

ЭЛЕКТРОНИКА

УДК 621.384.8

В.С. Гуров, М.В. Дубков, М.А. Буробин, И.А. Харланов

ФОРМА МАССОВОГО ПИКА МОНОПОЛЬНОГО МАСС-АНАЛИЗАТОРА С УЧЕТОМ ОТРАЖЕННЫХ ИОНОВ

Описаны методика и результаты расчетов формы массового пика монопольного масс-анализатора с учетом отраженных от полеобразующих электродов ионов, и проведено сравнение с результатами экспериментов.

Ключевые слова: монополярный масс-анализатор, форма массового пика, отражение ионов.

Введение. Форма массового пика является важнейшей характеристикой любого масс-анализатора, определяющей его аналитические характеристики (разрешение и относительную чувствительность) и, как следствие, области применения.

Конструктивные особенности традиционного монополярного масс-анализатора [1] приводят к тому, что массовый пик имеет затяжные фронты со стороны тяжелых масс. Существенно улучшить форму массового пика можно, улучшив поле, заменив цилиндрический стержневой электрод гиперболическим [2], но кардинальное решение проблемы – переход на гиперболический уголкового электрода [3, 4]. Однако в формировании массового пика принимают участие не только стабильные неотсортированные ионы, но и ионы, отраженные от полеобразующих электродов, создавая ложные пики в спектре со стороны меньших масс.

Таким образом, *целью работы* является исследование влияния ионов, отраженных от полеобразующих электродов, на аналитические параметры монополярного масс-анализатора.

Расчет массового пика с учетом отраженных ионов от электродов масс-анализатора. При расчете формы массового пика учитывалось:

- число частиц N , вводимых в рабочую область анализатора во всем диапазоне фаз;
- число частиц $N_{ст}$, которые проходят всю рабочую область без соударений об электроды, т. е. стабильные частицы;

- число частиц kN , которые отражаются от электродов системы с заданным коэффициентом отражения k .

Интенсивность каждой массы определялась путем суммирования отраженных и проходящих через анализатор частиц, затем эта сумма нормировалась на полное число частиц, вводимых в рабочую область анализатора в течение всего периода ВЧ поля.

Для учета отраженных частиц были сделаны следующие допущения:

- столкновение иона с поверхностью электрода является абсолютно упругим, т.е. скорость V частицы до удара равна скорости V' частицы после удара;

- проекция скорости иона на ось z при взаимодействии его с поверхностью электрода остается постоянной ($V_z = V'_z = const$), что позволяет свести задачу только к нахождению проекций скорости на оси x и y после отражения (V'_x и V'_y).

При отражении от уголкового электрода: $V'_y = |V_x|$, $V'_x = |V_y|$, так как уголкового электрода монополя представляет собой две плоскости, находящиеся под углом 45° относительно осей x и y [2].

Движение иона с новыми скоростями начинается на уголкового электроде в точке с координатами (x, y) , которая определяется как точка пересечения двух линий, описываемых уравнениями $y = x$ (уравнение уголкового электрода) и

$\frac{y-y_0}{x-x_0} = \frac{y_1-y_0}{x_1-x_0}$ (уравнение нормали к поверхности уголкового электрода). В последней формуле (x_0, y_0) – координаты иона в момент времени t_0 соударения иона с поверхностью, а (x_1, y_1) – в момент времени $t_1 = t_0 + dt$, dt – элементарный временной интервал.

При отражении от стержневого гиперболического электрода (рисунок 1) необходимо знать уравнения касательной и нормали к гиперболе. Уравнение касательной к гиперболе $y^2 - x^2 = 1$ в точке (x_0, y_0) имеет вид:

$$y = \frac{x_0 x + 1}{y_0};$$

уравнение нормали –

$$y = 2y_0 - \frac{y_0}{x_0} x.$$

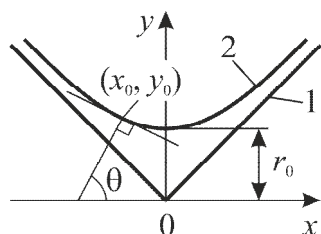


Рисунок 1 – Профиль электродной системы монопольного масс-анализатора: 1 – уголкового электрода; 2 – стержневого гиперболического электрода

Тангенс угла наклона нормали к оси x равен:

$$\operatorname{tg} \theta = -y_0 / x_0.$$

Используя формулы преобразования декартовых прямоугольных координат, можно получить формулы для проекций скорости иона на оси x и y после отражения от стержневого гиперболического электрода:

$$V'_x = \frac{V_x(\operatorname{tg}^2 \theta - 1) - 2V_y \operatorname{tg} \theta}{1 + \operatorname{tg}^2 \theta},$$

$$V'_y = \frac{V_y(1 - \operatorname{tg}^2 \theta) - 2V_x \operatorname{tg} \theta}{1 + \operatorname{tg}^2 \theta}.$$

Эти соотношения для скоростей были использованы при расчете траекторий движения частиц по методике, изложенной в [5].

При моделировании процесса отражения ионов от диэлектрических пленок, образующихся на поверхностях электродов в процессе эксплуатации прибора, необходимо учитывать коэффициент отражения k . Значение этого коэффициента зависит от многих факторов: толщины пленки, ее химического состава, угла падения

ионов, их энергии и др. Для качественной оценки в проведенных расчетах коэффициент отражения k был выбран равным 0,5 [6]. Считалось, что частица находится в рабочей области, пока ее траектория по y -координате не превышает значения $1,6 \cdot r_0$, где r_0 – радиус поля монополя.

Результаты расчетов для импульсного ВЧ напряжения типа «меандр» приведены на рисунках 2 – 4 и показывают следующее.

Отраженные от рабочих поверхностей полеобразующих электродов ионы ухудшают форму массового пика монополя и приводят к появлению ложных пиков со стороны малых масс, причем наибольший вклад в ухудшение формы пика вносят ионы, отраженные от уголкового электрода (рисунок 2).

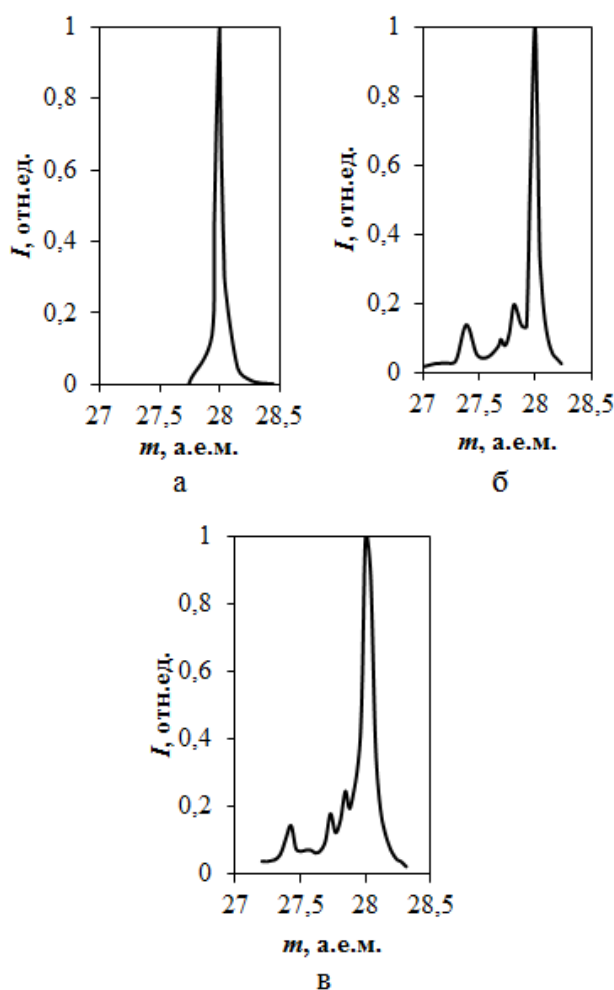


Рисунок 2 – Форма массового пика монополя без учета (а) и с учетом отраженных ионов только от уголкового (б), уголкового и стержневого (в) полеобразующих электродов

Интенсивность ложных пиков может достигать $10^{-3} \div 10^{-2}$ интенсивности основного пика и зависит от времени сортировки n – времени нахождения иона в поле, выраженного в числе периодов ВЧ-напряжения (рисунок 3) и отношения

a/q – тангенса угла наклона рабочей прямой (рисунок 4).

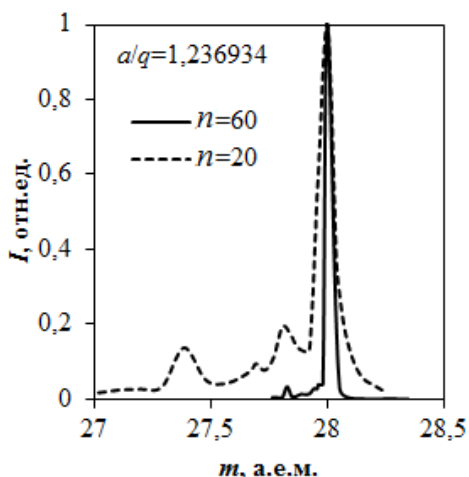


Рисунок 3 – Влияние времени сортировки n ионов на форму массового пика с учетом отражения ионов от уголкового электрода

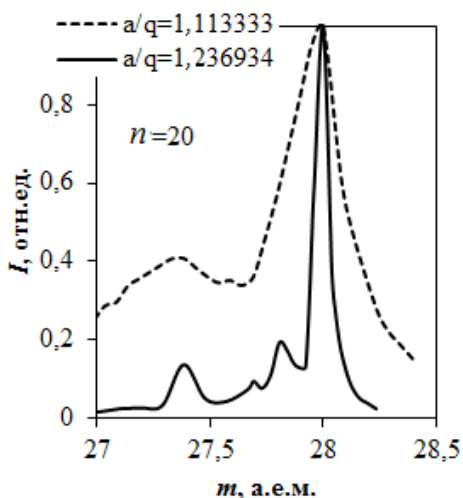


Рисунок 4 – Влияние отношения a/q на форму массового пика с учетом отражения ионов от уголкового электрода

С увеличением времени сортировки относительный вклад отраженных ионов в форму массового пика уменьшается значительно (рисунок 3), величина a/q оказывает заметно меньшее влияние (рисунок 4).

Экспериментальное исследование влияния начальных энергий вводимых ионов на форму массового пика. При экспериментальном исследовании использовались монополюсный масс-анализатор с гиперболическим стержневым электродом, генератор импульсного ВЧ напряжения типа «меандр». В установке использовался источник ионов с силой тока эмиссии до 200 мкА при давлении в вакуумной камере $\sim 10^{-6}$ мм рт. ст. Энергия ионов на выходе из источника изменялась в пределах от 1 до 10 эВ.

Диэлектрические пленки образуются на электродах, как правило, при длительной эксплуатации прибора и испаряются при нагреве электродной системы. Для измерения спектра масс при наличии диэлектрических пленок на электродах нагрев анализатора целенаправленно не проводился, кроме того, вакуумная камера откачивалась только механическим форвакуумным насосом.

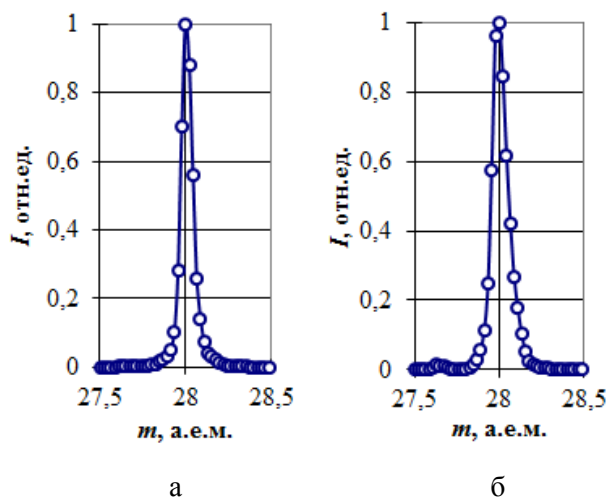
Основываясь на результатах компьютерного моделирования, можно объяснить экспериментальные массовые спектры.

На рисунке 5 приведены экспериментальные формы массового пика азота ($M = 28$ а.е.м.), полученные на монополюсном масс-анализаторе, для различных входных энергий ионов и фиксированного значения a/q . Видно, что с увеличением входной энергии ионов (т.е. с уменьшением времени сортировки) появляется ложный пик со стороны малых масс, интенсивность которого возрастает, что находится в соответствии с результатами, полученными расчетным путем.

Закключение. Проведенные теоретические и экспериментальные исследования позволяют сделать вывод о том, что отраженные ионы в процессе срока службы монополя могут существенно ухудшать форму массового пика.

Для уменьшения влияния отраженных ионов предлагается следующее:

- прогрев анализатора в процессе его эксплуатации с целью испарения образовавшихся пленок;
- выбор защитного покрытия рабочих поверхностей монополюсного масс-анализатора, обеспечивающего более легкое удаление диэлектрических пленок;
- увеличение времени сортировки ионов путем увеличения длины анализатора.



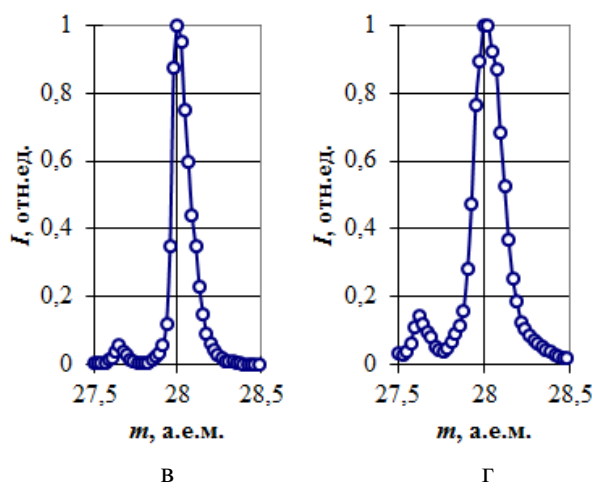


Рисунок 5 – Экспериментальные формы массового пика азота ($M=28$ а.е.м.), полученные при различных входных энергиях ионов для $a/q=0,314$: а – 6 эВ, б – 7 эВ, в – 8 эВ, г – 9 эВ

УДК 621.389

Н.М. Верещагин, А.Е. Королев, В.В. Васильев, К.В. Шемарин ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕНТИЛЯТОРА КОРОННОГО РАЗРЯДА

Рассматривается структурная схема вентилятора коронного разряда. Приводятся его основные характеристики. Показано, что увеличение числа коронирующих электродов в вентиляторе коронного разряда приводит к увеличению скорости воздушного потока.

Ключевые слова: вентилятор, электрический ветер, коронный разряд, скорость воздушного потока.

Введение. Эффект электрического ветра в коронном разряде известен давно и в настоящее время широко используется [1,2]. Основным применением электрического ветра являются устройства очистки и вентиляции воздуха.

Традиционной схемой для получения электрического ветра является «острие-плоскость». Такая конструкция имеет ряд недостатков: скорость потока ограничена напряжением пробоя, в ней невозможно получить направленный поток воздуха с большой скоростью.

В данной работе исследуется многоступенчатая конструкция электродной системы, которая позволяет получить направленный поток воздуха, скорость которого можно увеличить путем добавления коронирующих электродов [3,4].

Преимуществами данного устройства при

Библиографический список

1. U. von Zahn. Monopole spectrometer, a new electric field mass spectrometer // Rev. Sci. Instrum. – 1963. – № 34. – P. 1-4.
2. Ernst P. Sheretov, Victor S. Gurov, Michael V. Dubkov, Olga V. Korneeva. A monopole mass filter with a hyperbolic V-shaped electrode // Rapid Communications in Mass Spectrometry, Volume 13, Issue 16. 1999. P. 1699-1702.
3. Шеретов Э.П., Гуров В.С., Дубков М.В., Корнеева О.В. Новый монополярный масс-анализатор на гиперболической электродной системе // Письма в ЖТФ. – 2000. – т. 26, вып. 1. – С. 42-44.
4. Гуров В.С., Колотилин Б.И., Дубков М.В., Буробин М.А. Монополярный масс-анализатор с тонкостенными гиперболическими электродами // Вестник РГРТУ. – 2010. – Вып. 31. – С. 58-60.
5. Дубков М.В., Буробин М.А. Улучшение формы массового пика монополярного масс-анализатора // Вестник РГРТУ. – 2011. – Вып. 38. – С. 109-112.
6. Гуров В.С. Сложнопрофильные гиперболические электродные системы масс-анализаторов, энергоанализаторов и систем формирования потоков заряженных частиц: дис. ... д-ра техн. наук / РГРТА. – Рязань, 2000. – 508 с.

применении его для вентиляции воздуха, по сравнению с классическим вентилятором, являются: простота конструкции, отсутствие механики, отсутствие вибраций, низкий уровень шума, возможность работы в агрессивных средах и при высокой температуре.

Основной характеристикой вентилятора коронного разряда является скорость воздушного потока, которую он может создать на выходе. Увеличение скорости потока является актуальной задачей, так как это позволит конкурировать с механическими вентиляторами по производительности.

Целью работы является исследование динамических и энергетических характеристик многоэлектродного вентилятора коронного разряда.

Экспериментальная установка и методи-

ка эксперимента. Устройство вентилятора коронного разряда состоит из электродной системы и высоковольтного источника питания, обеспечивающего регулируемое стабилизированное напряжение в диапазоне от 5 до 20 кВ. Источник питания имеет защиту от короткого замыкания, которое возникает при пробое межэлектродного промежутка. Пробой промежутка происходит при превышении максимального напряжения для данной конструкции электродной системы.

Конструкция электродной системы состоит из двух типов электродов: коронирующих и осадительных. Осадительные электроды представляют собой сплошные пластины, выполненные из нержавеющей стали. Коронирующие электроды выполнены в виде пластин, коронирующая сторона которых имеет вид треугольных зубьев. Расстояние между зубьями выбирается таким образом, чтобы снизить экранирующее действие униполярного объемного заряда ионов на электрическое поле между соседними зубьями коронирующего электрода [5].

Электродная система подключена к источнику питания следующим образом: коронирующие электроды подключаются к отрицательному выходу, а осадительные – к положительному и заземляются (рисунок 1) [6].

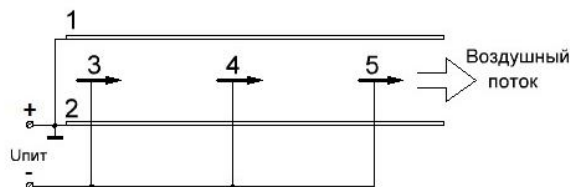


Рисунок 1 – Структурная схема электродной системы (1,2 – осадительные электроды; 3,4,5 – коронирующие электроды)

Отрицательная корона более стабильна и позволяет работать на более высоких напряжениях. Пробивное напряжение для отрицательного коронирующего электрода примерно вдвое больше, чем для положительного. Здесь сказывается разичие условий для развития лавин и стримеров около коронирующего электрода [7].

Ионизация воздуха происходит у острия коронирующего электрода. Образовавшиеся ионы устремляются по направлению к осадительным электродам. При этом ионы сталкиваются с нейтральными молекулами воздуха и придают им ускорение в направлении своего движения. Благодаря особому расположению осадительных электродов результирующее направление движения воздуха происходит от острия коронирующего электрода вдоль осадительных электродов (слева направо, рисунок 1).

тродов (слева направо, рисунок 1).

Коронирующие электроды расположены между осадительными электродами через фиксированное расстояние параллельно потоку газа. Такое расположение пластин позволяет получить направленный поток воздуха, обеспечивает минимальное сопротивление газовому потоку и создает условия для получения максимальной скорости ветра.

В данной конструкции скорость электрического ветра можно увеличивать путем увеличения числа коронирующих электродов, в отличие от установок с одноэлектродной системой.

Для измерения скорости воздушного потока применялся анемометр **WM-1 Windmate 100**. Анемометр устанавливался на выходе электродной системы по центру. Погрешность измерений составляет $\pm 3\%$. Диапазон измерений 0.5...60 м/с. При низких значениях скорости (0.5-1 м/с) поток воздуха недостаточно сильный и крыльчатка анемометра вращается неравномерно, что приводит к большим значениям погрешности.

Измерение величины постоянного напряжения производилось электростатическим киловольтметром **C96**. Предел допускаемой основной погрешности $\pm 1.0\%$ от конечного значения диапазона измерений. В данных экспериментах использовалась шкала с пределом 15 кВ, поэтому погрешность измерений не превышает 150 В.

Величина тока измерялась вольтамперметром **M2038**, который представляет собой переносной многопредельный стрелочный прибор магнитоэлектрической системы. Основная погрешность равна $\pm 0.5\%$, что не превышает 0.0375 мА.

Экспериментальная часть. Исследования проводились для различных макетных образцов, содержащих от 1 до 6 коронирующих электродов. Во всех случаях расстояние между коронирующими и осадительными электродами было одинаковым.

На рисунке 2 приведена зависимость скорости воздуха от напряжения между электродами для различного количества коронирующих электродов. Видно, что скорость воздушного потока возрастает с увеличением напряжения на электродах. Для вентилятора, содержащего 6 коронирующих электродов, скорость воздуха более чем в 2.5 раза превышает скорость воздуха одноэлектродного вентилятора. Максимальная скорость ограничена напряжением пробоя межэлектродного промежутка. Для исследуемой конструкции максимальное рабочее напряжение равнялось 10.5 кВ.

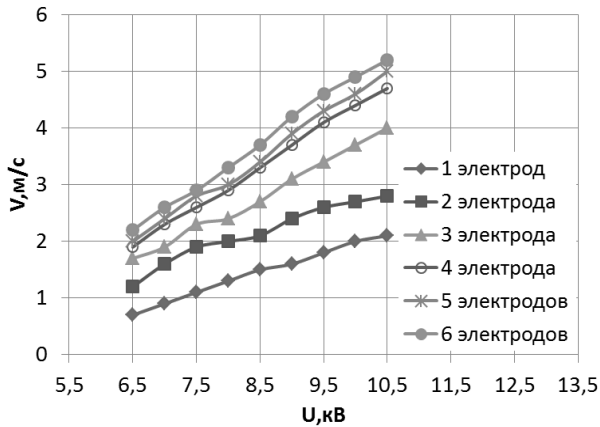


Рисунок 2 – Зависимость скорости воздушного потока от напряжения для различного числа коронирующих электродов

Увеличение числа коронирующих электродов приводит к пропорциональному увеличению тока вентилятора (рисунок 3) и потребляемой мощности.

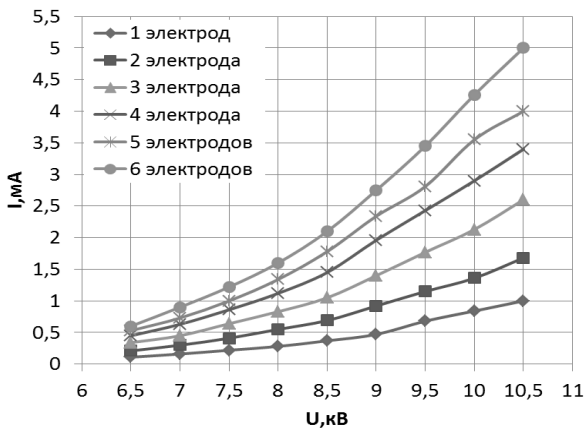


Рисунок 3 – Семейство ВАХ для различного числа коронирующих электродов

Таким образом, увеличение количества коронирующих электродов позволяет увеличить мощность, вводимую в электрический разряд.

Рост скорости воздуха с увеличением числа коронирующих электродов происходит нелинейно. Каждый добавленный коронирующий электрод создает все меньшую прибавку к скорости воздушного потока (рисунок 4).

Формула для расчета скорости воздушного потока от числа коронирующих электродов установлена экспериментально и имеет следующий вид:

$$v = \sqrt{n} \cdot v_0, \quad (1)$$

где n – число коронирующих электродов, v_0 – скорость потока при $n=1$.

Для напряжений 7 кВ и 10 кВ на графике изображены теоретические кривые, рассчитанные по формуле (1).

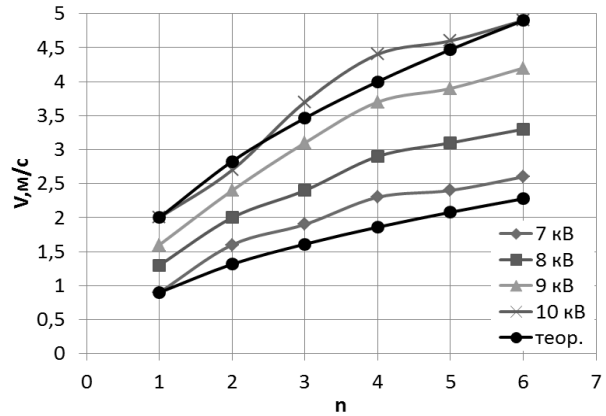


Рисунок 4 – Зависимости скорости потока от числа коронирующих электродов для различных напряжений

Расхождение теоретического и экспериментального графиков при 7 кВ объясняется погрешностью измерения начальной скорости v_0 .

Важным параметром в устройствах вентиляции является производительность. Для исследуемой установки производительность рассчитывается как

$$P = S \cdot v, \quad (2)$$

где S – площадь выходного окна электродной системы; v – скорость воздушного потока на выходе.

График зависимостей производительности от потребляемой мощности представлен на рисунке 5.

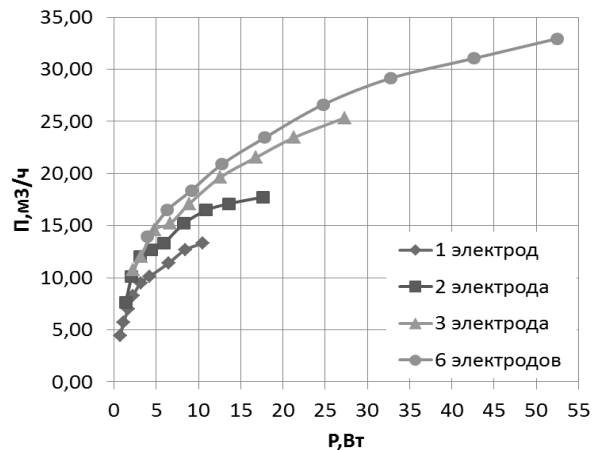


Рисунок 5 – Зависимости производительности от мощности для различного числа коронирующих электродов

Наибольшая производительность получена от установки с 6 коронирующими электродами при максимальном рабочем напряжении. Зависимости показывают, что увеличение числа коронирующих электродов приводит к повышению КПД. Так, для одинаковой потребляемой мощности в 10 Вт одноэлектродный вентилятор обеспечивает производительность $13 \text{ м}^3/\text{ч}$, а шестиэлектродный вентилятор – $19 \text{ м}^3/\text{ч}$. Произво-

дительность вентилятора возрастает на 46 %. По сравнению с двухэлектродным вентилятором, производительность увеличивается на 35 % при потребляемой мощности 18 Вт. И по сравнению с трехэлектродной системой увеличивается на 12 % при потребляемой мощности 27 Вт. Видно, что наибольший эффект прослеживается по отношению к вентилятору с одним коронирующим электродом.

КПД также зависит от скорости воздушного потока. Для оценки КПД проводился расчет эффективности вентилятора. Эффективность рассчитывалась как отношение производительности к потребляемой вентилятором мощности. Зависимость эффективности от числа коронирующих электродов приведена на рисунке 6.

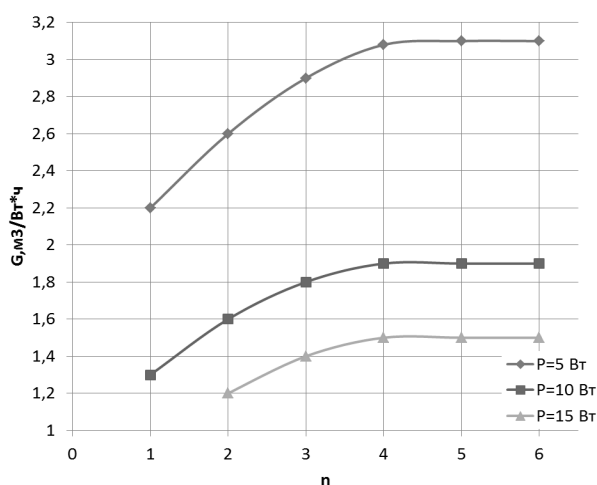


Рисунок 6 – Зависимости эффективности от числа коронирующих электродов для различной мощности

С увеличением потребляемой мощности эффективность вентилятора падает независимо от количества коронирующих электродов. Это обусловлено в первую очередь тем, что с увеличением потребляемой мощности возрастает скорость воздушного потока и соответственно сопротивление воздуха. Сопротивление воздуха возрастает пропорционально квадрату скорости и площади лобового сопротивления, а потребляемая мощность возрастает пропорционально кубу скорости [8]. Однако следует отметить, что увеличение числа коронирующих электродов приводит к возрастанию эффективности.

Таким образом, энергетически более выгодно использование установки на малых мощно-

стях. Кроме того, при низком рабочем напряжении горение разряда более стабильно, не происходит искрового пробоя межэлектродного промежутка.

Заключение. В статье исследована новая многоэлектродная конструкция устройства прокачки воздуха электрическим ветром в коронном разряде. Данная конструкция позволяет получать большую скорость электрического ветра по сравнению с существующими устройствами.

Вентилятор коронного разряда, прежде всего, рассчитан на прокачку воздуха в помещениях, а также для очистки и обеззараживания воздуха. Устройство может применяться в медицинских учреждениях для обеззараживания и регенерации воздуха, в качестве вытяжки в цехах с вредным производством, для разложения вредных химических соединений и устранения запахов, улучшения хранения сельскохозяйственной продукции, отпугивания грызунов из помещений.

Библиографический список

1. Токарев А.В. Коронный разряд и его применение. – Бишкек: КРСУ, 2009. – 138 с.
2. Криштафович И.А., Криштафович Ю.А. Ионный ветер и его применение. URL: <http://www.tree-air.com/ion.pdf> (дата обращения: 10.10.2013).
3. Королев А.Е., Васильев В.В., Верещагин Н.М., Шемарин К.В. Эффект электрического ветра в коронном разряде и его использование в технике // Фундаментальные и прикладные проблемы физики: Материалы VII международной научно-технической конференции. – Саранск: МГПИ. – 2012. – С.63–66
4. Васильев В.В., Верещагин Н.М., Королёв А.Е., Шемарин К.В. Вентиляция и очистка воздуха электрическим ветром в коронном разряде // Новые технологии в промышленности и сельском хозяйстве: материалы I-ой всероссийской заочной научно-практической конференции. – Бийск: ООО «МЦТ». – 2012. – С. 25-27.
5. Козлов Б.А., Соловьев В.И. Предельный ток многоострийного коронного разряда // Журнал технической физики. – 2006. – Том 76. – Вып. 7.
6. Патент № 2492394 РФ. Устройство для вентиляции воздуха / Н.М. Верещагин, А.Е. Королев, К.В. Шемарин.
7. Райзер Ю.П. Физика газового разряда: Учеб. Руководство. – М.: Наука, 1987. – 592 с.
8. Кухлинг Х. Справочник по физике. – М.: Мир, 1982. – 520 с.

УДК 621.387

Н.Н. Бисярин, Е.Я. Черняк, С.С. Волков

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СПЕКТРОМЕТР ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ С ИОННЫМ ИСТОЧНИКОМ НА ОСНОВЕ НЕПРЕРЫВНОГО КОРОННОГО РАЗРЯДА

Приведены результаты экспериментального исследования характеристик спектрометра ионной подвижности с ионным источником на основе коронного разряда. Рассмотрено влияние напряженности электрического поля в области дрейфа ионов и длительности импульса инжекции на чувствительность и разрешающую способность спектрометра. Исследовано влияние расхода дрейфового газа на интенсивность ионного пика. Проведен анализ тестовых примесей в атмосфере воздуха.

Ключевые слова: спектрометрия ионной подвижности, дрейфовая трубка, подвижность ионов.

Введение. Высокочувствительный анализ следовых количеств примесей в окружающей атмосфере остается актуальной задачей. Наиболее быстродействующим методом для анализа многоатомных химических соединений примесных концентрации в газах при атмосферном давлении является спектрометрия ионной подвижности. Экспрессность анализа, высокая чувствительность, отсутствие вакуумных систем и портативность делают метод перспективным для решения широкого круга аналитических задач.

Целью данной работы является экспериментальное исследование характеристик дрейфовой трубки спектрометра ионной подвижности с источником ионов на основе непрерывного коронного разряда.

