

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ВЕДОМОСТИ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Физико-математические
науки

1(213) 2015

Издательство Политехнического университета
Санкт-Петербург
2015

**НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ВЕДОМОСТИ САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА.
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ**

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ ЖУРНАЛА

Алферов Ж.И., академик РАН – председатель;
Боровков А.И., проректор по перспективным проектам;
Варшалович Д.А., академик РАН;
Глухих В.А., академик РАН;
Жуков А.Е., чл.-кор. РАН – зам. председателя;
Иванов В.К., д-р физ.-мат. наук, профессор;
Индейцев Д.А., чл.-кор. РАН;
Рудской А.И., чл.-кор. РАН – зам. председателя;
Рутберг Ф.Г., академик РАН;
Суриц Р.А., академик РАН.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА

Иванов В.К., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия – главный редактор;
Фотиади А.Э., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия – зам. главного редактора;
Капралова В.М., канд. физ.-мат. наук, доцент, СПбПУ, СПб., Россия – ответственный секретарь;
Антонов В.И., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Блинов А.В., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Кожевников Н.М., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Козловский В.В., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Остряков В.М., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Самойлов В.О., чл.-кор. РАН, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Соловьёв А.В., д-р физ.-мат. наук, профессор, Франкфуртский ун-т им. И.В. Гёте,
Франкфурт-на-Майне, Германия;
Таганцев А.К., д-р физ.-мат. наук, профессор, Швейцарский федеральный институт технологий,
Лозанна, Швейцария;
Топтыгин И.Н., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Тропп Э.А., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Фирсов Д.А., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия.

Журнал с 1995 года издается под научно-методическим руководством Российской академии наук.

Журнал с 2002 г. входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук.

Сведения о публикациях представлены в Реферативном журнале ВИНТИ РАН, в международной справочной системе «Ulrich's Periodical Directory».

С 2008 года выпускается в составе сериального периодического издания «Научно-технические ведомости СПбГПУ» ISSN 1994-2354.

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор). Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-52144 от 11 декабря 2012 г.

Распространяется по Каталогу стран СНГ, Объединенному каталогу «Пресса России» и по Интернет-каталогу «Пресса по подписке». Подписной индекс **71823**.

Журнал включен в базу данных «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ), размещенную на платформе Научной электронной библиотеки на сайте <http://www.elibrary.ru>

При перепечатке материалов ссылка на журнал обязательна.

Точка зрения редакции может не совпадать с мнением авторов статей.

Адрес редакции и издательства: Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29.
Тел. редакции (812) 294-22-85.

THE MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF THE RUSSIAN FEDERATION



**ST. PETERSBURG STATE
POLYTECHNICAL UNIVERSITY
JOURNAL**

Physics
and Mathematics

1(213) 2015

Polytechnical University Publishing House
Saint Petersburg
2015

ST. PETERSBURG STATE POLYTECHNICAL UNIVERSITY JOURNAL. PHYSICS AND MATHEMATICS

JOURNAL EDITORIAL COUNCIL

Zh.I. Alferov – full member of RAS, head of the editorial council;
A.I. Borovkov – vice-rector for perspective projects;
D.A. Varshalovich – full member of RAS; *V.A. Glukhikh* – full member of RAS;
A.Ye. Zhukov – corresponding member of RAS, deputy head of the editorial council;
V.K. Ivanov – Dr.Sc.(phys.-math.), prof.; *D.A. Indeitsev* – corresponding member of RAS;
A.I. Rudskoy – corresponding member of RAS, deputy head of the editorial council;
Ph.G. Rutberg – full member of RAS;
R.A. Suris – full member of RAS.

JOURNAL EDITORIAL BOARD

V.K. Ivanov – Dr. Sc. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia – editor-in-chief;
A.E. Fotiadi – Dr. Sc. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia – deputy editor-in-chief;
V.M. Kapralova – Candidate of Phys.-Math. Sc., associate prof., SPbSPU, St. Petersburg, Russia – executive secretary;
V.I. Antonov – Dr. Sc. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
A.V. Blinov – Dr. Sc. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
D.A. Firsov – Dr. Sc. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
N.M. Kozhevnikov – Dr. Sc. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
V.V. Kozlovsky – Dr. Sc. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
V.M. Ostryakov – Dr. Sc. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
V.O. Samoilo – corresponding member of RAMS, prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
A.V. Solovyev – Dr. Sc. (phys.-math.), prof., Johann Wolfgang Goethe University Frankfurt am Main, Germany;
A.K. Tagantsev – Dr. Sc. (phys.-math.), prof., Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, Switzerland;
I.N. Toptygin – Dr. Sc. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
E.A. Tropp – Dr. Sc. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia

The journal is published under the scientific and methodical guidance of RAS since 1995.

The journal is included in the List of leading peer-reviewed scientific journals and other editions to publish major findings of theses for the research degrees of Doctor of Sciences and Candidate of Sciences.

The publications are presented in the VINITI RAS Abstract Journal and Ulrich's Periodical Directory International Database.

The journal is published since 2008 as part of the periodical edition 'Nauchno-tehnicheskie vedomosti SPb-GPU' (ISSN 1994-2354).

The journal is registered with the Federal Service for Supervision in the Sphere of Telecom, Information Technologies and Mass Communications (ROSKOMNADZOR). Certificate ПИ № ФС77-52144 issued December 11, 2012.

The journal is distributed through the CIS countries catalogue, the «Press of Russia» joint catalogue and the «Press by subscription» Internet catalogue. The subscription index is **71823**.

The journal is in the Russian Science Citation Index (RSCI) database.

© Scientific Electronic Library (<http://www.elibrary.ru>).

No part of this publication may be reproduced without clear reference to the source.

The views of the authors may not represent the views of the Editorial Board.

Address: 195251 Politeknicheskaya St. 29, St. Petersburg, Russia.

Phone: (812) 294-22-85.

Содержание

Физика конденсированного состояния

Вейс А.Н. Энергетический спектр и свойства сульфида свинца с имплантированным кислородом.....	9
Стукова Е.В., Барышников С.В., Королева Е.Ю., Милинский А.Ю. Диэлектрические исследования композитов на основе тиомочевины	21
Лашкова Н.А., Пермяков Н.В., Максимов А.И., Спивак Ю.М., Мошников В.А. Анализ локальных областей полупроводниковых нанообъектов методом туннельной атомно-силовой микроскопии	31
Каров Д.Д., Пуро А.Э. Тензорная томография напряжений в кубических монокристаллах (статья на английском языке).....	43

Приборы и техника физического эксперимента

Аладов А.В., Валюхов В.П., Демин С.В., Закгейм А.Л., Цацульников А.Ф. Беспроводная сеть управляемых энергоэффективных светодиодных источников освещения.....	50
Ермак С.В., Семёнов В.В., Пятышев Е.Н., Казакин А.Н., Комаревцев И.М., Величко Е.Н., Давыдов В.В., Петренко М.В. Изготовление и исследование интегральных ячеек для малогабаритного стандарта частоты на эффекте когерентного пленения населенности	61

