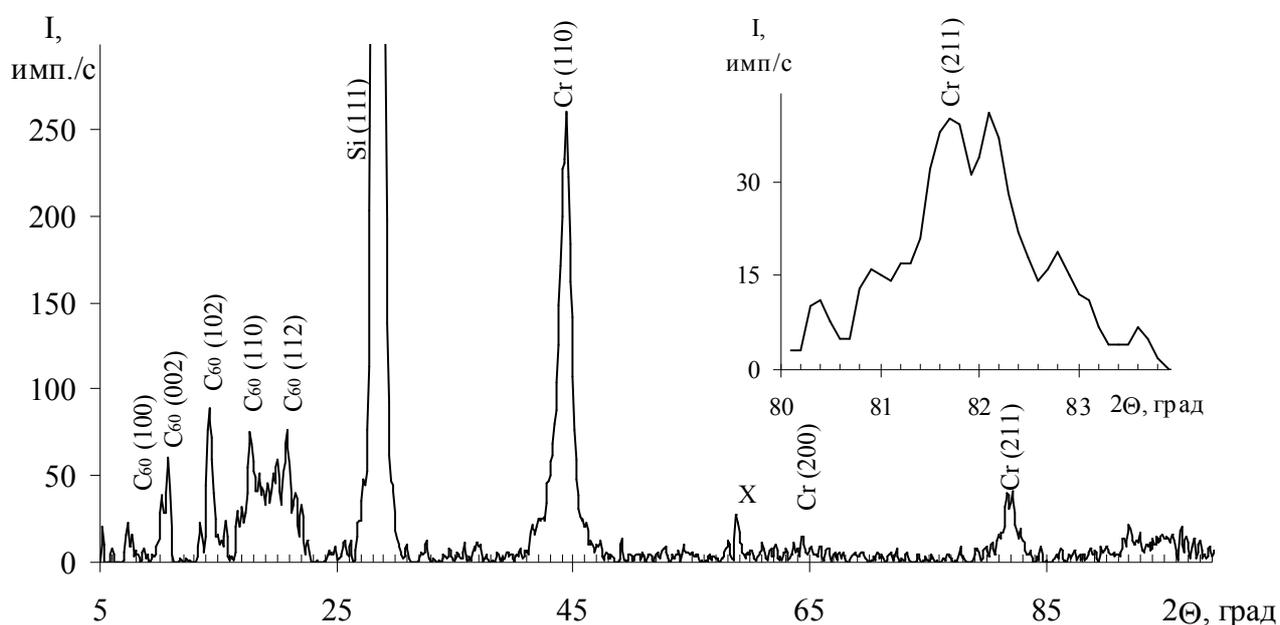


Рисунок 2 — Рентгенограмма свежесконденсированных пленок хром – фуллерит – хром

не смещен по сравнению с равновесным положением, что свидетельствует в пользу локальности возникновения внутренних механических напряжений на границе раздела пленок. Фуллеритовая фаза представлена набором узких линий, которые индицируются в гексагональной сингонии $P6[3]/mmc$ (параметры решетки $a = 1.020$ нм, $c = 1.638$ нм), хотя используемый для сублимации порошок C_{60} имел ГЦК решетку, что обусловлено высокой скоростью напыления пленок [9].

Проведен термический отжиг пленок в вакууме при различных температурах (470, 570 и 620 К) и временах отжига (2, 6, 10 и 14 ч). Отжиг трехслойных пленок приводит к значительным структурно-фазовым изменениям. Так, на рентгенограмме пленок, отожженных при температуре 620 К, значительно увеличивается интенсивность рентгеновских линий в области углов 15-25 град и уменьшается интенсивность линий, соответствующих отражению рентгеновского излучения от плоскостей хрома (110), (200), (211) (рис. 3), что может быть обусловлено рекристаллизацией фуллерита и образованием новой фазы Cr_xC_{60} .

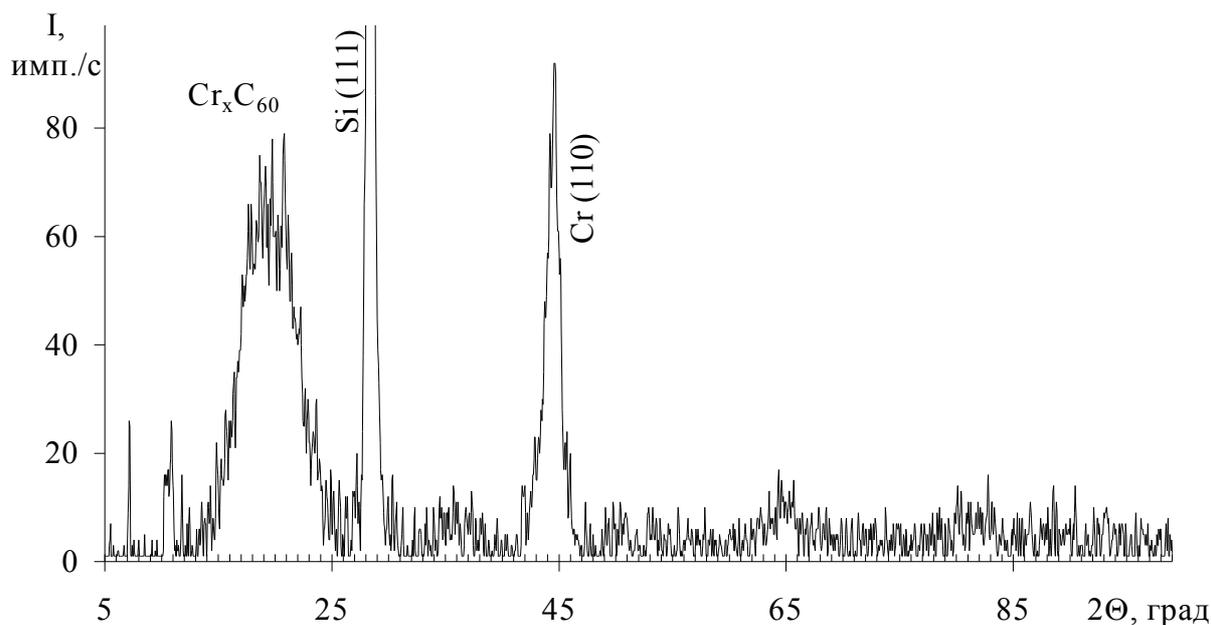


Рисунок 3 — Рентгенограмма пленок хром – фуллерит – хром после отжига при $T = 620$ К, $t = 14$ ч

Нанотвердость свежесконденсированных пленок, измеренная методом наноиндентирования, составила 320 МПа. Термический отжиг приводит к образованию новой фазы с нанотвердостью, в 7 раз превышающей нанотвердость исходных пленок. Однако увеличение нагрузки наноиндентирования до 10 г приводит к растрескиванию пленки (рис. 1в), что свидетельствует о повышенной хрупкости новой фазы.

Таким образом, в результате термического отжига в вакууме трехслойных пленок хром-фуллерит-хром формируется новая фаза Cr_xC_{60} с нанокристаллической структурой и повышенной нанотвердостью и хрупкостью.