Одним из основных узлов аналитической ячейки, как, собственно, и всего спектрометра ионной подвижности является дрейфовая трубка. В дрейфовой трубке осуществляется разделение ионов на группы по подвижности и тем самым реализуется метод. К дрейфовой трубке предъявляются определенные требования. Во-первых, в области дрейфа должно обеспечиваться электрическое поле с высокой степенью однородности. Во-вторых, конструкция дрейфовой трубки должна обеспечивать замкнутость (герметичность) внутреннего объема. В-третьих, материалы внутренней поверхности трубки должны обладать низкой адсорбционной способностью для предотвращения «эффекта памяти».

Конструкция и принцип действия. В данной работе разработана дрейфовая трубка, образованная совокупностью чередующихся метал-

лических и диэлектрических колец, объединенных в единый пакет длиной 6,5 см и внутренним диаметром 4,9 см. На её входе размещен ионный затвор, на выходе – коллектор, отделенный от пространства дрейфа апертурной сеткой. С обратной стороны коллектора установлен цельнометаллический экран с отверстием для крепления коллектора с помощью диэлектрической муфты и вывода сигнального провода. Во избежание наводок вывод коллектора окружен заземленным корпусом. Электрометрический усилитель расположен в едином с коллектором корпусе и отделен от него экраном. Разработанная конструкция обеспечивает минимальное воздействие на сигнал ионного тока внешних помех. Вывод сигнала с электрометрического усилителя осуществляется с помощью коаксиального разъема. Через экранированный коаксиальный кабель преобразованный в напряжение сигнал поступает на вход АЦП. Обработка и передача данных с электрометрического усилителя на компьютер и управление работой аналитической ячейки осуществляется с помощью 14-битного 32-канального универсального модуля АЦП/ЦАП. Связь модуля АЦП/ЦАП с персональным компьютером осуществляет по шине USB 2.0. Для повышения функциональности и облегчения работы с данными с датчика разработано специальное программное обеспечение. Оконный интерфейс программы позволяет осуществлять оперативное управление параметрами регистрации аналоговых данных.

Результаты и обсуждение. Напряженность электрического поля определяет скорость дрей-

фа ионного пакета и оказывает существенное влияние на интенсивность детектируемого пика (рисунок 1).

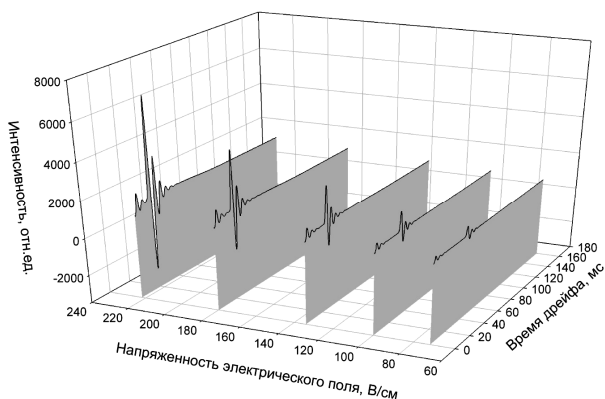


Рисунок 1 – Спектр ионов в атмосфере воздуха для нескольких значений напряженности электрического поля в пространстве дрейфа

Интенсивность детектируемого пика ионного сигнала пропорционально возрастает с ростом напряженности ускоряющего поля в области дрейфа (рисунок 2).

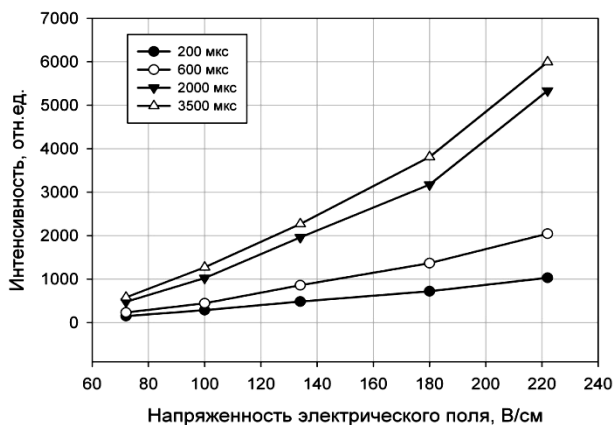


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности детектируемого пика от напряженности электрического поля в области дрейфа для различных значений длительности инжектирующего импульса

Заметим, что чем больше один из параметров, тем более сильное влияние оказывает другой. Например, при напряженности электрического поля в области дрейфа $E = 100$ В/см увеличение длительности инжектирующего импульса $t_{инж}$ с 200 мкс до 3500 мкс вызывает рост интенсивности детектируемого пика в 4,4 раза (с 287 до 1273 отн.ед.), а при $E = 180$ В/см – в 5,28 раз (с 721 до 3810 отн.ед.), и, наоборот, для $t_{инж} = 200$ мкс увеличение напряженности поля с 100 до 180 В/см вызывает рост интенсивности детектируемого пика в 2,5 раза (с 287 до 721 отн.ед.), а при $t_{инж} = 3500$ мкс – в 3 раза (с 1273 до 3810 отн.ед.).

Вышесказанное объясняется несколькими

факторами. Рост длины инжектируемого ионного пакета вызывает увеличение количества ионов на входе дрейфовой трубки. Увеличение напряженности электрического поля в области дрейфа приводит к сокращению времени пребывания ионов в указанном пространстве, что ведет к снижению потерь ионов в процессе дрейфа. Рост напряженности вызывает уменьшение времени дрейфа (рисунок 3).

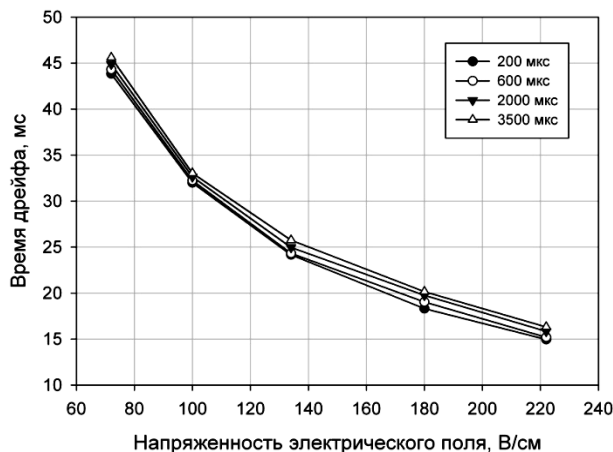


Рисунок 3 – Зависимость времени дрейфа ионов от напряженности электрического поля в области дрейфа для нескольких значений длительности инжектирующего импульса

При напряженности $E = 100$ В рост длительности инжектирующего импульса $t_{инж}$ с 200 мкс до 3500 мкс вызывает увеличение времени дрейфа на 3,25 % (с 32 до 33,04 мс), а при $E = 180$ В/см – на 10 % (с 18,32 мс до 20,16 мс) в результате уширения инжектируемого сгустка ионов и смещения его середины в сторону большего времени. Наоборот, для $t_{инж} = 200$ мкс рост напряженности поля с 100 до 180 В/см приводит к уменьшению времени дрейфа в 1,74 раза (с 32 мс до 18,32 мс), а при $t_{инж} = 3500$ мкс – в 1,64 раза (с 33,04 мс до 20,16 мс) за счет увеличения скорости дрейфа ионного сгустка. Наблюдаемое небольшое смещение в сторону увеличения времени дрейфа при увеличении длительности инжектирующего импульса связано с уширением инжектируемого в область дрейфа ионного пакета.

Коэффициент подвижности ионов K связан со временем их дрейфа t соотношением:

$$K = \frac{d}{E \cdot t}, \quad (1)$$

где d – длина области дрейфа, E – напряженность электрического поля. Зависимость коэффициента подвижности от напряженности поля для нескольких значений $t_{инж}$ приведена на рисунке 4.

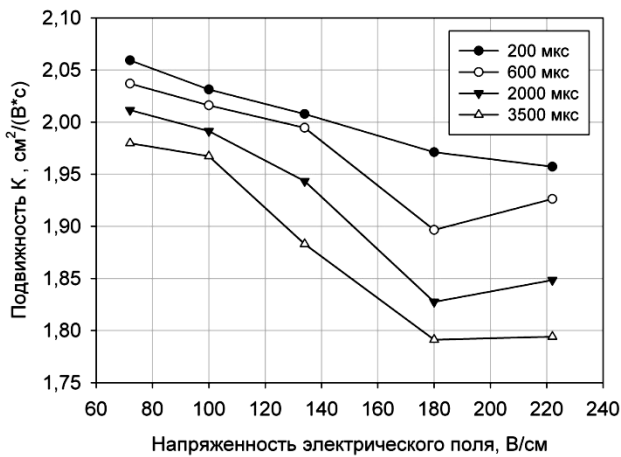


Рисунок 4 – Зависимость коэффициента подвижности от напряженности электрического поля в области дрейфа для нескольких значений длительности инжектирующего импульса

Разрешающая способность спектрометра ионной подвижности описывается соотношением:

$$R = \frac{t_d}{\Delta t}, \quad (2)$$

где t_d – время дрейфа ионного пакета, Δt – ширина пика на полувысоте. Ширина пика определяется уширением ионного пакета в области дрейфа.

Рост длительности инжектирующего импульса $t_{инж}$ приводит к увеличению суммарного заряда инжектируемого в область дрейфа и соответственно увеличению интенсивности детектируемого пика. В то же время с увеличением длины ионного сгустка снижается разрешающая способность спектрометра.

Величина напряженности электрического поля в области дрейфа оказывает существенное влияние на аналитические характеристики спектрометра. Рост напряженности поля сокращает время нахождения ионного сгустка в области дрейфа, тем самым снижает эффективность разделения ионов на группы. В то же время при быстрой транспортировке ионного сгустка к коллектору сокращаются ионные потери и увеличивается суммарный заряд, детектируемый коллектором, что положительно сказывается на чувствительности спектрометра. При увеличении длительности инжектирующего импульса возрастает суммарный заряд на входе в область дрейфа и соответственно увеличивается чувствительность. Наоборот, рост длительности инжектирующего импульса увеличивает длину инжектируемого в область дрейфа ионного пакета и при прочих равных условия снижает разрешающую способность спектрометра (рисунок 5).

На конечную ширину детектируемого коллектором пика в разной степени оказывает влия-

ние несколько факторов: диффузионное уширение, кулоновское взаимодействие ионов, неоднородность электрического поля, ионно-молекулярные реакции и процессы образования кластеров в области дрейфа, время формирования ионного пакета и аппаратное уширение.

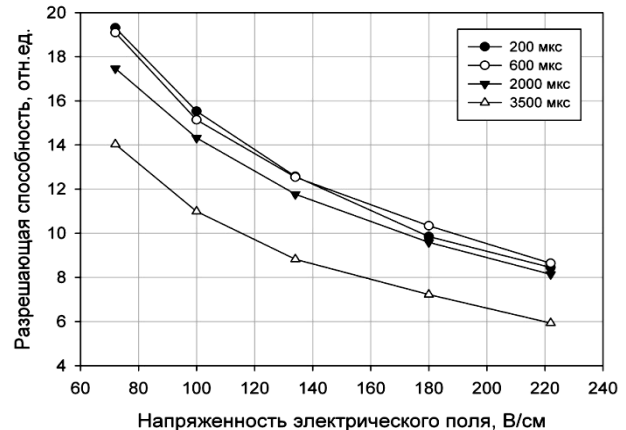


Рисунок 5 – Зависимость разрешающей способности от напряженности электрического поля в области дрейфа для различных значений длительности инжектирующего импульса

Оценить влияние указанных факторов на разрешающую способность можно с помощью соотношения:

$$\Delta t^2 = t_1^2 + t_2^2, \quad (3)$$

где t_1 – ширина пика в момент образования, которая определяется временем формирования ионного пакета при прохождении ионного затвора, t_2 – физическими факторами (диффузией и кулоновским взаимодействием), вызывающими уширение ионного пакета при его движении в области дрейфа.

Основной вклад в уширение ионного пакета при прохождении области дрейфа вносят диффузионные процессы. Диффузионное уширение для слабых электрических полей описывается выражением [1]:

$$\Delta t_{diff} = \left[\frac{16 \cdot k \cdot \ln 2}{q \cdot V} \cdot T \right]^{1/2} \cdot t_d, \quad (4)$$

где V – падение напряжения на пространстве дрейфа, q – заряд иона, t_d – время дрейфа.

Для описания экспериментальных данных зависимости ширины пика от физических и аппаратных факторов используется [2] соотношение:

$$\Delta t^2 = \gamma + \beta \cdot t_p^2 + \alpha \cdot T \cdot \frac{t_d^2}{V}, \quad (5)$$

t_p – длительность импульса инжекции, t_d – время дрейфа, T – абсолютная температура, V – напряжение на камере дрейфа, α , β , γ – эмпирические коэффициенты.

Оценим влияние параметра $T \cdot \frac{t_d^2}{V}$, характеризующего воздействие диффузионных процессов на ширину детектируемого пика. В условиях эксперимента температура в области дрейфа остается постоянной, регистрируются время дрейфа ионного пакета и напряженность электрического поля. Для разработанной нами конструкции аналитической ячейки зависимость Δt^2 от $T \cdot \frac{t_d^2}{V}$ приведена на рисунке 6.

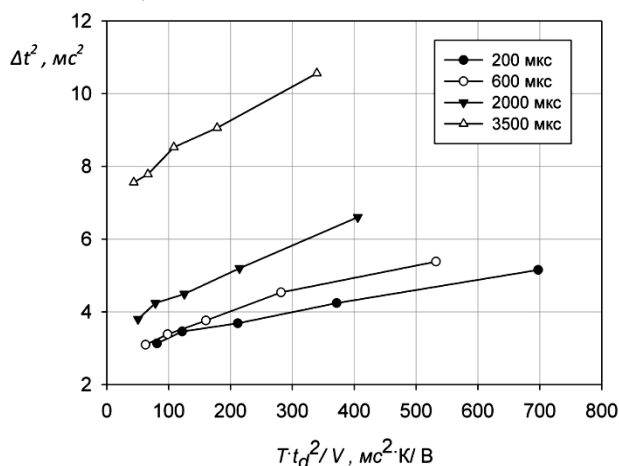


Рисунок 6 – Зависимость квадрата ширины пика от физических и аппаратных факторов для нескольких значений длительности инжектирующего импульса

С ростом длительности инжектирующего импульса возрастает суммарный заряд, инжектируемый в область дрейфа, и увеличивается наклон зависимости относительно оси абсцисс и возрастает скорость уширения пика с увеличением параметра $T \cdot \frac{t_d^2}{V}$.

Авторы работы [2] при рассмотрении аналогичных характеристик другой модели спектрометра объяснили ход зависимости увеличением влияния кулоновского взаимодействия в ионном пакете. При увеличении длительности инжектирующего импульса с 200 до 3500 мкс наклон зависимости Δt^2 от $T \cdot \frac{t_d^2}{V}$ возрастает и соответственно возрастает расширение сгустка с ростом величины t_d .

Влияние расхода дрейфового газа на чувствительность и разрешающую способность. В результате того, что химические соединения поступают на анализ непосредственно из атмосферы, возможна адсорбция молекул анализируемых веществ на стенках ионного источника и проникновение их в область дрейфа. Ввиду вы-

сокой чувствительности в спектрометре ионной подвижности наблюдается явление последствия, т.е. регистрация пиков веществ после прекращения поступления их из внешней атмосферы, получившее название эффекта памяти. Проникновение молекул исследуемых химических соединений в область дрейфа вызывает образование ионных кластеров между ионами и нейтральными молекулами образца, что снижает воспроизводимость спектров.

Для устранения указанных недостатков в области дрейфа формируется однонаправленный поток газа, называемого дрейфовым или буферным газом, продуваемый в противоположном движению ионов направлении, целью которого является сведение к минимуму времени пребывания нейтральных молекул в ионном источнике и предотвращение попадания молекул вводимой пробы в область дрейфа. В качестве дрейфового газа в спектрометре ионной подвижности обычно применяют очищенный воздух, реже гелий, азот. Состав дрейфового газа влияет на состав образованных в спектрометре ионной подвижности первичных ионов [3] и коэффициент сепарации ионов [4].

В данной работе проведено исследование характера влияния потока дрейфового газа, прокачиваемого через пространство дрейфа в противоположном движению ионов направлении, на характеристики экспериментального спектрометра ионной подвижности с ионным источником на основе коронного разряда. В качестве дрейфового газа в работе используется лабораторный воздух.

Для формирования газового потока используется регулируемый побудитель расхода. Снижение возмущений газа и создаваемых ими помех осуществляется в ресивере. Далее, газовый поток через входной патрубок коллекторного узла вводится в пространство дрейфа.

Основными показателями эффективной работы спектрометра являются такие аналитические характеристики, как чувствительность и разрешение. Характер влияния скорости потока газа на чувствительность прибора оценивается по динамике изменения интенсивности пика. Эксперимент показал, что газовый поток существенно влияет на общий заряд, детектируемый коллектором, а как следствие, на чувствительность прибора. Интенсивность пика определяется относительно уровня фонового сигнала и почти линейно уменьшается с увеличением расхода газа (рисунок 7). В то же время фоновый сигнал также подвержен влиянию со стороны потока газа.

С ростом расхода дрейфового газа наблюда-

ется снижение разрешения пика. В дополнение к этому наблюдается смещение пика в сторону больших времен дрейфа. Время дрейфа изменяется с 25.28 мс в отсутствие встречного потока до 25.52 мс для расхода дрейфового газа величиной 2.28 л/мин, что происходит ввиду возникновения дополнительного сопротивления движению ионов со стороны газового потока.

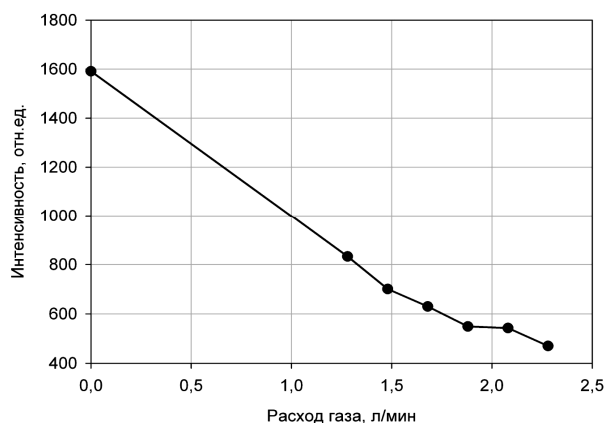


Рисунок 7 – Зависимость интенсивности от расхода газа, прокачиваемого сквозь трубку дрейфа во встречном ионном движении направлении

Встречный поток дрейфового газа в спектрометре ионной подвижности выполняет важные функции. Во-первых, позволяет минимизировать влияние эффекта памяти. Во-вторых, препятствует попаданию в область дрейфа молекул пробы и тем самым предотвращает образование ионных кластеров в пространстве дрейфа между ионами и нейтральными молекулами образца, что позволяет достичь более высокой воспроизводимости спектров. В то же время результаты эксперимента с описанным выше экспериментальным спектрометром ионной подвижности показали, что увеличение расхода газа вызывает снижение как чувствительности, показателем чего является уменьшение интенсивности пика, так и разрешения. Вследствие этого, при разработке спектрометра ионной подвижности следует принимать во внимание двоякое влияние встречного потока дрейфового газа на технические характеристики прибора.

Встречный поток газа приводит к увеличению относительного пути движения сепарируемых ионов, что должно приводить к улучшению разрешения спектрометра. Однако эксперименты показывают на кажущееся ухудшение разрешения. Эксперименты показывают уширение пиков с ростом расхода газа. Это уширение связано с увеличением временного интервала между неразрешенными пиками. Получаемые спектры, содержащие информацию о многоатомных при-

месях в анализируемом газе, удобны для последующей математической расшифровки методами свертки или другими методами.

Исследование спектров набора тестовых химических соединений спектрометром с двухсеточным ионным затвором. Взрывоопасные химические соединения наиболее четко детектируются в отрицательной моде. На рисунке 8 представлена эволюция спектра смеси лекарственного нитроглицерина и абиетиновой кислоты с изменением расхода дрейф-газа с 0 л/мин до 2.28 л/мин, прокачиваемого через ячейку дрейфа во встречном движении ионов направлении.

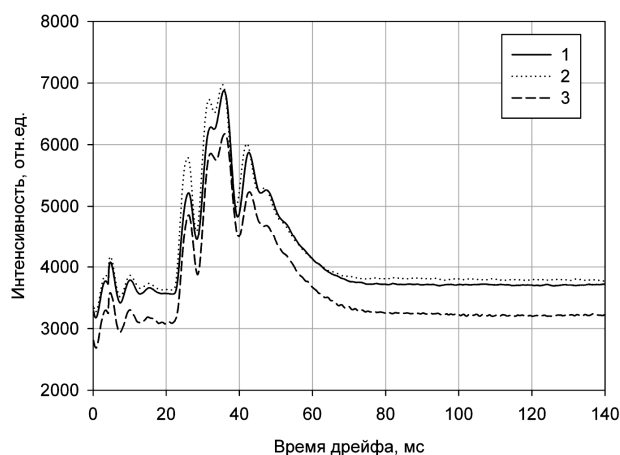


Рисунок 8 – Спектр смеси нитроглицерина и абиетиновой кислоты в атмосфере лабораторного воздуха: 1 – в отсутствие встречного движения ионов газового потока, 2 – встречный воздушный поток с расходом 1,28 л/мин, 3 – встречный воздушный поток 2,28 л/мин

Выводы

1. Интенсивность детектируемого пика с увеличением расхода дрейфового газа линейно уменьшается. Сопротивление со стороны встречного потока газа при расходе 2,28 л/с затягивает время дрейфа по отношению к нулевому потоку на 0,24 мс.

2. Рост напряженности электрического поля сокращает время пребывания ионного сгустка в области дрейфа, что снижает эффективность разделения ионов на группы. Однако при быстрой транспортировке снижается уровень потерь ионов в процессе дрейфа.

3. Увеличение относительного пути движения сепарируемых ионов должно приводить к улучшению разрешения. Однако эксперименты показывают на кажущееся ухудшение разрешения. Эксперименты показывают уширение пиков с ростом расхода газа. Это уширение связано с увеличением временного интервала между неразрешенными пиками.

4. При установленных параметрах аналитической ячейки осуществлена регистрация ком-

понентов смеси лекарственного нитроглицерина и абиетиновой кислоты при изменении расхода дрейфового газа, движущегося во встречном движении ионов направлении, с 0 до 2,28 л/с.

Библиографический список

1. William F. Siems, Ching Wu, Edward E. Tarver, and Herbert H. Hill, Jr., Paul R. Larsen and Dennis G. McMinn Measuring the Resolving Power of Ion Mobility Spectrometers // Anal. Chem. 1994, 66, P. 4195 – 4201.
2. Краснов Н.В., Паульс Я.И., Самокиш А.В., Самокиш В.А., Хасин Ю.И. Разрешающая способность ион-дрейфового спектрометра двойного последова-

тельного разделения ионов с ионизацией коронным разрядом. Научное приборостроение. 2007. Том 17. № 1. С. 40–48.

3. Timothy W. Carr Comparison of the Negative Reactant Ions Formed in the Plasma Chromatograph by Nitrogen, Air, and Sulfur Hexafluoride as the Drift Gas with Air as the Carrier Gas // Anal. Chem., vol. 51, no. 6, 1979, P. 705 – 711.

4. G. Reid Asbury, Herbert H. Hill, Jr. Using Different Drift Gases To Change Separation Factors (α) in Ion Mobility Spectrometry // Anal. Chem., Vol. 72, No. 3, 2000, P. 580 – 584.

УДК 621.384.8

В.С. Гуров, П.И. Кукса

ГИПЕРБОЛОИДНЫЙ ОСЕСИММЕТРИЧНЫЙ ЭНЕРГОАНАЛИЗАТОР С КОНУСНЫМ ТОРЦОВЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Приводятся результаты расчетов параметров гиперболоидного осесимметричного энергоанализатора с одним торцевым электродом. Представляются геометрия и ионно-оптическая схема энергоанализатора. Построены зависимости влияния различных параметров на энергетическое разрешение и светосилу, а также параметра эффективности.

Ключевые слова: электронная и ионная оптика, энергоанализатор.

Введение. Перспективность использования гиперболоидных осесимметричных электродных систем для создания энергоанализаторов заряженных частиц показана в [1-3]. Проведенный расчет таких устройств [4] показал, что наибольшей эффективностью в режиме пролета обладают энергоанализаторы, выполненные на гиперболоидных осесимметричных электродных системах, у которых гиперболические торцевые электроды вырождаются в асимптотические, конусные. При этом возможна замена как одного, так и сразу двух гиперболических торцевых электродов конусными. В настоящей работе приведены результаты расчетов параметров гиперболоидного осесимметричного энергоанализатора с одним конусным торцевым электродом и влияния на них различных факторов: входной энергии частиц, геометрического фактора электродной системы, удаленности точечного источника, ширины и положения селектирующей щели.

Разработка и расчетные параметры. Геометрия предлагаемой гиперболоидной осесимметричной электродной системы и ионно-оптическая схема энергоанализатора с пролетом частиц, которая может быть на ней реализована, представлена на рисунке 1.

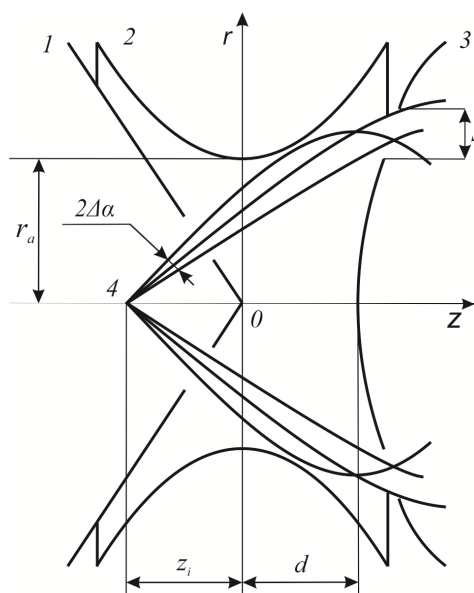


Рисунок 1 - Геометрия гиперболоидного осесимметричного энергоанализатора с конусным торцевым электродом

Электродная система образована тремя электродами: двумя торцевыми (входным конусным 1 и выходным гиперболическим 3) и кольцевым 2, который является гиперболоидом вращения.

Уравнение входного торцового электрода имеет вид:

$$2z^2 = r^2,$$

и представляет собой уравнение асимптотических поверхностей полной гиперболоидной осесимметричной электродной системы [4].

Уравнение выходного торцового электрода имеет вид:

$$2z^2 = r^2 + 2d^2.$$

Для кольцевого электрода имеем следующее уравнение:

$$r^2 + r_a^2 = 2z^2.$$

Величины r_a и d являются характерными размерами электродной системы и равны наименьшим расстояниям от ее центра до кольцевого и торцового электродов соответственно. Отношение $\gamma = r_a/d$ представляет собой геометрический фактор электродной системы.

Распределение потенциала в рабочем объеме предлагаемого энергоанализатора и уравнения движения зараженных частиц в нем аналогичны энергоанализатору на полной гиперболоидной электродной системе [4]. Частицы из точечного источника 4, расположенного на оси системы и удаленного от ее центра на расстояние z_i , вводятся в поле энергоанализатора через соосные кольцевые щели во входном и выходном торцовых электродах. Подбирая начальные условия ввода (координату, угол, энергию) частиц, можно осуществить в плоскости выходного торцового электрода пространственную фокусировку частиц первого порядка.

В качестве расчетных параметров энергоанализатора использовались разрешение по энергиям и светосила. Разрешение по энергиям определялось по ширине аппаратной функции на ее полувысоте, светосила рассчитывалась по величине телесного угла как:

$$\Omega = \Delta\alpha \sin \alpha_{-p} \cdot 100\%,$$

где $\Delta\alpha$ – полураствор входных углов, α_{-p} – средний угол ввода частиц в энергоанализатор. Энергия анализируемых частиц характеризуется энергетическим фактором P , равным $P = \sqrt{U_i/U_K}$, где U_i – входная энергия частиц, U_K – потенциал кольцевого электрода. При расчете параметров допускалась идеальность точечного источника и распределения потенциала в рабочем объеме анализатора.

Результаты проведенных расчетов показывают, что сильное влияние на параметры предлагаемого энергоанализатора оказывает ширина S селективирующей щели. Так, увеличение S от

0,01d до 0,1d приводит для $P=1,0$, $z_i=-d$ и $\gamma=1,0$ к возрастанию светосилы системы с 3 до 10,7%. Разрешение по энергиям при этом падает с 475 до 55 (рисунок 2).

Расчет влияния ширины селективирующей щели на разрешение $R_{0,5}$ и светосилу Ω энергоанализатора для различных значений геометрического фактора γ , удаленности точечного источника z_i , энергетического фактора P показал, что аналогично [4] достаточно хорошо выполняются соотношения вида:

$$R_{0,5} = v_R(P, z_i, \gamma)/S, \Omega = v_\omega(P, z_i, \gamma)\sqrt{S}.$$

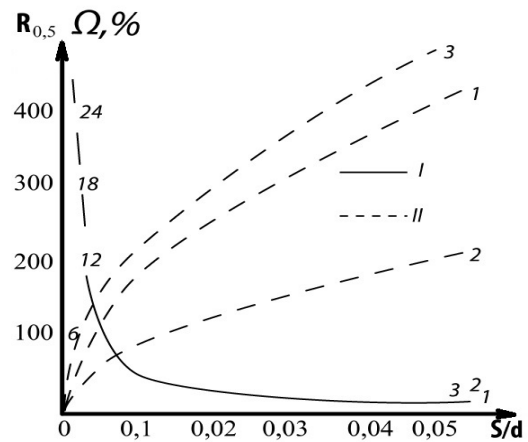


Рисунок 2 - Влияние ширины селективирующей щели S на его разрешение по энергиям $R_{0,5}$ (I) и светосилу Ω (II) для $P=1,0$, $\gamma=1$, $z_i=0$ (1); $\gamma=1$, $z_i=-d$ (2); $\gamma=0,5$, $z_i=0$ (3)

При этом произведение величин $R_{0,5}\Omega^2$ может также выступать для этого типа гиперболоидного энергоанализатора в качестве параметра эффективности Q [4], поскольку эта величина не зависит от ширины селективирующей щели, а определяется только условиями анализа частиц, т.е. набором величин P , z_i и γ .

Основные параметры, которые показаны на рисунке 3, имеют следующие значения: 1 - $\gamma=2$, $z_i=-d$; 2 - $\gamma=2$, $z_i=0$; 3 - $\gamma=1$, $z_i=0$; 4 - $\gamma=1$, $z_i=-d$; 5 - $P=1$, $z_i=0$; $P=1,6$, $z_i=-d$; 7 - $P=1,2$, $z_i=-d$; 8 - $P=0,3$, $z_i=0$; 9 - $\gamma=1$, $P=1,0$; 10 - $\gamma=1$, $P=1,6$. Сплошной линией обозначаются значения энергетического разрешения, а пунктирной – светосила энергоанализатора.

Увеличение энергетического фактора P приводит к увеличению разрешения энергоанализатора и к уменьшению, или слабому влиянию на светосилу прибора, что определяется величиной γ и z_i (рисунок 3, а). Падение светосилы с

увеличением P наблюдается лишь для положения источника на входном торцовом электроде, т.е. $z_i = 0$.

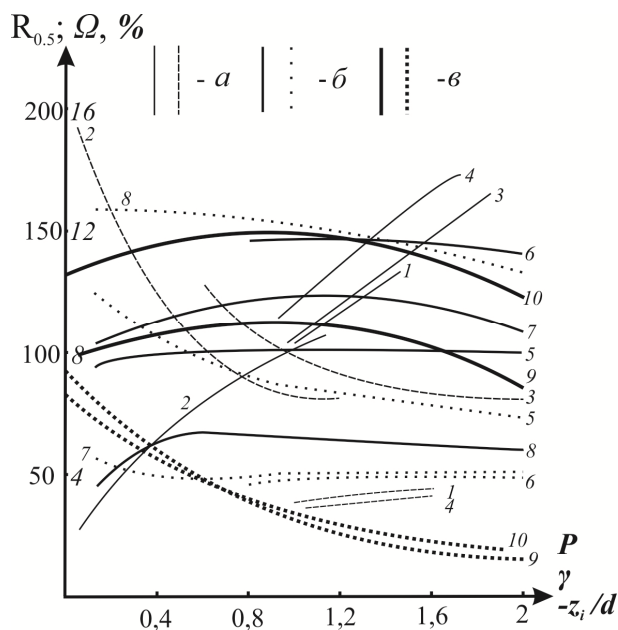


Рисунок 3 - Влияние энергетического фактора P (а), геометрического фактора γ электродной системы (б) и удаленности точечного источника z_i (в) на разрешение по энергиям $R_{0,5}$ и светосилу Ω энергоанализатора

Зависимость параметра эффективности от энергетического фактора так же неоднозначна (рисунок 4, а).