Физическая электроника

Головицкий А.П. Оценка параметров положительного столба тлеющего разряда среднего давления, содержащего галогены (статья на английском языке).....	69
Архипов А.В., Габдуллин П.Г., Гнучев Н.М., Давыдов С.Н., Крель С.И., Логинов Б.А. Полевая эмиссия различных видов нанопористого углерода	77
Краснова Н.К. Генезис потенциальных структур для электронной спектрографии.....	93
Архипов А.В., Габдуллин П.Г., Мишин М.В. Вакуумметрический датчик орбитронного типа с нанопористым автокатодом	102
Архипов А.В., Мишин М.В., Соминский Г.Г. Анализатор для сильноточных электронных пучков с разрешением по двум составляющим энергии, положению и времени (статья на английском языке).....	109
Краснова Н.К., Павлов В.В., Соловьев К.В. Об одном классе идеально фокусирующих систем для энергетического анализа заряженных частиц	121
Мкртычев О.В., Привалов В.Е., Фотиади А.Э., Шеманин В.Г. Лазерная абляция нанокомпозитов.....	128
Аткарская А.Б., Евтушенко Е.И., Нарцев В.М., Привалов В.Е., Фотиади А.Э., Шеманин В.Г. Оптические свойства стеклянных композитов с наноразмерными покрытиями в зависимости от дисперсной фазы золя.....	136

Физика молекул

- Степанова Т.П., Носова Г.И., Соловская Н.А., Капралова В.М., Якиманский А.В.** *Влияние постоянного электрического поля на дипольный момент полимера гребнеобразного строения с хромофорными группами в боковых цепях (статья на английском языке).....* 145

Конференции

- Гаврикова Т.А., Зыков В.А., Ильин В.И.** *Итоги XXVI Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике.....* 158

- Авторский указатель* 167

Contents

Condensed Matter Physics

Veis A.N. <i>The energy spectrum and some properties of lead sulphide implanted with oxygen</i>	9
Stukova E.V., Baryshnikov S.V., Koroleva E.Yu., Milinskiy A.Yu. <i>Dielectric investigation of composites based on thiourea</i>	21
Lashkova N.A., Permiakov N.V., Maximov A.I., Spivak Yu.M., Moshnikov V.A. <i>Local analysis of semiconductor nanoobjects by scanning tunneling atomic force microscopy</i>	31
Karov D.D., Puro A.E. <i>Tensor tomography of stresses in cubic single crystals</i>	43

Experimental Technique and Devices

Aladov A.V., Valyukhov V.P., Demin S.V., Zakgeim A.L., Tsatsul'nikov A.F. <i>The wireless network of controlled energy-effective LED lighting sources</i>	50
Ermak S.V., Semenov V.V., Piatyshev E.N., Kazakin A.N., Komarevtsev I.M., Velichko E.N., Davydov V.V., Petrenko M.V. <i>Microfabricated cells for chip-scale atomic clock based on coherent population trapping: fabrication and investigation</i>	61

Physical Electronics

Golovitskii A.P. <i>Estimating the parameters of a positive column of the halogen-containing glow discharge at moderate pressures</i>	69
Arkhipov A.V., Gabdullin P.G., Gnuchev N.M., Davydov S.N., Krel S.I., Loginov B.A. <i>Field-induced electron emission from nanoporous carbons of various types</i>	77
Krasnova N.K. <i>Genesis of potential structures for electron spectrography</i>	93
Arkhipov A.V., Gabdullin P.G., Mishin M.V. <i>Orbitron-type vacuum gauge with nanocarbon field cathode</i>	102
Arkhipov A.V., Mishin M.V., Sominski G.G. <i>Analyzer of high-load electron beams with resolution in two energy components, space and time</i>	109
Krasnova N.K., Pavlov V.V., Solovyev K.V. <i>On a class of ideal focusing systems for energy analysis</i>	121
Mkrtychev O.V., Privalov V.E., Fotiadi A.E., Shemanin V.G. <i>Nanocomposites laser ablation studies</i>	128
Atkarskaya A.B., Yevtushenko E.I., Nartzev V.M., Privalov V.E., Fotiadi A.E., Shemanin V.G. <i>Optical properties of the glass composites with nanofilms: the relationship to the dispersed phase of sol</i>	136

Physics of Molecules

Stepanova T.P., Nosova G.I., Solovskaya N.A., Kapralova V.M., Yakimansky A.V. <i>The constant electric field effect on the dipole moment of a comb-like polymer with chromophore groups in side chains</i>	145
---	-----

Conferences

Gavricova T.A., Zykov V.A., Ilyin V.I. *The results of the 16-th All-Russian Youth Conference on Semiconductor and Nanostructure Physics and Semiconductor Opto- and Nanoelectronics*..... 158

Author index..... 167

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И СВОЙСТВА СУЛЬФИДА СВИНЦА С ИМПЛАНТИРОВАННЫМ КИСЛОРОДОМ

Исследованы спектральные зависимости коэффициентов отражения и поглощения света ($T = 300$ К) сульфидом свинца с примесью кислорода, введенной методом ионной имплантации, подвергнутым после имплантации отжигу в вакууме. Показано, что кислород в этом объекте проявляет акцепторные свойства и образует единственный квазилокальный уровень, расположенный в глубине валентной зоны. Установлено, что акцепторное действие кислорода в сульфиде свинца компенсируется вакансиями серы. Доказана стабильность во времени свойств исследованного материала.

СУЛЬФИД СВИНЦА, КИСЛОРОД, ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ, ВАКУУМНЫЙ ОТЖИГ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР, ТИП ПРОВОДИМОСТИ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

Введение

Сульфид свинца PbS широко используется в оптоэлектронике для создания источников и приемников инфракрасного излучения. Фотоприемники на основе этого соединения представляют собой, как правило, поликристаллические слои *n*-PbS, выращенные на стеклянных подложках и отожженные в кислородосодержащей среде при температурах 500 – 550 °С. Отжиг слоев сопровождается инверсией типа проводимости от электронного к дырочному ($n \rightarrow p$) в приповерхностных слоях кристаллитов и возникновением фоточувствительности (см. работы [1 – 4] и цитированные в них литературные источники). Несмотря на то, что подобные объекты исследуются уже более полувека, роль кислорода в формировании фотопроводимости и его энергетический спектр в сульфиде свинца так и остались невыясненными. Это обусловлено, прежде всего, сложной морфологией отожженных в кислороде поликристаллических слоев [4], вследствие которой затрудняется процесс исследования их свойств, а также интерпретация полученных при этом данных.