- [1] D. Varshney. Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism. **13**, 1, 171 (2000).
- [2] Serena Margadonna and Kosmas Prassides. Journal of Solid State Chemistry. **168**, 2, 639 (2002).
- [3] Y. Iwasa, H. Hayashi, T Furudate, M. Kawaguchi and T. Mitani. Synthetic Metals. **86**, 1-3, 2309 (1997).
- [4] Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Борщевский и др. Фуллерены. Экзамен, М. (2004) 688 с.
- [5] Yu.V. Shevtsov [et al.] Journal of Structural Chemistry. **45**, Supplement, S76 (2004).
- [6] J.G. Hou [et al.] Phys. Stat. Sol. A. **163**, 403 (1997).
- [7] X.L. Wang, J.P. Tua. Phys. Rev. Lett. **102**, 14, 145901 (2009).
- [8] Satoshi Heguri, Mototada Kobayashi. Chemical Physics Letters. **490**, 1-3, 34 (2010).
- [9] L.V. Baran. Crystallography Reports. **51**, 4, 690 (2006).

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НОВОГО МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА Cu(II) НА БАЗЕ АЗОМЕТИНОВОГО ОСНОВАНИЯ

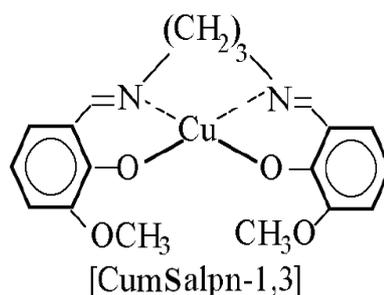
Аванесян В.Т., Водкайло Е.Г.

Российский государственный педагогический университет им. Герцена, 191186, Россия,
г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки 48, e-mail: avanesyan@mail.ru

В последнее время проявляется значительный интерес к металлополимерам, формируемым при соединении меди с азометиновым основанием (основанием Шиффа), что обусловлено перспективностью использования указанного комплекса в каталитических процессах, сенсорных элементах и материалах нелинейной оптики [1]. Полимерные структуры, в которых лигандная система строится на базе основания Шиффа– $H_2msalpn-1,3$, обладают высокой химической стабильностью и развитой системой π – связей [2, 3].

Одним из методов исследования, позволяющим получить информацию об изменении молекулярной структуры полимера и характере распределения электронной плотности, является оптическая спектроскопия. В настоящей работе представлены результаты сравнительного изучения оптических характеристик структур поли-[CumSalpn-1,3] окисленного и восстановленного состояний.

Исследуемые образцы полимерных пленок были получены методом анодной поляризации электрода в растворе исходного мономерного комплекса [CumSalpn-1,3] при использовании трехэлектродной ячейки с разделенными пространствами, включающей хлорсеребряный электрод сравнения. По данным рентгено-фотоэлектронной спектроскопии [4] полученные металлополимерные комплексы имели следующий состав:



С помощью фурье-спектрометра ФСМ-1201, управляемого внешней компьютерной системой, производилось изучение оптического поглощения в инфракрасном диапазоне волновых чисел $\nu = 400 \dots 5000 \text{ см}^{-1}$. С целью выявления присутствия металлического центра Cu(II) проводился рентгенофлуоресцентный анализ (установка X-ART M) исследуемого полимерного образца (рис. 1, а). Экспериментально полученные данные подтверждают наличие меди в структуре комплекса, в которой также обнаружен элемент хлора, входящий в состав фонового электролита, используемого в ячейке анодного электроокисления. Остальные элементы, выражаемые компонентами представленного спектра (Ca, Fe), следует отнести к материалу подложки.

Для получения дополнительной информации о качестве и структурных особенностях пленок изучалась морфология и топография поверхности исходных образцов на атомно-силовом микроскопе (микроскоп Solver компании NT-MDT) в полуконтактном режиме в атмосферных условиях при комнатной температуре. Исследования проводились с

использованием кантилевера в двух режимах сканирования (топография и фазовый контраст). На рис. 1, б приведено изображение поверхности пленки комплекса [CumSalpn-1.3], полученное методом атомно-силовой микроскопии. Экспериментальные данные свидетельствуют о различной морфологии поверхности полимерных образцов, находящихся в окисленном и восстановленном состояниях. Металлополимерная пленка [CumSalpn-1.3] восстановленной формы характеризуется более рельефной структурой поверхности, а на изображениях АСМ образца окисленного состояния (рис. 1, б) на границах глобул видны более мелкие шаровидные образования.

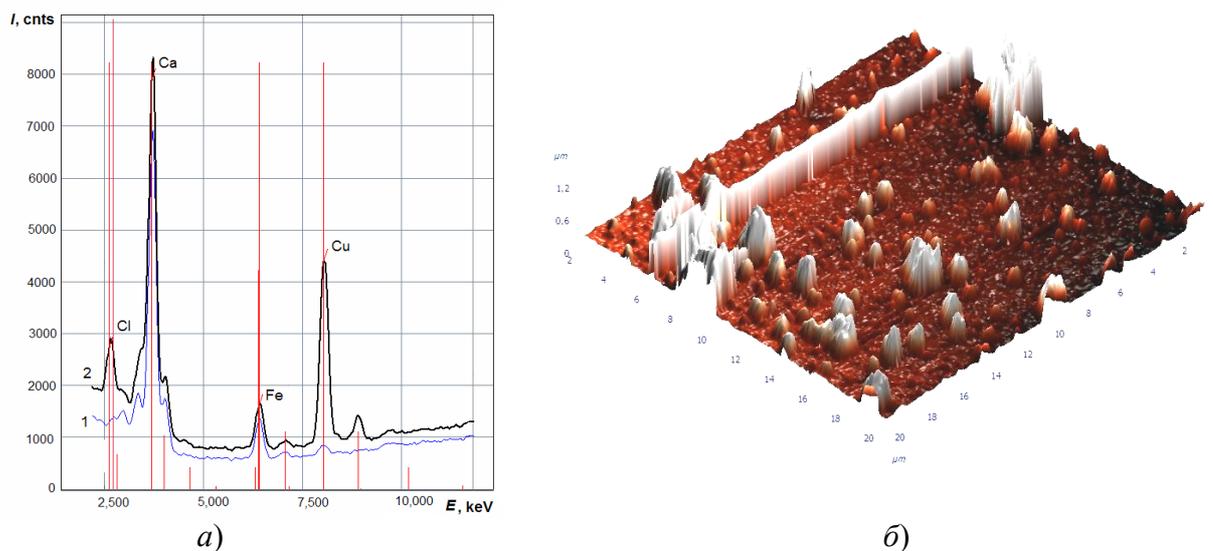


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентные спектры (а): 1 – подложка, 2 – металлополимерный слой. Морфология поверхности пленок поли-[CumSalpn-1.3] (б), полученная методом АСМ в полуконтактном режиме.