Условия ввода, используемые для построения рисунка 4, имеют следующие значения: 1 - $\gamma = 2$, $z_i = 0$; 2 - $\gamma = 2$, $z_i = -d$; 3 - $\gamma = 1$, $z_i = 0$; 4 - $\gamma = 1$, $z_i = -d$; 5 - $\gamma = 0,5$, $z_i = 0$; 6 - $\gamma = 0,2$, $z_i = 0$; 7 - $P = 1,0$, $z_i = -d$; 8 - $P = 0,3$, $z_i = 0$; 9 - $P = 1,0$, $z_i = 0$; 10 - $\gamma = 1$, $P = 1,0$; 11 - $\gamma = 0,5$, $P = 1,0$; 12 - $\gamma = 2$, $P = 1,0$.

Для положения источника на входном торцовом электроде ($z_i = 0$) и $\gamma > 0,5$ эффективность энергоанализатора с увеличением P падает. Для $\gamma = 0,5$ и $z_i = 0$ зависимость $Q = f(P)$ имеет максимум при $P = 0,3$. Для $\gamma < 0,5$ и $z_i = 0$ эффективность энергоанализатора возрастает с увеличением P и начинает слабо меняться при $P > 1,2$. Для случая ввода частиц из бесполевого пространства всегда с увеличением P эффективность энергоанализатора возрастает.

Влияние геометрии электродной системы на параметры энергоанализатора и на его эффективность показано на рисунках 3, а и 4, б.

Анализ приведенных зависимостей показывает, что для источника заряженных частиц, вынесенного из поля, влияние γ незначительно,

оптимальным значением для этого случая является $\gamma = 1$, для которого зависимость $Q = f(\gamma)$ имеет максимум. Для случая положения источника на входном торцовом электроде разрешение, светосила и эффективность энергоанализатора сильно зависят от величины γ . Оптимальной величиной γ для значений энергетического коэффициента $P < 1$ является $\gamma \leq 0,5$, для которой эффективность в 2,5 – 3 раза выше, чем для $\gamma = 2$.

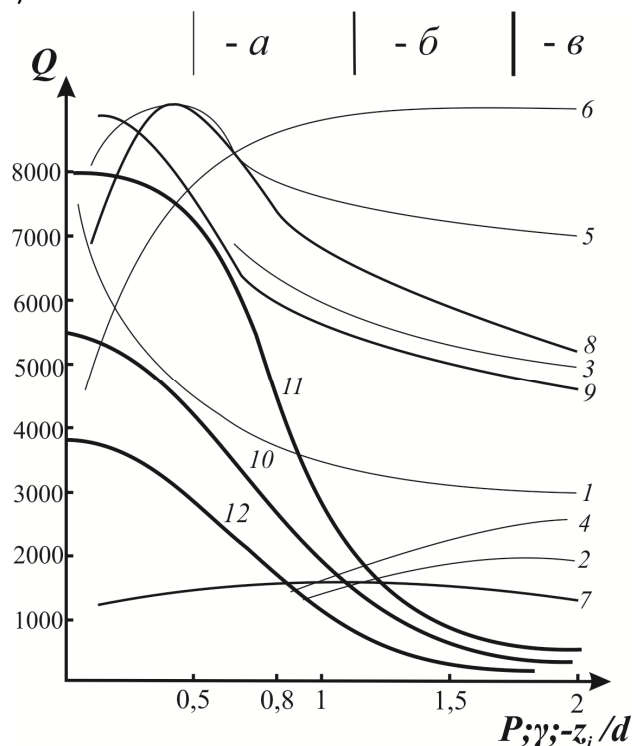


Рисунок 4 - Зависимость параметра эффективности Q энергоанализатора от величины энергетического фактора P (а), геометрического фактора γ электродной системы (б) и удаленности точечного источника z_i (в) для различных условий ввода

Увеличение удаленности точечного источника от центра системы приводит к уменьшению светосилы энергоанализатора (рисунок 3, в). Зависимость разрешения от z_i имеет максимум для $z_i = -1,2d$. В целом же эффективность энергоанализатора с увеличением z_i падает, при этом изменение z_i от 0 до $-2d$ приводит к уменьшению Q от $8,2 \cdot 10^3$ до $2,5 \cdot 10^2$, т.е. более чем в 30 раз (рисунок 4 в).

Заключение. Анализ зависимостей разрешения гиперболического энергоанализатора с конусным входным торцовым электродом от светосилы для различных условий ввода показал, что наиболее светосильным прибором данного типа является энергоанализатор с $\gamma = 0,2$ и

положением источника на входном электроде с $z_i = 0$, позволяющий получить при разрешении 100 светосилу около 10 %, что выше, чем у лучших энергоанализаторов типа цилиндрическое зеркало [5].

Библиографический список

1. Овсянников Л.П., Явор С.Я.// ЖТФ. 1978. т.48. № 6. С. 1306-1308.

2. Заиквара В.В., Ильин А.М., Крючков В.Ф.// ЖТФ. 1977. т. 47. № 7. С. 1572-1574.

3. Гуров В.С.// В сб. «Электроника», Рязань, РРТИ. 1976. С. 77-79.

4. Шеретов Э.П., Гуров В.С.// ЖТФ. 1985. т. 55. № 8. С. 1632-1635.

5. Горелик В.А., Машинский Ю.П., Протопопов О.Д., Шапиро А.А.// Изв. АН СССР. Сер. физ. 1976. т. 40. № 12. С. 2633-2636.

УДК 621.318.8

Ю.В. Черкасова, А.С. Иваников

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ МИКРОВОЫСТУПОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ВАКУУМНЫХ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫХ КОНТАКТОВ

Приведено корректное решение задачи о нагреве модельного катодного микровыступа. Разработана компьютерная модель развития во времени тепловой неустойчивости катодных микровыступов.

Ключевые слова: *тепловая неустойчивость, катодный микровыступ, вакуумный магнитоуправляемый контакт, эффект Ноттингама, автоэлектронная эмиссия.*

Введение. Тепловая неустойчивость катодных микровыступов, нагреваемых текущим через них автоэмиссионным током, в настоящее время считается наиболее вероятной причиной инициирования пробоя, особенно в случае импульсных напряжений. Согласно модели катодного инициирования пробоя приложенное к вакуумному промежутку напряжение обуславливает возникновение автоэмиссионного тока, эмитируемого микронеровностями поверхности катода. Протекание автоэлектронного тока через острия на катоде нагревает их благодаря джоулевому теплу и эффекту Нортгейма. Критическое значение плотности тока, при которой возможен лавинообразный процесс протекания температуры, в зависимости от высоты и площади микровыступа колеблется в пределах от 10^7 А/см² до $2 \cdot 10^8$ А/см² [7].

Временное изменение напряженности электрического поля в принципе можно сравнить с импульсным воздействием напряжения длительностью, равной времени резкого увеличения напряженности, т.е. $\leq (1 \div 5) \cdot 10^{-6}$ с. По методике, предложенной в [7], для нашего случая был проведен оценочный расчет по разработанной программе изменения температуры микровыступа.

Целью данной работы являются исследование тепловой неустойчивости цилиндрическо-

го выступа, нагреваемого автоэмиссионным током, и разработка компьютерной модели процесса разогрева объекта.

Теоретическое решение задачи. Рассмотрим нагрев модельного цилиндрического выступа автоэмиссионным током j (рисунок 1). При этом будем использовать однотемпературную модель $T_e = T_\phi = T$, где T_e – температура электронов, T_ϕ – температура кристаллической решетки. Так как показывают расчеты [1,2], температура T_e заметным образом отличается от температуры T_ϕ только в течение времени $t \leq 5 \cdot 10^{-10}$ с. Поскольку рассматриваемый здесь диапазон времени развития неустойчивости проводящего цилиндра оказывается на $1 \div 2$ порядка больше, то этот эффект можно не учитывать.

Уравнение теплового баланса выступа в одномерном приближении имеет вид [3]:

$$\rho_1 c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + j^2 \rho_0 [1 + \alpha (T - T_0)] - \frac{2\varepsilon \sigma T^4}{r} - \frac{\rho_0 e^{-L/RT} vL}{2rkT}, \quad (1)$$

где ρ_1 – плотность материала катода; c – его теплоемкость; λ – коэффициент теплопроводности катодного материала; ρ_0 – его удельное

электрическое сопротивление при $T = T_0$; α – температурный коэффициент удельного электрического сопротивления; r – радиус цилиндра; ε – степень черноты материала катода; σ – постоянная Стефана – Больцмана; v – тепловая скорость атомов испарившегося металла; L – теплота испарения; R – универсальная газовая постоянная; k – постоянная Больцмана; $p = p_0 e^{-L/RT}$ – давление пара материала катода при температуре T .

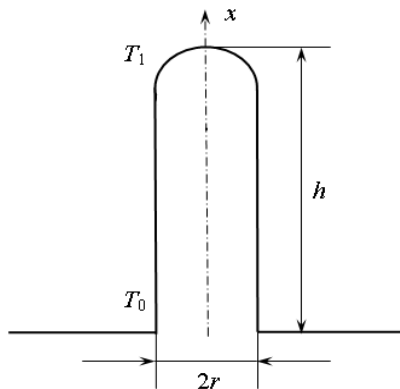


Рисунок 1 – Схема модельного катодного выступа

Два последних слагаемых в уравнении (1) учитывают охлаждение выступа за счет излучения и испарения. Но так как охлаждение излучением играет стабилизирующую роль только в случае длинных ($h > 10$ мкм) выступов, а они встречаются только в исключительных случаях, например при рассмотрении модельных экспериментов с одиночными острями, то в данной задаче два последних слагаемых в (1) можно опустить.

Плотность автоэлектронного тока с поверхности при $T > 0$ К имеет вид [3]:

$$j = j_0 \frac{\pi k T}{d \sin(\pi k T / d)} = j_0 \frac{DT}{\sin(DT)}, \quad (2)$$

где j_0 – плотность тока при $T = 0$ К, определяемая по напряженности электрического поля E из уравнения Фаулера - Нордгейма [4], $D = \pi k / d$ – параметр зависящий от j_0 [6].

Параметр d задается выражением $d = 9,76 \cdot 10^{-9} E / \sqrt{\varphi} t(E, \varphi)$ (эВ), где $t(E, \varphi)$ – табулированная функция от переменных E и φ . При $j_0 = 10^6 \div 2 \cdot 10^8$ А/см² зависимость D от j_0 аппроксимируется выражением вида: $D = a + b \log J$, где a и b – постоянные [3,6]. Эта аппроксимация использовалась при решении уравнения (1).

Граничное условие на вершине выступа

$$-\lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=h} = q_H, \quad (3)$$

где $q_H = \frac{j d}{e} \left(\frac{\pi^2 k^2 T_1^2}{\mu d} + \frac{\pi k T_1}{d} \operatorname{ctg} \frac{\pi k T_1}{d} \right)$ – поток

тепла, выделяющийся на вершине выступа в результате эффекта Ноттингама; T_1 – температура вершины выступа; μ – энергия Ферми. У основания выступа предполагается выполнение условия постоянства температуры $T = T_0$, где T_0 – начальная температура выступа, принята здесь равной 300 К, для упрощения решения задачи [3].

Для решения уравнения (1) перейдем к безразмерным параметрам $\Theta = (T - T_0) / T_0$, $\tau = \lambda t / \rho_1 c h^2$, $z = x / h$. Предположим, что значения λ и c постоянны в рассматриваемом диапазоне температур, так как характер данной задачи модельный, и равны их значениям в середине диапазона, например вблизи $T = 1000$ К. Перепишем уравнение (1) в безразмерном виде:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^2} + A(1 + \alpha T_0 \Theta) \left[\frac{DT_0(\Theta_1 + 1)}{\sin DT_0(\Theta_1 + 1)} \right]^2, \quad (4)$$

где $A = j_0^2 \rho_0 h^2 / \lambda T_0$; Θ_1 – температура на вершине выступа. Она зависит только от времени.

Граничные условия примут вид:

$$\left. \frac{\partial \Theta}{\partial z} \right|_{z=1} = -\frac{h q_H}{\lambda T_0}; \quad \Theta|_{z=0} = 0. \quad (5)$$

В качестве начального условия примем постоянное значение температуры на длине выступа $T = T_0$ или запишем в безразмерном виде $\Theta(z) \equiv 0$ при $t = 0$.

Чтобы решить уравнение (4), воспользуемся тем обстоятельством, что нелинейный множитель $\left[DT_0(\Theta_1 + 1) / \sin DT_0(\Theta_1 + 1) \right]^2$ в этом уравнении изменяется медленнее, чем аргумент $\Theta_1(\tau)$. При этом разобьем диапазон времени развития неустойчивости на временные отрезки $\Delta \tau$ и примем, что коэффициенты уравнения (4) на этих отрезках постоянны. Получающиеся таким образом уравнения решаются одно за другим.

При вычислении $DT_0(\Theta_1 + 1) / \sin DT_0(\Theta_1 + 1)$ на i -м отрезке принимается значение Θ_1 , полученное в конце $(i - 1)$ -го отрезка. Аналогично в граничном условии (5) принимается $q_H = const$, и в выражение для q_H подставляется значение Θ_1 на $(i - 1)$ -м отрезке [3].

Таким образом, получаем выражение для температуры вершины выступа в конце i -го промежутка времени:

$$\Theta_{1,i} = \frac{1}{\alpha T_0} \left(\frac{1}{\cos l_i} - 1 \right) + \frac{h q_{H,i-1}}{\lambda T_0 l_i} \operatorname{tg} l_i - \sum_{n=1}^{\infty} S_n(l_i) (-1)^{n+1} \exp \left[\left(l_i^2 - \frac{(2n-1)^2 \pi^2}{4} \right) \Delta \tau \right], \quad (6)$$

где

$$l_i = \sqrt{\alpha T_0 A} \frac{DT_0 (\Theta_{i-1} + 1)}{\sin DT_0 (\Theta_{i-1} + 1)}.$$

Начальным условием решения на i -м промежутке принимается распределение температур, полученное в конце предыдущего промежутка времени. Из этого условия получается соотношение для определения коэффициентов $S_n(l_i)$:

$$S_n(l_i) = C_n(l_i) - C_n(l_{i-1}) + S_n(l_{i-1}) \exp \left[\left(l_{i-1}^2 - \frac{(2n-1)^2 \pi^2}{4} \right) \Delta \tau \right]. \quad (7)$$

Расчет по этой формуле начинается с $i=1$. Для $i=1$ $S_n(l_1) = C_n(l_1)$. Параметр $C_n(l_i)$ определяется из следующего выражения, которое получено при решении уравнения с постоянными коэффициентами на i -м участке:

$$C_n(l_i) = \frac{8}{\left[(2n-1)^2 \pi^2 - 4l_i^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \times \left(\frac{2l_i^2}{\alpha T_0 \pi (2n-1)} + \frac{h q_{H,i}}{\lambda T_0} (-1)^{n+1} \right).$$

Геометрические размеры катодного выступа (острия) выбирались на основе экспериментальных данных, полученных в результате исследований состояния контактного покрытия с помощью растровых электронных и атомно-силовых микроскопов [4]. Эти исследования позволили оценить высоту острия, его примерный радиус, распределение по поверхности в зависимости от метода получения покрытия.

Кроме того, плотности автоэлектронного тока j_0 на каждом участке расчета определялись с учетом напряженности электрического поля по формуле Фаулера - Нордгейма с учетом изменения, рассчитываемого по формуле [8]:

$$E = \frac{U_0}{d_0 - \frac{at^2}{2}}.$$

Величина ускорения движения контактов

принималась постоянной $a = (1,1 \div 1,5) \cdot 10^4 \text{ м/с}^2$. Время движения контакт-деталей электродов определялось экспериментально по времени нарастания предпробойного тока и для исходного межэлектродного расстояния $d_0 = 0,5 \text{ мм}$ составило 275-300 мкс [4].

Результаты компьютерного моделирования. В настоящей работе на основе решения задачи о нагреве модельного катодного микровыступа была создана компьютерная модель механизма развития во времени тепловой неустойчивости катодных микровыступов. На основе методики, изложенной в работе [4], была разработана компьютерная программа расчета роста температуры микроострия на катоде при плотности тока $\geq 1 \cdot 10^7 \text{ А/см}^2$. Значение плотности тока взято из результатов расчета тока АЭЭ в процессе коммутации.

Результаты расчетов приведены в виде графиков зависимости безразмерного коэффициента $\Theta = \frac{T - T_0}{T_0}$ от времени развития тепловой неустойчивости цилиндрических выступов τ (при $T = 300 \text{ К}$). В качестве материала микровыступа выбран вольфрам с температурой начала плавления 3000 К ($\Theta = 10$) и начала испарения $T = 3600 \text{ К}$ ($\Theta = 12$). Необходимые для расчета значения ρ_0 и α определялись из зависимостей ρ от T , приведенных в [5]. Радиус микровыступа был принят неизменным и равным $r = 0,5 \text{ мкм}$.

На рисунках 2 и 3 показаны зависимости безразмерной температуры вершины выступа Θ от времени τ при различных значениях длины микровыступа h и плотности автоэлектронного тока j_0 .

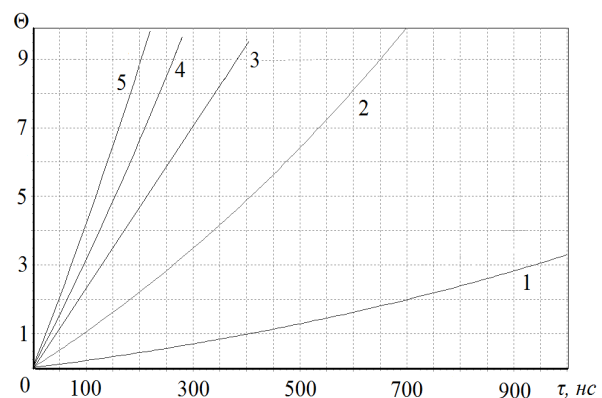


Рисунок 2 – Результаты расчета изменения температуры микровыступа от времени при различных плотностях тока:
 1– 10^7 А/см^2 ; 2– $2 \cdot 10^7 \text{ А/см}^2$; 3– 10^8 А/см^2 ;
 4– $1,5 \cdot 10^8 \text{ А/см}^2$; 5– $2 \cdot 10^8 \text{ А/см}^2$ и высоте выступа $h = 0,5 \text{ мкм}$

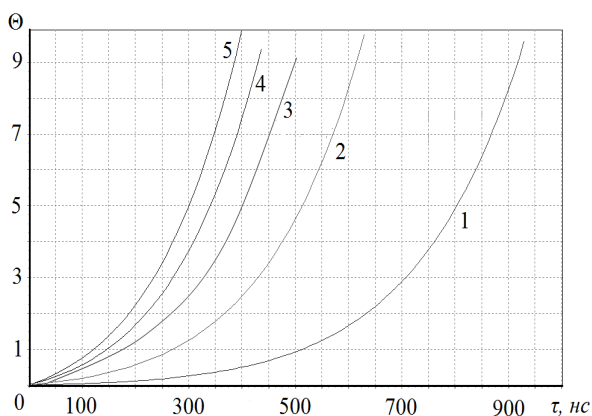


Рисунок 3 – Результаты расчета изменения температуры микровыступа от времени при различных плотностях тока:
 1– 10^7 А/см²; 2– $2 \cdot 10^7$ А/см²; 3– 10^8 А/см²;
 4– $1,5 \cdot 10^8$ А/см²; 5– $2 \cdot 10^8$ А/см² и высоте выступа $h = 4$ мкм

Расчет показывает, что разогрев микровыступов до температур плавления и испарения происходит только в случае больших по высоте микроострий (до 4 мкм) и плотностей тока до $2 \cdot 10^8$ А/см². При высоте микроострия 0,5 мкм и плотности тока $j_0 = 10^7$ А/см² температура плавления не достигается даже при $\tau \geq 100$ нс.

Заключение. Сравнение результатов расчета тока автоэлектронной эмиссии на основе данных экспериментов [4] и расчета тепловой неустойчивости микровыступов из вольфрама позволяет заключить, что разогрев и испарение микровыступов на катоде при замыкании вакуумных магнитоуправляемых контактов не являются

факторами, инициирующими электрический пробой. Использование данных расчета и программы позволяет расширить возможности анализа влияния различных факторов на физические процессы, протекающие в высоковольтных вакуумных магнитоуправляемых контактах.

Библиографический список

1. Бугаев С.П., Литвинов Е.А., Месяц Г.А., Проскуровский Д.И. Взрывная эмиссия электронов // УФН 115. – 1975. – 101 с.
2. Литвинов Е.А., Шубин А.Ф. Нестационарная термоавтоэмиссия с острейного катода // ЖТФ. 1974. Т. 44. – № 8. – 1804 с.
3. Невровский В.А., Раховский В.И. К вопросу о времени развития тепловой неустойчивости микровыступов на катоде при вакуумном пробое // ЖТФ. – 1980. Т. 50. № 10. – 2619 с.
4. Черкасова Ю.В., Иваников А.С. Исследование механизма развития пробоя в вакуумных магнитоуправляемых контактах // Вестник РГРТУ. № 3 (выпуск 25). – Рязань, 2008.
5. Таблицы физических величин: справочник/ под ред. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
6. Журбенко В.Г., Невровский В.А. Тепловые процессы на электродах вакуумного промежутка и инициирование электрического пробоя. I. Тепловая неустойчивость катодных микровыступов // КТФ. – 1980. Т. 50. № 12. С. 2532-2539.
7. Латам Р. Вакуумная изоляция установок высокого напряжения: пер. с англ/ под ред. Г.С. Белкина. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 192 с.
8. Ушаков И.А., Зуб В.Н. Герконы (принцип действия, конструкция, расчет): учеб. пособие/ под ред. И.А. Ушакова. – Рязань: РРТИ, 1977. – 76 с.

УДК 621.377.622.25

**А.П. Авачев, Т.Г. Авачева, Н.В. Вишняков, Ю.В. Воробьев, В.В. Гудзев,
 М.В. Мальцев, Н.Б. Рыбин**

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И ТОЛЩИНЫ ПЛЕНОК Ge–Sb–Te С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА И АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

В работе рассматривается методика определения элементного состава и толщины тонкой пленки полупроводникового сплава $Ge_2Sb_2Te_5$, в основе которой лежит математическая обработка данных о пиках интенсивностей характеристического рентгеновского излучения при облучении материала рентгеновским излучением. Результаты расчета подтверждаются данными о профиле пленки, полученными с использованием атомно-силового микроскопа.

Ключевые слова: стеклообразные халькогенидные полупроводники, фазовые переходы, фазовая память, тонкие пленки, атомно-силовая микроскопия, растровая электронная микроскопия, энергодисперсионный рентгеновский микроанализ, рентгенофлуоресцентный анализ.

Введение. В настоящее время развитие нанoeлектроники в области устройств памяти тесно связано с работами, проводимыми в направлении исследований фазовых переходов, происходящих в полупроводниковых материалах под действием электрических сигналов определенной формы и длительности. Устройства энерго-независимой памяти, работа которых основана на принципе обратимого фазового перехода «аморфное ↔ кристаллическое» состояние, носит название устройств фазовой памяти (ФП). Научно-исследовательские работы в этой области осуществляются ведущими мировыми компаниями — разработчиками электронной техники: Intel, Samsung и другими. Одно из направлений таких работ связано с синтезом новых полупроводниковых соединений, которые удовлетворяли бы условиям работы ячеек ФП. На данном этапе развития технологии все чаще находят применение в создании различных устройств халькогенидные стеклообразные полупроводниковые материалы (ХСП). Одним из представителей таких материалов является $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Многие свойства пленок халькогенидных полупроводников зависят от их толщины, например энергия, требуемая для фазового перехода, или минимальная интенсивность лазерного излучения, необходимая для модификации пленки. Поэтому важным процессом при формировании пленок ХСП считается контроль значения толщины.

Целью работы является входной контроль состава и толщины экспериментальных образцов на основе тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Данные исследования позволят убедиться в пригодности образцов для дальнейших исследований, направленных на отработку эффекта фазового переключения. В исследованиях применяются методы атомно-силовой микроскопии (АСМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

Объект и методика экспериментов. В работе исследуется образец пленки халькогенидного стеклообразного полупроводника системы Ge–Sb–Te (GST) с ожидаемым атомным соотношением 2–2–5, осажденный на пленку алюминия. Образцы были получены в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Схематическое изображение структуры образца представлено на рисунке 1.

Фазовый состав пленки GST определялся с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра Quant'X в воздушной атмосфере в режиме AnySampleAir. Рентгенофлуоресцентный спектрометр — прибор, используемый для определения элементного состава вещества по методу РФА. Выбор оборудования обусловлен его ха-

рактеристиками, в частности возможностью выполнения нестандартного анализа с возможностью корректировки различных наложений и фона. Актуальность применения данного прибора и его программного обеспечения для измерения толщины тонкопленочных покрытий определяется главным образом комплексным характером решаемых задач (концентрационный анализ, обработка результатов и расчет параметров) за отведенное для эксперимента ограниченное время [1]. Работа спектрометра основана на получении и последующем анализе спектра характеристического рентгеновского излучения материала образца, возбуждаемого излучением рентгеновской трубки, которое возникает при переходе атомов исследуемого материала из возбужденного в основное состояние. Атомы разных элементов испускают фотоны со строго определенными энергиями, измерив которые, можно определить качественный элементный состав. Для измерения количества элемента в материале регистрируется интенсивность возбуждаемого излучения, соответствующая определенной энергии.

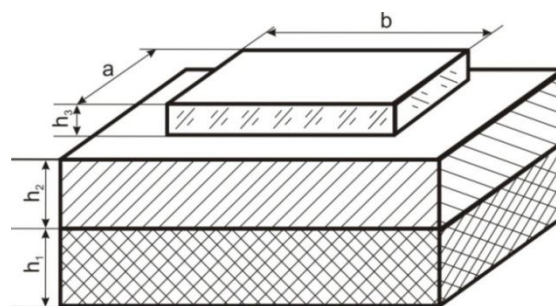


Рисунок 1 – Структура объектов исследования (без защитного слоя): h_1 – подложка; h_2 – проводящий слой; h_3 – пленка $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$; a – ширина пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$; b – длина пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Методика входного контроля образцов сводится к следующему. На начальном этапе осуществляется ввод предварительной информации об элементном составе и структуре слоев экспериментального образца в программу управления спектрометром. При регистрации излучения от образца происходит последовательная смена фильтров, а также соответствующим образом изменяются напряжение и ток, чтобы возбудить все требуемые химические элементы и получить спектр. Таким образом формируется массив данных с результатами качественного анализа образца в виде спектра. Для расчета интенсивностей, фона и создания отчета эти данные обрабатываются в программе UniQuant. Полученный профиль полного спектрального диапазона образца позволяет в автоматическом режиме корректировать все возможные наложения и эффек-

ты фона, которые особенно сложны в энергодисперсионных спектрах. После отсеечения вклада погрешностей и артефактов на основании данных о геометрических размерах образца произведен расчет концентраций с нормировкой к 100 % [2].

Исследования методами РФА дополняются данными энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭДА), получаемыми с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6610LV (JEOL), укомплектованного приставкой INCA X-MAX (Oxford Instruments). При экспериментальных исследованиях использовались следующие режимы работы установки: высокий вакуум, ускоряющее напряжение 20 кВ, размер пятна 60, фокусное расстояние 10 мм, время накопления рентгеновского спектра 5 минут, «мертвое время» 20 %. Спектр энергодисперсионного анализа накапливался в точке, выбранной на поверхности образца по результатам предварительных исследований в режиме вторичных электронов.

Метод определения толщины покрытия заключается в непосредственной обработке результатов качественного анализа, полученных на предыдущем этапе. Программное обеспечение спектрометра не позволяет напрямую работать с толщиной слоев d . Рабочим параметром программы является «масса/площадь», которая представляет собой скорее фундаментальное количество, нежели толщину. Этот параметр можно рассчитать из массы/площади, только если известна удельная масса материала, которая зачастую неизвестна. В дополнение к этому, исследуемый в данной работе материал был нанесен на подложку и проводящий слой. В дальнейшем расчет продолжался с учетом того, что подложка и исследуемый слой не имеют общих элементов. Следует отметить, что необходимо точно знать, какие элементы присутствуют в подложке, а какие — в исследуемом слое. Поэтому перед началом исследований полезно проанализировать подложку без слоя (например, заднюю сторону образца) [3, 4]. При фиксации фона происходит пересчет интенсивности пиков элементов, которые находятся в исследуемом материале, в величину масса/площадь. Зная плотность исследуемого сплава ρ , можно рассчитать толщину пленки:

$$d = \frac{m}{S} \cdot \frac{1}{\rho}$$

Результаты экспериментов. Результаты исследования элементного состава пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ по данным энергодисперсионных анализов на спектрометре Quant'X сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Результаты качественного анализа образца

Элемент	%	Коэффициенты
Si	99.620 ± 0.0300	
Ge	0.0718 ± 0.0036	x (2)
Sb	0.0658 ± 0.0033	x × 0.92 (1.84)
Te	0.1840 ± 0.0090	x × 2.56 (5.13)
др.(фон)	0.0584	

Спектр ЭДА пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, полученный на электронном микроскопе, представлен на рисунке 2, рассчитанный весовой и атомарный составы — в таблице 2.

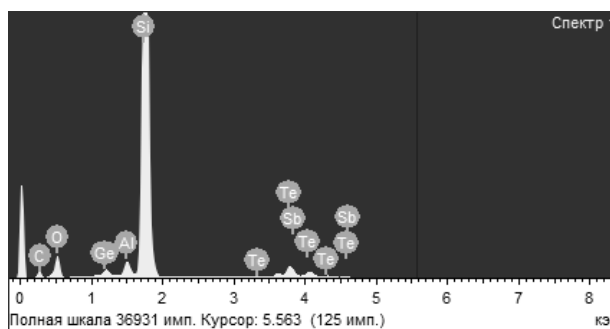


Рисунок 2 – Спектр ЭДА пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Таблица 2 – Результаты ЭДА

Элемент	Весовой %	Атомный %
O	16.49	28.47
Al	1.69	1.73
Si	67.46	66.34
Ge	1.93	0.74
Sb	3.13	0.71
Te	9.30	2.01

Кроме элементов пленки (Ge, Sb, и Te), на спектрах присутствуют и другие элементы (Si, O, Al, C). Это связано с тем, что характеристическое рентгеновское излучение образуется в слое глубиной ~3 мкм, превышающей толщину пленки халькогенидного материала. Кремний и алюминий являются элементами подложки. Углерод осаждается на поверхность образца в камере РЭМ в процессе эксперимента. Его источник — загрязнение камеры микроскопа. Данные элементы исключаются из расчета. Результаты исключения приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты определения весового и атомарного состава пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Элемент	Весовой %	Атомный%
Ge	13.45	21.25
Sb	21.87	20.60
Te	64.68	58.15

При определении толщины пленки рассчитанное значение массы/площади составило 0.002/0.027 мг/см². Рассчитанная эффективная плотность составляет 8.22±0.2 г/см³. Выполняя

преобразование, рассчитывают толщину:

$$d = 0.09 \pm 0,00235 \text{ мкм} = 90 \pm 2.35 \text{ нм.}$$

Данные по определению толщины пленки были дополнены исследованиями, проведенными на атомно-силовом микроскопе. Измерения проводятся на краю скола многослойной структуры. Скол формируется сцарапыванием поверхностных слоев образца острой металлической иглой. Твердость материала иглы (железо) ниже, чем материала подложки (монокристаллический кремний), поэтому последний в этом случае не повреждается, давая возможность проводить точные измерения толщин напыленных пленок. Ниже приводится изображение царапины в оптическом микроскопе (рисунок 3).



Рисунок 3 – Изображение исследуемого участка поверхности в оптическом микроскопе

В силу различия механических и адгезионных свойств пленок разных материалов на краю царапины отчетливо проявляется ступенчатая структура. Изображение данного участка поверхности, полученное с помощью АСМ, приводится на рисунке 4.