В настоящее время для модификации свойств халькогенидов свинца, в частности PbS, наряду с отжигом в кислородосодержащей атмосфере, используется альтернативный метод легирования кислородом – ионная имплантация в сочетании с постимплантационным отжигом слоев в вакууме в течение одного-двух часов при температуре 250 – 300 °С [5, 6]. При этом также происходит инверсия типа проводимости от электронного к дырочному в приповерхностных слоях пленок с имплантированным кислородом и возникновение явления фоточувствительности. Оказалось, что ионная имплантация может быть с успехом использована и как инструмент для изучения энергетического спектра кислорода в халькогенидах свинца. Применительно к теллуриду (PbTe) и селениду (PbSe) свинца эта задача была решена в работах [6, 7]. В них было установлено, что кислород образует в указанных материалах единственный энергетический уровень, расположенный в глубине валентной зоны выше уровня анионных вакансий. Никаких иных энергетических уровней, которые можно было бы связать с кислородом либо с кислородосо-

держажими комплексами, ни в PbTe, ни в PbSe обнаружено не было.

Авторы работы [6] также предприняли попытку получить экспериментальные данные о свойствах сульфида свинца, имплантированного кислородом и отожженного в вакууме. Они показали, что средняя величина концентрации дырок $\langle p \rangle$ в PbS : O⁺ в пределах области, свойства которой модифицированы за счет ионной имплантации и отжига, составляет $(4,0 \pm 0,6) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а энергетический уровень кислорода E_{O} расположен в глубине валентной зоны, на расстоянии 0,16 эВ от ее потолка (здесь и в дальнейшем, легированные ионами кислорода и отожженные в вакууме образцы будут обозначаться для краткости формулами $n\text{-PbS} : \text{O}^+$ или $p\text{-PbS} : \text{O}^+$, в которых первая буква обозначает тип проводимости в исходном, не легированном кислородом образце).

Данные исследования не имели продолжения и были возобновлены только спустя пятнадцать лет. При этом было поставлено несколько задач, но прежде всего следовало определить, насколько свойства PbS : O⁺ стабильны во времени. Для этого было необходимо повторно изучить спектры оптического отражения R в ионно-имплантированных образцах. В случае положительного ответа на вопрос о стабильности свойств следовало провести подробное исследование спектров оптического поглощения α в PbS : O⁺, с тем чтобы оценить основные параметры ионно-имплантированной области, в частности ее толщину d^* .

В дальнейшем в тексте и на рисунках для удобства будут использованы следующие обозначения толщины исследованных образцов: d_{st} — для исходного образца с проводимостью p -типа; d_p , d_n — для ионно-легированных и отожженных образцов соответственно с дырочным и электронным типами проводимости в исходном состоянии.

Методика эксперимента

Подготовка образцов к исследованиям. Методика подготовки образцов была кратко описана в работе [6]. Ниже приведено более подробное ее описание.

Объектами исследования в настоящей работе служили монокристаллические образцы сульфида свинца, выращенные методами Бриджмена – Стокбаргера и медленного охлаждения расплава, подвергнутые гомогенизирующему отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах в течение ста часов при температуре 600 °С. Монокристаллы были легированы либо собственными дефектами кристаллической решетки, либо примесью натрия и сверхстехиометрическим свинцом Pb_{ex}.

Величины концентраций свободных носителей заряда в исследованных образцах были определены холловским методом при температуре 78 К. Поскольку для монокристаллов сульфида свинца характерны значительные по величине неоднородности в пространственном распределении свободных носителей заряда, для экспериментов были отобраны только те образцы, в которых величины слоевых концентраций свободных носителей заряда, определенные методом оптического отражения, отличались от холловских не более, чем на 3 – 5 %.

Оптические поверхности, необходимые для исследования спектров коэффициента отражения, были созданы при помощи механической шлифовки и полировки образцов по методике, детально описанной в работе [8]. Эти поверхности образцов являлись базовыми и в дальнейшем не подвергались механической обработке. Именно в эти поверхности была осуществлена имплантация кислорода на установке «Везувий-1» (энергия ионов – 150 кэВ, плотность ионного тока – 0,2 мкА/см², доза имплантированных ионов кислорода – 3000 мкКл/см², что соответствует поверхностной концентрации кислорода $N_0 = 1,87 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$). Процесс легирования завершался отжигом имплантированных образцов в кварцевых ампулах (вакуумированных до давления 0,13 Па) в течение двух часов при температуре 300 °С.

Тонкие образцы, необходимые для исследования спектров оптического поглощения, были приготовлены посредством шлифовки их оборотных (не имплантированных) сторон и последующим созданием там оптической поверхности по методике, изложенной в работе [8].

Методика измерений. Измерения коэффициентов отражения R и прозрачности T во всех образцах выполнены при комнатной температуре по точкам. Число проходов по спектру варьировалось от 20 – 30 при измерениях R и до 100 – 180 при измерениях T . Полученные при этом значения R_i , T_i для каждого из фиксированных значений длины волны λ_i были усреднены. Разброс отдельных точек в спектрах коэффициента отражения не превосходил 1 – 2 %, а в спектрах коэффициента прозрачности разброс был на порядок ниже. Полученные таким образом зависимости $R(\lambda)$ и $T(\lambda)$ были сглажены и использованы для расчета коэффициента поглощения, выполненного по формуле

$$\alpha = (1/d) \ln \frac{(1-R)^2 + [(1-R)^4 + 2R^2T^2]^{1/2}}{2T}. \quad (1)$$

Толщина исследованных образцов d была определена с помощью микроинтерферометра МИИ-4 с надежностью $s = 0,90$.

Экспериментальные результаты по отражению света и их обсуждение

Изучение спектров оптического отражения образцов позволяет определять величину средней концентрации дырок $\langle p \rangle$ в ионно-имплантированной области посредством сопоставления данных, полученных в исходных и имплантированных образцах. Уже в первых экспериментах, описанных в работе [6], было замечено, что в результате ионной имплантации кислорода с последующим отжигом образцов в вакууме спектры $R(\lambda)$ трансформируются, причем различным образом. В образцах с низкой концентрацией дырок в исходном состоянии (p_{st}) плазменные минимумы λ_{min} в спектрах $R(\lambda)$ в результате ионной имплантации и отжига смещаются в коротковолновую область спектра, а в образцах с высоким значением p_{st} – в длинноволновую. Это означает, что в образцах первой группы в результате ионной имплантации и отжига концентрация дырок возрастает, а в образцах второй группы – убывает. Эта особенность, наблюдаемая в спектрах $R(\lambda)$, позволила авторам работы [6] считать, что величина $\langle p \rangle$ соот-

ветствует концентрации дырок p_{st} в том из исходных образцов, в котором в результате ионной имплантации и отжига не наблюдается смещения плазменного минимума по шкале энергий, и оценить ее значение как $(4,0 \pm 0,6) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

В настоящей работе было выполнено повторное исследование спектров $R(\lambda)$ всех ионно-имплантированных образцов, а также части исходных образцов (в качестве исходных объектов были использованы оборотные, не имплантированные стороны массивных кристаллов $p\text{-PbS} : \text{O}^+$). Эти исследования позволили установить, что во всех исследованных образцах за пятнадцать лет выдержки при комнатной температуре не произошло заметных, превосходящих величины экспериментальных ошибок в пределах $\pm (0,1 - 0,2)$ эВ, изменений в положении плазменных минимумов. Данные, полученные при регистрации спектров $R(\lambda)$, были дополнены исследованиями коэффициента термоэдс в тонких кристаллах $n\text{-PbS} : \text{O}^+$ (измерения этого коэффициента были выполнены с помощью микрозонда). Анализ данных показал, что в результате ионной имплантации и отжига в вакууме в них действительно происходит инверсия типа проводимости $n \rightarrow p$. Это означает, что электрические свойства $\text{PbS} : \text{O}^+$ достаточно стабильны во времени.