На рис. 2 представлены спектральные зависимости коэффициента пропускания $T_{\text{п}}$ образцов окисленной (кривая 1) и восстановленной (кривая 3) форм поли-[CumSalpn-1.3] в ближнем ИК-диапазоне при нормальных условиях измерения. На зависимости $T_{\text{п}}(\nu)$ полимерных пленок [CumSalpn-1.3] восстановленной формы можно выделить два интервала: область $\nu = 4000 \dots 5300 \text{ см}^{-1}$, соответствующую медленному спаду пропускания, и диапазон $\nu = 5300 \dots 10000 \text{ см}^{-1}$ с широкой полосой пропускания и максимумом при $\nu = 7250 \text{ см}^{-1}$. Для значений коэффициента пропускания образцов металлополимерного комплекса окисленного состояния имеет место равномерное уменьшение во всем исследуемом диапазоне длин волн. Структурам поли – [CumSalpn-1.3] окисленной формы, как и для свободного лиганда этого же состояния, характерно более интенсивное поглощение во всем ближнем ИК-диапазоне, что свидетельствует о большей концентрации носителей заряда.

Наличие металлического центра в структуре полимера создает дополнительные связи между фенильными кольцами и атомами азота иминогрупп, ограничивая тем самым возможные конформации структурных элементов, что может объяснить сглаживание полос поглощения в области $\nu = 5300 \dots 10000 \text{ см}^{-1}$. Предположительно, донорами электронов при окислении и полимеризации являются ионы кислорода в составе макроциклического лиганда, которые образуют дополнительные каналы для переноса носителей заряда и

обуславливают более плотное взаимодействие структуры, проявляющееся в отсутствии заметных полос поглощения для образца пленки [CumSalpn-1.3] окисленного состояния.

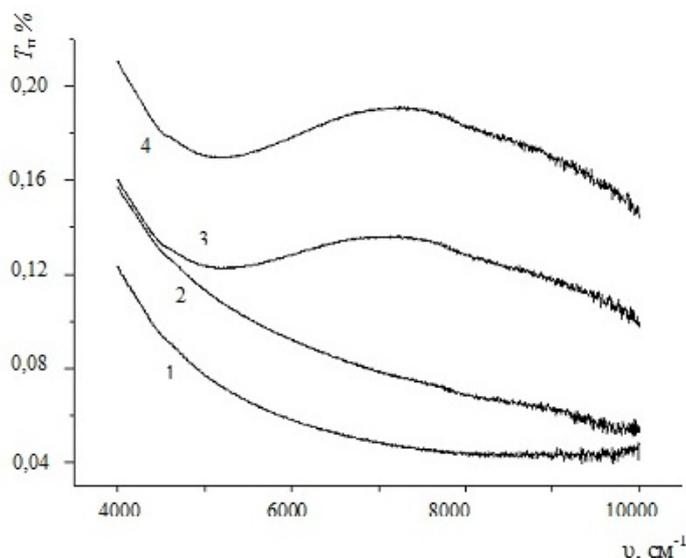


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента пропускания структуры поли-[CumSalpn - 1,3] при нормальных условиях измерения (1, 3) и после предварительной термической обработки (2, 4); 1, 2 – окисленная форма, 3, 4 – восстановленная форма.

На рис. 2 приведены зависимости $T_n(\nu)$ для исследуемых металлополимерных комплексов окисленной (кривая 2) и восстановленной (кривая 4) форм непосредственно после предварительной термической обработки при $T = 353$ К. Общий характер спектральных зависимостей коэффициента пропускания в результате термообработки остается прежним, но при этом наблюдается рост значений T_n во всем исследуемом диапазоне длин волн для обоих типов образцов. По-видимому, оптическое возбуждение исследуемых металлополимерных структур приводит к уменьшению сопряжений в π - π -связях и дополнительному взаимодействию между цепями полимера, что способствует вторичному структурированию комплекса. Как следует из анализа данных рентгенофотополитрографической спектроскопии, происходит изменение зарядового состояния, а именно, увеличение электронной плотности ионов кислорода гидроксильной группы в составе лиганд. Ион кислорода O^{-1} обладает акцепторными свойствами и, таким образом, обуславливает изменение электронной плотности атомов меди мономерных фрагментов полимерной цепи. При этом происходит локализация заряда по двум направлениям полимерной структуры, приводящая к уменьшению эффективности π - π -сопряжений.

Настоящая работа проведена в рамках государственного задания Министерства науки и образования Российской Федерации по фундаментальным исследованиям 6/12-ГЗФ.

[1] P. A. Farias, M. V. Bastos. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **4**, 458 (2009).

[2] А.М. Тимонов, С.В. Васильева. *СОЖ*, **6**, 33 (2000).

[3] В.Т. Аванесян, Е.Г. Водкайло. *ФТТ*, **54**, 397 (2012).

[4] А.Н. Борисов, А.В. Щукарев, Г.А. Шагисултанова. *Журнал прикладной химии*, **82**, 1147 (2009).

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СИСТЕМЕ Pb-Sn

Барбин Н.М., Овчинников И.В., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.

Уральская ГСХА
Россия, 620075, г. Екатеринбург, ул. К. Либнехта, 42

В системе Pb-Sn образуется 2 интерметаллидов (далее ИМС) [1]. Стандартная энтальпия образования (далее СЭО) является одной из существенных термодинамических характеристик. Её экспериментальное определение сопряжено с затруднениями методического и технического характера, является трудоемким и сложным процессом. Поэтому важное значение приобретают расчетные методы.

Нами использована модель Миедымы [2]. Согласно данной модели, СЭО рассчитывается по формуле.

$$\Delta_f H_{298}^0 = f(C_A^S, C_B^S)g(C_A, C_B)FP \left[-(\Delta\varphi^*)^2 + \frac{Q_0}{P} \left(\Delta n_{ws}^{1/3} \right)^2 - \frac{R}{P} \right] \quad (1)$$

где $f(C_A^S, C_B^S)g(C_A, C_B)$ - функция концентрации компонентов. P , $\frac{Q_0}{P}$, $\frac{R}{P}$ - эмпирические константы для различных групп сплавов.

Основной вклад в тепловой эффект сплавообразования вносит отрицательный член $-(\Delta\varphi^*)^2$, где φ^* - параметр электроотрицательности, близкий по значению к работе выхода электрона. Положительный член $\frac{Q_0}{P} \left(\Delta n_{ws}^{1/3} \right)^2$ учитывает влияние разности электронной плотности на границах ячеек Вигнера – Зайтца у чистых металлов; V – мольный объем простого элемента в сложном соединении.

В табл. 1 представлены параметры входящие в формулу (1) и необходимые для расчета СЭО ИМС образующихся в сплаве системы Sn – Pb. [3-6]

Таблица 1. Параметры чистых металлов для расчета СЭО ИМС по методу Миедымы.