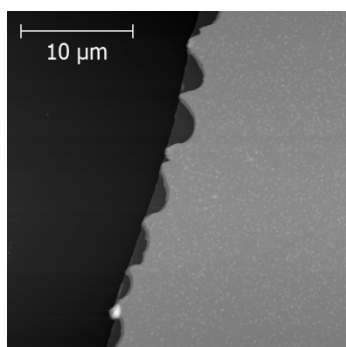


Рисунок 4 – Изображение края царапины, полученное с помощью АСМ

Усредненный профиль края, вычисленный по результатам измерений, показан на рисунке 5.

Точное определение толщин пленок производится по гистограмме высот, составленной для АСМ-изображения скола. Для скола, изображенного на рисунке 5, толщина слоя $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

составляет $96,5 \pm 6,5 \text{ нм}$.

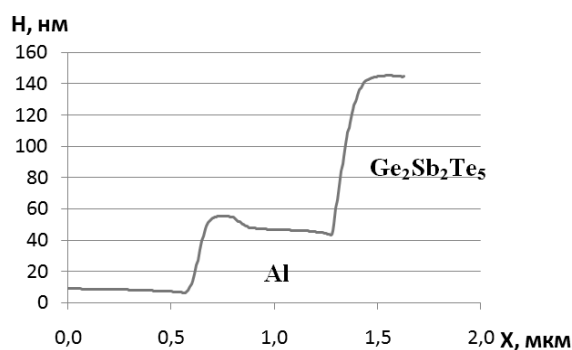


Рисунок 5 – График профиля края скола исследуемой структуры с указанием материалов слоев

Заключение. По данным энергодисперсионных анализов на спектрометре Quant'X (таблица 1) установлено, что состав пленок соответствует исходному соединению $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в пределах точности $\pm 8.6 \text{ ат. \%}$. ЭДА дает следующие соотношения концентраций элементов: $\text{Ge}:\text{Sb}:\text{Te}:2.00:1.94:5.47$ (см. таблицу 3), что соответствует заявленному составу пленки в пределах погрешности $\pm 9.4 \text{ ат. \%}$. Толщина пленки по результатам РФА — 90 нм, по данным АСМ — 96 нм. Таким образом, погрешность метода определения толщины тонкопленочных покрытий по данным РФА составляет около 6 %, что является приемлемым в случае использования методики для входного контроля. Таким образом, методы АСМ, РФА и ЭДА дополняют друг друга, позволяя при этом проверить соответствие состава пленки требуемому, качество поверхности и толщину слоев. Полученные результаты соответствуют заявленным изготовителем с усредненной погрешностью по составу до $\pm 10 \%$ и по толщине 5 %.

Работа выполнена с использованием оборудования Регионального Центра зондовой микроскопии (РЦЗМкп) РГРТУ при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Библиографический список

1. ARLQUANT'X. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр. Интернет-сайт: http://www.rusnanonet.ru/equipment/arl_quantx/, 13.06.2013.
2. WinTrace – руководство пользователя. Thermo Electron Corporation, 2005.
3. UniQuant Cookbook / Глава 22 - Монослои. Thermo Fisher scientific Inc., USA, 2008.12 с.
4. Авачев А.П., Вишняков Н.В., Воробьев Ю.В., Воробьева Ю.В., Митрофанов К.В. Экспериментальное исследование структуры поверхности и электрофизических свойств пленок GST225 // Вестник РГРТУ. № 4. – Рязань: РГРТУ, 2009. – С. 107-110.

УДК 546.2; 537.312

*П.И. Лазаренко, С.А. Козюхин, А.А. Шерченков, В.Г. Литвинов,
А.В. Ермачихин, Х.Ф. Нгуен, Е.Н. Редичев*

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, ЛЕГИРОВАННЫХ Bi

Исследовано влияние легирующей примеси Bi на электрофизические свойства аморфных тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: удельное сопротивление, температуру фазового перехода, энергию активации проводимости и механизмы переноса носителей заряда.

Ключевые слова: фазовая память, электрофизические свойства, легирование висмутом, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Введение. В настоящее время наблюдается динамичный рост рынка энергонезависимых запоминающих устройств (ЗУ). Расширение возможностей цифровых устройств, способных накапливать и переносить данные (смартфоны, планшеты, ультрабуки, медиа-проигрыватели, цифровая фото- и видеотехника), привело к тому, что спрос на компактные модули хранения информации резко вырос. При этом наибольшую долю рынка занимает NAND-память, основанная на технологии флэш-памяти.

Однако, несмотря на высокие темпы роста и объемы производства, запоминающие устройства, основанные на флэш-технологии, обладают рядом существенных недостатков. Флэш-технология практически достигла предела миниатюризации, имеет относительно большое время записи (10^4 нс) при небольшом количестве циклов перезаписи (10^5). В связи с этим все больше внимания уделяется разработке альтернативных технологий ЗУ, в частности технологии фазовой памяти (Phase Change Memory или PCM) [1-3].

Принцип работы PCM устройств основан на быстротекущих, обратимых фазовых переходах «аморфное \leftrightarrow кристаллическое состояние», происходящих в нанобъеме программируемого материала под действием внешних низкоэнергетических воздействий (свет или электрический импульс) и сопровождающихся скачкообразным изменением оптических или электрических характеристик соответственно [1]. Наиболее перспективным материалом для устройств фазовой памяти в настоящее время считается халькогенидный стеклообразный полупроводник (ХСП) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225) [3].

По сравнению с флэш-памятью ЗУ, основанные на PCM-технологии, характеризуются

более низкой потребляемой мощностью, высокой скоростью записи (75 нс), большим числом циклов перезаписи (по разным данным от 10^6 до 10^{13}), а также повышенной радиационной стойкостью.

Фирмы Samsung и Nokia уже представили первые модели смартфонов со встроенными модулями памяти на основе PCM [4]. По оценкам специалистов компании Samsung переход от использования флэш-памяти типа NOR на PCM позволит на 30 % снизить уровень энергопотребления и на 40 % – занимаемое пространство [5].

Для дальнейшего совершенствования технологии фазовой памяти и получения ячеек с улучшенными характеристиками необходимо иметь возможность целенаправленно изменять свойства материала. Одним из распространенных методов управления свойствами полупроводниковых материалов является легирование. Однако для ХСП легирование как технологический метод из области кристаллических полупроводников не является эффективным, что связано с большой плотностью состояний в щели подвижности, эффективно закрепляющих уровень Ферми в середине щели подвижности [6].

Тем не менее, было показано, что введение висмута влияет на свойства материалов фазовой памяти [7, 8]. Этот элемент находится в одной группе и является изоморфным с сурьмой, но имеет больший атомный радиус. Замена Sb на изоморфный Bi должна проходить по механизму замещения и вносить наименьшие деформации в матрицу материала. Нужно отметить, что экспериментальные данные по изучению влияния Bi на свойства материалов фазовой памяти немногочисленны.

Цель работы – изучение влияния Bi на

электрофизические свойства аморфных тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Экспериментальная часть. Синтез исходных поликристаллических материалов состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с различным содержанием Bi (0, 0,5, 1, 3 масс. %) проводился во вращающейся печи путем плавления компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах при остаточном давлении в ампулах порядка 10^{-4} мм. рт. ст. и максимальной температуре синтеза 800°C .

Осаждение тонких пленок ХСП проводилось методом взрывного вакуумно-термического испарения синтезированного материала. Остаточное давление в камере составляло 10^{-4} Па, максимальная температура испарителя равнялась 630°C , температура подложки не превышала 50°C .

Толщины пленок варьировались в диапазоне 50-80 нм и контролировались на атомно-силовом микроскопе NT-MDT SolverPro.

Согласно данным рентгеновской дифракции (Rigaku D/MAX, $\text{Cu } K_\alpha \lambda=0,15481$ нм) на дифрактограммах осажденных пленок наблюдалось аморфное гало, что свидетельствует об аморфной структуре. Исследования методом обратного резерфордского рассеяния ($E_d = 1,0$ и $E_\alpha = 2,7$ МэВ при угле рассеяния 135°) показали, что составы осажденных пленок были близки к составу испаряемых материалов [9].

Для изучения электрофизических характеристик тонких пленок ХСП использовались планарные структуры (рисунок 1), представлявшие собой окисленную кремниевую подложку со сформированными на ее поверхности алюминиевыми электродами с фиксированными величинами межэлектродных зазоров 7 и 12 мкм, сверху которых через маску осаждались исследуемые пленки ХСП. В дальнейшем осажденные пленки покрывались методом электронно-лучевого испарения защитным слоем SiO_x толщиной 0,5 мкм.

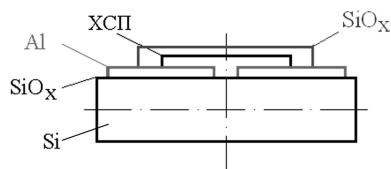


Рисунок 1 – Схематическое изображение исследуемых планарных структур

Измерение температурных зависимостей удельного сопротивления планарных структур проводилось по двухэлектродной схеме на основе блока управления напряжением NI USB-6008 и пикоамперметра KEITHLEY 6486. Температура образца при измерениях изменялась от ком-

натной до 250°C с помощью внешнего резистивного нагрева со скоростью нагрева $1^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) планарных образцов проводилось на постоянном токе с помощью измерителя RLC-цепей Agilent E4980A. Система нагрева и охлаждения на основе криостата Janis CCS-400/204N и термоконтроллера LakeShore 335 позволила изменять температуру образцов от -110 до 70°C с шагом 10°C .

Температурные зависимости удельного сопротивления. На рисунке 2 и в таблице 1 представлены результаты измерений температурных зависимостей удельного сопротивления тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, легированных Bi, при напряженности электрического поля 10^3 В/см.

Анализ температурных зависимостей удельного сопротивления образцов показал, что для всех исследуемых составов Ge-Sb-Te-Bi можно выделить три характерных диапазона с общими закономерностями изменения удельного сопротивления от температуры.

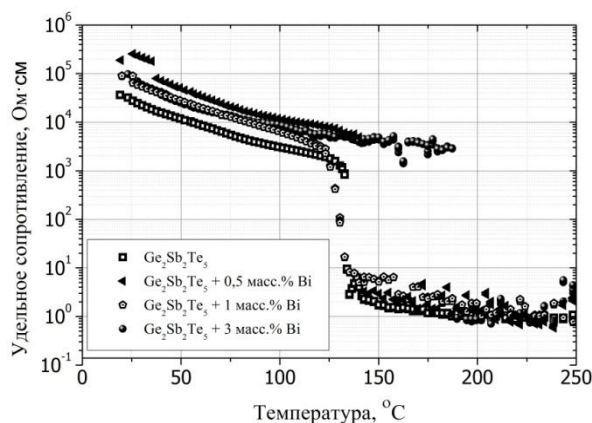


Рисунок 2 – Температурные зависимости удельного сопротивления тонких пленок системы Ge-Sb-Te-Bi

1. От комнатной температуры до 120°C наблюдаются экспоненциальные зависимости удельного сопротивления от температуры, что характерно для ХСП в области слабых полей.

2. В диапазоне от 130 до 170°C происходит резкое падение удельного сопротивления материалов на четыре и более порядка. Согласно многочисленным исследованиям (например, [2]) данный перепад удельного сопротивления обусловлен фазовым переходом из аморфного состояния в кристаллическое, что коррелирует с нашими данными, полученными методом дифференциальной сканирующей калориметрии [10].

3. При температуре выше температуры кристаллизации также наблюдаются экспоненциальные зависимости, но с низкими значениями

удельного сопротивления, характерными для халькогенидных пленок в кристаллическом состоянии [2].

Таблица 1 – Результаты исследования температурных зависимостей удельного сопротивления

N, масс. %	T _{оп} , °C	ρ _{аморф} , Ом·см	ρ _{крист} , Ом·см	ρ _{аморф} /ρ _{крист}
0	131,6	2,8·10 ⁴	1,0	2,8·10 ⁴
0,5	140,3	2,5·10 ⁵	0,8	1,4·10 ⁵
1	123,1	8,9·10 ⁴	1,0	8,9·10 ⁴
3	187,7	8,3·10 ⁴	0,9	9,1·10 ⁴

В таблице 1 N – концентрация модифицирующей примеси Bi, T_{оп} – температура фазового перехода, определенная по пересечению аппроксимирующих линий, ρ_{аморф} и ρ_{крист} – удельные сопротивления при 25 и 200 °C соответственно.

Следует отметить, что на зависимости удельного сопротивления от концентрации легирующей примеси в аморфных пленках GST225 наблюдается максимум. Наибольшим удельным сопротивлением обладает тонкая пленка GST225, легированная 0,5 масс. % Bi, – 2,5·10⁵ Ом·см. При этом перепад удельного сопротивления при фазовом переходе (ρ_{аморф}/ρ_{крист}) увеличивается почти на порядок с 2,8·10⁴ (GST225) до 1,4·10⁵ (GST225+0,5 масс. % Bi). Последующее увеличение концентрации Bi (> 1 масс. %) приводит к снижению удельного сопротивления до 8,3·10⁴ Ом·см (GST225+3 масс. % Bi) (таблица 1).

Механизмы переноса носителей заряда в аморфных тонких пленках Ge-Sb-Te-Bi. Проведенные исследования ВАХ планарных образцов в диапазоне температур от -110 до 70 °C показали, что для всех исследуемых составов можно выделить три характерных диапазона изменения зависимости тока от напряженности электрического поля (E) (рисунок 3).

1. Для диапазона E < 3·10³ В/см учитывалось, что проводимость ХСП в области слабых полей определяется выражением [6]:

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

где σ₀ – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации проводимости, k – постоянная Больцмана.

Для экспериментальных графиков зависимости σ от 1/kT в полулогарифмическом масштабе с помощью метода наименьших квадратов были оценены энергии активации проводимости аморфных тонких пленок (таблица 2 и рисунок 4).

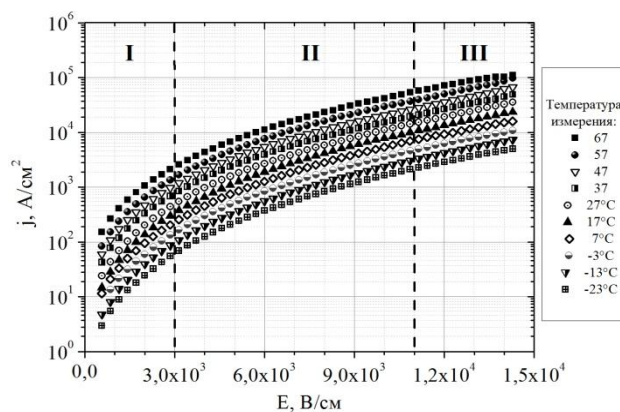


Рисунок 3 – ВАХ образца GST225, легированного 3 масс. % Bi

Установлено, что введение Bi в Ge₂Sb₂Te₅ сопровождается уменьшением значений энергии активации проводимости в аморфном состоянии. При этом минимум энергии активации наблюдается для тонких пленок состава GST225+0,5 масс. % Bi (0,25 эВ).

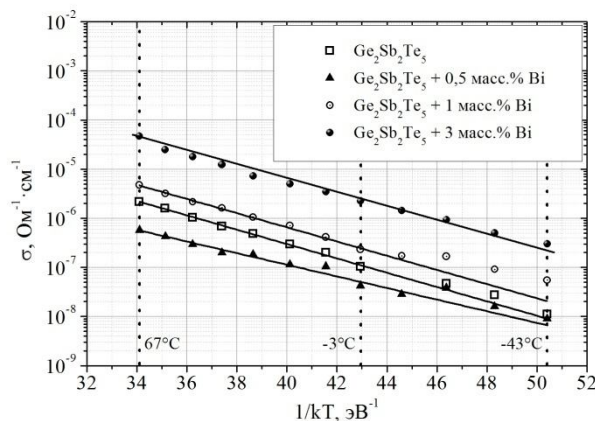


Рисунок 4 – Температурные зависимости электропроводности тонких пленок Ge-Sb-Te-Bi

2. При E = 3·10³ ÷ 1,1·10⁴ В/см наблюдается нелинейная зависимость тока от напряжения.

В работе [11] отмечается, что нелинейность ВАХ аморфных тонких пленок ХСП при высоких напряженностях электрического поля может быть связана с влиянием эффекта Пула – Френкеля и появлением токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ).

В основе эффекта Пула – Френкеля лежит предположение об уменьшении потенциального барьера, а соответственно и уменьшении энергии активации проводимости при увеличении приложенного напряжения [12].

Наши расчеты энергии активации проводимости для всего диапазона напряжений показали, что с увеличением напряженности электрического поля энергия активации не уменьшается. Таким образом, более вероятно, что во втором диапазоне ВАХ (3·10³ ÷ 1,1·10⁴ В/см) механизм

электропроводности обусловлен ТОПЗ, для которого характерна степенная зависимость тока от напряжения, описываемая выражением:

$$I = KV^m, \quad (2)$$

где K – коэффициент, зависящий от толщины пленки, плотности распределения ловушек и проводимости исследуемых материалов [13].

Аппроксимация ВАХ и последующий анализ полученных результатов показали, что характеристики образцов всех исследуемых составов обладают степенью m , близкой к двум, а также экспоненциальной зависимостью коэффициента K от $1/kT$, описываемой следующим выражением:

$$K = C \exp\left(-\frac{E_x}{kT}\right), \quad (3)$$

где E_x – энергия активации переноса носителей заряда.

С учетом выражения (3), были оценены энергии активации E_x для тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, легированных Bi , при напряженности электрического поля $E = 3 \cdot 10^3 \div 1,1 \cdot 10^4$ В/см. Результаты представлены в таблице 2. В таблице представлены также значения энергии, равной $1/2$ оптической ширины запрещенной зоны ($1/2E_g$), и параметры Урбаха (E_0), полученные для исследованных пленок с помощью оптических спектров пропускания. Погрешность определения энергетических параметров (E_a , E_x , E_g , E_0) не превышала $\pm 0,01$ эВ. Как видно из таблицы, для пленок состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5 + 0,5$ масс. % Bi наблюдается минимальное значение параметра Урбаха, что свидетельствует о более упорядоченной структуре по сравнению с пленками других составов.

Таблица 2 – Энергетические параметры тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, легированных Bi

N, масс. %	Измерения на постоянном токе		Данные оптической спектроскопии	
	E_a , эВ	E_x , эВ	$1/2E_g$, эВ	E_0 , эВ
0	0,32	0,32	0,30	0,13
0,5	0,25	0,26	0,32	0,08
1	0,28	0,3	0,26	0,09
3	0,28	0,31	0,25	0,15

Полученные значения E_x близки к энергиям активации E_a для линейного участка ВАХ, и, следовательно, механизмы переноса в этих двух диапазонах напряженности электрического поля контролируются одной группой состояний в щели подвижности.

Согласно данным измерений термо-ЭДС,

пленки GST имеют р-тип проводимости, что характерно для ХСП [6]. П. Нагельсом была предложена двухканальная модель механизма проводимости в ХСП [14], в основе которой лежит предположение об одновременном вкладе в проводимость носителей заряда, перемещающихся по распространенным состояниям валентной зоны и локализованным состояниям в хвосте валентной зоны. Полученные нами значения энергий активации проводимости превышают (за исключением тонких пленок состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5 + 0,5$ масс. % Bi) половину щели подвижности (таблица 2). Это может быть обусловлено заметным вкладом в проводимость носителей заряда, перемещающихся по распространенным состояниям валентной зоны.

3. Природа третьего нелинейного участка изменения зависимости тока от напряжения, наблюдаемого при напряженностях поля выше $1,1 \cdot 10^4$ В/см и проявляющегося более существенно на образце GST225+0,5 масс. % Bi при температурах выше комнатной, не до конца ясна.

Таким образом, исследования зависимостей электрофизических свойств от концентрации Bi в аморфных тонких пленках системы Ge-Sb-Te-Bi выявили наличие двух различных диапазонов влияния примеси на свойства материала.

Полученный результат может быть объяснен с позиций теории перколяции. Принимая, что потенциал атомов примеси имеет короткодействующий характер, можно предположить, что при малых концентрациях примеси эти потенциалы не перекрываются. В то же время существует критическая концентрация атомов примеси, при которой появляется порог перколяции, т.е. формируются каналы, перекрывающие всю систему. Это соответствует образованию так называемого бесконечного кластера, обусловленного перекрытием потенциалов или сфер действия атомов примеси. Образование бесконечного кластера сопровождается критическими явлениями, которые в случае твердых растворов могут проявляться в аномальных зависимостях свойств от концентрации легирующей примеси в тонких пленках.

Наличие таких явлений для структурно-чувствительных характеристик в области малых концентраций (менее 1 ат. %) было показано для целого ряда тройных твердых растворов (PbTe-CdTe , PbTe-GeTe , SnTe-InTe , PbTe-MnTe) [15].

Заключение. Проведенные исследования ВАХ аморфных тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, легированных Bi , показали, что для всех составов является характерным наличие трех диапазонов изменения тока от напряжения, обусловленных различными механизмами транспорта носителей

заряда. Предполагается, что наиболее вероятно нелинейный участок ВАХ, наблюдаемый при $E = 3 \cdot 10^3 \div 1,1 \cdot 10^4$ В/см, обусловлен ТОПЗ.

Определены зависимости влияния концентрации легирующей примеси Bi на свойства тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: удельное сопротивление, температуру фазового перехода, а также энергию активации проводимости в аморфном состоянии. Наличие двух диапазонов изменения концентрации примеси Bi, оказывающий различные влияния на свойства материала, может быть объяснено с позиций теории перколяции.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК №14.513.11.0138), РФФИ (11-03-00269), ФСР МП НТС (№ 169867) с использованием оборудования регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования (РЦЗМкп) при ФГБОУ ВПО «РГРТУ».

Библиографический список

1. *Lacaita A.L.* Phase change memories: State-of-the-art, challenges and perspectives // *Solid-State Electronics*. – 2006. – V. 50. – P. 24–31.
2. *Wong H.-S. P. et al.* Phase change memory // *Proceedings of the IEEE*. – 2010. – V. 98. – № 12. – P. 2201-2227.
3. *Burr G. W. et al.* Phase change memory technology // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. – 2010. – V. 28. – № 2. – P. 223- 262.
4. *Krishnamurthy R.* First Volume Production Phase Change Memory by Micron [Электронный ресурс] // *Chipworks*. – 2013. – 23 May. – Режим доступа: www.chipworks.com.
5. *Clarke P.* Samsung moves phase-change memory to production [Электронный ресурс] // *EETimes*. – 2009. – 22 September. – Режим доступа: www.EETimes.com.
6. *N.F. Mott, E.A. Davis.* *Electron Processes in Non-Crystalline Materials*. – Oxford: Clarendon Press, 1979. – 590 p.
7. *Lee C.M. et al.* // *Japanese Journal of Applied Physics*. Part 1. – 1999. – Vol. 38. – P. 6379-6384.
8. *Wang K. et al.* Influence of Bi doping upon the phase change characteristics of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – Vol. 96. – P. 5557-5562.
9. *Kozyukhin S. et al.* Structural changes in doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films studied by Raman spectroscopy // *Physics Procedia*. – 2013. – V. 44. – P. 82 – 90.
10. *Sherchenkov A.A., Kozyukhin S.A., Gorshkova E.V.* Transformations in phase-change memory material during thermal cycling // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2009. – V. 11. – No 1. – P. 26-33.
11. *Nardone M., Simon M., Karpov I.V., Karpov V.G.* Electrical conduction in chalcogenide glasses of phase change memory // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 112. – P. 071101.
12. *Ielmini D., Zhang Y.* Evidence for trap-limited transport in the subthreshold conduction regime of chalcogenide glasses // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90. – P. 192102
13. *Marsal L.F., Pallare's J., Correig X.* Electrical characterization of n-amorphous/p-crystalline silicon heterojunctions // *J. Appl. Phys.* – 1996. – V. 79. – № 11. – P. 8493 -8497.
14. *Нагель П.* Электронные процессы переноса в аморфных полупроводниках В кн.: *Аморфные полупроводники*; под. ред. М. Бродски. – М.: Мир. 1982. – С. 146-200 [Пер с англ.: *P. Nagels*. In: *Topic in Applied Physics*. Vol. 36. *Amorphous Semiconductors*. / Ed. by M.H. Brodsky. Springer Verlag Berlin Heidelberg N.Y. (1979)]
15. *Rogacheva E.I.* Organization Processes in Impurity Subsystem of Solid Solutions // *J. Phys. Chem.Solids*. – 2003. – V. 64. – P. 1579-1583.

УДК 621.387.317

А.Е. Чижиков, А.А. Кормашова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПЛЕНКИ MgO ПЛАЗМЕННОЙ ПАНЕЛИ ПО ЕЕ СОПРОТИВЛЕНИЮ

Разработаны устройство и методика измерения сопротивления пленки MgO , исследовано объемное сопротивление структуры, а также поверхностное сопротивление слоев лицевой пластины плазменной панели. Установлено, что удельное объемное сопротивление структуры MgO - легкоплавкое стекло - подложка определяется в основном сопротивлением стекла подложки и составляет $(3...5) \cdot 10^{12}$ Ом·м.

Поверхностное сопротивление не отожженной пленки MgO на стекле составляет около $1 \cdot 10^{14}$ Ом. После отжига поверхностное сопротивление пленки в структуре MgO - легкоплавкое стекло - подложка возрастает бо-

лее чем на два порядка. Показана возможность измерения сопротивления пленки в готовой структуре с целью контроля качества.

Ключевые слова: электродная система плазменной панели, пленка MgO, коэффициент вторичной ионно-электронной эмиссии, удельное поверхностное сопротивление, удельное объемное сопротивление.

Введение. Пленки оксида магния (MgO) нашли широкое применение в качестве защитного покрытия в плазменных индикаторных панелях. Их применяют для защиты легкоплавкого стекла от ионной бомбардировки и получения высокой вторичной ионно-электронной, фото- и экзоэмиссии покрытия [1]. Интерес к совершенствованию технологии нанесения и повышению качества пленок обусловлен постоянной потребностью снижения рабочих напряжений и потребляемой плазменными дисплеями мощности.

Нанесение окиси магния возможно различными способами: электроннолучевым испарением таблетки окиси, реактивным распылением магния в среде кислорода, реактивным ионно-термическим испарением, формированием пленки из нанопорошков или нанесением из жидкой фазы. Определенные ограничения на способ нанесения накладывают малая толщина пленки ($3\text{--}5\cdot 10^3$ ангстрем, необходимость обеспечения стехиометричности соединения, малой пористости и др.

При применении пленок в плазменных панелях одной из основных характеристик качества пленки является её эмиссионная способность при работе в газовом разряде – величина коэффициента вторичной ионно-электронной эмиссии γ . Результаты известных исследований показывают, что значение γ зависит от метода нанесения, свойств исходного материала, рабочей среды, скорости нанесения, состояния поверхности и свойств материала подложки, структуры пленки и ряда других факторов.

Для измерения коэффициента γ необходимо осуществить бомбардировку поверхности пленки потоком ионов рабочего газа и измерить величину вторичного электронного тока, создаваемого бомбардирующими ионами. Непосредственный контроль самого коэффициента γ в процессе нанесения затруднен, а после нанесения, хотя и возможен, но нежелателен из-за возможности существенного ухудшения свойств покрытия при измерениях. Поэтому целесообразно использовать косвенные методы оценки качества пленки.

Свести влияние многих факторов к какой-то одной характеристике готовой пленки пытались многие исследователи. При этом исследовались как непосредственно коэффициент γ , так и коэффициент вторичной электрон-электронной

эмиссии σ и их связь с другими характеристиками пленок.

В работе [2] исследовано влияние способа нанесения пленки MgO (окисление металлического магния при его медленном испарении в кислороде, окисление металлического магния при его испарении в ионизированном кислороде, получаемом в специальном разрядном устройстве, испарение MgO электронным лучом в вакууме из таблетки, изготовленной механическим прессованием порошка MgO классификации ЧДА). Пленка во всех случаях наносилась на никелевую фольгу. Затем фольга с пленкой помещалась в вакуумные приборы и проводились исследования следующих параметров: коэффициента вторичной электрон-электронной эмиссии σ , разрядки заряженного до различных потенциалов слоя из-за утечек, статической диэлектрической проницаемости.

В результате исследований авторы пришли к следующим выводам:

- все исследованные пленки имели поликристаллическую структуру;

- наибольшая диэлектрическая проницаемость (9-9,2) характерна для пленок, полученных испарением из прессованных таблеток окиси магния, что соответствует большей плотности материала в пленке;

- наибольшее значение объемного сопротивления при разрядке было отмечено также для пленок, полученных испарением из таблеток MgO, и составило $1,25\cdot 10^{16}$ Ом·м;

- коэффициент σ был наибольшим для пленок, полученных испарением из таблеток окиси магния, что объяснялось разной структурой и плотностью пленок.

В работе [3] исследовались слои окиси, полученные окислением металлического магния при его медленном испарении в кислороде, окислением металлического магния в атмосфере воздуха и аэрозольным способом осаждения при распылении суспензии из окиси магния. Структура всех слоев была поликристаллической с относительной плотностью 8-25 % при толщине пленки 10 мкм. Исследование величины σ показало наличие в слоях значительной концентрации дефектов и отклонения от стехиометрического состава. Термообработка слоев на протяжении двух часов на воздухе при температуре $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ привела к увеличению коэффициента в

1,5-1,7 раза.

Непосредственное исследование коэффициента γ проведено в работе [4], в которой проведено исследование влияния методов и условий нанесения, хранения и обработки на величину коэффициента γ . Были исследованы образцы, полученные методом реакционно-термического испарения (РТИ) металлического магния в кислород-аргоновой смеси, методом реакционно-ионного термического испарения (РИТИ) – тоже, но с возбуждаемым в среде разрядом относительно дополнительного электрода, методом электронно-лучевого испарения из таблетки окиси магния марки ЧДА.

В результате исследований было установлено, что пленки, нанесенные методом ЭЛИ, имеют наибольший коэффициент $\gamma = 0,21$ (РИТИ-0,18; РТИ-0,16), обладают наибольшим сопротивлением и имеют поликристаллическую структуру. Установлено также, что выдержка в атмосфере существенно снижает эмиссионную способность готовых пленок.

Анализ рассмотренных работ показывает, что в готовой пленке величина коэффициентов, характеризующих эмиссионную способность, однозначно связана с плотностью материала в пленке, кристаллическостью структуры и степенью ее стехиометричности. Поэтому одним из методов оценки качества может служить оценка сопротивления готовой пленки оксида магния, которое также зависит от стехиометрии и кристаллическости структуры. При этом объемное сопротивление определяет в основном защитные свойства пленки, а поверхностное – ее эмиссионные свойства. Наиболее целесообразно проводить измерения без использования дополнительного нагрева с целью упрощения устройств измерения и сокращения времени контроля.

Целью данной работы являются уточнение возможности, разработка методики измерения сопротивления пленки окиси магния и исследование влияния условий отжига на поверхностное и объёмное сопротивление электродной структуры пластины плазменного индикатора.

Аналитическая часть. Обычная структура, в которой используется пленка в индикаторах, приведена на рисунке 1 для типичной структуры лицевой пластины плазменного дисплея. Пленка MgO наносится на слой легкоплавкого стекла (ЛПС), сформированный методом трафаретной печати на стеклянной подложке с сеткой металлических электродов. Электроды формируются либо методами литографии из сплошной пленки металла, либо формируются на поверхности подложки методом трафаретной печати. Толщина слоя легкоплавкого стекла составляет обычно

(20...30) мкм, слоя MgO – (0,5...0,9) мкм, самой подложки – 4 мм.

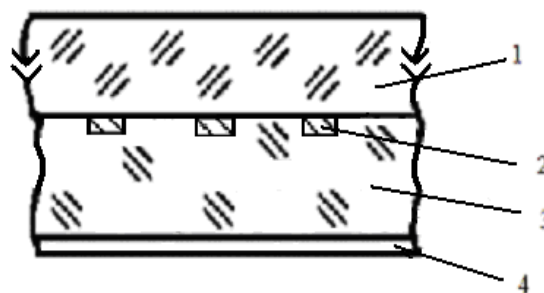


Рисунок 1 – Структура покрытия пластины: 1 – подложка, 2 – электроды, 3 – слой ЛПС, 4 – слой MgO

В такой структуре могут быть измерены поверхностное ρ_n и объемное ρ сопротивления слоя оксида. Возможны два варианта измерения объемного сопротивления пленки MgO:

- между внешней поверхностью подложки 1 и поверхностью пленки 4;
- между всеми электродами 2 и поверхностью пленки 4.