Для того, чтобы получить более точную, чем в работе [6], оценку величины $\langle p \rangle$, концентрация дырок в исходных (p_{st}) и ионно-имплантированных (p_{fin}) образцах рассчитывалась по формуле для частоты ω_p плазменных колебаний свободных носителей заряда

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi p e^2}{m_R \epsilon_\infty} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь p – концентрация дырок, m_R – эффективная масса проводимости, ϵ_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость. Величины m_R , необходимые для определения p , были найдены ранее и представлены на рис. 1.

Действительно, в отличие от работы [6], в которой отыскание p_{st} и p_{fin} производилось на основании зависимости $\lambda_{min}(p)$, получен-

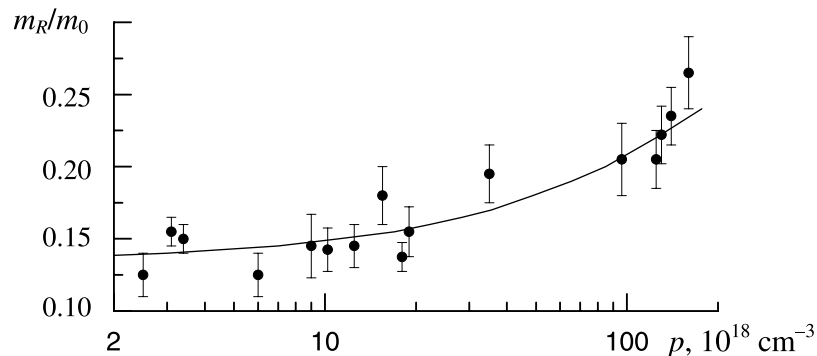


Рис. 1. Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) зависимости эффективной массы проводимости m_R от холловской концентрации дырок в p -PbS при $T = 300$ К. Расчет в модели Кейна был выполнен при значении эффективной массы плотности состояний в потолке валентной зоны, равной $0,27 m_0$

ной ранее, то есть с использованием единственной точки в спектрах $R(\lambda)$ каждого из исследованных в ней образцов, в настоящей работе величина ω_p была определена путем расчета спектров $R(\lambda)$ по методу, предложенному в работе [9]. При этом учитывался вклад в диэлектрическую функцию со стороны кристаллической решетки PbS, рассчитанный с использованием данных работы [10].

Следует отметить, что в большинстве образцов, легированных методом ионной имплантации и отожженных в вакууме, концентрация дырок p_{fin} , определяемая по формуле (2), не соответствует величине $\langle p \rangle$,

поскольку глубина d_{light} проникновения света в материал, которую можно оценить из условия $ad_{light} = 1$ и которая оказывается равной примерно $2 - 3$ мкм, заведомо превышает толщину слоя d^* , обладающего свойствами, модифицированными в процессе ионной имплантации и отжига. Поэтому анализировать следует не сами величины p_{fin} и p_{st} (n_{st} — в случае, если в качестве исходного использован образец с электронной проводимостью), а их разность $\Delta p = p_{fin} - p_{st}$ или сумму $\Delta p = p_{fin} + n_{st}$ (n_{st} — концентрация электронов в исходном образце). Результаты выполненного анализа показаны на рис. 2. Видно, что условие $\Delta p = 0$ реа-

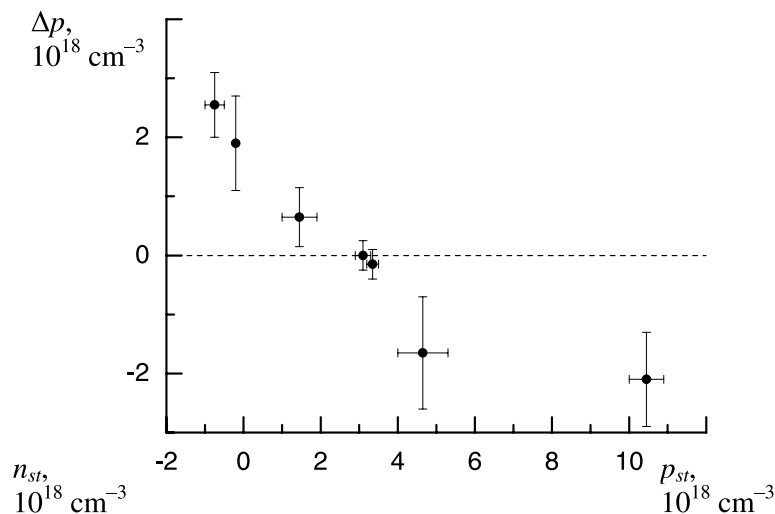


Рис. 2. Зависимость разности концентраций свободных носителей заряда Δp от концентрации носителей заряда p_{st} и n_{st} в исходных образцах сульфида свинца

лизуется в сульфиде свинца при концентрации дырок в исходном образце, равной $(3,25 \pm 0,30) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Путем расчета спектров $R(\lambda)$ были также найдены значения оптических подвижностей u_{opt} (на частотах, сравнимых с ω_p). Среди всех полученных данных наибольший интерес представляют результаты для p -PbS, в котором

$$p_{st} = (3,5 \pm 0,4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} \approx \langle p \rangle.$$

Оказалось, что на имплантированной грани массивного образца

$$u_{opt} = (405 \pm 20) \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с},$$

а на оборотной, не имплантированной, грани –

$$u_{opt} = (430 \pm 40) \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}.$$

Отсюда, с учетом неравенства $d_{light} > d^*$, можно считать, что процесс ионного легирования сульфида свинца кислородом с по-

следующим отжигом образцов не приводит к фатальному уменьшению подвижности свободных дырок в нем, препятствующему использованию материала в оптоэлектронике.