Параметры	Pb	Sn
$\varphi^*, \text{В}$	4.10	4.15
$n^{1/3}_{ws}, (\text{ед.пл})^{1/3}$	1.15	1.24
$V^{2/3} \text{ см}^2$	6.9	6.40
$\frac{Q}{P}, (B)^2 / (\text{ед.*пл.})^{2/3}$	1.00	1.00

Поверхностные концентрации компонентов А и В ИМС рассчитывались следующим образом:

$$C_B^S = C_B V_B^{2/3} / (C_A V_A^{2/3} + C_B V_B^{2/3}) \quad (2)$$

$$C_A^S = C_A V_A^{2/3} / (C_A V_A^{2/3} + C_B V_B^{2/3}) \quad (3)$$

Данные расчеты занесены в табл. 2. Функции концентрации компонентов рассчитываются по формулам:

$$f(C_A^S, C_B^S) = C_A^S * C_B^S (1 + 8(C_A^S * C_B^S)^2) \quad (4)$$

$$g(C_A^S, C_B^S) = \frac{2 \left(C_A \cdot V_A^{2/3} + C_B \cdot V_B^{2/3} \right)}{V_A^{2/3} + V_B^{2/3}} \quad (5)$$

В таблице 3 приведены данные для расчетов СЭО ИМС. Значения $P, \frac{Q_0}{P}, \frac{R}{P}$ - рассчитаны путем подбора согласно работе. Значение $(\varphi^*)^2, (n^{1/3})^2$ для каждого ИМС рассчитаны аддитивным методом используя данные табл. 1.

Таблица 2. Расчет поверхностных концентраций атомов.

ИМС	C_A	C_B	C_A^S	C_B^S	$V_A^{2/3}, \text{см}^2$	$V_B^{2/3}, \text{см}^2$
PbSn ₃	0.25	0.75	0.26	0.74	6.9	6.4
PbSn	0.50	0.50	0.52	0.48	6.9	6.4

где C_A – атомная концентрация компонента А ИМС. C_B - атомная концентрация компонента В ИМС. C_A^S – атомная концентрация компонента А ИМС. C_B^S - атомная концентрация компонента В ИМС. $V_A^{2/3}, \text{см}^2$ – атомная концентрация компонента А ИМС. $V_B^{2/3}, \text{см}^2$ - атомная концентрация компонента В ИМС.

Таблица 3. Расчет параметров входящих в формулу (1) для ИМС

ИМС	$(\Delta\varphi_{1-2}^*)^2, \text{В}$	$(\Delta\varphi_{1-2}^*)^2, \text{ws}$	$R/P, \text{В}^2$	$P, (\text{В})^{-1} * \text{см}^{-1}$	f	g
PbSn ₃	0,0025	0,0081	0,15	0,25	0,25	0,98
PbSn	0,0025	0,0081	0,15	0,25	0,37	1,00

Результаты расчетов СЭО ИМС входящих в состав системы Sn-Bi приведены в табл.4

Таблица 4. СЭО ИМС Системы Sn-Bi (кДж/моль).

ИМС	PbSn ₃	PbSn
$\Delta_f H_{298}^0, \text{Дж/моль}$	-853,36	-1288,74

- [1] Karl Bux, Uber kristallographische Umwandlungen usw. – Eingegangen am 29 Januar 1923., p. 316-327.
- [2] Miedema A.R., On the heat of formation of solid alloys. – J. Less – Common Met., 1976. 41, №4, p. 283-298.
- [3] Miedema A.R., The electronegativity parameter for transition metals: heat of formation and charge transfer in allous. J. Less – Common Met., 1973. 32 p. 117-136.
- [4] Miedema A.R., Boom R., De Boer F.R. On the heat of formation of solid alloys. J. Less – Common Met., 1976. 41, №41, p. 283-298.
- [5] Miedema A.R., Philips N.V., On the heat of formation of solid alloys, J. Less – Common Met., 1976. 41, №46, p. 67-83
- [6] Шубин А.Б., Ямщиков Л.Ф., Располина С.П. Оценка теплот образования редкоземельных и активных элементов. Изв. Вузов, Цветная металлургия, 1986, №4, с. 73-76.

ВЫРАЩИВАНИЕ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО ИНКОНГРУЭНТНО ПЛАВЯЩИХСЯ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ СОБСТВЕННОГО РАСПЛАВА И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭТИХ КРИСТАЛЛОВ

Матросов В.Н., Пестряков Е.В., Матросова Т.А.

Институт повышения квалификации и переподготовки кадров по новым направлениям развития техники, технологии и экономики БНТУ
220107, г.Минск, Партизанский проспект . 77-410,
e-mail: matrosov@solix-crystal.com

Есть большая группа инконгруэнтно плавящихся соединений, представляющая интерес для лазерной техники, но так как они разлагаются при плавлении, их невозможно вырастить прогрессивными расплавленными методами.

Соединение $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$ (ГАБ), активированное ионами Cr^{3+} , Ti^{3+} , является перспективным материалом для создания сверхмощных перестраиваемых лазеров, излучающих в ближнем ИК диапазоне, в том числе и в фемтосекундном режиме, но оно плавится инконгруэнтно[1].

Вначале был взят стехиометрический состав соединения ГАБ и выращен кристалл. В результате получен кристалл рубина диаметром 15 мм длиной 50 мм. Далее к стехиометрическому составу ГАБ добавили избыток BeO , равный 1 мас.%, т.е. мы находились еще на краю поля Al_2O_3 . В результате вначале рос кристалл рубина, который в дальнейшем перешел в кристалл ГАБ. Чтобы перейти в поле кристаллизации ГАБ, к стехиометрическому составу добавили избыток BeO в количестве 1,3 мас.%. Был получен кристалл ГАБ \varnothing 15 мм длиной 100 мм высокого оптического качества. Также был выращен кристалл ГАБ с избытком BeO : 1,4 мас.%, 1,6 мас.% и наконец, был получен кристалл эвтектического состава $\text{BeAl}_2\text{O}_4/\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$, поперечные срезы которого изучены в поляризованном свете под микроскопом. Выяснилось, что кристалл состоит из продольных пластин чередующегося состава. Для выращивания кристаллов ГАБ, активированных Cr^{3+} , Ti^{3+} , выбрали состав с избытком BeO , равном 1,3 мас.%.

Кристаллы ГАБ выращивались методом Чохральского из иридиевых тиглей \varnothing 60x60 мм. Скорость вытягивания составляла 1 мм/ч, скорость вращения варьировалась от 40 до 60 об/мин. В результате были получены кристаллы высокого оптического качества с низкими оптическими потерями, которые составляли для ГАБ, активированных Cr^{3+} , от $0,004 \text{ см}^{-1}$ (для $\lambda=820 \text{ нм}$) до $0,003 \text{ см}^{-1}$ (для $\lambda=900 \text{ нм}$).

Кристаллы относятся к орторомбической сингонии, двухосны. Показатели преломления ($\lambda=0,7 \text{ мкм}$) $n_a=1,737$; $n_b=1,740$; $n_c=1,735$.

На кристаллах ГАБ: Cr^{3+} и ГАБ: Ti^{3+} исследовались спектроскопические и генерационные характеристики.

Поляризационные зависимости спектров поглощения ионов Cr^{3+} в кристалле $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$, представленные на рисунке 1, являются характерными для трехвалентных ионов хрома в октаэдрической позиции.