Измерение объемного сопротивления между системой электродов и поверхностью пленки позволяет убрать объемное сопротивление подложки, но требует создания контакта с выводами всех электродов системы.

При этом результат измерения ρ и ρ_n будет зависеть от сопротивления слоя легкоплавкого стекла. Однако для образцов, изготавливаемых в идентичных технологических режимах, наибольшее влияние на сопротивления может оказывать сопротивление слоя MgO, удельное сопротивление которого на несколько порядков больше удельного сопротивления легкоплавкого стекла. В случае большого шунтирующего действия слоя ЛПС для контроля можно использовать сопротивление «свидетелей» – стеклянных пластин без легкоплавкого стекла, на которые наносится пленка оксида. Однако структура пленки в этом случае будет иной.

Для определения удельного объемного сопротивления оксида магния при $T < 573$ К нами была построена зависимость $\rho = f(1/T)$, приведенная на рисунке 2. При построении использовались справочные данные для MgO, приведенные в таблице 1, взятой из [5].

Таблица 1

T, K	573	773	973	1273	1573	1773	2273
ρ , Ом м	10^{12} - 10^{13}	$9 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^6$	$7 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^3$	5

Из анализа этой зависимости в соответствии с известным соотношением было получено значение $\rho_0 = 3,2 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, ширина запрещенной зоны $E_g = 7,3$ эВ, что полностью соответствует

литературным данным. К сожалению, в [5] не приведено сведений о методике измерений, что не позволяет объяснить отклонение зависимости объемного сопротивления от прямой при $T < 773$ К. Расчет дает $\rho = 5,5 \cdot 10^{53}$ Ом·м при $T = 300$ К.

Экстраполяция этой зависимости в область низких температур дает, очевидно, примерное значение поверхностного сопротивления $\rho_n = 1 \cdot 10^{15}$ Ом·м при $T = 293$ К. Резкое изменение наклона кривой при $T < 773$ К обусловлено наличием примесей, поверхностных уровней, адсорбированных частиц.

Реальное значение ρ и ρ_n в области низких температур зависит от стехиометрии (условий нанесения), влажности, материала, толщины и свойств поверхности подложки, времени выдержки после нанесения и других факторов.

Таким же способом было определено сопротивление стекла подложки 1 (рисунок 1), на которое в структуре нанесен слой легкоплавкого стекла и пленка оксида магния. Зависимость $\rho = f(1/T)$ для стекла приведена на рисунке 3. Экстраполяция экспериментальных данных предприятия-изготовителя дисплеев дает значение удельного объемного сопротивления 10^{13} Ом·м при 293 К.

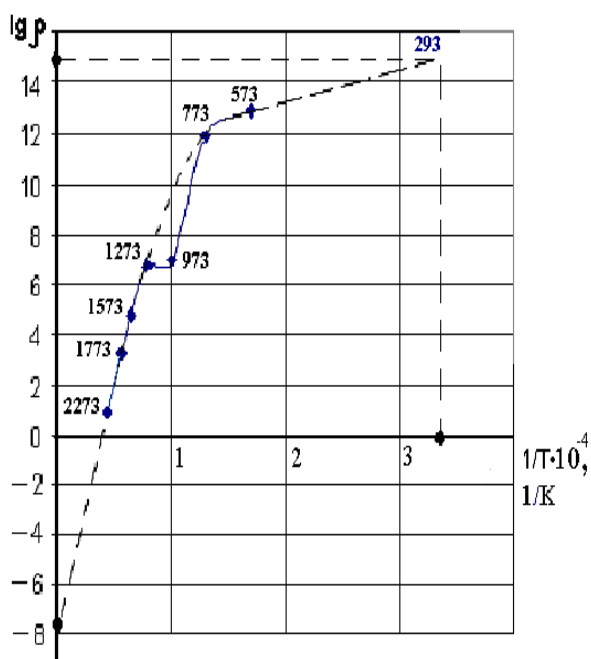


Рисунок 2 – Зависимость $\lg \rho = f(1/T)$ для MgO. Цифрами обозначена температура в кельвинах

Однако истинные значения этого сопротивления могут значительно отличаться от полученных путем экстраполяции и для их определения при $T = 300$ К требуется экспериментальная проверка.

Полное поперечное (объемное) сопротивление R такой слоистой структуры определяется

следующим соотношением:

$$R = \rho_1 h_1 / S + \rho_2 h_2 / S + \rho_3 h_3 / S,$$

где h_1, h_2, h_3 – соответственно толщина слоя MgO, легкоплавкого стекла, подложки, S – площадь электродов измерительной системы. Однако из-за неопределенности значений удельного объемного сопротивления пленки MgO и легкоплавкого стекла даже оценочный расчет невозможен.

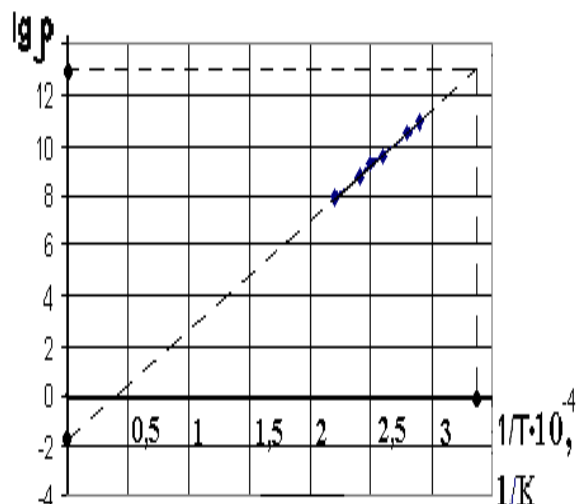


Рисунок 3 – Зависимость $\rho = f(1/T)$ для стекла

Ожидаемая величина измеряемого поверхностного сопротивления может быть гораздо больше объемного сопротивления структуры и лежит в диапазоне $(10^{14} \dots 10^{16})$ Ом. На величину этого сопротивления влияют гидратация поверхности, её загрязнения, конфигурация и геометрические размеры используемых измерительных электродов и другие факторы, которые непосредственно влияют на эмиссионную способность пленки. Поэтому нами было проведено экспериментальное исследование как удельного объемного сопротивления части полной структуры – между системой электродов и поверхностью пленки, так и поверхностного сопротивления пленки и стекла подложки.

Экспериментальная часть. Для измерения сопротивления в производственных условиях необходимо дешевое и компактное устройство, обеспечивающее достаточную быстроту процесса измерения. Нами были проанализированы предлагаемые приборы для измерения больших сопротивлений (малых токов) и разработано устройство на основе измерительного усилителя на базе трех операционных усилителей, позволяющее работать при входных токах в несколько фемтоампер. Схема устройства с измерительным блоком и цилиндрической системой электродов для измерения поверхностного сопротивления приведена на рисунке 4.

В данном устройстве для питания измери-

тельного операционного усилителя использовался питаемый от сети переменного тока 220 В выпрямительный блок с двумя изолированными от земли выходами с регулируемым напряжением. Усилитель с измерительным сопротивлением собран в изолированном и закрытом блоке 1, который вместе с цилиндрической измерительной системой и объектом измерения 5 помещается в закрытый корпус-экран 2. Выходной сигнал измеряется с помощью осциллографа TDS 2024В, что позволяет увеличить точность измерений и контролировать уровень наводок.

Для уменьшения влияния наводок на процесс измерения измерительный резистор был шунтирован высоковольтным керамическим конденсатором с малыми токами утечки. Сопротивление обратной связи в усилителе было выбрано таким, чтобы коэффициент усиления составлял 10^3 . Калибровка усилителя подтвердила линейность зависимости выходного напряжения от величины входного сигнала.

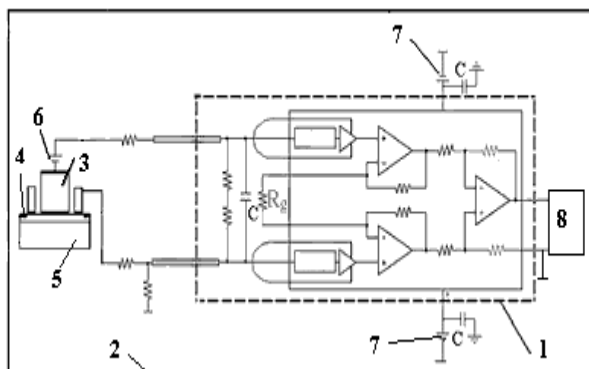


Рисунок 4 – Схема устройства: 1 – корпус усилителя, 2 – экран, 3 – система электродов, 4 – пленка MgO, 5 – подложка, 6,7 – источники напряжения, 8 – осциллограф

Ожидаемая величина измеряемого удельного поверхностного сопротивления составляет ($10^{14} \dots 10^{16}$) Ом, что не позволяет использовать усилители с входным током утечки больше 10^{-14} ампер. Использование обычной системы параллельных электродов для измерения позволяет уменьшить измеряемую величину сопротивления на порядок. При этом величина поверхностного сопротивления ρ_n определяется следующим соотношением:

$$\rho_n = Rl/t, \quad (1)$$

где R – измеренное сопротивление; l – длина электродов; t – расстояние между электродами.

Большую выгоду и компактность системы электродов обеспечивает применение цилиндрической системы электродов. В этом случае для расчета поверхностного сопротивления применяется иное соотношение:

$$\rho_n = \frac{2\pi R}{\ln d_2/d_1}, \quad (2)$$

где d_1 – наружный диаметр внутреннего электрода, d_2 – внутренний диаметр наружного электрода. В таблице 2 приведены рассчитанные отношения ρ/R для различных соотношений диаметров внешнего и внутреннего электродов.

Таблица 2

d_2/d_1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
ρ/R	66,1	34,5	24	18,7	15,5

Разработанное устройство было использовано для измерения поверхностного и объемного сопротивлений пленок, нанесенных в разных режимах на предприятии - изготовителе плазменных панелей.

В процессе измерений было установлено влияние электростатической зарядки поверхности на показания выходного прибора. Во всех случаях заряд был отрицательным, что позволяло легко идентифицировать его наличие, так как при наличии заряда показания выходного прибора имели другую полярность.

Кроме того, на результаты измерений оказывало влияние шунтирующее действие слоев структуры с малым сопротивлением. Это влияние, в частности, не позволило измерить объемное сопротивление в разных точках структуры со стороны стеклянной подложки.

Эффекты, связанные с поляризацией, приводили к инерционности установления показаний выходного прибора. Однако она не превышала 10 - 20 минут.

Анализ результатов и выводы. В процессе исследований было проведено измерение поверхностного и объемного сопротивлений следующих структур, предоставленных предприятием - изготовителем:

- исходная стеклянная подложка (A);
- пленка ЛПС на подложке (B);
- пленка окиси магния на подложке (C);
- структура: подложка-ЛПС-MgO (D);
- структура, содержащая все элементы лицевой пластины плазменной панели в соответствии с рисунком 1 (F).

Структура (D) была отожжена в атмосфере при высокой температуре в течение 5 часов.

Структура F – это лицевая пластина отбракованной панели, вскрытой после испытаний.

Пленки оксида на стеклянных подложках наносились в разных режимах, отличающихся типом установки, составом рабочей среды, временем нанесения и другими параметрами. Результаты измерений приведены в таблице 3.

Таблица 3

Структура	A	B	C	D	F
$\rho_{\text{пл}} \cdot 10^{-14}$, Ом	3.7	280	1	180	0.62
$\cdot 10^{-14}$, Ом·см	4.83	5,2	5,2	6,4	-

Измерение объемного сопротивления разных структур показало, что его величина определяется сопротивлением самой подложки и не может быть использована для оценки сопротивления пленки MgO. Соответствующие усредненные значения для разных структур приведены в таблице 3 в строке для ρ .

Результаты измерений удельного объемного сопротивления чистой стеклянной подложки позволили найти величину $\rho = 4,8 \cdot 10^{12}$ Ом·м. Расчет соотношения сопротивления слоя MgO и стеклянной подложки показал, что сопротивление подложки почти на порядок превышает сопротивление тонкого слоя оксида магния, что исключает возможность контроля сопротивления пленки по полному сопротивлению всей структуры.

Измерение объемного сопротивления структуры между электродной системой и поверхностью оксида магния дало значение $\rho = (3-5) \cdot 10^{16}$ Ом·м, что вполне соответствует данным, приведенным в таблице 3 для структуры B и в [6,7].

Величина измеренного поверхностного сопротивления не отожженной пленки лежит в диапазоне $(1...2) \cdot 10^{14}$ Ом, однако влияние степени шунтирования легкоплавким стеклом и условий хранения затрудняет возможность выделения из измеряемой величины сопротивления MgO.

Высокотемпературный отжиг структуры с ЛПС и MgO в атмосфере увеличивает поверхностное сопротивление пленки более чем в 100 раз.

Таким образом, в результате исследований показана возможность определения удельного поверхностного сопротивления тонкой пленки MgO электродной структуры лицевой пластины плазменных панелей. Это позволяет получать информацию об относительном содержании в пленке магния и кислорода, а также о равномерности ее толщины при отработке режимов нанесения и в последующем процессе производства плазменных панелей.

Библиографический список

1. Крылова И.В. Физикохимия поверхности и экзотермия с оксида магния//ЖТФ.- 2010.- Т.84 - № 2. - С. 340-346.
2. Лябин А.А., Шариков Г.А., Корницкий Е.У., Волков В.В. Диэлектрические свойства пленок MgO при различных способах их получения//Радиотехника и электроника. – 1979. - Т.24. - вып.10. - С. 2162-2165.
3. Цаль Н.А., Поплавский Е.П., Галий П.В., Травина В.Н. Вторично-эмиссионные свойства слоев окиси магния, полученных в различных условиях, и комбинированных структур на их основе//Тезисы докладов V всесоюзного симпозиума по ФЭЭ, ВЭЭЭ, ВИЭЭ. – Рязань. РРТИ. – 1983. - С. 80-82.
4. Крютченко О.Н., Чижиков А.Е. Вторично-эмиссионные свойства пленок окиси магния, полученных различными методами//Электронная техника. Сер. «Материалы». - Вып. 4(153). – 1981. - С. 57-58.
5. Физико-химические свойства окислов: справочник. М.: изд-во «Металлургия», 1978. – С. 223.
6. Чижиков А.Е., Крютченко О.Н., Ананьин В.В. О выборе материала диэлектрического слоя газоразрядных знаков синтезирующих индикаторов переменного тока//Электронная техника. Сер. «ТОПО». – Вып.6(133). – 1985. – С. 19-24.
7. Способ измерения электрического сопротивления диэлектрических пленок//О.Н. Крютченко, А.Е. Чижиков, Ш.Н. Магдеев А.с. №884411 с приоритетом от 21.02.80.

УДК 621.38+615.83

Т.А. Холомина

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В МЕДИЦИНЕ

Представлены результаты анализа и обобщения современных идей, разработок и тенденций развития нанотехнологических методов введения в организм пациента наноконструкций для диагностики и терапии различных заболеваний, а также биохимических средств, осуществляющих локальные физические воздействия на клеточном уровне.

Ключевые слова: нанотехнологии, наноконструкции, диагностика, терапия.

Введение. Медицина, в функции которой входят профилактика, диагностика и лечение

заболеваний, представляет собой благодатное поле для практического внедрения современных

достижений физики и техники — нанотехнологий. Развитие нанотехнологий обеспечивается междисциплинарным характером исследований, интеграцией материалов, методов и процессов из различных областей знаний. Объединение научных достижений нанотехнологий и биотехнологии обусловило создание новой дисциплины — нанобиотехнологии, развитие которой обещает привести к разработке и созданию наноконструкций, способных управлять биосистемами на молекулярном уровне [1-5].

Нанобиотехнологии лежат в основе генной инженерии, применения стволовых клеток, самосборки и самоорганизации молекулярных структур и комплексов, создания молекулярных электронных и механических устройств [3,4].

Из числа документальных аналитических материалов, создаваемых группами экспертов, наибольшего внимания заслуживают программа развития нанотехнологий, составленная корпорацией RAND («Research and Development», США), и программа Европейской комиссии («Nanoroadmap Medical and Health»), разработанная в рамках подготовки и реализации программы Европейского Союза по научно-исследовательскому и технологическому развитию. Документы анализируют состояние дел в сфере нанобиотехнологий на перспективу 2015–2020 гг. Эксперты выделяют следующие приложения нанотехнологий в медицине:

- инкапсуляция и адресная доставка диагностических и терапевтических средств;
- создание функциональных наночастиц, оптических переключателей, наносенсоров, транспортных наносредств;
- развитие методов молекулярной визуализации;
- разработка и создание биосовместимых наномодифицированных имплантатов;
- применение биологических наноструктур;
- развитие регенеративной медицины, методов конструирования живых тканей.

Целью настоящей работы является анализ тенденций развития современных нанотехнологических методов, применяемых для диагностики заболеваний, адресной доставки активных лекарственных веществ, локальных физических воздействий на организм.

Молекулярная диагностика и терапия. В 1970-х годах XX в. возникла и развилась новая медицинская концепция, основанная на контролируемой «доставке» лекарств с использованием вносимых в организм или даже в отдельные органы носителей, из которых затем необходимый препарат выделяется в заданном режиме и требуемых количествах. В идеальном варианте ле-

карственные препараты из такого «контейнера» выделяются по программе, поддерживая в течение длительного времени оптимальный уровень содержания препарата в крови или конкретном органе, в результате чего достигается максимальный лечебный эффект.

Использование различных технологий описываемого типа позволяет решить несколько задач медицины и фармакологии: повысить эффективность используемых препаратов, обеспечить большие удобства пациентам, снизить риск побочных эффектов, продлить время хранения и гарантийные сроки применения многих редких лекарств и т. д. Применение этих технологий связано с развитием конкретных методов направленной доставки препаратов, что включает в себя достаточно сложные задачи создания биосовместимых материалов или устройств, необходимых для применения этих методов, а также разработку принципиально новых вариантов выделения нужных веществ в заданных тканях или органах организма пациента в требуемые моменты времени.

Например, некоторые носители диагностических или лекарственных средств могут быть активированы при изменении окружающих условий, в частности pH среды, под действием различных химических стимулов, облучения или внешнего источника тепла

Известно, что множество низкомолекулярных лекарственных препаратов проникают в клетку путем пассивной диффузии через клеточную мембрану, но большое количество биологически активных молекул, таких как белки, пептиды и нуклеиновые кислоты, не способны самостоятельно проходить через биологические мембраны. Транспорт этой группы препаратов в цитоплазму полностью зависит от систем доставки, которые обеспечивают их перемещение через мембраны.

В разработках новых активных веществ и способов лечения, во-первых, используется фармацевтический потенциал определенных наносистем (липосомы, дендримеры, фуллерены), во-вторых, могут использоваться наночастицы в комбинации с действием магнитных полей, лазерного излучения, ультразвука и пр. Эти частицы со средними размерами ~ 20-30 нм, введенные в кровь человека, легко проходят по самым узким капиллярам и поэтому могут доходить по кровеносной системе практически до любого органа.

Использование наносистем (наночастиц) — своеобразных контейнеров с заданным алгоритмом доставки диагностических или лечебных комплексов сопряжено с решением ряда слож-

ных проблем: биологическая совместимость; подбор биохимических, биофизических и геометрических параметров; разработка технологии введения в организм; побочные эффекты. Особая роль принадлежит разработке методов «нацеливания» наноконплексов на конкретные локальные области организма.

Одной из наиболее серьезных проблем является биологическая совместимость. Любой живой организм снабжен целым рядом защитных механизмов, направленных на выделение или биологическое разрушение всех чужеродных соединений и веществ, поступающих извне. Поэтому поиск наночастиц, способных не оказывать токсическое или канцерогенное влияние на ткани организма, в то же время нейтральных к действию агрессивной среды организма, представляет собой чрезвычайно важную задачу.

Наночастицы могут вводиться в организм

методами инфузии, инъекции, трансдермально, однако существует мнение, что удобнее всего принимать их в виде пероральных средств.

Спектр используемых сегодня наноконплексов широк. Кроме указанных ранее надмолекулярных агрегатов - липосом, и полимерных молекул - дендримеров и фуллеренов, разработаны специализированные твердотельные структуры — наноболочки и квантовые точки – объекты интенсивно развивающейся нанобиофотоники [1,6,7]. Особенности использования различных наноконплексов для диагностики заболеваний и их лечения как медикаментозными химическими и биохимическими средствами, так и локальными физическими воздействиями рассмотрены нами ранее в [1,2]. В таблице приведены сведения о возможных вариантах использования наноконплексов в терапевтических целях.

Нанотехнологические системы доставки препаратов для применения в терапии [8]

Наносистемы	Противоопухолевые ЛС*	Антибиотики/ виростатики	Генноинженерные ЛС	ЛС для лечения больных СПИДом	Вакцины	Радиотерапевтические ЛС	Иммуноподавляющие ЛС
Липосомы	+	+	+		+		
Полимерные наночастицы	+	+	+	+	+		
Твердые липидные наночастицы	+	+	+		+		+
Соединения (конъюгаты) полимеров и активных в-в	+		+				
Полимерно-протеиновые соединения							
Дендримеры	+	+	+	+			
Фуллерены	+			+		+	
Наночастицы фосфата кальция					+		
Наночастицы золота	+						
Магнитные наночастицы	+		+				
Силикатные наночастицы			+				

* ЛС – лекарственные средства

Одним из наиболее широко применяемых наноконструкций являются липосомы — наноразмерные фосфолипидные везикулы, образованные одной или несколькими бислоями мембранами (рисунок 1). Они применяются как транспортное средство для доставки химиопрепаратов (антибиотиков, цитостатиков, фотосенсибилизаторов), белков, пептидов, ДНК, олигонуклеотидов. Для получения пространственно стабилизированных липосом, способных избирательно связываться с антигеном или рецептором на поверхности клеток-мишеней, необходимо ковалентно присоединить к их поверхности полимера для защиты от действия ретикулоэндотелиальной системы (РЭС) организма и специфические лиганды для направленной доставки липосом к клеткам. Лиганды (от лат. *ligo* – связываю) – это нейтральные молекулы, ионы или радикалы, связанные с центральным атомом комплексного соединения. Выбор лиганда зависит от антигена или рецептора, экспрессированного на поверхности клетки, куда необходимо доставить липосомы.

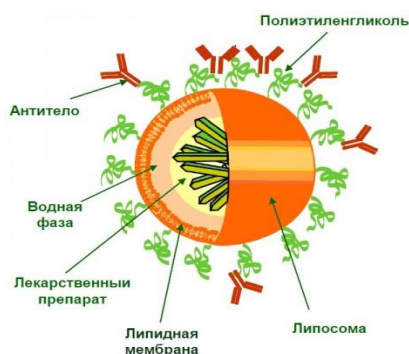


Рисунок 1 – Структура липосомы

Потенциальными преимуществами использования липосом в системах целевой доставки являются предотвращение локального разведения лекарств и ограничение их взаимодействий с биологической средой, в которую они введены. Кроме того, липосомы сходны по строению с биологическими мембранами, что определяет их биосовместимость и эффективность в системах целевой доставки. Для специфического нацеливания поверхность липосом может быть конъюгирована с антителами либо химически модифицирована.

Рассмотрим некоторые, появившиеся в последнее время, достижения в области применения липосом. Известно, что аутоиммунными заболеваниями в той или иной форме страдает около 5 % населения Земли. На настоящий момент клиницисты различают порядка 80 различных видов аутоиммунных нарушений. Среди аутоиммунных заболеваний особое место зани-

мает хроническое нейродегенеративное заболевание аутоиммунной природы — рассеянный склероз (РС).

Социально-экономическое и медицинское значение РС чрезвычайно велико, так как из активной жизни исключаются лица наиболее продуктивного и трудоспособного возраста. Проблема лечения рассеянного склероза остается далекой от разрешения, поскольку на сегодняшний день не существует лекарственных препаратов, способных значительно замедлить течение РС. Для разработки лекарств направленного действия необходимо глубокое понимание внутриклеточных процессов, происходящих при возникновении иммунного ответа организма на собственные антигены.

В качестве объекта исследования группой ученых под руководством А. Степанова [9] был выбран основной белок миелина (МВР), который является одной из главных мишеней иммунной системы при протекании рассеянного склероза. Были определены иммунодоминантные фрагменты МВР и исследовано влияние их введения в составе липосом на развитие экспериментального аутоиммунного энцефаломиелита (животной модели РС). МВР входит в состав мембраны олигодендроцитов, которые, в свою очередь, формируют миелиновую оболочку аксонов. В работе [9] приведены результаты изучения влияния терапевтического эффекта иммунодоминантных пептидов основного белка миелина, включенных в состав липосом, на течение экспериментального аутоиммунного энцефаломиелита у крыс.

Имунодоминантные фрагменты МВР в составе липосом значительно снижали тяжесть заболевания, ингибировали продукцию провоспалительных ферментов ЦНС и индуцировали синтез нейротропного фактора мозга (BDNF). Пройден полный цикл доклинических испытаний и первая фаза клинических испытаний препарата второго поколения для лечения рассеянного склероза «Миелоксен», созданного на основе полученных данных.

Использование липосом позволило разработать целый ряд противораковых препаратов [10, 11]. Оригинальным направлением в липосомологии явилась разработка нового поколения лекарственных препаратов — иммунолипосом. Иммунолипосомы представляют собой наноконструкции, к которым прикреплены моноклональные антитела (МКА). МКА обеспечивают специфическое связывание липосом с антиген-позитивными клетками, а липосомы несут соответствующий гидрофобный или гидрофильный химиотерапевтический препарат [10].

Авторы [12] сообщили о создании нанокапсул, сочетающих в себе лекарственную форму для вакцины с адьювантом и весьма перспективных для создания вакцины против вируса СПИДа. Слово «адьювант» происходит от латинского глагола «*adjuvare*», который означает «помогать» или «усиливать».

Применение липосом в медицине не ограничивается традиционной химиотерапией. Липосомы перспективны в сочетании с новым поколением лекарств, созданных благодаря успехам белковой и генетической инженерии. Как известно, генетическая инженерия основана на введении фрагментов ДНК в клетки с тем, чтобы заставить их продуцировать нужные белки или полипептиды. Использование для этой цели липосом, содержащих лечебные гены, может оказаться полезным для терапии наследственных заболеваний [10].

В настоящее время, кроме уже известных функций доставки диагностических и терапевтических препаратов, многие научные публикации посвящены особенностям разработки и применения магнитолипосом, фотоллипосом и др., например [5-7].

Биосовместимые светочувствительные материалы были созданы более 20 лет назад. Подобные наномолекулярные биоконструкции используются при создании липосом, способных высвобождать лекарства в ответ на освещение. Новейшие разработки нанобиофотоники позволяют создавать на основе фотоллипосом биосовместимые молекулярные SMART-наноразмерные контейнеры, обладающие свойствами искусственного интеллекта, с сенсорными исполнительными модулями [6,13].

Липосомы, нагруженные наночастицами (магнитолипосомы), позволяют комбинировать диагностику и лечение, инкапсулируя контрастные агенты для магнитно-резонансной томографии (МРТ) вместе с лекарствами. В данном случае наночастицы используются в качестве якоря для притягивания нагруженных липосом к мишени, например к опухоли. Более того, использование липосом решает также проблему растворимости и коллоидной устойчивости наночастиц, которые в противном случае коагулируют и формируют агрегаты в кровеносном русле, что может привести к эмболии.

Установлено, что наноразмерные магнитные частицы могут быть использованы для перемещения трансплантированных стволовых клеток к месту повреждения ткани сердца и сосудов. Это позволяет достичь большей эффективности клеточной терапии. Создана разработка, при помощи которой в эндотелиальные клетки-

предшественники, необходимые для восстановления кровеносных сосудов, были внедрены нанокапсулы, содержащие железо. При помощи направленного действия магнитного поля на эти частицы удалось добиться перемещения клеток к месту повреждения артерий [14].

В опытах на животных, направляя клетки при помощи магнитов, ученые смогли добиться в 5 раз большей концентрации стволовых клеток в месте поражения, чем в контроле, когда были трансплантированы стволовые клетки без магнитных частиц.

Авторы [14] полагают, что при успехе этих испытаний регулярные инъекции «магнитных» стволовых клеток можно будет использовать для лечения патологий сердечно-сосудистой системы и заболеваний других органов.

Магнитные наночастицы широко используются для диагностики в качестве контрастирующих агентов магнитно-резонансных методов исследования (МРИ). Присутствие наночастиц в органе или ткани позволяет значительно усилить МР-сигнал. Использование магнитного нацеливания и связывания с маркерными молекулами позволяет достигнуть концентрирования частиц в определенном органе. В настоящее время разработано применение магнитных наночастиц для МРИ желудочно-кишечного тракта, лимфоузлов, печени, мозга, миокарда [15]. Для проведения МРИ ключевым моментом является соединение частиц с поверхностью клетки и их эндоцитоз (процесс захвата внешнего материала клеткой, осуществляемый путём образования мембранных везикул).

В клиническую практику внедрены простые контрастные вещества, которые состоят из наночастиц оксида железа, который, как известно, обладает ферромагнитными свойствами и относится к сильномагнитным материалам. При введении в организм суспензии из магнитных наночастиц каждая из них, будучи инородным телом, захватывается макрофагом. В результате такой макрофаг становится «меченым». Поскольку «переварить» неорганическую частицу он не может, то продолжает двигаться вместе с ней дальше. Если где-то в организме есть опухоль или протекает воспалительный процесс, макрофаги устремляются туда, чтобы бороться с инфекциями, вирусами, бактериями, и скапливаются там в течение определенного времени. Используя магнитно-резонансный томограф, можно обнаружить области повышенной концентрации магнитных наночастиц и таким образом определить очаги воспаления на самой ранней стадии их возникновения. Наночастицы окиси железа обеспечивают высокую контрастность и в

диагностике заболеваний печени. Такое контрастное вещество разработала и внедрила под торговой маркой Resovist® компания Schering [3,16].

Конструирование тканей с применением магнитных наночастиц. Конструирование тканей и органов для трансплантологии является актуальным направлением современных исследований. Связывание магнитных частиц с мембраной клетки или ионными механочувствительными каналами мембраны позволяет инициировать биохимический ответ клетки при воздействии переменного магнитного поля, что может стимулировать рост ткани. Так, механическая стимуляция активности остеобластов человека, с мембраной которых были связаны ферромагнитные наночастицы окисла хрома, посредством наложения магнитного поля позволила стимулировать рост костной ткани *in vitro* [17].

Значительные успехи в инженерии тканей достигнуты в связи с применением техники Mag-TE. В клетки кератиноцитов человека вводили наноразмерные частицы магнетита, применяя катионоактивные липосомы, и закрепляли их на подложке, используя постоянное магнитное поле. Кератиноциты формировали 5- и 10-слойные эпидермальные листы, сборка которых была осуществлена без ферментативной обработки. Дальнейшая разработка технологии Mag-TE позволила инициировать межклеточные взаимодействия, в результате чего были сконструированы 3D-ткани, состоящие из двух типов клеток: на слое гепатоцитов были аккумулированы эндотелиальные клетки выстилки сосудов [18].

Фрагменты поврежденной ткани обычно восстанавливаются за счет питающих ее кровяных клеток, однако главная проблема в регенерации тканей – заставить клетки перемещаться в правильных направлениях для образования ровных цепочек. Исследователи из США разработали магнитные наночастицы, которые могут заставить клетки выстроиться в ровную линию.

Авторы [19] решили проблему возможной токсичности магнитно-активных наночастиц для клеток, покрыв их бычьим сывороточным белком альбумином. Таким образом, исследователи смогли получить биологически инертную магнитную жидкость. В жидкости, содержащей экранированные бычьим сывороточным альбумином наночастицы, клетки выстраивались в линии при приложении магнитного поля (рисунок 2).

При сближении на определенное расстояние клетки естественным образом связывались друг с другом, после чего феррожидкость удалялась, оставляя только цепочки здоровых клеток.

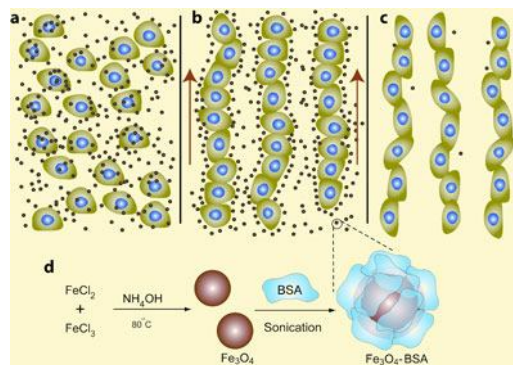


Рисунок 2 – Последовательные стадии внедрения магнитных наноконплексов, покрытых альбумином (нижний рисунок), в клетки. Под воздействием магнитного поля магнитные наночастицы выстраивают клетки в ровную линию [19]

Подготовка «пастушьих собак» для клеток представляет собой достаточно простой процесс, новая методика может быть использована, по мнению авторов [19], практически для всех типов клеток. Результаты исследования способствуют дальнейшему прогрессу в проблеме регенерации функциональных тканей, поврежденных в результате болезни или травмы.