Экспериментальные результаты по поглощению света и их обсуждение

Характеристики тех из исследованных образцов, для которых были получены наиболее информативные результаты, приведены в таблице, а спектры их оптического поглощения показаны на рис. 3, а. Характерной особенностью представленных на нем зависимостей $\alpha(h\nu)$ является присутствие в них многочисленных полос дополнительного поглощения, связанных с оптическими переходами электронов в локальные, квазилокальные и зонные состояния. Идентификацию большинства из них можно провести путем сопоставления экспериментальных данных (рис. 3, а)

Таблица

Результаты определения основных параметров исследованных образцов

Параметр	Единица измерения	Значение параметра			s
		Исходный p-PbS	p-PbS : O ⁺	n-PbS : O ⁺	
p_{st}, n_{st}	10^{18} см^{-3}	$3,5 \pm 0,4$	$3,5 \pm 0,4$	$0,75 \pm 0,25$	0,90
p_{fin}		–	$3,2 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,3$	
d	мкм	$6,95 \pm 0,06$	$5,20 \pm 0,48$	$15,1 \pm 1,6$	
E_O^{opt}	эВ	–	$0,160 \pm 0,007$	$0,165 \pm 0,023$	0,95
Γ_O^{opt}		–	$0,012 \pm 0,003$	$0,009 \pm 0,002$	
E_v^{opt}		$0,238 \pm 0,007$	$0,231 \pm 0,009$	$0,228 \pm 0,007$	
Γ_v^{opt}		$0,027 \pm 0,006$	$0,028 \pm 0,005$	$0,023 \pm 0,011$	
S_v	$\text{см}^{-1} \cdot \text{эВ}$	$35,5 \pm 4,3$	$53,2 \pm 7,6$	$15,3 \pm 1,2$	0,90
ΔE_v	эВ	$0,269 \pm 0,012$	$0,260 \pm 0,007$	$0,258 \pm 0,006$	0,95
$\alpha_{\Sigma L}^{\max}$	см^{-1}	754 ± 38	919 ± 32	105 ± 20	0,90
E_c^{opt}	эВ	$0,069 \pm 0,001$	–	–	0,95
E_g		$0,42 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,01$	–	0,67

Обозначения параметров даны в тексте; s – надежность определения параметра. Величины E_g определены по отсечкам прямых $\alpha^2(h\nu)$ на оси абсцисс.

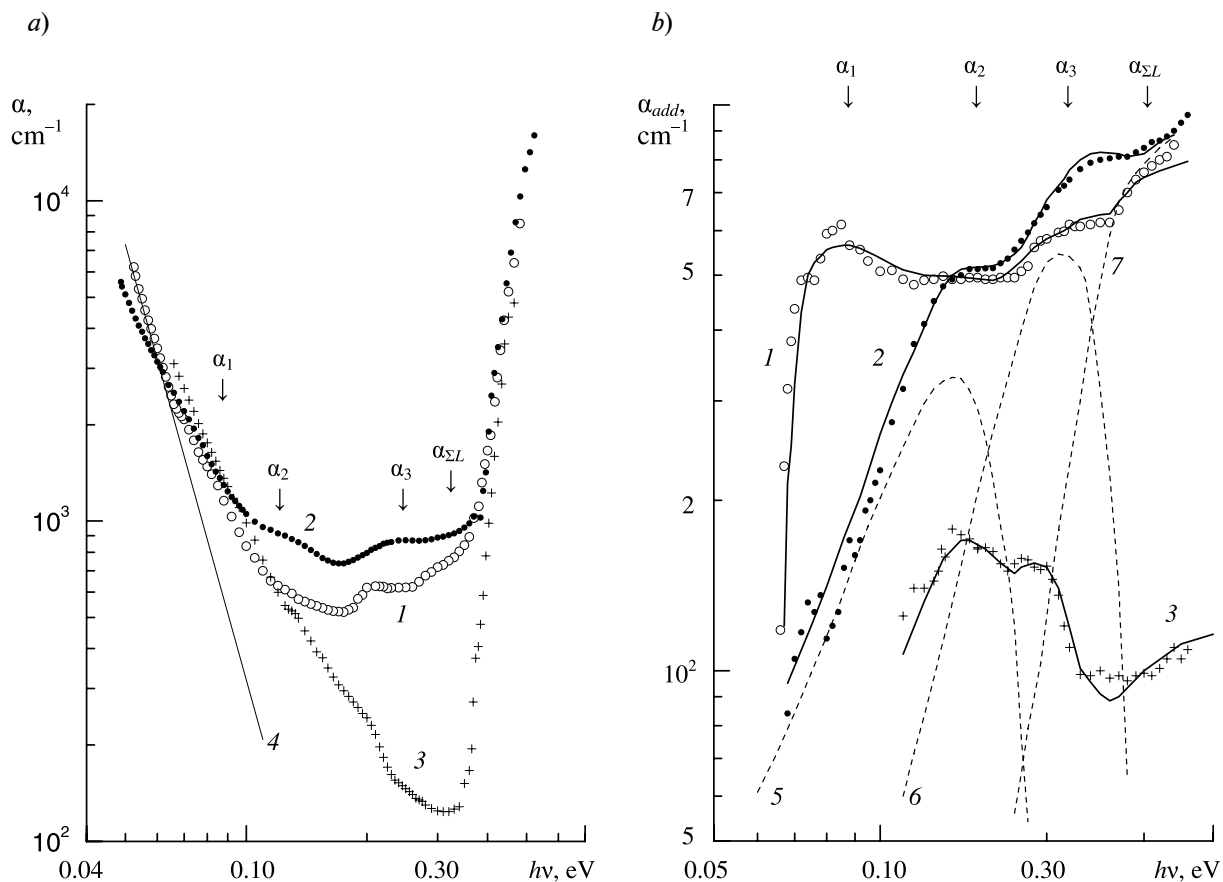


Рис. 3. Экспериментальные (символы) и расчетные (линии) спектры коэффициента поглощения α (a) и дополнительного поглощения α_{add} (b) в сульфиде свинца; $T = 300$ К, параметры образцов приведены в таблице.

1, 2 – образцы p -PbS : Na, Pb_{ex}, соответственно исходный, имплантированный и отожженный; 3 – имплантированный и отожженный n -PbS; 4 – прямая, экстраполирующая поглощение света свободными дырками в исходном p -PbS : Na, Pb_{ex}; 5 – 7 – спектральные зависимости составляющих α_2 , α_3 , $\alpha_{\Sigma L}$ дополнительного поглощения в образце p -PbS:O⁺, рассчитанные по формулам (4) и (5)

между собой, а также с результатами, представленными в работах [11 – 14]. Подобная возможность основана на экспериментально и теоретически установленном факте, что все примесные центры, наблюдаемые в халькогенидах свинца, относятся к разряду глубоких [14, 15]. Поэтому положение образуемых ими энергетических уровней определяется центральной, некулоновской частью примесного потенциала, индивидуальной для каждого центра. Выполненный анализ показал, что полоса α_1 , обладающая резкой красной границей, связана с комплексами, энергетический уровень E_c которых расположен в нижней половине запрещенной зоны (см. рис. 4, на котором

представлены энергетические схемы p -PbS: Na, Pb_{ex}, отвечающие полученным в работе экспериментальным данным), куполообразные особенности α_3 – с вакансиями серы, образующими квазилокальный уровень E_v в глубине валентной зоны, а составляющие $\alpha_{\Sigma L}$ спектров $\alpha(h\nu)$ – с оптическими переходами электронов между неэквивалентными экстремумами валентной зоны Σ_5 и L_6^+ .