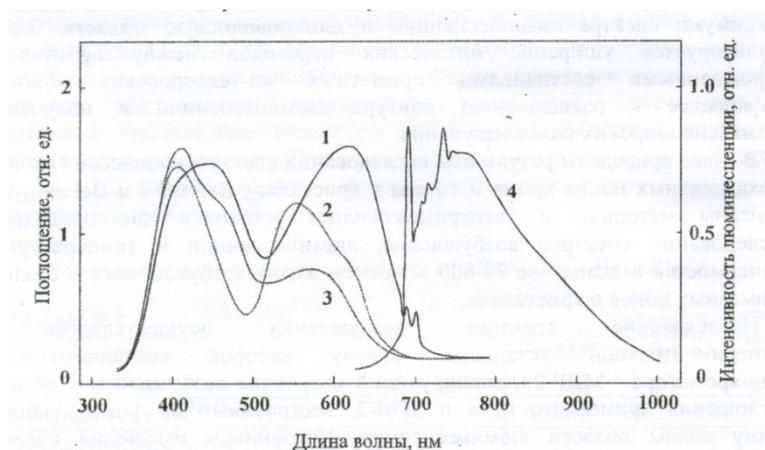


Рисунок 1. Спектры поглощения (1,2,3) и люминесценции (4) ионов Cr^{3+} в кристалле $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$ при 300 К: 1 – для поляризации $E||a$, 2 – $E||b$, 3 – $E||c$, 4 – для поляризации $E||a$ при возбуждении излучением с $\lambda=514,5$ нм.

Время жизни люминесценции ионов Cr^{3+} в кристалле гексаалюмината бериллия составляет 18 мкс при 77 К и уменьшается до 13,5 мкс при 300 К на длине волны излучения 807 нм. Температурная зависимость времени жизни возбужденного состояния иона Ti^{3+} в кристалле $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$ характеризуется экспоненциальным законом распада с временем жизни 3,2 мкс при 77 К и 1,2 мкс при 300 К. Энергия термической активации верхнего уровня, определенная по этой зависимости, составляет 900 см^{-1} .

Измеренные времена жизни ионов Ti^{3+} в кристалле гексаалюмината бериллия равны 7 мкс при температуре жидкого азота и 4,8 мкс при комнатной температуре.

Анализ указывает, что трехвалентные ионы хрома в кристалле $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$ находятся в более слабом кристаллическом поле, что подтверждается вычисленными величинами энергетического зазора между уровнями 4T_2 и 2E : 236 см^{-1} ($\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$).

Наличие широкой полосы в спектрах люминесценции трехвалентных ионов титана в гексаалюминате связывается с янтеллеровским расщеплением основного состояния. Особенно четко двугорбая структура проявляется в кристалле гексаалюмината бериллия (рис.2), при этом ширина полосы люминесценции в $\text{Ti}:\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$ превосходит ширину полосы известного лазерного материала $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$.

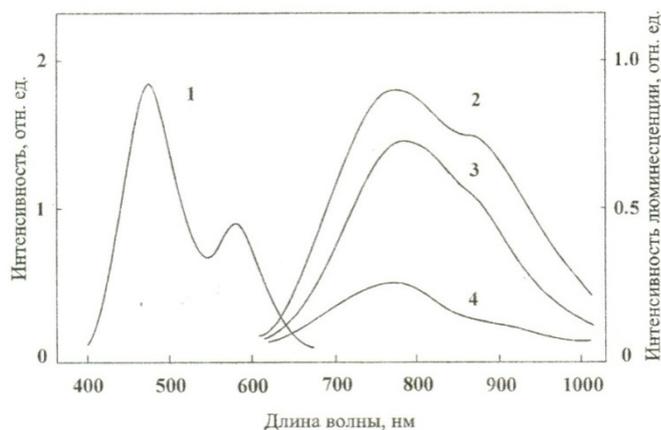


Рисунок 2. Спектры возбуждения (1) и люминесценция (2, 3, 4) ионов Ti^{3+} в кристалле $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$ при 300 К: 2 – для поляризации $E||a$, 3 – $E||c$, 4 – $E||b$

Полученные экспериментальные результаты показывают, что гексаалюминат бериллия, активированный трехвалентными ионами хрома и титана, обладает необходимыми лазерными характеристиками для создания на его основе широкополосных твердотельных лазеров, работающих на электронно-колебательных переходах примесных d-ионов.

Впервые реализована генерация на электронно-колебательном переходе ${}^4T_2 - {}^4A_2$ ионов Cr^{3+} в гексаалюминате бериллия при импульсной ламповой накачке и достигнута перестройка излучения в диапазоне 780-920 нм.

Впервые получена непрерывная генерация и перестройка излучения Cr:BeAl₆O₁₀-лазера в диапазоне 802-881 нм при накачке излучением аргонового лазера (рис.3). Приведены исследования зависимости выходной мощности лазера от мощности накачки при различном пропускании выходного зеркала.

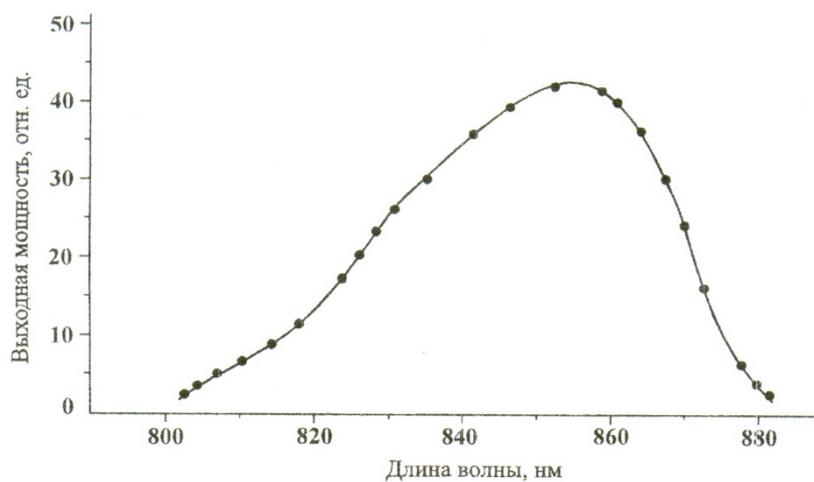


Рисунок 3. Диапазон перестройки непрерывной генерации Cr:BeAl₆O₁₀ лазера

Реализация непрерывной перестраиваемой генерации указывает на возможность достижения режима активной и пассивной синхронизации мод и генерации фемтосекундных импульсов.

В результате проведенных исследований получены методом Чохральского инконгруэнтно плавящиеся кристаллы BeAl₆O₁₀:Cr³⁺(Ti³⁺) высокого оптического качества, что вселяет надежду на возможность получения целого класса инконгруэнтно плавящихся соединений из собственного расплава с высокими скоростями кристаллизации.

- [1] В.Н.Матросов, А.И.Алимпиев, Т.А.Матросова. Доклады АН БССР, 1986, Т.ххх, №10, с.933-934.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И РАЗРАБОТКА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Беженар Н.П., Гарбуз Т.А., Коновал С.М.