Нанотехнологические методы в онкологии. Одной из наиболее актуальных областей биомедицинского приложения нанотехнологий является разработка новых подходов к терапии онкологических заболеваний.

Противоопухолевые препараты составляют сегодня около 80 % оборота в мировой наномедицине. Использование систем доставки в этой области направлено прежде всего на уменьшение неблагоприятных побочных эффектов применения лекарственных средств при химиотерапии.

Группой российских учёных под руководством А.Соболева разработаны технология и молекулярный транспортер, способный доставить препарат к пораженным местам в организме с проникновением в дефектную клетку [16].

Применение идеи целевой доставки терапевтических агентов (таких, как олигонуклеотиды, белки, лекарственные препараты) с использованием *магнитного нацеливания* в химиотерапии опухолей позволяет значительно снизить дозу препарата, побочные эффекты и нивелировать неспецифическое негативное его воздействие на организм [3,5,8,20]. При связывании противоопухолевого препарата с магнитной частицей можно направлять его в опухоль, используя силы внешнего магнитного поля. Проведен ряд исследований возможности доставки доксорубицина, закрепленного на поверхности наноразмерных частиц, в экспериментальные опухоли животных.

Показано, что наночастицы, нагруженные препаратом, способны преодолевать гематоэнцефалический барьер; так была осуществлена доставка наночастиц в глиальные опухоли крыс [5]. На основе наноразмерного оксида железа, модифицированного крахмалом, проведено исследование доставки эпирубицина для терапии сарком и карцином человека [21]. В настоящее время проведены первая и вторая стадии клинических испытаний лечения карциномы печени с использованием магнитных наночастиц [22]. Целевая доставка может происходить на уровне целого органа или определенных клеток. Специфичность нацеливания повышают, применяя лектин, антитела и их фрагменты, цитокины, протеины, гормоны, заряженные молекулы низкомолекулярных соединений [23,24].

Одним из направлений генной инженерии является *генная терапия опухолей*, которая за счет избирательного воздействия путем направленного введения противораковых генов может существенно уменьшить размеры опухоли. Более того, в экспериментах на мышах было получено вплоть до 80 % излечения [8]. Поэтому существует серьезная надежда на то, что лечение, основанное на подобных методах, может спасти множество жизней людей с неоперабельными опухолями, особенно такими, которые находятся в непосредственной близости от жизненно важных органов – мозга или легких.

Генная терапия не убивает все клетки, как химиотерапия, организм пациента не подвергается системному воздействию. Особое значение таких исследований заключается в том, что ученые нашли не только способ введения противораковых генов в наночастицы, которые при этом оставались устойчивыми, но и способ, заставляющий наночастицы искать и поражать только раковые клетки, не касаясь здоровых. Это означает, что метод генной терапии потенциально может быть усовершенствован для лечения метастазов раковых опухолей.

Среди нанотехнологических методов воздействия на злокачественные новообразования особое место занимают *радиационные*.

Группа исследователей Центра биологической нанотехнологии (Мичиганский университет, США), возглавляемая Л.Баложем, предложила оригинальный метод локального радиационного воздействия на злокачественные опухоли.

В основе подхода, разработанного группой Баложя, лежит использование комплекса атомов золота с молекулой полиамидамино-дендримера (см. таблицу) — сферической молекулы, в которой центральное ядро является как бы ис-

точником большого числа растущих из него разветвленных молекулярных цепочек. Эти цепочки связывают достаточно большое число атомов золота, в то же время, как было показано, в лечебных концентрациях они не токсичны. Введенные в кровеносную систему, эти комплексы избирательно накапливаются в разветвленной системе сосудов опухоли. После этого область опухоли облучается интенсивным потоком нейтронов. Нейтронный поток вызывает ядерную реакцию в атомах золота, превращая их в радиоактивный изотоп ^{198}Au . Этот изотоп - один из 18 радиоактивных изотопов золота - является бета-излучателем, причем излучение не распространяется на большие расстояния в тканях человеческого организма и воздействует в основном на опухоль, в которой он накапливался. Период его полураспада составляет 2,69 дня, т. е. радиоактивное воздействие быстро прекращается. Таким образом, источник радиации, воздействующей на злокачественную опухоль, находится в самой опухоли [3].

Экспериментальная работа группы Баложя проводилась в лабораторных условиях на мышах. Авторы идеи сообщили, что в этой работе был достигнут значительный терапевтический эффект.

Изучение возможностей локального физического воздействия на злокачественные опухоли не ограничивалось в последние годы использованием комплексов азотсодержащих дендримеров с атомами золота. Иная концепция заложена в основу термотерапии опухолей наночастицами [3, 25]. Показано, что некоторые виды опухолевых клеток более чувствительны к высоким температурам, чем неперерожденные клетки, в связи с чем был предложен метод повышения эффективности терапии опухолей — локальная управляемая *гипертермия*.

Например, новый способ лечения раковых опухолей заключается в том, что наночастицы вводят в опухоль, а затем за счет либо воздействия магнитного поля, либо лазерного облучения их нагревают, при этом опухолевые клетки разрушаются.

Впервые эта медицинская технология была предложена более 15 лет назад учеными из университета клиники Шарите (Берлин) под руководством д-ра Йордана (Jordan). За эту разработку в 2005 г. ученые были отмечены премией Frost&Sullivan Award for Technology Innovation. Тогда же начались клинические исследования термотерапии опухолей мозга и рака предстательной железы. Сегодня в этом направлении работает целый ряд компаний в Европе (например, Magnamedics, Ахен) и США (Nanospectra

Bioscience, Хьюстон).

Магнитные наночастицы отвечают резонансом на изменение внешнего магнитного поля с передачей энергии наночастицам, т.е. энергия магнитного поля переходит во внутреннюю энергию наночастиц, что сопровождается их нагреванием. Свойство индуктивного нагревания наночастиц позволило разработать идею их использования для гипертермического разрушения опухолевых клеток. Гипертермия успешно применяется совместно с химио- или радиотерапией для повышения их эффективности. Разрабатываются подходы к гипертермии опухолей на основе наночастиц оксида железа, феррита кобальта. Магнитные липосомы были успешно использованы для гипертермического разрушения глиомы крыс, меланомы мыши. Эффективность магнитного нацеливания для гипертермии можно повысить за счет конъюгации наночастиц или поверхности магнитолипосом с высокоспецифичными молекулами. Например, проведены успешные эксперименты гипертермии карциномы *in vitro* и *in vivo* магнитолипосомами, несущими на поверхности фрагменты антител [24, 25].

Заключение. Успехи в развитии нанотехнологий обещают открыть новые перспективы в ранней диагностике и лечении различных заболеваний. С другой стороны, применение нанотехнологий в медицине может расширить спектр наших представлений о риске использования наноматериалов, который не следует недооценивать. Опубликованные обзоры литературы содержат лишь первые данные относительно возможной токсичности наночастиц для человека. В связи с этим при разработке наномедицинских технологий необходимо тщательно оценивать риск, связанный с использованием наноматериалов.

Естественно, нельзя забывать, что химические и биохимические препараты давно уже лежат в основе современной медицинской практики. Новым оказывается то, что нанотехнология открывает реальные пути направленного изменения характеристик молекулярных систем, что приводит к принципиально новым возможностям их использования.

Таким образом, в настоящей работе проанализированы тенденции развития и проблемы основных нанотехнологических разработок для диагностики и терапии. Несомненно, следует отдавать себе отчет в том, что во многих направлениях применения достижений нанотехнологии в медицине мировая наука находится в начале пути.

Ярким свидетельством осознания возмож-

ностей и перспектив нанобиотехнологии являются высочайшие темпы роста инвестиций в эту область. В течение последних нескольких лет они ежегодно удваиваются. Это больше, чем в любой другой сфере нанотехнологии.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ.

Библиографический список

1. Вихров С.П., Холомина Т.А. Методы адресного введения наноконструктов для диагностики и терапии // Биотехносфера. - 2010. № 5-6 (11-12). - С. 59-67.
2. Вихров С.П., Холомина Т.А. Нанотехнологии и биосистемы. - Рязань: Сервис, 2010. - 236 с.
3. Рамбиди Н.Г., Березкин А.В. Физические и химические основы нанотехнологий. - М.: Физматлит, 2009. - 456 с.
4. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. - М.: Машиностроение, 2007. - 496 с.
5. Першина А.Г., Сазонов А.Э., Мильто И.В. Использование магнитных наночастиц в биомедицине // Бюллетень сибирской медицины. - 2008. - №2. - С. 70-78.
6. Залесский В.Н. Наномолекулярная медицина: современные биотехнологии наномолекулярной диагностики, лучевые томографические методы визуализации, наномодифицированная клеточная и лекарственная терапия. - Киев: ВИПОЛ, 2009. - 320 с.
7. Залесский В.Н., Мовчан Б.А. Персонализированная медицина: перспективы использования нанобиотехнологий // Укр. мед. часопис. - 2012. - 1(87). - С. 38-42.
8. Пальцев М.А. Нанотехнологии в медицине и фармации // ГлавВрач. - 2009. - № 3. - С. 63-68.
9. Терапевтический эффект иммунодоминантных пептидов основного белка миеллина, инкапсулированных в наноконтейнеры, на развитие экспериментального аутоиммунного энцефаломиелита в крысах линии DA / А.В. Степанов и др. // Биоорганическая химия. 2012, 38(3). - С. 306-309.
10. Ермакова В.П. Теоретические и практические основы конструирования современных средств, обладающих трансдермальной активностью. - Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2007. - 274 с.
11. Application of fusion protein 4D5 scFv—dibarnase: barstar—gold complex for studying P185HER2 receptor distribution in human cancer cells / J.L. Ivanova et al. Biochimie. - 2012. - Vol.94. — P. 1833-1836.
12. Schijns V. Immunological concepts of vaccine adjuvant activity // Curr. Opin. Immunol. — 2000. — Vol. 12. — P. 456-463.
13. Passive and active targeting of quantum dots for whole-body fluorescence imaging of breast cancer xenografts / I.V. Balalaeva. et al. // J. Biophotonics.- 2012. - Vol. 5.- P. 860-867.
14. Magnetic tagging increases delivery of circulating progenitors in vascular injury. Kyrtatos P.G. et al. // JACC Cardiovascular Interventions. 2009.- Vol.2 (8). - P.794 - 803.

15. Zhang Y., Kohler N., Zhang M. Surface modification of superparamagnetic magnetite nanoparticles and their intracellular uptake//Biomaterials. -2002. -Vol.23.-P.1553-1561.

16. Самсонова М.В. Наномедицина: перспективы развития//Здравоохранение.– 2007. № 4.– С. 13-15.

17. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. Q.A. Pankhurst et al. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2003. – Vol.36 - P.167- 181.

18. Tissue engineering using magnetite nanoparticles and magnetic force: heterotypic layers of cocultured hepatocytes and endothelial cells. A.Ito et al. // Tissue Eng. 2004. – Vol.10 - P.833- 840.

19. Alsberg E. Self-assembled magnetic nanoparticle probes for recognition and detection of biomolecules// Nano Lett. 2009.- Vol. 10. – P.1021- 1027.

20. Плешанов А.В., Марченко Н.С., Симпсон Д. Среднесрочные национальные стратегии разработки и внедрения новых высоких технологий в здравоохранении: международные сравнения и анализ//

Здравоохранение.– 2007. № 4.– С. 33-46.

21. Lubbe A.S., Alexiou C., Bergemann C. Clinical applications of magnetic drug targeting//J. Surg. Res. - Vol.95. – P. 200-206.

22. Lubbe A.S., Bergemann C., Brock J., McClure D.G. Physiological aspects in magnetic drug targeting//J. of magnetism and Magnetic Materials. 1999.- Vol.194. – P. 149-155.

23. Infrared study of biocompatible magnetic nanoparticles/ N.Tomasovicova et al. //Measurement Science Review. 2006. - Vol.6. – P.32-35.

24. Drug loaded magnetic nanoparticles for cancer therapy/ R. Jurgons et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2006. - Vol.18. – P.2893-2902.

25. Першина А.Г., Серебров В.Ю., Сазонов А.Э. Особенности взаимодействия эндонуклеаз с плазмидной ДНК, входящей в состав комплекса с наночастицами феррита кобальта // Российские нанотехнологии, 2011.- Т.6. - № 7-8.- С.83-87.

УДК 004.852, 004.855.5

**О.Г. Поддубская, Н.И. Волынец, И.А. Бочков, П.П. Кузир,
С.А. Максименко, Е.Ю. Батуркина, О.А. Горлин**

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В МИКРОВОЛНОВЫХ ПРИЛОЖЕНИЯХ

Были исследованы температурные свойства полимерных композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок. Было проведено исследование удельного сопротивления композитов. Отмечены высокие механические характеристики композитов на основе углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: композит, нанотрубка, углерод, сопротивление, многостенный.

Введение. Результаты исследований физико-механических свойств полимерных образцов с включением и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) [1, 2] 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.

Цель работы – исследование электромагнитных свойств полимерных композитов на основе МУНТ в микроволновом частотном диапа-

зоне (26 ГГц...37.5 ГГц).

Методология. Углеродные нанотрубки, используемые в качестве наполнителя, были получены методом CVD в компании Bayer Baytubes и имеют следующие характеристики (рисунок 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.

Для изготовления композитных материалов в качестве матрицы использовался латекс поливинилацетат (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 течение двух часов диспергировались в дистиллированной воде с использованием ультразвукового генератора; полученную таким образом дисперсию смешали с соответствующим количеством вод-

ной суспензии ПВА; подготовленная суспензия отливалась в чашке Петри и сушилась при комнатной температуре в течение нескольких часов.

Толщина полученных образцов составляла в среднем 0.4 мм.

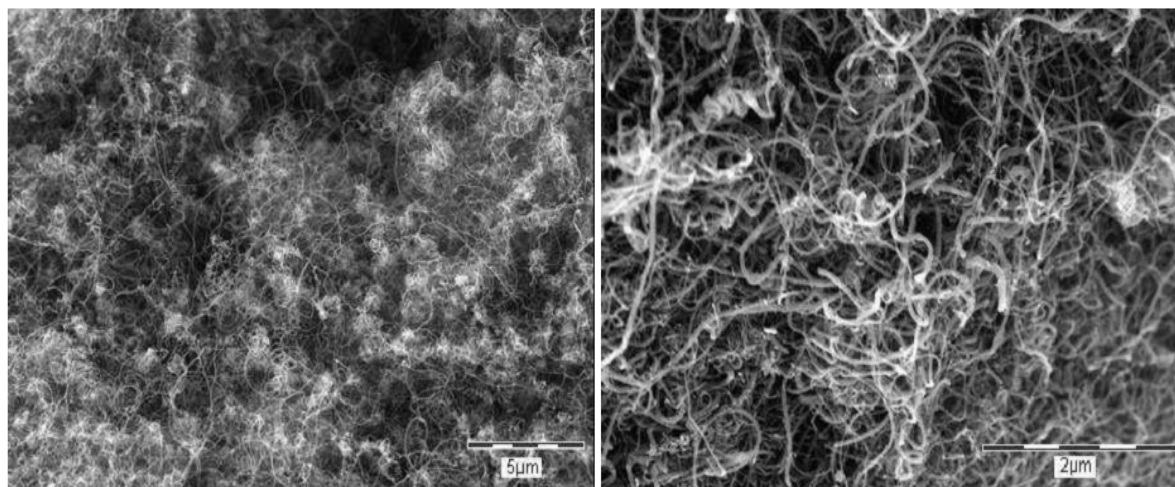


Рисунок 1 – ТЕМ изображения МУНТ

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 по-

глощения (A) определяются через измеряемые параметры матрицы четырехполюсника как $R = S_{11}^2$, $T = S_{21}^2$ и $A = 1 - T - R$.

Результаты и обсуждение. На рисунке 2 представлены частотные зависимости S -параметров для различных концентраций наполнителя. Установлено, что увеличение концентрации УНТ до 2 масс.% приводит к существенному росту отражения микроволнового сигнала. Добавление 2.0 масс.% УНТ приводит к ослаблению электромагнитного излучения по мощности на 80 % для образцов толщиной 0.4 мм, что соответствует ЭМ экранировке на уровне 15 дБ.

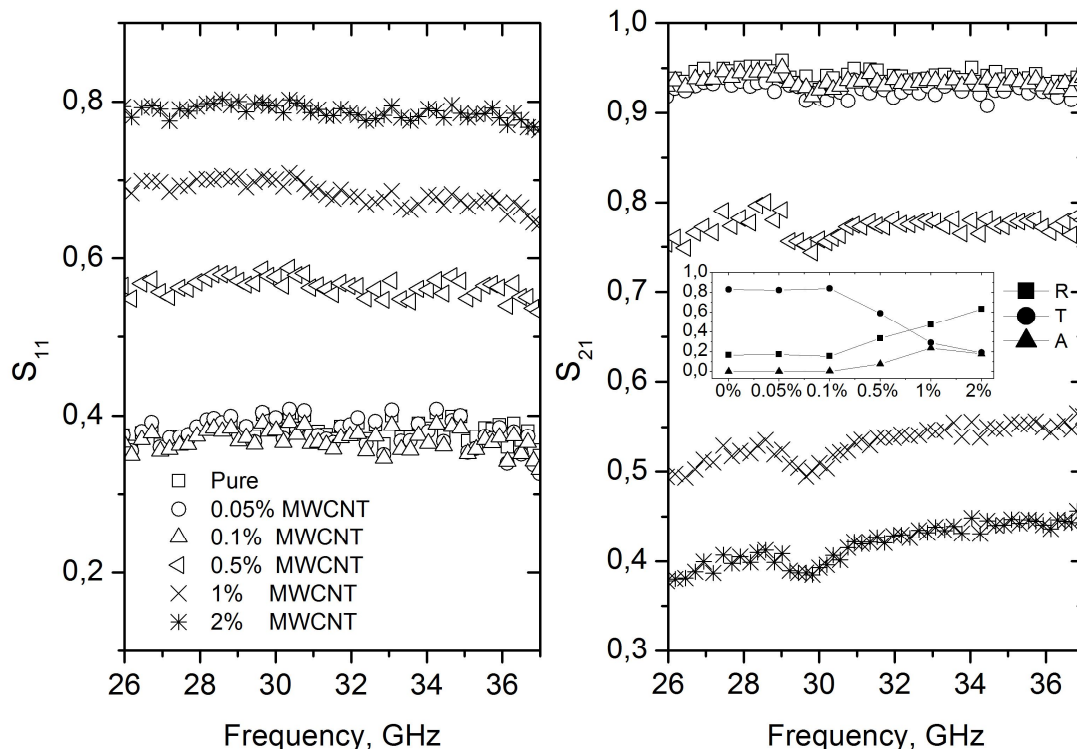


Рисунок 2 – Частотные зависимости S_{11} и S_{21} , полученные с использованием панорамного измерителя коэффициента стоячих волн (КСВ) и ослабления P2-408 P

Отметим, что это очень высокий результат, сопоставимый с обеспечиваемым оксидом индия-олова (ИТО), традиционно используемого в данном диапазоне частот. При этом в отличие от ИТО ПВА/УНТ – гибкий и дешевый материал.

С использованием методики восстановления

диэлектрической проницаемости по измеренным волноводным методом элементам матрицы рассеяния, которая детально рассмотрена в работах [3,4], вычислена эффективная диэлектрическая проницаемость исследуемых композитов (рисунок 3).

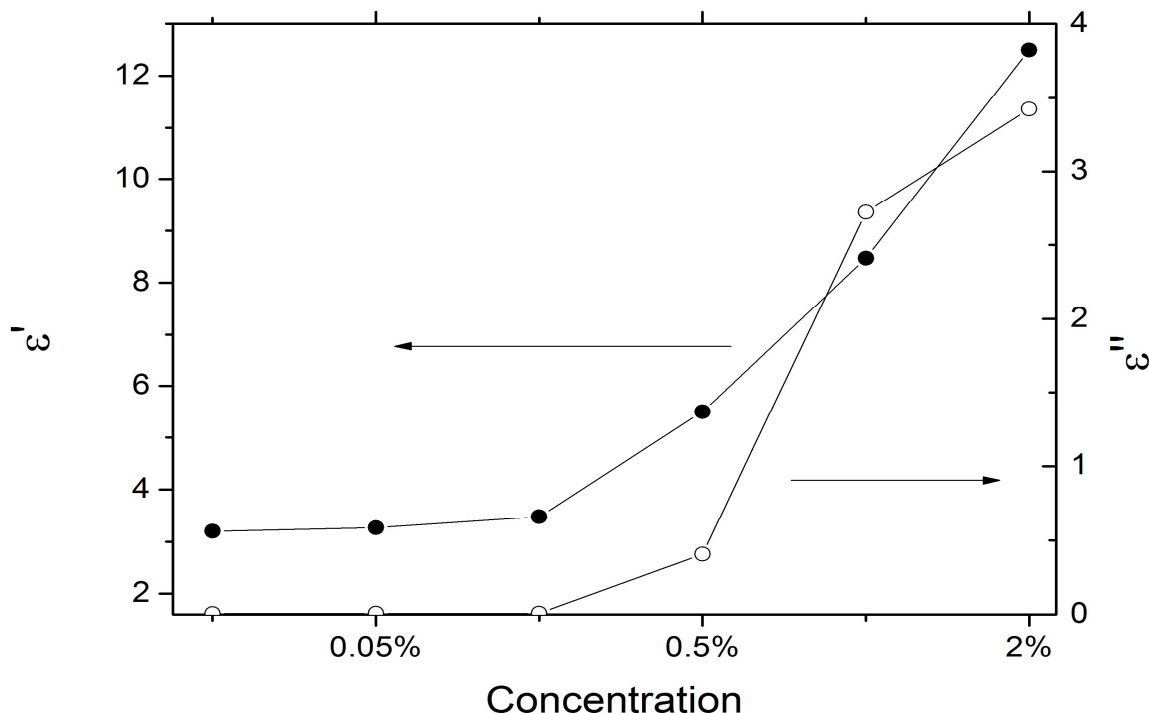


Рисунок 3 – Зависимость действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости композитов от концентрации МУНТ

Анализируя данные, представленные на рисунке 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.

Выводы. Таким образом, полимерные композиты на основе МУНТ, благодаря их уникальным свойствам [1) непрозрачные для микроволнового излучения; 2) хорошо проводящие; 3) тонкие, гибкие и легкие; 4) механически прочные и термоустойчивые], могут широко использоваться при производстве материалов для электромагнитных приложений. Так, большой интерес представляет их применение в производстве электродов для светоизлучающих устройств и солнечных батарей, активного слоя электролюминесцентных дисплеев, материалов для контроля электростатического разряда и антистатических покрытий, эффективных экранов электромагнитного излучения.

Все результаты были получены в ходе выполнения государственного контракта №14.513.11.0130 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013гг.».

Библиографический список

1. R.D. Maksimov, J. Bitenieks, E. Plume, J. Zicans, R. Merijs Meri. Mechanics of composite materials 46, 345 (2010).
2. P. Kuzhir, A. Paddubskaya, A. Plyushch, et al, Epoxy composites filled with high surface area-carbon fillers: Optimization of electromagnetic shielding, electrical, mechanical, and thermal properties, J. Appl. Phys. 114, 164304 (2013); doi: 10.1063/1.4826529.
3. Chung B.-K. Progress in Electromagnetic Research 75, 239 (2007).
4. 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.

УДК 004.852.004.855.5

**Я. Мацуткевич, О.Г. Поддубская, И.А. Бочков, П.П. Кузир,
С.А. Максименко, С. Беллуччи, А.Я. Клочков**

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Проведен анализ электрических свойств композитных материалов на основе многостенных углеродных нанотрубок и эпоксидной смолы. Выявлено значительное влияние состава композита на температурную зависимость его диэлектрической проницаемости. Экспериментально подтверждено наличие гистерезиса комплексной диэлектрической проницаемости композитных материалов с включениями многостенных углеродных нанотрубок после нескольких циклов нагревания и охлаждения и установлена возможность управления диэлектрическими параметрами материала путем циклического температурного воздействия.

Ключевые слова: наноструктурированный материал, углеродные нанотрубки.

Введение. Последние тенденции, технологии и широкое использование радиочастотного диапазона в беспроводных технологиях, сотовых телефонах, радарх, приборах для регистрации скорости автомобиля и т.д. стимулируют поиск новых материалов с предсказуемыми и контролируемыми свойствами (электрическими, механическими, тепловыми и т.д.), обеспечивающими требуемую электропроводность и эффективность экранирования от электромагнитных помех.

Уникальные свойства углеродных нанотрубок (УНТ), такие как малый диаметр в сочетании с высоким отношением длины к диаметру, высокая электро- и теплопроводность, делают композитные материалы на их основе хорошими кандидатами в качестве материалов для микроволновых приложений [1]. В настоящее время существует большое число исследований преимуществ различных полимеров (полиметилметакрилат, полипропилен, полистирол, эпоксидная смола и т.д.) в качестве матрицы для таких композитов, однако использование высокой концентрации добавок УНТ приводит к частичной деградации свойств исходного полимера [2-4]. В этой связи необходимо использовать как можно меньшую концентрацию УНТ, чтобы не разрушить исходные механические и тепловые свойства полимера. Фактор низкой концентрации УНТ требует осмысленного подбора параметров УНТ для получения наиболее эффективного электромагнитного отклика.

Цель работы – исследование электрических свойств композитных материалов на основе углеродных нанотрубок и эпоксидной смолы в диапазоне частот 20 Гц - 1 МГц и изучение возможности управления электромагнитными (ЭМ) свойствами материала путем циклического термического воздействия.

Методика изготовления композитных материалов на основе УНТ. Для приготовления композитных образцов использовались коммерчески доступные углеродные нанотрубки, полученные CVD методом (англ. *Chemical vapor deposition* — химическое парофазное осаждение) в компании Heji. Следует отметить, что нанотрубки, полученные данным методом, достаточно дешевые, легко вводятся в полимер и являются перспективным материалом для решения проблемы электромагнитной экранировки. Используемые УНТ имеют следующие характеристики: диаметр 20-40 нм, насыпная плотность составляет 0.5 г/см³ при температуре 25 °С, длина 0.5-200 мкм. Наличие и концентрация примесей в образцах контролировались спектральными методами (рентгеноспектральный анализ, лазерный микроспектральный анализ). Для изготовления композитных материалов в качестве матрицы использовалась эпоксидная смола - EPIKOTETM Resin 828. Данный вид смолы был выбран из-за распространенности, химической и механической стойкости к внешним воздействиям в затвердевшем состоянии. Образцы композитных мате-

риалов, содержащие 0.25 %, 0.5 %, 1, 1.5 % аморфного углерода, одностенные (ОУНТ) и многостенные (МУНТ) соответственно были приготовлены следующим образом.

- Удаление воздуха из эпоксидной смолы.

На первом этапе с целью удаления нежелательных газов и захваченных газовых пузырьков эпоксидная смола помещалась в вакуум (1-3 мбар) на 12-14 часов.

- Получение суспензии и углеродных нанотрубок в изопропиловом спирте. Углеродные нанотрубки диспергировались в объеме изопропилового спирта в течение 1.5 часа с использованием ультразвуковой ванны.

- Получение суспензии эпоксидной смолы. В суспензию углеродных нанотрубок в изопропиловом спирте добавляли 8 г эпоксидной смолы, перемешивали и полученную смесь помещали в печь, предварительно нагретую до температуры 130-150 °С, до полного испарения изопропилового спирта (в течение 2 часов). Полученную смесь – эпоксидная смола/УНТ – подвергли дополнительной ультразвуковой обработке в течение 1.5 ч для улучшения распределения включений по объему.

- Добавление отверждающих компонентов

в суспензию эпоксидной смолы. В смесь добавляли 1.8 г отвердителя А1-модифицированный триэтилентетрамин (ТЕРА) и медленно перемешивали 5-7 минут. Для удаления пузырьков воздуха, которые образуются в процессе ультразвуковой обработки и перемешивания, смесь дополнительно помещали в вакуум (1-3 мбар) на 10-15 минут, что способствовало выходу летучих веществ.

- Отверждение композита. Полученной смесью заполнялась специально подготовленная форма, которую в дальнейшем оставляли на 20 минут на воздухе. После этого образец помещался на 1 ч в печь при температуре 40 °С. По истечении данного времени образец оставляли на воздухе на 20 ч, после чего образец подвергался дополнительной температурной обработке в течение 4 часов в печи при температуре 80 °С.

Контроль равномерности диспергирования по объему осуществляли с помощью просвечивающего электронного микроскопа Nova^{TV}NanoSEM 630 (Scanning Electron Microscope). На рисунке 1 представлены SEM изображения для образца МУНТ/эпоксидная смола с концентрацией нанотрубок 0.5 %, полученные при различном увеличении.

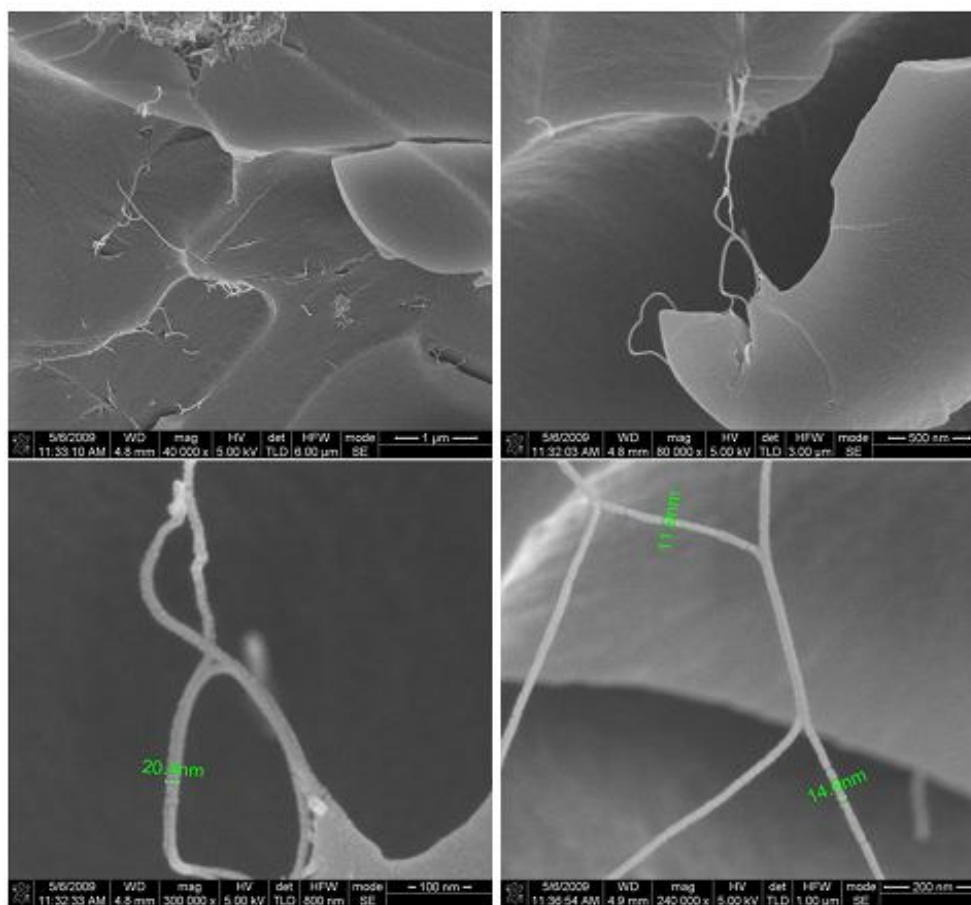


Рисунок 1 – Изображения, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа Nova^{TV}NanoSEM 630 (Scanning Electron Microscope) для образцов 0.5% МУНТ/эпоксидная смола

Диэлектрическая проницаемость композитных материалов на основе углеродных нанотрубок в диапазоне частот 20 Гц – 1 МГц.

Частотная зависимость диэлектрической проницаемости образцов в диапазоне частот 20 Гц – 1 МГц измерялась с помощью емкостного моста HP4284A [5]. Образцы помещались в коаксиальную линию с внутренним проводником и проводящим тонким щупом (для каждого измерения использовался новый электрический контакт). Каждое измерение начиналось с нагрева образца до 450 К, а затем продолжалось при охлаждении до температуры 200 или 300 К.