Лишь полосы α_2 , связанные с оптическими переходами электронов из квазилокальных состояний E_0 , расположенных в глубине валентной зоны, в распространяющиеся состояния вблизи ее потолка, не находят аналогий среди литературных данных. Необходимо отметить, что указанные

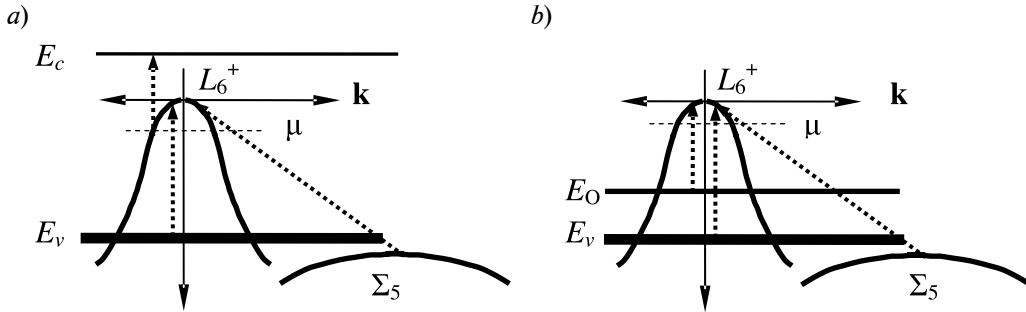


Рис. 4. Энергетическая схема полупроводника $p\text{-PbS: Na, Pb}_{ex}$ до (a) и после (b) осуществления ионной имплантации кислорода и отжига образца в вакууме. Пунктирными стрелками показаны наблюдаемые в нем оптические электронные переходы

полосы присутствуют в спектрах $\alpha(h\nu)$ только тех образцов, которые были имплантированы кислородом и отожжены в вакууме. Поэтому их следует приписать кислороду.

Результаты качественного анализа оптических спектров были подтверждены данными, полученными путем расчета частотных зависимостей дополнительного поглощения $\alpha_{add}(h\nu)$ в исследованных образцах. Для этого спектры $\alpha_{add}(h\nu)$ были выделены из экспериментальных кривых $\alpha(h\nu)$ посредством вычитания поглощения свободными носителями заряда α_{fc} , экстраполированного в область коротких длин волн по закону $\alpha_{fc} \sim (h\nu)^{-n}$. В двойном логарифмическом масштабе, в котором представлены экспериментальные данные на рис. 3, a, зависимости α от $h\nu$ изображаются прямыми линиями с наклоном $-n$. Именно это обстоятельство позволяет выполнить экстраполяцию поглощения свободными носителями заряда по линейному закону, используя экспериментальные точки, расположенные в длинноволновой области спектров $\alpha(h\nu)$. Пример подобной экстраполяции представлен на рис. 3, a линией 4. Необходимо отметить, что для всех исследованных образцов величины наклона n варьировались в пределах разброса экспериментальных точек. Некоторые из полученных при этом данных показаны на рис. 3, b символами.

Расчет отдельных составляющих спектров оптического поглощения был выполнен по формулам

$$\alpha_1 = A(h\nu)^{-3} \sqrt{h\nu - E_c^{opt}}; \quad (3)$$

$$\alpha_{2(3)} = B \int_0^\infty E^{1/2} \left[\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1 \right] \times \quad (4)$$

$$\times \exp\left(-\frac{h\nu - E_{v(O)}^{opt} + E}{2\Gamma_{v(O)}^2}\right) dE;$$

$$\alpha_{\Sigma L} = C(h\nu)^{-1} \times$$

$$\times \int_u^\infty E^{1/2} (E + h\nu - \Delta E_v)^{1/2} f(E) dE, \quad (5)$$

приведенным в работах [13, 16, 17]. В формулах (3) – (5) E_c^{opt} , $E_{v(O)}^{opt}$ – энергии оптической ионизации центров, связанных с комплексами, вакансиями серы (примесью кислорода) соответственно; $\Gamma_{v(O)}$ – энергетическая ширина соответствующих квазилокальных полос; ΔE_v – величина энергетического зазора между неэквивалентными экстремумами валентной зоны; μ – химический потенциал дырок; $f(E)$ – фермиевская функция; A , B и C – коэффициенты пропорциональности, величина которых выбирается при подгонке результатов расчета к экспериментальным данным.

Результаты расчета отдельных компонент дополнительного поглощения в имплантированном и отожженном в вакууме образце $p\text{-PbS: Na, Pb}_{ex}$ ($p_{st} = (3,5 \pm 0,4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $d_p = (5,20 \pm 0,48) \text{ мкм}$) показаны на рис. 3, b кривыми 5 – 7 (в абсолютных единицах), а суммы отдельных компонент в каждом из исследованных образцов представлены на этом же рисунке кривыми 1 – 3. Хорошее согласие между экспериментальными зависимостями $\alpha_{add}(h\nu)$ и расчетными кривыми позволило определить

величины энергетических параметров локализованных и квазилокальных состояний, выявленных в PbS. Эти данные приведены в таблице.

Среди всех результатов, приведенных в таблице, наибольший интерес представляют данные для вакансий серы (E_v^{opt}) и межподзонных переходов электронов в валентной зоне (ΔE_v), полученные в p -PbS:O⁺ и n -PbS:O⁺. Принципиальное различие между этими образцами состоит в том, что в первом из них проводимостью p -типа обладает весь объем монокристалла, тогда как во втором – тем же типом проводимости обладает только та область толщиной d^* , свойства которой были модифицированы в процессе ионного легирования и отжига. Несмотря на это, величины указанных энергетических параметров в этих образцах близки к соответствующим данным, полученным в исходном p -PbS (см. таблицу). Отметим, что исходный образец также обладает проводимостью p -типа, поэтому близость величин E_v^{opt} и ΔE_v в исходном и легированном кислородом p -PbS : Na, Pb_{ex} (представлены в таблице) не удивительна. Можно предполагать, что $d_p < d^*$, поэтому вклад области толщиной d^* , свойства которой модифицированы в результате ионного легирования и отжига материала, не будет слишком большим. Напротив, близость параметров E_v^{opt} и ΔE_v в n -PbS:O⁺ и исходном p -PbS имеет принципиальное значение. На этом основании можно считать, что величина объемной концентрации кислорода N_0/d^* в той области n -PbS:O⁺, свойства которой модифицированы за счет ионного легирования и отжига, не может быть очень высокой. В противном случае область, обладающую в n -PbS : O⁺ проводимостью дырочного типа, следовало бы рассматривать как твердый раствор PbS-PbO, один из компонентов которого, а именно PbO, обладает большой шириной запрещенной зоны (согласно данным работы [18], величина E_g в PbO равна 2 – 3 эВ). В этом случае можно было бы ожидать заметного уменьшения величин E_v^{opt} и ΔE_v в n -PbS:O⁺, по сравнению с их значениями в исходном p -PbS, за счет возрастания ширины запрещенной зоны в твердом растворе. Од-

нако этого не происходит. Незначительное уменьшение величин E_v^{opt} и ΔE_v в n -PbS:O⁺, по сравнению с данными для исходного образца, однако не превосходящее величин экспериментальных погрешностей, можно, при желании, рассматривать только как тенденцию к уменьшению величин обсуждаемых энергетических параметров при переходе от p -PbS к n -PbS:O⁺. На этом основании можно предполагать, что объемная концентрация кислорода в n -PbS:O⁺ вряд ли превышает 0,5 ат. %, или $1 \cdot 10^{20}$ см⁻³. С одной стороны, это может быть следствием распыления материала матрицы, а значит и внедряемого в нее кислорода в процессе ионного легирования. Подробно указанное явление рассмотрено в работах [19, 20]. С другой стороны, невысокие значения N_0/d^* могут быть обусловлены достаточно большими величинами d^* .