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины,
04074, Украина, г. Киев, ул. Автозаводская, 2, e-mail: bezhenar@ukr.net

Поликристаллические сверхтвердые материалы на основе cBN известны на мировом рынке как инструментальные материалы PCBN. По масштабам применения в инструментальном производстве они не уступают алмазным поликристаллам (PCD), но области их применения не пересекаются. Безусловным преимуществом PCBN является более высокая термостойкость, а также химическая нейтральность к сплавам на основе железа, поэтому PCBN как инструментальный материал не имеет конкурентов в лезвийном инструменте для обработки углеродистых и легированных сталей, чугунов, многих высоколегированных спецсплавов. Кубический нитрид бора – алмазоподобная модификация BN, термодинамически стабильная при высоком давлении фаза с кристаллической структурой сфалерита. Технологические операции, необходимые для получения PCBN, связаны с использованием техники высоких давлений (до 8 ГПа) и высоких температур (до 2300 К), и соответствующих аппаратов высокого давления (АВД).

Требования к свойствам PCBN: высокие твердость и трещиностойкость для черновых операций металлообработки, где большие нагрузки на лезвие режущего инструмента, механизм износа преимущественно абразивный; высокая химическая стойкость для чистовых операций металлообработки, где нагрузки на лезвие режущего инструмента небольшие, а скорости резания (и температура в зоне резания) высокие, механизм износа преимущественно трибохимический. В первом случае в составе материала более 80 % cBN, твердость обеспечивает каркас cBN, высокая трещиностойкость благодаря связующему по границах зерен. Более высокая твердость у материалов с количеством cBN в структуре более 95 %, примером такого материала является разработанный в ИСМ НАН Украины материал «Киборит-1». Особенность структуры – отсутствие непрерывного каркаса связки (состав связки AlN и AlB₁₂, количество - 3 % по массе, расположена в виде включений по границах зерен) [1]. В таблице приведены свойства материала «киборит-1». Условия получения материала – давление 7,7 ГПа, температура 2300 К. Для получения используются твердосплавные АВД типа «тороид». Материал «Киборит-2» - PCBN композитов со связкой, образующей непрерывный каркас наряду с каркасом из cBN. Материал получают методом предварительной пропитки алюминием сжатого порошка cBN с последующем реакционным спеканием при высоком давлении [1]. Параметры спекания киборита-2 составляют 1600 - 1750 К по температуре и до 4,5 ГПа по давлению, при этом стоит отметить дополнительное выделение энергии химической реакции в рабочем объеме наряду с энергией внешнего нагрева. Для такого процесса лучшими являются стальные АВД [1], одним из преимуществ которых – большой рабочий объем, что позволяет получать материалы значительных размеров (до 32 мм в диаметре и 15 мм по высоте на прессах усилием 20 МН) с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами (см. таблицу).

Для инструмента, предназначенного для чистовых операций металлообработки, эффективны PCBN композиты со связкой TiN, TiC, TiCN, TiB₂, ZrN, содержание cBN в них 45 - 80 %. Важным для таких композитов является однородность структуры и размер зерен cBN (до 5 мкм). При этом связка на основе тугоплавкого нитрида (карбида, бориды) образует

непрерывный каркас, для cBN непрерывный каркас необязательный, а иногда и нежелательный. Такие PCBN композиты будут иметь более низкие физико-механические свойства (из-за меньшего количества сверхтвердой фазы в составе, см. таблицу), однако наличие химически инертной связки будет защищать каркас (зерна) cBN, и, соответственно, весь композит от трибохимического износа.

Таблица. Характеристики киборита.

Характеристики	Киборит-1	Киборит-2	Киборит-3	Киборит-4	Киборит-5	Киборит-6
Количество cBN, %	96-97	84	65-70	70-75	70-75	65-70
Температура (К) и давление (ГПа) спекания	2100-2300 7,0-8,0	1600-1750 4,2	1600-1750 4,2	1600-1750 4,2	1600-1750 4,2	1600-1750 4,2
Размер зерен cBN	3-14	30	3-7	3-7	3-7	3-7
Состав связующего	AlN, AlB ₁₂	AlN, AlB ₂	TiC, AlN, AlB ₂	Ti _x Al _{1-x} B ₂ , AlN	TiN, AlN, Ti _x Al _{1-x} B ₂	ZrN, AlN, Zr _x Al _{1-x} B ₂
Твердость, ГПа	32-36	28-30	26-28	31-33	27-29	25-27
Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}	9-12	10-13	7-9	6-8	8-10	8-10
Теплопроводность, Вт/(м·К)	150	90	70	-	-	-
Диаметр, мм	6,3 – 12,7	9,5 – 32	9,5 – 32	9,5 – 32	9,5 – 32	9,5 – 32
Высота, мм	3,2	3,2-14*	3,2-14	3,2-14	3,2-14	3,2-14

Однородность структуры можно обеспечить либо предварительной подготовкой порошков (нанесение на них нитридов, карбидов, металлов физическими и химическими методами), либо путем смешивания с использованием в шихте наряду с тугоплавкими соединениями алюминия. Как показали наши исследования, в первом случае параметры спекания определяются температурой плавления тугоплавких соединений (TiN, TiC, TiB₂, ZrN) и близкие за значением до температуры спекания cBN (2100-2300 К), при этом не обходимо использовать твердосплавные АД. В другом случае использование предварительной пропитки под давлением шихты жидким алюминием решает проблему снижения параметров спекания до 1600 – 1750 К и соответственно возможности использовать стальные АД и частично решает проблему однородности композита. Таким способом в ИСМ НАН Украины получены PCBN композиты систем cBN-Al-тугоплавкое соединение (киборит-3, -4, -5, -6, см. таблицу). Структурообразование таких композитов рассмотрено в [2-4]. Использование в шихте одновременно порошков cBN с покрытием и алюминия позволяет получать при температурах до 1750 К в стальных АД композиты, однородные на уровне размера зерен cBN и стойкие до триботехнического износа.

[1] Н.В. Новиков, А.А. Шульженко, Н.П. Беженар, С.А. Божко, А.И. Боримский, П.А. Нагорный. Сверхтв. материалы 2, 40 (2001).

[2] М.П. Беженар, Г.С. Олейник, С.А. Божко, Т.О. Гарбуз, С.М. Коновал. Сверхтв. материалы 6, 3 (2009).

[3] Н.П. Беженар, С.А. Божко, Т.А. Гарбуз, Е.В. Криштова, Н.Н. Белявина. Физика и техника высоких давлений 17, №2, 86 (2007).

[4] Н.П. Беженар, С.А. Божко, Т.А. Гарбуз, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив, Г.С. Олейник. Физика и техника высоких давлений 19, №1, 102 (2009).