На рисунке 2 представлены температурные зависимости комплексной диэлектрической про-

ницаемости исследуемых композитов, а также чистой матрицы при частоте 129 Гц. Анализируя представленные зависимости, можно сделать вывод, что для образцов с низкой концентрацией МУНТ (0.25 %) при комнатной температуре вклад УНТ в диэлектрическую проницаемость чистой матрицы достаточно мал. При нагревании диэлектрическая проницаемость композитов возрастает, что, вероятно, связано с влиянием на проводимость этих композитов чистой матрицы [6-12]. При этом не наблюдается существенной разницы в температурной зависимости диэлектрической проницаемости при нагревании и охлаждении для образцов с малой концентрацией УНТ.

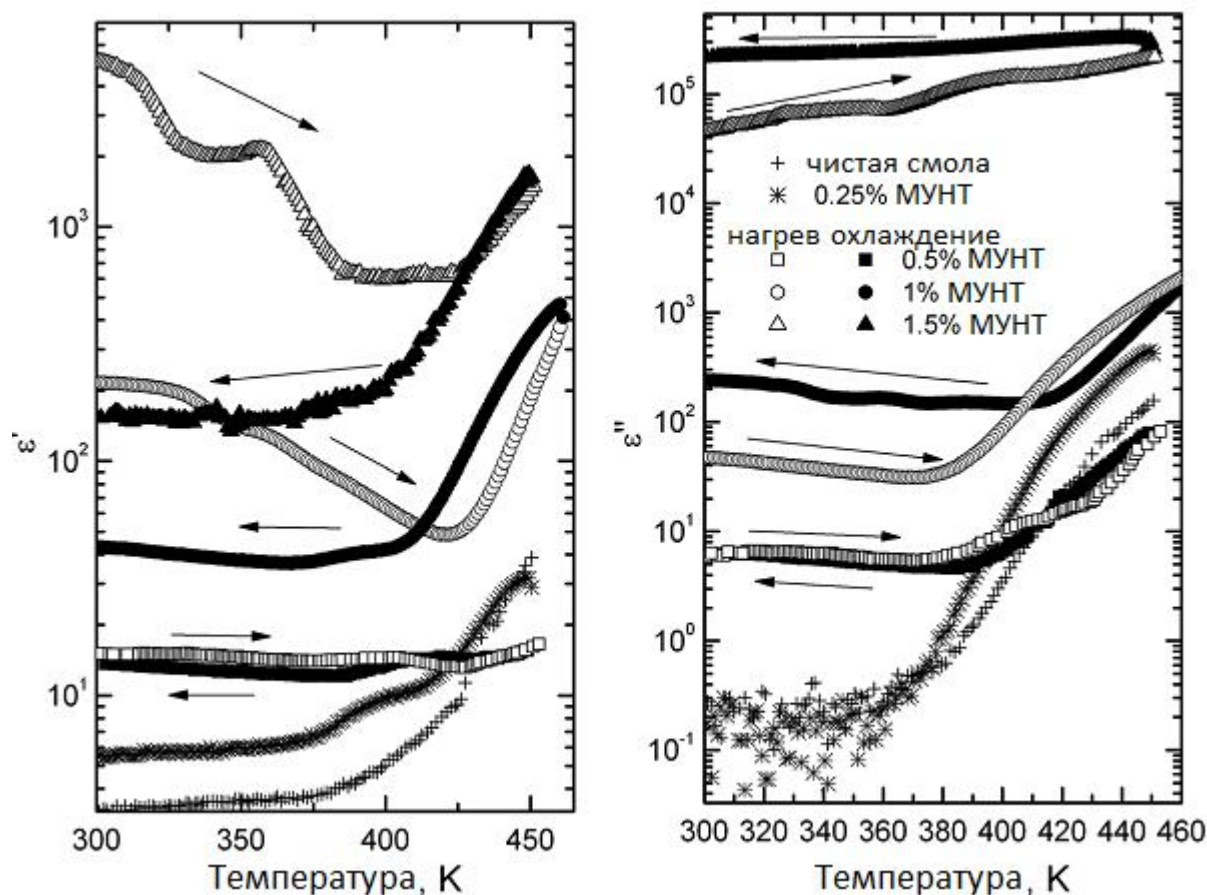


Рисунок 2 – Температурные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости композитов МУНТ/эпоксидная смола, измеренные на частоте 129 Гц

Одновременно при увеличении концентрации нанокремниевых включений (0.5-1.5 % УНТ) разница в диэлектрической проницаемости композитных материалов и чистой матрицы при комнатной температуре существенно растет, что говорит о достижении порога перколяции (образования проводящей сети внутри полимерной матрицы из УНТ при концентрации, близкой к 1.5 %). При этом следует отметить, что влияние перколяции существенно только при низких температурах (до 370 К), где вкладом чистой

матрицы в создание междуслойной поляризации можно пренебречь. В то же самое время при высоких температурах значение диэлектрической проницаемости матрицы больше, чем для композитов с 0.5 % УНТ (рисунок 2). Различия температурных зависимостей чистой матрицы и композитов хорошо объясняется разницей их энергии активации, что в деталях будет рассмотрено ниже.

Для концентраций, близких к порогу перколяции, можно также отметить существенную

разницу в изменении диэлектрической проницаемости при нагревании и охлаждении. Так, для образцов с концентрацией 1 и 1.5 % УНТ действительная часть диэлектрической проницаемости сильно уменьшается при нагревании до температуры ниже 425 К, однако для образцов с 1.5 % МУНТ увеличивается во всем температурном диапазоне, в то самое время, как для образцов с концентрацией 1 % она уменьшается в температурном диапазоне ниже 390 К. Такое уменьшение диэлектрической проницаемости может быть объяснено частичным разрушением проводящей сети внутри полимерной матрицы. Важным коэффициентом, характеризующим энергетические свойства таких наполненных материалов, является коэффициент теплового расширения, который в свою очередь больше для чистой матрицы [13]. Для температуры выше 425 К, обе, как ϵ' так и ϵ'' , увеличиваются, что связано с усилением роли междуслойной поляризации внутри матрицы [14]. Действительно,

значение проводимости чистой матрицы может быть вычислено с использованием выражения $\sigma = \text{tg } \delta (\epsilon' - j\epsilon'')\epsilon_0\omega$, величина которой больше, чем значение, полученное для композита с концентрацией УНТ, равной 0.5 % при температуре 440 К. Из этого можно сделать вывод, что в эквивалентной схеме замещения емкости углеродных нанотрубок внутри чистой матрицы подключены последовательно. При таких высоких температурах можно также отметить уменьшение диэлектрической проницаемости при охлаждении (рисунок 3), что может быть объяснено эффектом отрицательного температурного коэффициента [15]. При дальнейшем охлаждении пропадает температурная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости для образцов с 1 % и 1.5 % УНТ, что еще раз подчеркивает необходимость учета проводимости чистой матрицы для композитов с концентрацией УНТ, близкой или выше порога перколяции.

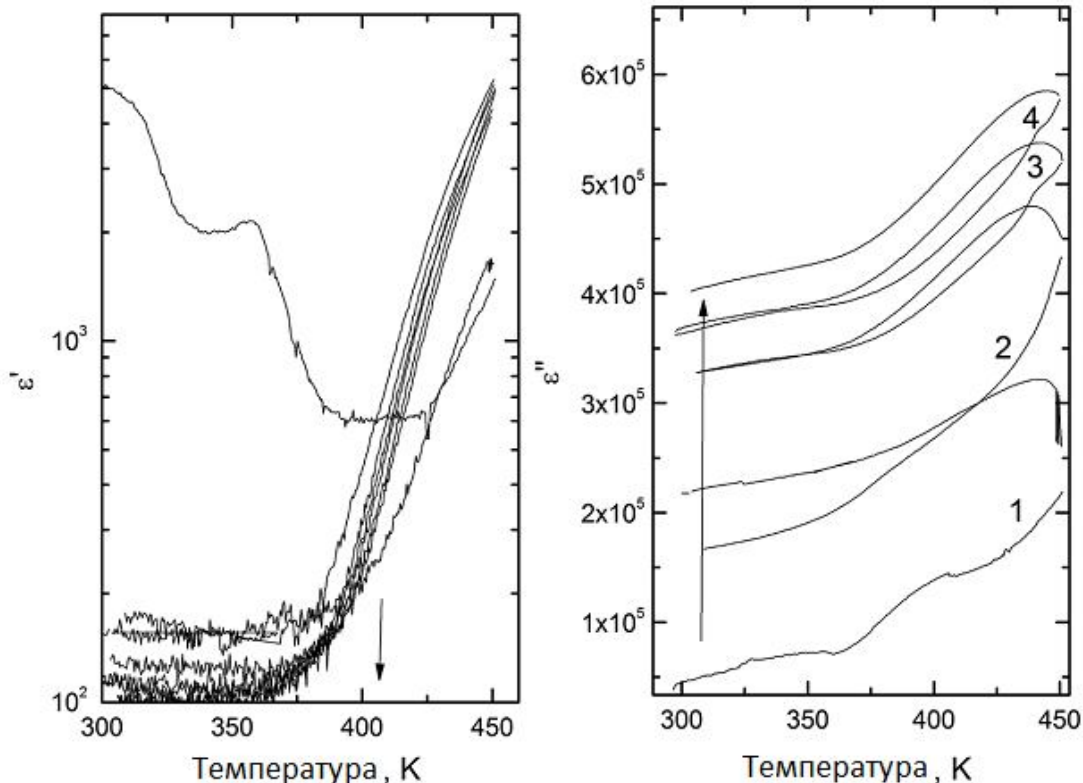


Рисунок 3 – Гистерезис комплексной диэлектрической проницаемости образцов с 1.5 % МУНТ, измеренный на частоте 129 Гц после нескольких циклов нагревания и охлаждения

Также можно отметить, что величина изменения мнимой части диэлектрической проницаемости не обращается в 0 при следующем и дальнейших циклах нагрева, однако тепловой гистерезис между результатами, полученными при нагревании, и охлаждении имеет тенденцию к насыщению.

На рисунке 4 представлена температурная

зависимость диэлектрической проницаемости на различных частотах для образца с 0.25 % МУНТ.

Анализируя полученные зависимости, можно отметить максимум в температурном поведении мнимой части диэлектрической проницаемости при низких температурах. При увеличении частоты положение этого максимума смещается в область более высоких температур. По-

добное температурное поведение ϵ'' наблюдается и для чистой полимерной матрицы [16, 17].

На рисунке 5 представлены частотные зави-

симости диэлектрической проницаемости композитов 0.25 % МУНТ/эпоксидная смола для различных температур.

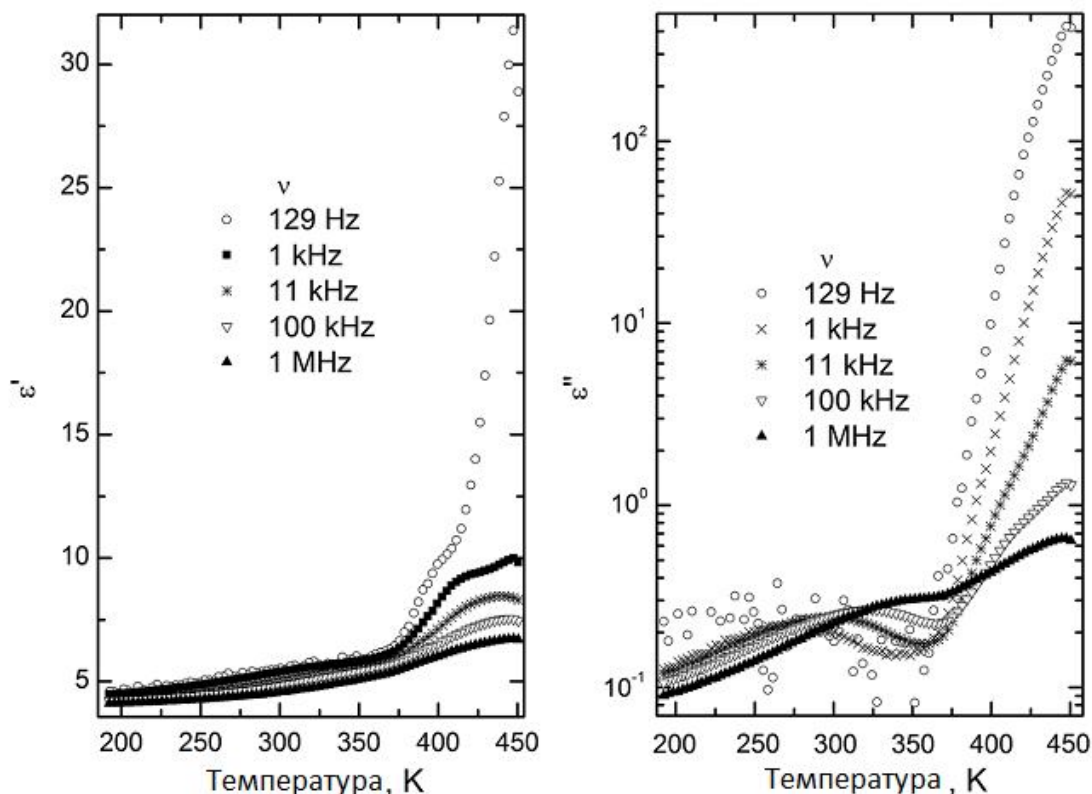


Рисунок 4 – Температурная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости для образцов 0.25 % МУНТ, измеренная на различных частотах

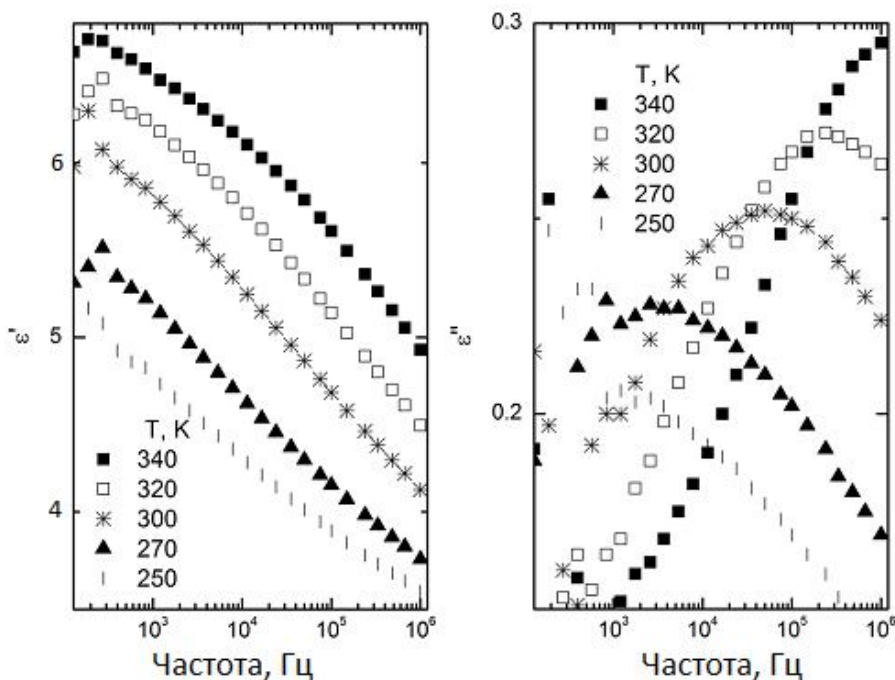


Рисунок 5 – Частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости для образцов с 0.25% МУНТ, измеренные на различных температурах

Наблюдается выраженная симметрия мнимой части диэлектрической проницаемости относительно максимума, при этом при охлажде-

нии данный пик расширяется и становится более асимметричным. Анализируя положения максимума в мнимой части диэлектрической прони-

цаемости, можно рассчитать время релаксации $1/\nu_{\max}$ (см. рисунок 6). При охлаждении время релаксации может быть рассчитано с использованием следующего закона:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_B}{k_e(T-T_0)}}$$

где τ_0 – время релаксации системы, измеренное при высоких температурах, E_B – энергия активации, T_0 – температура кристаллизации. Для моделирования композитов использовались значения $\tau_0 = 1.14$ пс и аналогичное значение для чистой матрицы [12].

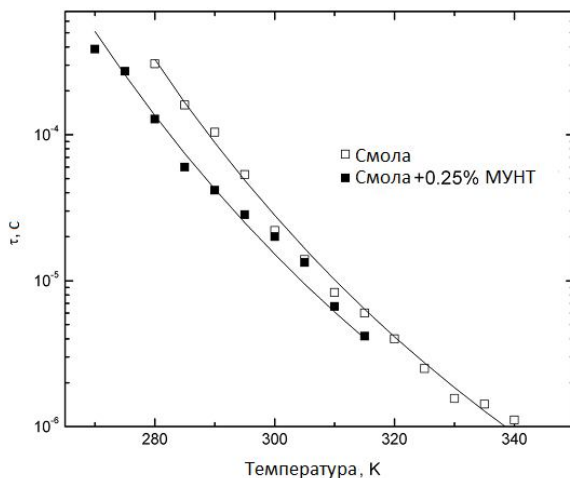


Рисунок 6 – Температурная зависимость среднего значения времени релаксации для композитных образцов с МУНТ

Таким образом, можно отметить, что температура стеклования чистой матрицы больше, чем для композитов. Такое увеличение температуры стеклования можно объяснить добавочным влиянием взаимодействия полимер-УНТ.

На рисунке 7 представлены рассчитанные с использованием соотношения $\sigma = \text{tg } \delta (\epsilon'' - j\epsilon''') \epsilon_0 \omega$ зависимости σ для образца 0.5 % МУНТ.

Анализируя представленные данные, можно отметить наличие гистерезиса при нагревании и охлаждении, что хорошо согласуется с данными, представленными в работах [18]. Подобный гистерезис уже наблюдался для композитов с МУНТ и другими углеродными нановключе-

ниями и, вероятно, связан с более равномерным распределением трубок после отжига.

Температурные зависимости проводимости хорошо описываются законом Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT)$$

В таблице приведены параметры, используемые при моделировании. Таким образом, можно отметить, что энергия активации (E_a) и проводимость (σ_0) больше для образцов с концентрацией МУНТ 0.25 % по сравнению с аналогичными значениями для чистой матрицы, однако при дальнейшем увеличении концентрации УНТ значение энергии активации и проводимости композитов уменьшается.

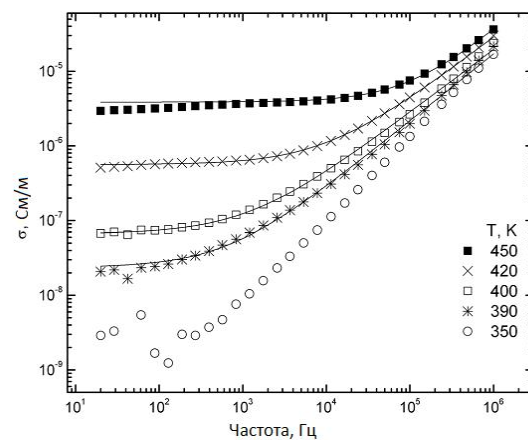


Рисунок 7 – Частотные зависимости проводимости композитов с 0.5 % включений, полученные при различных температурах

При комнатной температуре вблизи и выше порога перколяции проводимость обусловлена туннелированием электронов между трубками, в то же самое время в случае с низкими концентрациями УНТ электроны могут проникать внутрь полимерной матрицы, и тем самым формируется омический тип контакта с полимерной матрицей. При высоких температурах проводимость матрицы обусловлена влиянием матрицы независимо от концентрации УНТ. Увеличение удельной энергии активации для образцов с концентрацией УНТ ниже порога перколяции демонстрирует наличие омических контактов на границе трубки - матрица.

Параметры, используемые при моделировании

% МУНТ	$\ln\{\sigma_0, \text{Cm/m}\}$	$E_a/k_B, \text{K} (\text{эВ})$	Температурный диапазон
0% МУНТ	19.75	14879 (1.28)	$T > 370$
0.25% МУНТ	22.94	15752 (1.36)	$T > 375$
0.5% МУНТ нагрев	15.3	13408 (1.15)	$T > 440$
0.5% МУНТ охлаждение	6.54	9401 (0.81)	$T > 400$
1% МУНТ нагрев	13.27	11301.6 (0.97)	$T > 420$
1% МУНТ охлаждение	10.57	9364 (0.81)	$T > 408$
1.5% МУНТ нагрев	3.21	1496 (0.13)	$T > 380$
1.5% МУНТ охлаждение	5.27	375 (0.03)	$T > 300$

Для концентраций УНТ, близких или выше порога перколяции, этот порог уменьшается и почти исчезает из-за проводимости между трубками. Таким образом, полная проводимость композита является суммой проводимости матрицы и проводимости сети из УНТ ($\sigma_{tot} = \sigma_{mat} + \sigma_{cnt}$). Для σ_{tot} и σ_{mat} выполняется закон Аррениуса, однако, энергия активации для этих случаев разная. σ_{cnt} также увеличивается с увеличением температуры при этом значение энергии активации близко к значению, полученному для всего композита. Анализируя данные только при нагреве, трудно проследить процессы, которые приводят к такому увеличению проводимости, однако при дополнительном анализе данных, полученных при охлаждении образца, можно сделать вывод, что вблизи порога перколяции энергия активации связана с потенциальным барьером между трубками, который в свою очередь может быть уменьшен посредством увеличения числа УНТ, участвующих в формировании проводящей сети. Полученная величина энергии активации сопоставима с имеющейся в литературе величиной потенциального барьера между трубками только для образцов с концентрацией 1.5 % [10]. Таким образом, можно сделать вывод, что проводимость, обусловленная туннелированием электронов между трубками, характерна только для образцов с концентрацией 1.5 %, при этом при более низких концентрациях существенный вклад в проводимость вносит чистая матрица.

Заключение. Проведенное исследование демонстрирует значительное влияние состава композита на температурные зависимости его диэлектрической проницаемости. Так, при концентрациях МУНТ, существенно меньших порога перколяции (0.25 % МУНТ), диэлектрические свойства полимерного композита определяются, главным образом, свойствами используемой полимерной матрицы. При концентрациях, близких к порогу перколяции, чистая матрица содержит значительное количество проводящих включений и при этом проявляется отрицательный температурный коэффициент сопротивления. Энергия активации проводимости увеличивается с увеличением концентрации МУНТ вдали от порога перколяции и уменьшается при концентрациях, близких к порогу перколяции. В связи с гистерезисом комплексной диэлектрической проницаемости композитных материалов с включениями МУНТ после нескольких циклов нагревания и охлаждения установлена возможность управления диэлектрическими свойствами материала путем циклических температурных воздействий.

Все результаты были получены в ходе выполнения государственного контракта 14.513.11.0130 от 14.10.2013 г.

Библиографический список

1. Бочков И.А., Дьячков П.Н., Электронное строение углеродных нанотрубок с медным сердечником // Журнал неорганической химии. – 2013. – Том 58 - № 7. – С. 904–906.
2. Li N., Electromagnetic Interference (EMI) Shielding of Single-Walled Carbon Nanotube Epoxy Composites // Nanoletters 6 (6).- 2006. -1141-1145.
3. Liu Z., Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference shielding of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites // Carbon 45 (4).- 2007. -821-827.
4. Das N. C., and Maiti S., Electromagnetic interference shielding of carbon nanotube/ethylene vinyl acetate composites // Journal of Materials Science - 43 (6). 2008. -1920-1925.
5. Macutkevicius J., Kuzhir P., Paddubskaya A., Banys J., Maksimenko S., Stefanutti E., Micciulla F., and Bellucci S., Broadband dielectric/electric properties of epoxy thin films filled with multi-walled carbon nanotubes // Journal of Nanophotonics. - 7(1). - 073593. 2013. - doi:10.1117/1.JNP.7.073593
6. Bellucci S., Studies of carbon nanotube based composites for aerospace applications // in Proc. of CANEUS 2006: MNT for Aerospace Applications. - 2006. Pp.1–7. – ASME. -New York.
7. Bellucci S., Screening electromagnetic interference effect using nanocomposites // Macromol. Symp. - 2008. - 263(1). - 21–29.
8. Bellucci S., Mechanical and electrical characterization of epoxy nanocomposites for electromagnetic shielding devices in aerospace applications // in Proc. IEEE Int. Symp. On Electromagnetic Compatibility. - 2009. - P. 89–96. – IEEE. – Austin. - Texas.
9. Bellucci S., The electrical properties of epoxy resin composites filled with CNTs and carbon black // J. Nanosci. Nanotechnol. - 2011. 11(10). - 9110–9117(8).
10. Bellucci S., Mechanical and electrical characterization of polymer nanocomposites with carbon nanotubes // Nanosci. Nanotechnol. Lett. - 2011. - 3(6). - 826–834(9).
11. Bellucci S., Electrical properties and electromagnetic shielding effectiveness of carbon based epoxy nanocomposites // in Nanodevices and Nanomaterials for Ecological Security, NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. - 2012. - Part 1, - P. 115–123. - Springer, -Netherlands.
12. Pitt C.F., Barth B.P., and Godarth B.E., Electrical properties of epoxy resins // IRE Trans. Component Parts 4(4). - 1957. - 110–113.
13. Deng C.F., Thermal expansion behaviors of aluminum reinforced composite reinforced with carbon nanotubes // Mater. - 2008. - Lett. 62(15). - 2301–2303.
14. Logakis E., Electrical/dielectric properties and conduction mechanism in melt processed polyamide multi-walled carbon nanotubes composites // Polymer 50(21). - 2009. - 5103–5111.

15. Tang H., Chen X., and Luo Y., Studies on PTC/NTC effect of carbon black filled low density polyethylene composite // Eur. Polymer J. 33(8). - 1997. - 1383–1386.

16. Brosseau C. and Achour M. E., Variable-temperature measurements of the dielectric relaxation in carbon black loaded epoxy composites // J. Appl. Phys. - 105(12). - 2009. - 124102.

17. He X.J., Positive temperature coefficient in multiwalled carbon nanotube/high density polyethylene composites // Appl. Phys. - Lett. 86. - 2005. - 062112.

18. Cipriano B.H., Conductivity enhancement of carbon nanotube and nanofiber-based polymer nanocomposites by melt annealing // Polymer 49(22). - 2008. - 4846–4851.

УДК 539.149

**П.Н. Дьячков, В.А. Залуев, А.А. Скунцев, Д.В. Суворов,
Г.П. Гололобов, О.А. Горлин**

ВЛИЯНИЕ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИИНОВОГО И КУМУЛЕНОВОГО КАРБИНОВ

В работе предложен новый неэмпирический способ расчета электронного строения карбинов с учетом эффектов спин-орбитального взаимодействия. Метод иллюстрирован расчетами расщепления состояний на уровне Ферми в кумуленовом и полииновом карбинах, которые обладают полупроводниковым и металлическим электронным строением соответственно. Учет этих взаимодействий приводит к образованию щелей 2 - 3 мэВ.

Ключевые слова: карбин, нанотрубки, уровень Ферми, метод присоединенных цилиндрических волн.

Введение. Карбин — аллотропная форма углерода на основе *sp*-гибридизации углеродных атомов. Состоит из углеродных фрагментов с тройной $-C\equiv C-C\equiv C-$ или двойной кумулированной $=C=C=C=C=$ связью. Он может быть линейным или образовывать циклические структуры, которые могут являться полупроводниками или металлами в зависимости от типа химических связей между атомами углерода. Благодаря вращательной (цилиндрической) геометрии углеродных цепочек (карбинов) электронные состояния в карбинах можно описать как отвечающие вращению электронов вокруг оси углеродной цепочки, а основное состояние орбитально вырождено. Возникающий при этом орбитальный магнитный момент может суммироваться со спиновым магнитным моментом электрона, что должно приводить к расщеплению вырожденного состояния. Благодаря линейной геометрии карбинов расположенные вблизи уровня Ферми электронные состояния можно описать как отвечающие вращению электронов вокруг оси карбина в направлении движения часовой стрелки и в противоположном направлении [1, 2]. Возникающий при таком движении электронов магнитный момент по абсолютной величине не зависит от направления вращения и

ориентирован вдоль оси нанотрубки в противоположных направлениях, а основное состояние системы характеризуется двукратным орбитальным вырождением.

Электрон, кроме электрического заряда, обладает спином – собственным угловым моментом, как если бы он вращался вокруг собственной оси. Возможно два спиновых состояния электрона, различающиеся направлением магнитного момента. Орбитальный магнитный момент может суммироваться со спиновым магнитным моментом, что должно приводить к расщеплению вырожденного состояния.

Диагностика карбина имеет ряд технических сложностей, поскольку при использовании высокоэнергетических методов возможен переход карбина в другие формы углерода.

Цель работы – на основе линейного метода присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ) предложить неэмпирический способ расчета электронного строения карбинов с учетом эффектов спин-орбитального взаимодействия.

Метод расчёта. Метод ЛПЦВ [1-12] представляет собой распространение на случай нанотрубок слейтеровского метода присоединенных плоских волн (ППВ), который хорошо известен в теории электронного строения кристал-

лов [13-16]. Соответственно релятивистская версия метода ЛПЦВ может быть получена по аналогии с релятивистскими вариантами метода ППВ. Следуя [17], воспользуемся пятикомпонентным гамильтонианом вида:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V + \frac{\hbar}{4m^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot [(\nabla V) \times \mathbf{p}] + \frac{\hbar}{8m^2c^2} \nabla^2 V - \frac{1}{8m^3c^2} p^4, \quad (1)$$

который получается из гамильтониана Дирака применением преобразования Фолди – Ваутхольза [17-19]. Здесь m – масса электрона, e – его элементарный заряд, \hbar – постоянная Планка, c – скорость света в вакууме, p – импульс, V – оператор потенциальной энергии электрона (одноэлектронный потенциал), ∇ – оператор Гамильтониана, $\boldsymbol{\sigma}$ – матрицы Паули:

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Первые два слагаемых в (1) соответствуют нерелятивистскому оператору Гамильтона. Три последних слагаемых учитывают релятивистские поправки порядка v^2/p^2 . Третье слагаемое – оператор спин-орбитального взаимодействия. Четвертое слагаемое (дарвиновское взаимодействие) дает релятивистскую поправку к потенциальной энергии. Наконец, пятое слагаемое – поправка к оператору кинетической энергии, возникающая из-за изменения массы электрона при изменении его скорости v .

Поскольку нерелятивистские члены гамильтониана (1) дают основной вклад в энергию, для нахождения его собственных значений можно использовать следующую процедуру [17]. Сначала с помощью развитого ранее [1,9,10] метода ЛПЦВ найдем собственные функции $\Psi_{n,k}^0(\mathbf{r})$ и собственные значения $E_n^0(k)$ нерелятивистского гамильтониана: $H_0 = \frac{p^2}{2m} + V$ (здесь n – номер зоны Бриллюэна, k – модуль волнового вектора). Затем удвоим базис за счет включения спиновых функций: $\Psi_{n,k}^0(\mathbf{r}, \chi) = \Psi_{n,k}^0(\mathbf{r}) \chi$, где $\chi = \alpha$ или β – чисто спиновые функции. Остается вычислить в спинорном базисе $\Psi_{n,k}^0(\mathbf{r}) \alpha$, $\Psi_{n,k}^0(\mathbf{r}) \beta$ матричные элементы релятивистского гамильтониана (1):

$$\langle \Psi_{n_2,k}^0(\mathbf{r}) \chi_2 | H | \Psi_{n_1,k}^0(\mathbf{r}) \chi_1 \rangle = \varepsilon_{n_1} \delta_{n_2,n_1} \delta_{\chi_2,\chi_1} + \langle \Psi_{n_2,k}^0(\mathbf{r}) \chi_2 | H_{S-O} | \Psi_{n_1,k}^0(\mathbf{r}) \chi_1 \rangle + \delta_{\chi_2,\chi_1} \langle \Psi_{n_2,k}^0(\mathbf{r}) | H_{Dar} | \Psi_{n_1,k}^0(\mathbf{r}) \rangle + \delta_{\chi_2,\chi_1} \langle \Psi_{n_2,k}^0(\mathbf{r}) | H_{m-v} | \Psi_{n_1,k}^0(\mathbf{r}) \rangle$$

тогда релятивистские энергии и волновые функ-

ции найдутся диагонализацией этой матрицы. В последнем уравнении H_{S-O} является оператором спин-орбитального взаимодействия, и принято во внимание, что оператор, описывающий дарвиновское взаимодействие H_{Dar} , и оператор кинетической энергии H_{m-v} не смешивают состояния с разным спином.