Сведения о величине d^* можно получить, если сопоставить между собой амплитуды межподзонного поглощения $\alpha_{\Sigma L}^{\max}$ в исходном и ионно-легированном сульфиде свинца (их значения приведены в таблице). При этом следует учесть, что межподзонные переходы электронов в валентной зоне халькогенидов свинца представляют собой трехчастичный процесс, в котором наряду с фотоном и электроном участвует и третья частица – фотон или дефект решетки, обеспечивающие выполнение закона сохранения квазиимпульса. Это означает, что величины коэффициента межподзонного поглощения $\alpha_{\Sigma L}$ в них должны зависеть не только от концентрации свободных дырок, но и от количества фононов и дефектов кристаллической решетки. В свою очередь, из вышеизложенного следует, что во всех трех образцах, перечисленных в таблице, величины $\alpha_{\Sigma L}$ могут быть различными. Это обстоятельство делает задачу точного определения величины d^* неразрешимой. Грубую оценку d^* можно получить только в том случае, если считать дефектность и протяженность областей, свойства которых модифицированы в процессе ионного легирования, одинаковыми в p -PbS:O⁺ и n -PbS:O⁺, а электрофизические параметры этих областей – однородными в пределах

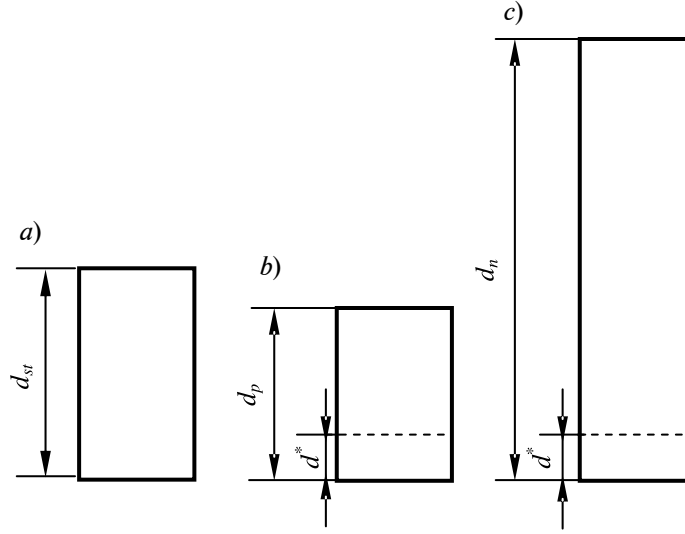


Рис. 5. Поперечные сечения исследованных в работе образцов:
 а – исходного $p\text{-PbS} : \text{Na}, \text{Pb}_{ex}$, $d_{st} = 6,95 \pm 0,06$ мкм; б – того же, но ионно-имплантированного и отожженного в вакууме, $d_p = 5,20 \pm 0,48$ мкм; в – ионно-имплантированного и отожженного в вакууме $n\text{-PbS}$, $d_n = 15,1 \pm 1,6$ мкм (см. таблицу)

их объема. Поперечные сечения исследованных образцов, поясняющие суть сделанных допущений, показаны на рис. 5.

В рамках принятых упрощений величину d^* можно оценить по очень простой формуле:

$$d^* = \frac{d_p(\alpha_{st}^{\max} - \alpha_p^{\max}) + d_n\alpha_n^{\max}}{\alpha_{st}^{\max}}, \quad (6)$$

в которой α_{st}^{\max} , α_p^{\max} и α_n^{\max} – амплитуды полос $\alpha_{\Sigma L}$ в исходном $p\text{-PbS}$, $p\text{-PbS} : \text{O}^+$ и $n\text{-PbS} : \text{O}^+$ соответственно.

Оценка погрешности в полученной по формуле (6) величине параметра d^* , в соответствии с результатами работы [21], может быть выполнена согласно выражению

$$\begin{aligned} (\Delta d^*)^2 = & (\Delta d_p)^2 \left[1 + \left(\frac{\alpha_p^{\max}}{\alpha_{st}^{\max}} \right)^2 \right] + \\ & + (d_p)^2 \left[\left(\frac{\Delta \alpha_p^{\max}}{\alpha_{st}^{\max}} \right)^2 + \frac{(\alpha_p^{\max})^2}{(\alpha_{st}^{\max})^4} (\Delta \alpha_{st}^{\max})^2 \right] + \\ & + \left(\frac{\alpha_n^{\max}}{\alpha_{st}^{\max}} \right)^2 (\Delta d_n)^2 + (d_n)^2 \left[\left(\frac{\Delta \alpha_n^{\max}}{\alpha_{st}^{\max}} \right)^2 + \right. \\ & \left. + \frac{(\alpha_n^{\max})^2}{(\alpha_{st}^{\max})^4} (\Delta \alpha_{st}^{\max})^2 \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

Расчет показал, что в исследованных образцах $d^* = (0,96 \pm 0,62)$ мкм с надежностью 0,90. Этот результат свидетельствует о том, что снижению объемной концентрации кислорода в ионно-легированном сульфиде свинца может способствовать не только распыление образцов в процессе ионной имплантации, но и значительная глубина его проникновения в материал.

Продолжим обсуждение экспериментальных данных, представленных на рис 3, а. Сопоставление этих данных между собой позволяет выявить заметные различия в спектрах оптического поглощения исходного и ионно-имплантированного сульфида свинца, которые дают возможность судить о механизме легирующего действия кислорода в PbS. Прежде всего отметим, что в результате ионной имплантации и отжига в энергетическом спектре сульфида свинца появляется новый квазилокальный уровень E_0 , расположенный в глубине валентной зоны, который может быть связан с кислородом. Никаких других энергетических уровней, которые можно было бы приписать кислороду или кислородосодержащим комплексам, в энергетическом спектре PbS не выявлено. Более того, в результате ионной имплантации примеси кислорода и

пост-имплантационного отжига образцов разрушаются центры, образующие энергетический уровень E_c в запрещенной зоне исходного p -PbS: Na, Pb_{ex} , приписанный в работах [11 – 13] комплексам, составленным атомом акцепторной примеси (Na или Tl) и вакансией халькогена. Исчезновение этих энергетических уровней в результате ионного легирования и отжига сульфида свинца указывает на то, что атомы кислорода занимают места в подрешетке халькогена, «залечивая» анионные вакансии. Однако это не приводит к исчезновению вакансий серы в отожженном p -PbS : Na, Pb_{ex} , легированном ионами кислорода. Более того, их количество возрастает, о чем свидетельствует увеличение интегральных сечений поглощения вакансиями серы:

$$S_v = A \int_0^{\infty} \alpha_v(h\nu) d(h\nu), \quad (8)$$

при переходе от p -PbS к p -PbS : O^+ (A – коэффициент пропорциональности).