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Antoaneta E.	163	Байрамуков В.Ю.	363
Bellucci S.	241	Балтабеков А.С.	60, 64
Budovskikh E.A.	331	Баран Л.В.	171, 374
Celzard A.	241	Баранчиков А.Е.	22
Danilenko I.	169	Барбин Н.М.	380
Fierro V.	241	Бархалов Б.Ш.	152
Gluba M.	191	Басалаев Ю.М.	34
Gromov V.Ye.	331	Басов Н.А.	369
Ivanov E.	241	Беженар Н.П.	166
Konstantinova T.	169	Бекиш Ю.Н.	247
Kotsilkova R.	241	Беленков Е.А.	57, 292
Loiko V.A.	344	Беленкова Т.Е.	292
Markevich V.P.	31, 122	Белко А.В.	155
Mironova-Ulmane N.	25	Белоус А.И.	257
Miskevich A.A.	344	Белякович И.Н.	189
Olesjuk O.V.	331	Бирюкова И.В.	254, 283
Rappich J.	191	Бирюкова М.И.	372
Raykov S.V.	331	Битениекс Ю.	238
Romanov D.A.	331	Блецкан Д.И.	51
Skvortsova V.	25	Близнюк Л.А.	260, 369
Trinkler L.	25	Бобрович О.Г.	16
Volkova G.	169	Богатырев Ю.В.	122, 228, 366
Yashchishyn I.	169	Бойчук В.М.	101
Абдинов Д.Ш.	146	Бокун Г.С.	10
Абдинова Г.Д.	85, 152	Борздов В.М.	307
Аванесян В.Т.	377	Боримский А.И.	183, 222
Авдащенко Д.В.	200	Боримский И.А.	180, 183
Азарко И.И.	163, 174	Борманис К.	103
Алексеев С.Г.	380	Бочков И.	241
Алиев А.Р.	149	Британ В.Б.	141
Алиев Р.Ю.	152	Брус В.В.	191
Алиева Т.Д.	146	Будовских Е.А.	138, 335
Аль-Тамеми В.М.	333	Будько С.Л.	200
Аниченко Н.Г.	219	Бузник В.М.	316
Антонович Я.В.	216	Булкин А.П.	363
Аронин А.С.	328	Буравлев Ю.М.	355
Асташинский В.М.	318	Буслов В.А.	333
Афанасьев В.К.	357	Буслюк В.В.	307
Ахмедов И.Р.	149	Буташин А.В.	250
Ахундова Н.М.	146	Валько Н.Г.	155
Бабаев А.А.	143	Василенков Н.А.	228
Бабаев В.А.	250	Васькевич В.В.	210
Багиева Г.З.	146	Ващук Е.С.	138, 335
Багнюков К.Н.	333	Вереш Н.	13
Базовкин В.М.	252	Витязь П.А.	216

Вихренко В.С.	7, 10	Жарин А.Л.	274
Водкайло Е.Г.	377	Жарких Ю.С.	116
Войтович А.П.	45	Жевняк О.Г.	307, 310
Волнянская И.П.	75	Жихарев И.В.	328
Волынец Н.И.	238	Замковец А.Д.	272
Воробей Р.И.	274, 313	Заневский О.А.	207
Гайдук П.И.	70, 96	Зицанс Я.	238, 241
Гайшун В.Е.	210	Зобов Е.М.	48
Гамеза Л.М.	189, 194, 216	Зобов М.Е.	48
Гамзелева Т.В.	194	Иваницын Н.П.	355
Гарбуз Т.А.	166	Иванов В.К.	22
Гарипов О.Ф.	186	Иванов Ю.Ф.	138
Герашенко О.В.	363	Иванова Л.Д.	269, 280
Гиль Д.О.	22	Иванова Т.	238, 241
Гладков Л.Л.	325	Ивахненко С.А.	88, 207, 323
Глусцова Н.Е.	357	Ивлев Г.Д.	70, 96
Гончаров В.С.	163	Игнатенко О.В.	163, 210
Горичок И.В.	55, 101	Изотов А.Д.	90
Грабчиков С.С.	228, 231, 247	Илюхин В.А.	99
Гранаткина Ю.В.	280	Илюхина О.В.	99
Графутин В.И.	99	Исмаилов А.М.	250
Гременок В.Ф.	16	Исмайылова Р.А.	152
Грешняков В.А.	57	Кабаций В.Н.	51
Грода Я.Г.	7	Казючиц Н.М.	174
Громак В.В.	325	Какагасанов М.Г.	149
Громов В.Е.	138, 335	Каланда Н.А.	301, 304
Громов О.Г.	262	Калинина Л.А.	353
Гулай А.В.	277	Калинов В.С.	45
Гулай В.А.	277	Каневский В.М.	250
Гургула Г.Я.	53	Канюков Е.Ю.	266
Гурецкий С.А.	286, 289	Карпей А.Л.	225, 260
Гуринович В.А.	366	Карпенко Н.В.	213
Гусаков В.Е.	134	Карпенко С.А.	289
Гусаков Г.А.	128	Карпович В.А.	260
Гусакова О.В.	360	Каско В.И.	369
Гусакова С.В.	360	Кидибаев М.М.	131
Гусев О.К.	274, 313	Кобзарева Т.Ю.	138, 335
Дедович Н.Н.	347	Ковалев Л.В.	301, 304
Демьянов С.Е.	266, 301, 304	Ковалева С.А.	194
Денисов Г.С.	131	Коваленко Д.Л.	210
Долгова С.В.	357	Коваленко Т.В.	207
Дорожкин Н.Н.	177	Ковалюк З.Д.	125
Дорошкевич А.С.	321	Ковчавцев А.П.	252
Дубаневич А.В.	274	Кокетай Т.А.	60, 64
Дубровский А.Р.	264	Колесова И.М.	157, 289
Дунина Е.Б.	73	Колешко В.М.	277
Ермолаев А.А.	289	Колпащиков В.Л.	286, 289
Ефремов В.В.	103	Комар В.А.	163