Как и в нерелятивистской версии метода ЛПЦВ, для одноэлектронного потенциала $V(\mathbf{r})$ будем использовать приближение функционала локальной плотности и будем считать, что этот потенциал, описывающий суммарное влияние всех электронов и ядер системы на рассматриваемый электрон, сферически симметричен в области атомов и постоянен в пространстве между ними. (Постоянный потенциал межсферной области выбирается за начало отсчета энергии). Поскольку движение электронов в карбинах ограничено цилиндрическим слоем радиусом порядка ван-дер-ваальсова радиуса атома углерода, предполагается также, что атомы С расположены внутри непроницаемого для электронов цилиндрического барьера, который отделяет область углеродной цепочки от внешней вакуумной области. Такой потенциал называется цилиндрическим маффин-тин потенциалом, а области пространства, где потенциал сферически симметричен, маффин-тин сферами. В пространстве между сферами, где маффин-тин потенциал постоянен, оператор спин-орбитального взаимодействия равен нулю.

Приведем теперь необходимую для дальнейшего информацию о способе вычисления собственных функций $\Psi_{n,k}^0(\mathbf{r})$ нерелятивистского метода ЛПЦВ. На первом этапе строятся базисные функции, которые являются решениями уравнения Шрёдингера для межсферной и маффин-тин областей. В межсферной области с постоянной величиной электронного потенциала базисные функции $\Psi_{PMN}^k(\mathbf{r})$ (P, M, N – цилиндрические координаты) являются решениями уравнения Шрёдингера для свободного движения электрона в цилиндрической потенциальной яме. Внутри маффин-тин сфер базисные функции разлагаются по сферическим гармоникам $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ (θ и φ – угловые координаты, l и m – квантовые числа) и выбираются так, чтобы функция и ее производная были непрерывны на границах сфер.

Техника вычисления интегралов перекрытия и нерелятивистского гамильтониана и решения нерелятивистского уравнения Шрёдингера с помощью секулярного уравнения в базисе из присоединенных цилиндрических волн Ψ_{PMN}^k

описана в работах [11-12]. Результатом такого нерелятивистского расчета являются энергии $E_n^0(k)$ различных зон n в различных точках зоны Бриллюэна k , а также независимые от спина волновые функции $\Psi_{n,k}^0(\mathbf{r})$, которые представляются в виде линейных комбинаций базисных функций.

Для вычисления матричных элементов спин-орбитального взаимодействия будем использовать спин-зависимый базис $\Psi_{PMN}^k(\mathbf{r}, \alpha) = \Psi_{PMN}^k(\mathbf{r})\alpha$, $\Psi_{PMN}^k(\mathbf{r}, \beta) = \Psi_{PMN}^k(\mathbf{r})\beta$. Для сферически симметричного потенциала $V_{\alpha_{MT}}(\rho)$ в области каждой маффин-тин сферы α_{MT} с объемом ρ этот оператор может быть записан с использованием оператора углового момента следующим образом [17-19]:

$$H_{S-O} = \frac{1}{c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot [(\nabla V_{\alpha_{MT}}) \times \mathbf{p}] = \frac{1}{c^2} \frac{1}{\rho} \frac{dV_{\alpha_{MT}}}{d\rho} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{L}$$

$$= \frac{1}{c^2} \frac{1}{\rho} \frac{dV_{\alpha_{MT}}}{d\rho} \left(\frac{1}{2} \sigma_+ L_- + \frac{1}{2} \sigma_- L_+ + \sigma_z L_z \right). \quad (3)$$

Здесь использованы атомные единицы, $\nabla V_{\alpha_{MT}}$ – градиент потенциала в области атомов углерода, \mathbf{p} – оператор импульса, $\sigma_{\pm} = \sigma_1 \pm i\sigma_2$, $\sigma_z = \sigma_3$ и $L_{\pm} = L_x \pm iL_y$, L_z – компоненты спинового оператора и оператора углового момента, действие которых на спиновые функции α и β и сферические гармоники $Y_{lm}(\theta\phi)$ описывается уравнениями:

$$\begin{aligned} \sigma_+ \alpha &= 0, \quad \sigma_- \alpha = 2\beta, \quad \sigma_z \alpha = \alpha, \quad \sigma_+ \beta = 2\alpha, \quad \sigma_- \beta = 0, \\ \sigma_z \beta &= -\beta; \end{aligned} \quad (4)$$

$$L_z Y_{lm}(\theta\phi) = m Y_{lm}(\theta\phi),$$

$$L_{\pm} Y_{lm}(\theta\phi) = [l(l+1) - m(m \pm 1)]^{1/2} Y_{lm \pm 1}(\theta\phi). \quad (5)$$

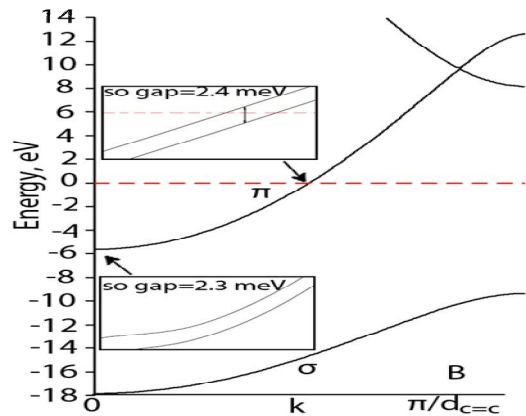
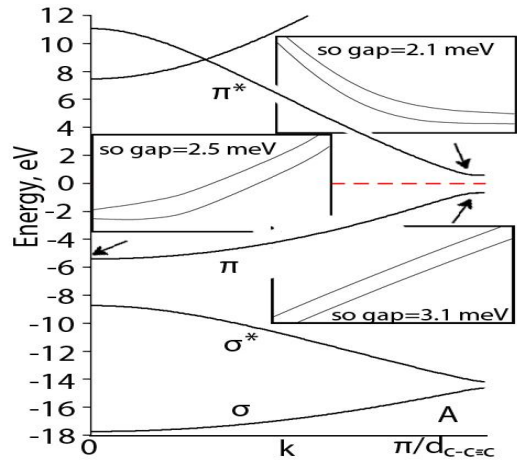
Действие оператора углового момента не затрагивает радиальной части волновой функции. В результате, интеграл:

$$\langle \Psi_{P_2 M_2 N_2}^k(\mathbf{r}, \chi_2) | H_{S-O} | \Psi_{P_1 M_1 N_1}^k(\mathbf{r}, \chi_1) \rangle$$

представляется как произведение интегралов по радиальной и по угловым переменным.

Метод реализован в виде компьютерной программы, написанной на Фортране. В таблице представлены результаты вычислений спин-орбитальных щелей на уровне Ферми.

Результаты расчетов. На рисунке представлены результаты релятивистских расчетов зонной структуры полиинового и кумуленового карбинов.



Зонная структура полиинового (А) и кумуленового (В) карбинов, вычисленных методом ЛПЦВ с учетом спин-орбитального взаимодействия

Из-за инверсии энергетические зоны будут одинаковыми при $-k$ и k . Здесь показаны области карбинов в зонной структуре как полииновой, так и кумуленовой систем есть связывающие зоны σ и π типа и антисвязывающие зоны σ^* и π^* типа. Орбитально дважды вырожденные π зоны соответствуют вращательному движению электронов вокруг оси симметрии по часовой стрелке и против часовой стрелки. В отсутствие спин-орбитального взаимодействия с двумя возможными направлениями спина будет четырехкратное вырождение π зон. Расчеты показывают, что спиновое и орбитальное движения электронов взаимодействуют, приводя к расщеплению четырехкратно вырожденных уровней энергии, как это хорошо видно на вставках рисунка. Тем не менее, каждая энергетическая π подзона имеет двукратное вырождение, что является следствием теоремы Крамерса о симметрии по отношению к обращению времени и наличия центра инверсии в карбинах. В результате спиновое вырождение сохраняется, а направления спиновой поляризации у вырожденных зон противо-

положны друг другу. Спин-орбитальное расщепление орбитально невырожденной σ полосы отсутствует.

Полиининовый карбин имеет полупроводниковый тип зонной структуры группы с зазором между связывающим и антисвязывающим состояниями, равным 1,14 эВ. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к спин-орбитальному расщеплению этих состояний валентной зоны и зоны проводимости. В частности, на границе зоны Бриллюэна энергия расщепления, индуцированная спин-орбитальным взаимодействием, различна для самого высокого уровня валентной зоны (3,1 мэВ) и самого низкого уровня зоны проводимости (2,1 мэВ). В отсутствие спин-орбитального взаимодействия в металлическом кумуленовом карбине имеется пересечение полос на уровне Ферми в центре зоны Бриллюэна. С учетом спин-орбитального взаимодействия зонная структура становится более сложной, и энергия Ферми пересекает две зоны. Настоящий расчет показывает возникновение прямой оптической щели 2,5 мэВ в области энергий Ферми, но металлический характер для кумуленовой системы не нарушается спин-орбитальным взаимодействием.

Заключение. В работе теоретически исследована электронная структура кумуленового и полиининового карбинов с учетом эффектов спин-орбитальной связи. Полученные спин-орбитальные щели, равные 2 - 3 мэВ, находятся в разумном согласии с обратной зависимостью диаметра спин-орбитального расщепления в углеродных нанотрубках. Например, в случае нанотрубки (4, 4) малого диаметра с радиусом, равным 2,7 Å, спин-орбитальная щель, рассчитанная с использованием метода ЛПЦВ, равна 0,54 мэВ [9]. Для карбина радиус орбиты электрона приблизительно в 3,5 раза меньше, он составляет порядка атомного радиуса углерода 0,77 Å. Таким образом, спин-орбитальные щели в карбинах, как ожидается, должны составлять около 2 мэВ. Эта величина находится в соответствии с полными расчетами и является достаточной для оказания существенного влияния на квантовую проводи-

мость карбинов.

Все результаты работы были получены в ходе выполнения государственного контракта № 14.513.11.0130 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы».

Библиографический список

1. Дьячков П.Н. Электронное строение и применение нанотрубок. М.: Изд-во «Бином», 2011 443 с.
2. Minot E. D., Yaish Y., Sazonova V., and McEuen P. L. // Nature 428. 2004. 536–539.
3. Ando T. // J. Phys. Soc. Jpn. 2000. 69. 1757.
4. L. Chico, M.P. Lopez-Sancho, and M.C. Munoz // Phys. Rev. 2004. 176402. Lett. 93.
5. Izumida W., Sato K., and Saito R. // J. Phys. Soc. Japan. 2009. V. 78, No. 7. 074707.
6. Huertas-Hernando D., Guinea F., and Brataas A. // Phys. Rev. B 74. 2006. 155426.
7. Kuemmeth F., Ilani S., Ralph D.C., and McEuen P.L. // Nature 452. 2008. V. 448.
8. Jespersen T.S., Grove-Rasmussen K., Paaske J., Muraki K., Fujisawa T., Nygård J., and Flensberg K. // Nature Physics. 2011, V.348, № 7.
9. Дьячков П.Н., Кенн О. М., Николаев А.В. ДАН. 1999. Т. 365. № 2. С. 215-220.
10. Дьячков П.Н., Кирич Д.В. ДАН. 1999. Т. 369. № 5. С 639–646.
11. D'yachkov P.N. and Makaev D.V. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76.195411.
12. D'yachkov P.N., Kutlubaev D.Z., and Makaev D.V. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. 035426.
13. Slater J.C. // Phys. Rev. 1937. № 10. P. 846-851.
14. Andersen O.K. // Phys. Rev. B. 1975. Т. 12. № 8. P. 864-871.
15. Koelling D.D., and Arbman G.O. // J. Phys. F: Metal Physics. 1975. № 5. P. 2041.
16. Немошкаленко В.В., Антонов В.Н. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов. Киев: Наук. думка, 1985. 87 с.
17. Conclin J.B., Jr., Johnson L.E., and Pratt G.W. // J. Phys. Rev. 1965. Т.137. № 4 А. P. 1282-1294.
18. Давыдов А.С. Квантовая механика. М: Наука, 1973. 121 с.
19. Шифф Л.И. Квантовая механика. М.: ИЛ, 1959. 480 с.

УДК 621.315.592

*Е.В. Сливкин***ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОЧИСТКИ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ**

На экспериментальной установке получены несколько опытных образцов кремния, которые впоследствии были проанализированы на искровом масс-спектрометре и растровом электронном микроскопе с энергодисперсионной приставкой – микроанализатором. Установлены требования к технологическим режимам очистки, при выполнении которых достигается приемлемое время и эффективность очистки. Установлена связь между зависимостями, полученными в ходе математического моделирования и результатами эксперимента.

Ключевые слова: бор, фосфор, диффузия, кремний, анализ, спектрометрия.

Введение. Сегодня существует несколько подходов к решению проблемы очистки кремния без использования хлорсодержащих соединений кремния. К бесхлорным методам очистки относятся методы, основанные на газовой и жидкостной экстракции примесей из расплава кремния, направленной кристаллизации (зонная плавка, метод Чохральского), перекристаллизации из раствора кремния в металлах, вакуумного рафинирования, гидрометаллургического рафинирования, метод прямого карботермического восстановления кремния и др. [1,2,3,4].

Разрабатываемый метод экстракции примесей из кремния, находящегося в твердом мелкодисперсном состоянии, имеет несколько преимуществ по сравнению описанными альтернативными методами: очистка кремния происходит без плавления кремния, что существенно упрощает требования к конструктивным материалам установки; в процессе очистки не используются электронные и плазменные методы, что упрощает конструкцию установки и снижает себестоимость кремния.

Суть метода состоит в экстрактивной обработке предварительно очищенного химическими методами и измельченного до 10–60 мкм металлургического кремния веществом-экстрагентом при высокой (более 1200°C, но менее 1400 °C) температуре [5]. Если концентрация примесей в веществе-экстрагенте меньше чем в частицах кремния (необходимое условие очистки), происходит диффузия содержащихся в кремнии примесей к поверхности частиц и их дальнейшее растворение в веществе-экстрагенте. Эффективность и скорость очистки в основном лимитиру-

ется размером частиц и коэффициентом диффузии, сильно зависящим от температуры.

Математическая и численная модель экстракции примесей из частиц кремния. Для расчета параметров технологического процесса очистки, при которых достигается приемлемое время и эффективность очистки, выполнено математическое моделирование.

Математическая модель диффузии примесей основана на приближении сферической геометрии частиц кремния. Диффузия примесей из частиц описывается уравнением(1):

$$\frac{\partial}{\partial t} n(r,t) = D(T) \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} n(r,t) + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} n(r,t) \right], \quad (1)$$

с граничными условиями:

$$\frac{\partial}{\partial r} n(0,t) = 0 \quad \text{– в центре частицы;}$$

$$n(R,t) = n_{extr}(t) \quad \text{– на её поверхности, где}$$

$$n_{extr}(t) = n_{0extr} + \frac{V_{Si}}{V_{Ext} + V_{Si}} \frac{3}{R^3} \int_0^R n(r,t) \cdot r^2 dr, \quad (2)$$

и начальными условиями

$$n(r,0) = n_0;$$

$$n_{extr}(0) = n_{0extr},$$

где $n(r,t)$ – концентрация примеси в кремнии, $n_{extr}(t)$ – концентрация примеси в веществе-экстрагенте, r – радиальная координата, t – время, $D(T)$ – коэффициент диффузии, T – температура, R – радиус частицы, n_0 – начальная концентрация примеси в кремнии, n_{0extr} – начальная концентрация примеси в веществе-экстрагенте, V_{Si} – объем кремния, V_{extr} – объем вещества экс-

трагента.

Особенностью данной модели является то, что она позволяет учитывать изменение концентрации примеси в веществе-экстрагенте с течением времени. Это позволяет существенно повысить точность и достоверность расчета процесса очистки кремния [6].

Численная модель представлена системой конечно-разностных уравнений. Приращение концентрации примеси на каждом временном i -м шаге описывается выражением (3):

$$\Delta n_{i,j} = \Delta t \cdot D \left[\frac{n_{i,j+1} - 2n_{i,j} + n_{i,j-1}}{\Delta r^2} + \frac{2}{r_j} \left(\frac{n_{i,j+1} - n_{i,j-1}}{2\Delta r} \right) \right], \quad (3)$$

где Δt – временной шаг, D – коэффициент диффузии, r – пространственная координата, Δr – пространственный шаг.

В расчетах рассматривалась диффузия основных примесей, определяющих качество солнечного кремния – бора, фосфора, алюминия, углерода, железа, меди. Данные о коэффициентах диффузии примесей взяты из [2,3]. При расчете использованы Эрмитовы кубические сплайн-интерполяции (Piecewise Cubic Hermite Interpolating Polynomial) зависимостей коэффициента диффузии примесей от температуры (рисунок 1).

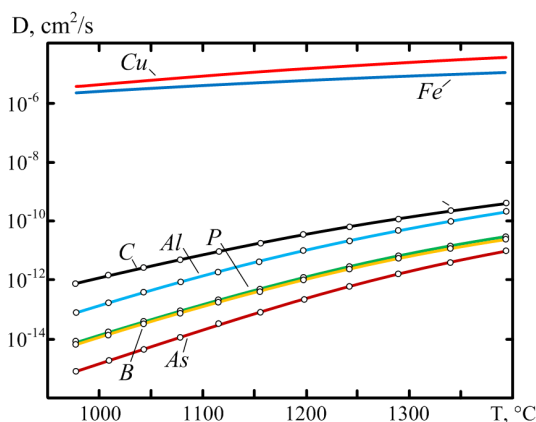


Рисунок 1 – Зависимости коэффициента диффузии примесей в кремнии от температуры

Условия численного эксперимента. Для расчета экстракции примесей из частиц кремния были выбраны следующие условия численного эксперимента: диапазон рабочих температур – 1200–1395 °С, диаметр частиц – 10–60 мкм, начальная концентрация примесей – 10^{18} см^{-3} , концентрация примеси в веществе-экстрагенте полагалась постоянной и равной $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Верхняя граница выбранного температурного диапазона фактически соответствует температуре плавления кремния, нижняя граница выбрана исходя из условия достижения технологически приемлемого времени очистки. Диапазон диаметров частиц соответствует размерам частиц,

получаемых при измельчении кремния мельницами шарового типа, начальная концентрация примеси соответствует концентрации примеси на уровне десятков ppm (предварительно рафинированный металлургический кремний), концентрация примеси в веществе-экстрагенте выбиралась из условия достижения степени очистки менее 1 ppm.

Результаты численного эксперимента. Моделирование показывает, что в начальный момент времени в результате диффузии концентрация примеси вблизи поверхности начинает быстро уменьшаться, что обусловлено высоким градиентом концентрации (рисунок 2).

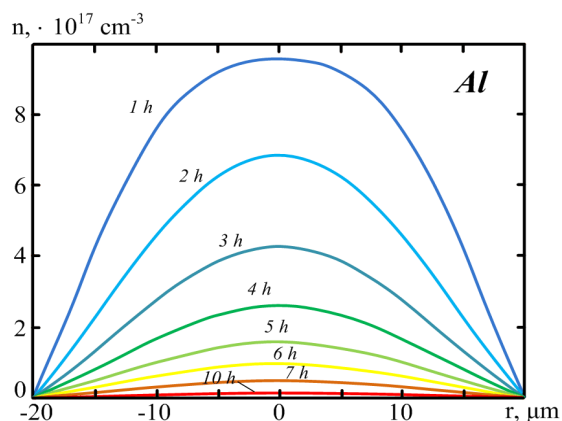


Рисунок 2 – Профили концентрации примеси (Al) вдоль осевой линии сечения частицы в различные моменты времени. Диаметр частицы – 40 мкм, температура – 1300 °С

Скорость снижения средней концентрации примеси в частицах кремния достаточно высока, но по мере уменьшения градиента концентрации скорость очистки снижается. Основными параметрами, определяющими скорость очистки, являются размер частиц (диаметр) и температура частиц кремния и вещества экстрагента.

На рисунке 3 представлена диаграмма уменьшения средней концентрации примеси.

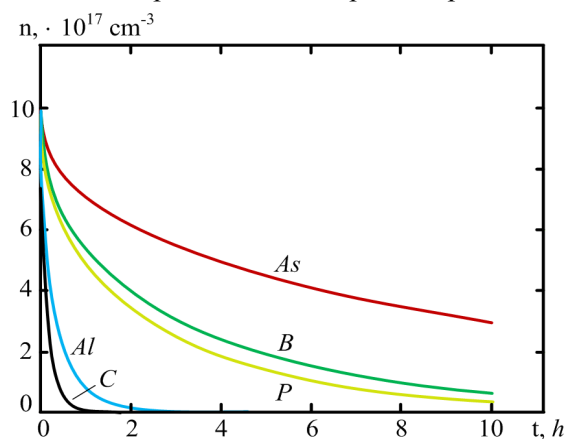


Рисунок 3 – Изменение средней концентрации примесей в частицах кремния во времени при условиях очистки: $D=20 \text{ мкм}$, $T=1300 \text{ °С}$

При постоянных температуре и диаметре частиц скорость очистки зависит от коэффициента диффузии, величина которого определяется типом примеси.

Из диаграммы видно, что при температуре 1300 °С и диаметре 20 мкм содержание фосфора за 10 часов обработки уменьшается более чем на порядок.

На основании данных численного эксперимента показана возможность использования экстракции примесей из твердой фазы для очистки предварительно рафинированного металлургического кремния [5, 7, 8].

Полученные расчетные данные были использованы при выборе оптимальных режимов очистки кремния на опытной установке и подтверждены экспериментально.

Обработка кремния методом экстракции.

Подготовка исходного кремния. В качестве исходного материала использовался предварительно очищенный кристаллический кремний российского производства с содержанием основного вещества 99,5% и имеющий в наибольших концентрациях алюминий, железо, медь, бор, фосфор, фтор и др. Полный химический состав образца определяли в лаборатории ОАО «Гиредмет» методом искровой масс-спектрометрии на масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMS-01-BM2 производства фирмы JEOL, Япония. Результат анализа интересных примесей в исходном кремнии приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Примеси в исходном кремнии

Примесь	Содержание, ppm
Al	80
B	10
P	50
F	6
Fe	30
As	0.2
Cu	5

Исходный кремний измельчался на щековой дробилке «ЩД-6» до размера частиц 3 мм. Затем полученный порошок подвергался более тонкому измельчению с помощью мельницы «Титан МД-7». В ходе выполнения работы по химической очистке кремния необходимо было определить оптимальный размер частиц, поэтому далее измельченный кремний загружали в устройство для разделения и классификации порошков.



Рисунок 4 – Воздушный классификатор «Гольф-2» ЦМПХ «Гефест», г. Санкт-Петербург

Для этих целей был использован лабораторный воздушный классификатор «Гольф-2» производства ЦМПХ «Гефест», г. Санкт-Петербург (рисунок 4). В дальнейшем процессе использовались частицы размером 40 – 80 мкм.

Подготовка экстрагента. Далее проводились подготавливающие операции для экстрагента – обезвоживание экстрагента на воздухе путем поэтапного нагрева вещества. На первом этапе при температуре 110 °С из экстрагента удалялась основная часть воды вплоть до превращения его в твердое вещество. Далее, при температуре 250° С удалялась кристаллизационная вода. Обезвоженный экстрагент размалывался до размера частиц 0,5–1 мм. Затем экстрагент смешивался с порошком кремния и помещался в графитовый тигель.

Обработка кремния методом экстракции из твердой фазы. Графитовый тигель со смесью экстрагента и кремния помещался на держатель тигля. Камера печи (рисунок 5) закрывалась и откачивалась до давления $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.



Рисунок 5 – Функциональная схема установки для обработки кремния методом экстракции из твердой фазы

Затем в камеру подавался аргон, и камера «промывалась» аргоном в течение 15 минут. Клапан откачки закрывался, и в камере создавалось избыточное давление аргона в 2 атмосферы.

Температура тигля плавно увеличивалась до температуры плавления экстрагента и сохранялась постоянно в течение 30 минут для удаления

остатков воды. Затем температура тигля увеличивалась до 1200 °С. При данной температуре тигель с экстрагентом выдерживался в течение не менее 4 часов. По окончании процесса нагрев тигля выключался и тигель остывал в течение 2 часов. После остывания тигля камера разгерметизировалась и тигель извлекался. Для отделения кремния от экстрагента тигель помещали в сосуд с дистиллированной водой и кипятили до полного растворения реагента.

Далее, для окончательной очистки кремния от остатков экстрагента порошок кремния подвергался вакуумной переплавке при давлении 5*10⁻⁶ мм рт. ст. в графитовом тигле в печи с СВЧ нагревом.

По описанной технологии была проведена обработка порошка кремния при различных соотношениях кремний - экстрагент, температурах и временах обработки. В частности, была проведена обработка кремния в экстрагенте при соотношении 1/1 при температуре 1200 °С в течение 4 часов. По результатам анализа примесного состава лаборатории ОАО «Гиредмет» можно сделать вывод, что примеси удаляются, но в незначительной степени.

Обработка кремния в экстрагенте при соотношении кремний - экстрагент 1 к 2 при температуре 1300 °С в течение 4,5 часов позволила существенно снизить концентрацию примесей. В частности, содержание бора упало в 10 раз (таблица 2).

Таблица 2 – Примеси в кремнии при соотношении кремний – экстрагент 1 к 2

Примесь	Содержание, ppm
Al	0.3
B	1
P	30
F	0.4
Fe	<0.1
As	<0.3
Cu	<0.1

Обработка кремния при соотношении кремний - экстрагент 1 к 4 по массе, температуре обработки 1000 °С в течение 4 часов показала, что наблюдается заметное снижение концентрации примесей, в частности, бора (таблица 3).

Анализ проведенных экспериментов показал, что для эффективной очистки кремния необходимо существенно увеличить соотношение экстрагент – кремний, обработку проводить при

максимально высокой температуре и более длительное время.

Таблица 3 – Примеси в кремнии при соотношении кремний – экстрагент 1 к 4

Примесь	Содержание, ppm
Al	1
B	5
P	40
F	0.7
Fe	<0.1
As	<0.3
Cu	<0.1

В связи с этим кремний был обработан в экстрагенте при соотношении кремний – экстрагент 1/10, температуре обработки 1350 °С в течение 6 часов. В результате такой обработки содержание бора снизилось до 0,1 ppm. Полученный кремний был переплавлен в вакууме и дважды подвергнут направленной кристаллизации по методу Чохральского. В результате был получен кремний с содержанием основного вещества 99,9999 %.

Анализ поверхности образца кремния. Далее, один из опытных образцов был проанализирован на растровом электронном микроскопе JEOL JSM – 6610LV с энергодисперсионной приставкой – микроанализатором INCA X – MAX (Oxford Instruments). Для анализа распределения примеси по поверхности образца был выбран режим картирования поверхности.

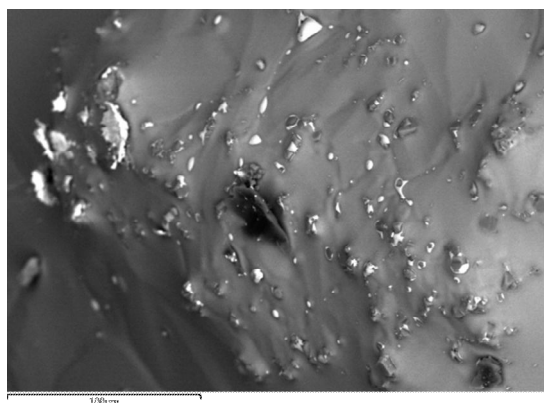


Рисунок 6 – Электронное изображение анализируемого образца кремния

На рисунке 6 представлено электронное изображение анализируемого образца. Ярко белые области на рисунке – это вещество-экстрагент, не полностью удаленный с поверхности кремния.

Далее было построено несколько карт распределения примесей. На рисунке 7 показаны

наиболее представительные распределения Fe(а) и Cr(б) по поверхности анализируемого образца.

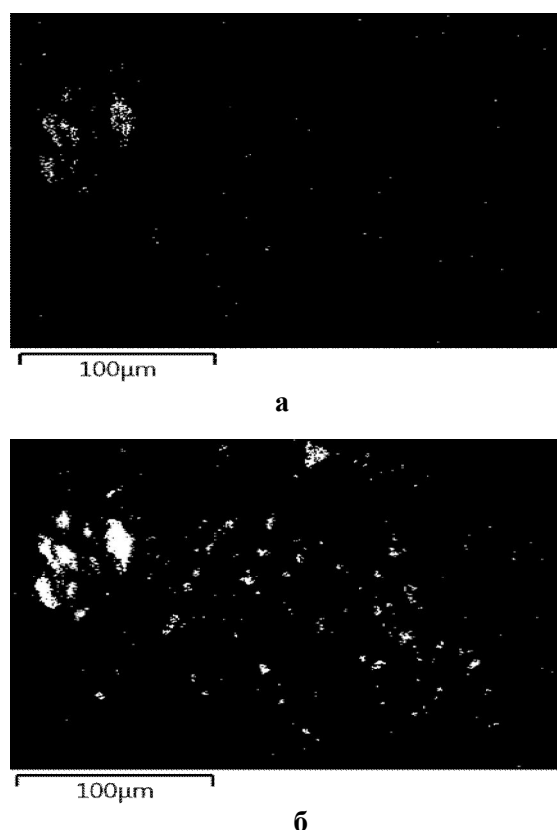


Рисунок 7 – Распределение примеси Cr(а) и Fe(б) по поверхности анализируемого образца

Из геометрии «островков» видно, что примеси диффундировали в экстрагент и вместе с ним оказались на поверхности образца.

Таким образом, на основании проведенных экспериментов показана возможность эффективной очистки кремния методом экстракции из твердой фазы.

Выводы

1. Построена математическая модель процесса очистки кремния от примесей методом экстракции из твердой фазы, находящейся в мелкодисперсном состоянии. Модель основана на приближении сферической геометрии частиц кремния и учитывает диффузию основных типов примесей, определяющих качество «солнечного кремния» – В, Р, Al, Cu, Fe, As.

2. С помощью модели получены распределения концентрации примесей вдоль осевого сечения частицы в различные моменты времени, динамика изменения средней концентрации примесей во времени.

3. На основе данных моделирования установлены требования к технологическому режиму очистки.

4. На экспериментальной установке получено несколько образцов кремния, обработанных методом экстракции из твердой фазы при различных условиях очистки.

5. Установлено, что наибольшую эффективность метод достигает при температурах, близких к температурам плавления (около 1350 °С) кремния и времени процесса более 4-х часов.

6. Опытные образцы были проанализированы на искровом масс-спектрометре и растровом электронном микроскопе с энергодисперсионной приставкой – микроанализатором.

7. На основании результатов анализа показана эффективность использования метода экстракции примесей из твердой фазы для очистки предварительно рафинированного металлургического кремния до кремния солнечного качества в промышленных условиях.

Библиографический список

1. Joachim Knobloch, Bernhard Vob. John Wiley & Sons Ltd, Adolf Goetzberger. Crystalline Silicon Solar Cells., England, 1998, P. 232.
2. D.L. Beke. Diffusion in Semiconductors and Non-Metallic Solids. Springer, Germany, 1998, P. 257.
3. Antonio Luque, Steven Hegedus. John Wiley & Sons Ltd . Handbook of Photovoltaic Science and Engineering., England, 2003, P. 1164.
4. Tom Markvart, Luis Castafier. Elsevier Ltd, The Netherlands. Solar Cells Materials, Manufacture and Operation., 2005, P. 556.
5. С.М. Карabanov, Д.В. Суворов, Б.Н. Сажин, Е.В. Сливкин. Очистка кремния методом экстракции из твердой фазы. // Вестник РГРТУ. №1 (выпуск 35), Рязань, 2011
6. Evgeny V. Slivkin, Sergey M. Karabanov, Dmitriy V. Suvorov, Yury V. Kukhmistrov. The study of PV modules with electric double layer capacitors integrated in their structure. //Proceedings of 28th European Solar Energy Conference. ISSN 2196– 100X
7. Sergey M. Karabanov, Dmitriy V. Suvorov, Evgeny V. Slivkin, Boris N. Sazhin. The analysis of silicon purification efficiency by the method of extraction from a solid phase. //Proceedings of 28th European Solar Energy Conference. ISSN 2196– 100X .
8. Sergey M. Karabanov, Dmitriy V. Suvorov, Boris N. Sazhin. Purification of Refined Metallurgical– grade Silicon up to Solar– grade Silicon by Extraction.// Proceedings of 2009 MRS Spring Meeting, 13 – 17 April, San Francisco, CA, USA.