Кондрашов С.В.....	316	Ломако В.М.....	347
Коновал С.М.....	166	Ломако И.Д.....	36
Коновалова А.В.....	174	Лосев А.Ю.....	113
Копица Г.П.....	22	Лугинец А.М.....	157, 286
Коржик М.В.....	45	Лутай В.Ф.....	189
Корниенко А.А.....	73	Лысоченко С.В.....	116
Королик О.В.....	70	Любецкий Н.В.....	260
Коршунов Ф.П.....	350, 366	Любимов А.В.....	325
Кошелева Н.Н.....	244	Мавринский В.В.....	292
Кошурникова Е.В.....	353	Макарова О.В.....	254, 283
Кравцов А.В.....	157, 286	Максименко С.А.....	238, 241
Кравченко О.Э.....	254	Максимов В.В.....	328
Крамынин С.П.....	48	Малютин В.Б.....	286, 289
Крикун В.Н.....	183	Манабаев Н.К.....	143
Криницкий А.С.....	55	Манухина Д.В.....	113
Крутилин А.В.....	269	Маринова С.А.....	34
Кужир П.П.....	238, 241	Марукович Е.И.....	257
Кузнецов А.Д.....	39	Марьянчук П.Д.....	191
Кузнецов Д.А.....	205	Маслобоева С.М.....	254
Кузнецов С.А.....	264	Матвеев В.А.....	363
Кузнецова Т.А.....	277	Маткивский О.М.....	55
Кузьминых В.А.....	347	Матовников А.В.....	200
Кузьмицкая Э.Е.....	289	Матросов В.Н.....	382
Куис Д.В.....	171	Матросова Т.А.....	382
Кульгачев В.И.....	266, 366	Матюшевский С.И.....	189
Куншина Г.Б.....	262	Межиловская Л.И.....	55
Курьшев Г.Л.....	252	Межиловская Л.И.....	53
Кухаренко О.Г.....	116	Мерий Мери Р.....	238, 241
Кыстаубаева А.....	60	Метлов Л.С.....	111
Лавыш Е.О.....	189	Мжельский И.В.....	252
Лазарчик А.Н.....	347	Милославский А.Г.....	355
Лазарь А.П.....	350	Мильман Ю.В.....	88
Ласовский Р.Н.....	10	Митрошенков Н.В.....	200
Ластивка Г.И.....	125	Митьковец А.И.....	157
Ластовский С.Б.....	122, 228, 266	Моисеева Т.Н.....	328
Лебедь С.А.....	116	Молоканов В.Г.....	269
Левченко В.И.....	119	Мурин И.В.....	353
Лейс В.А.....	357	Мурин Л.И.....	31, 122
Леонтьев В.Г.....	280	Мусенова Э.К.....	60
Леончик С.В.....	202	Мусина Г.С.....	64
Летко А.К.....	225	Муслимов А.Э.....	250
Лешук А.А.....	323	Мустафаев Н.Б.....	146
Линкевич А.А.....	157	Мышляев М.М.....	111
Лиопо В.А.....	42	Мясищева Г.Г.....	99
Липтуга А.И.....	13	Наркевич И. И.....	28
Литвинко А.Г.....	122	Настовьяк А.Е.....	252
Лобанов Н.Н.....	39	Нечепуренко А.С.....	186
Локшин Э.П.....	262	Никифорова В.Н.....	108

Николаев Ю.А.	143	Ржецкий В.А.	194
Новиков А.Г.	70	Родионова В.Н.	260
Новиков А.Н.	45	Романов А.Ф.	347
Новиков В.В.	200	Рунец Л.П.	45, 93
Новиков В.П.	106	Савельев Ю.А.	262
Овчинников И.В.	380	Савчук Г.К.	225
Ойченко В.М.	171	Саньгин В.П.	39, 90
Окатова Г.П.	171	Сапрыкин М.Ю.	244
Осадчий А.А.	166	Сафронов И.В.	177
Остафийчук Б.К.	77	Свидунович Н.А.	171
Павленок А.В.	341	Свиридова Е.А.	328
Павловский Ю.В.	141	Свистова Т.В.	333
Палатников М.Н.	103	Свистун А.И.	274
Панкратов П.В.	228	Сенють В.Т.	194, 216
Парашук Т.А.	101	Сиденко Т.С.	13
Паршутич С.Ф.	202	Сидоренко В.Н.	369
Пашкова О.Н.	39, 90	Сидоров Н.В.	103
Пелешак Р.М.	141	Соколов А.Е.	22
Перевозников С.С.	228, 247	Солован М.Н.	191
Пестряков Е.В.	382	Солоненко Т.Д.	189
Петрашко В.В.	205	Сороченко Т.А.	183
Петрова Л.И.	280	Ступак А.П.	45, 93
Петрунин А.А.	22	Супрун Е.М.	88
Плешанов Н.К.	363	Супрун И.В.	113
Плотникова Е.Ю.	244	Суховая Е.В.	236
Плющ А.О.	241	Сыроватко Ю.В.	19
Подденежный Е.Н.	341	Сычѳв И.Ю.	325
Поддубская О.Г.	238, 241	Тагаева Б.С.	60, 64
Поклонская О.Н.	159	Тагиев М.М.	85
Половинкин В.Г.	252	Ташлыков И.С.	16
Полторацкая А.В.	321	Ташлыкова-Бушкевич И.И.	234
Понявина А.Н.	272	Терентьев Д.И.	380
Попов В.В.	328	Теруков Е.И.	143
Потапов А.Е.	113	Ткач В.И.	328
Потяк В.Ю.	53	Ткаченко А.М.	321
Прокопьев Е.П.	99	Толкачева Е.А.	82
Прокопьев С.Л.	70, 96	Толмачев Н.Г.	116
Прокошин В.И.	338	Томила Т.В.	79
Протасова И.А.	39	Томин У.О.	77
Пыск А.В.	202	Третьак О.В.	116
Пяткевич А.Г.	231	Тригук В.В.	197
Рабданов М.Х.	250	Трубицын М.П.	75
Рагуля А.В.	79	Трухан В.М.	13
Райков С.В.	138, 335	Труханова Е.Л.	119
Ракицкая Л.И.	219	Туровец А.И.	16
Рассолов С.Г.	328	Тусупбекова А.К.	64
Ревинский А.Ф.	197	Тявловский А.К.	274
Рембеза С.И.	333	Тявловский К.Л.	274

Углов В.В.	177	Цыбульская Л.С.	228, 247
Умнов П.П.	269	Цысарь М.А.	323
Умнова Н.В.	269	Челюдюк А.В.	231
Унярха Л.С.	216	Чепугов А.П.	323
Урбанович В.С.	171, 186, 189	Черенда Н.Н.	318
Ушакова Ю.Н.	353	Чипенко Т.Ю.	183
Ушеренко С.М.	257	Чобанюк В.М.	101
Ушеренко Ю.С.	257	Чугунова С.И.	88
Фарафонтова Е. В.	28	Шабалдин А.А.	269
Федина Г.П.	213	Шабиев Ф.К.	292
Фекешгази И.В.	13	Шадурская Л.И.	313
Филатов А.В.	90	Шевцова В.И.	70
Филиппов А.К.	143	Шевченко А.А.	277
Филиппов Р.А.	143	Шёлковая Т.В.	13
Филиппович С.Р.	106	Шемпель Н.А.	163
Фионов А.С.	316	Шепелевич В.Г.	295, 298
Фомин Э.В.	22	Шило А.В.	321
Фомичева Л.А.	73	Шиманский В.И.	318
Фрейдин А.Б.	143	Шипило Н.В.	186
Фреик Д.М.	53, 55	Шумович Ю.М.	128
Фронтасьева М.В.	163	Щербаченко Л.П.	295, 298
Фунтиков Ю.В.	99	Щербина О.Б.	103, 262
Хавронин В.П.	363	Щучкин С.А.	68
Хамчуков Ю.Д.	325	Юрков Г.Ю.	316, 372
Хандожко А.Г.	125	Якоцук Ф.Ф.	174
Хандожко В.А.	125	Яновский С.Ю.	286, 289
Хохлачев П.П.	143	Яремий И.П.	77
Хохолков Д.Л.	231	Яржембицкая Н.В.	313
Цитровский В.	13	Ярмолович В.А.	338