Это обстоятельство однозначно свидетельствует о том, что кислород в сульфиде свинца обладает акцепторным действием, которое компенсируется анионными вакансиями.

Заключение

Таким образом, в результате выполненных исследований установлено, что свойства имплантированного кислородом и отожженного в вакууме сульфида свинца достаточно стабильны во времени. Показано, что кислород в сульфиде свинца проявляет акцепторные свойства и образует единственный энергетический уровень, расположенный в глубине валентной зоны. Установлено, что акцепторное действие кислорода в ионно-легированном и отожженном в вакууме сульфиде свинца компенсируется вакансиями серы.

Работа поддержана Минобрнауки Российской Федерации (государственное задание).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Зарифьянц Ю.А., Курылев В.В. Роль поверхностных комплексов в фоточувствительности физических слоев PbS // Физика и техника полупроводников. 1973. Т. 7. Вып. 3. С. 598–600.
- [2] Неустроев Л.Н., Осипов В.В. К теории физических свойств фоточувствительных поликристаллических пленок типа PbS. Фотопроводимость. Сравнение с экспериментом // Физика и техника полупроводников. 1986. Т. 20. Вып. 1. С. 66–71.
- [3] Ковалев А.Н., Маняхин Ф.И. Свойства и механизм фотопроводимости поликристаллических слоев сульфида свинца // Поверхность. Физика, химия, механика. 1986. № 2. С. 117–126.
- [4] Ковалев А.Н., Маняхин Ф.И., Пархоменко Ю.Н. и др. Профиль распределения компонентов в приповерхностном слое поликристаллических пленок сульфида свинца // Поверхность. Физика, химия, механика. 1987. № 11. С. 90–95.
- [5] Дашевский З.М., Евменьев Л.А., Мазур В.А. и др. Влияние ионной имплантации цинка и кислорода на свойства блочно-монокристаллических пленок теллурида свинца // Тез. докл. III Школы по актуальным вопросам физики полуметаллов и узкозонных полупроводников. Тирасполь, 24–30 августа 1987. С. 92.
- [6] Вейс А.Н., Дашевский З.М., Руленко М.П. Энергетический спектр халькогенидов свинца, имплантированных кислородом // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. Вып. 12. С. 2331–2334.
- [7] Вейс А.Н., Суворова Н.А. Энергетический спектр селенида свинца, имплантированного кислородом // Физика и техника полупроводников. 1999. Т. 33. Вып. 10. С. 1179–1182.
- [8] Уханов Ю.И. Оптика полупроводников. Конспект лекций по курсу «Физика полупроводников» в 4-х кн. Кн. 1. Л.: Изд-во ЛПИ им. М.И. Калинина, 1970. 104 с.
- [9] Кухарский А.А., Субашиев В.К. Определение некоторых параметров сильно легированных полупроводников из спектрального хода коэффициента отражения // Физика твердого тела. 1966. Т. 8. Вып. 3. С. 753–757.
- [10] Dixon J.R., Riedl H.R. Optical dispersion of lead sulfide in infrared // Phys. Rev. 1965. Vol. 140. No. 4 A. Pp. 1283–91.
- [11] Вейс А.Н., Кайданов В.И., Крупицкая Р.Ю. и др. Особенности эффекта Холла и спектров коэффициента поглощения в сильно компенсированных образцах халькогенидов свинца // Физика и техника полупроводников. 1980. Т. 14. Вып. 12. С. 2349–2356.
- [12] Вейс А.Н., Крупицкая Р.Ю. Примесные состояния таллия в сульфиде свинца по данным



ИК-поглощения // Физика и техника полупроводников. 1989. Т. 23. Вып. 1. С. 185–187.

[13] Вейс А.Н., Леонова И.М. Исследование процессов дефектообразования в дырочном сульфиде свинца // Труды СПбГТУ. 2008. № 507. С. 222–228.

[14] Вейс А.Н. Оптическая спектроскопия глубоких локальных и квазилокальных состояний в халькогенидах свинца // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2008. № 2 (54). С. 42–51.

[15] Кайданов В.И., Равич Ю.И. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ // Успехи физических наук. 1985. Вып. 1. С. 55–86.

[16] Вейс А.Н., Немов С.А. Исследование коэффициента поглощения теллурида свин-

ца, легированного таллием // Физика и техника полупроводников. 1979. Т. 13. Вып. 12. С. 2384–2388.

[17] Haga E., Kimura H. Free carrier absorption in III – V semiconductors. IV. Inter-conduction band transitions // J. Phys. Soc. Japan. 1964. Vol. 19. No. 9. Pp. 1596–1606.

[18] Извозчиков В.А., Тимофеев О.А. Фотопроводящие окислы свинца в электронике. Л.: Энергия, 1979. 141 с.

[19] Плешивцев Н.В. Катодное распыление. М.: Атомиздат, 1968. 343 с.

[20] Аброян И.А., Андронов А.Н., Титов А.И. Физические основы электронной и ионной технологии. М.: Высшая школа, 1984. 320 с.

[21] Зайдель А.Н. Ошибки измерений физических величин. Л.: Наука, 1974. 108 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ВЕЙС Александр Николаевич – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
alnveis@mail.ru

Veis A.N. THE ENERGY SPECTRUM AND SOME PROPERTIES OF LEAD SULPHIDE IMPLANTED WITH OXIGEN.

Spectral dependencies of optical reflection and absorption coefficients in lead sulfide implanted with oxygen ions and annealed in vacuum have been investigated at $T = 300$ K. It was found that the average value of hole concentration within the sample space area where properties were modified by ion implantation and vacuum annealing was equal to $(3.25 \pm 0.30) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. The depth of the space in question was estimated and its quantity was shown to make the tenths of micrometers. It was demonstrated that because of annealing process oxygen ions occupied places in the chalcogen sublattice healing anion vacancies. It was also found that vacuum annealing of lead sulfide with implanted oxygen did not cause elimination of all anion vacancies. Moreover, the concentration of sulfur vacancies increased considerably in comparison with its value in the initial samples non-subjected to ion implantation. This fact testifies that oxygen in lead sulfide possesses acceptor action which is compensated by chalcogen vacancies. It was established that in the lead sulfide, the only quasi-local energy level, being located in the valence band at the energy distance of 0.16 eV from its top, was connected with oxygen impurity. No other energy levels which one could connect with oxygen or with the complexes containing oxygen in lead sulfide was revealed. The storage stability of properties of investigated material was demonstrated.

LEAD SULFIDE, OXYGEN, ION IMPLANTATION, ANNEALING, ENERGY SPECTRUM, CONDUCTIVITY TYPE.

REFERENCES

[1] Yu.A. Zarif'yants, V.V. Kurylev, Rol' poverkhnostnykh kompleksov v fotochuvstvitel'nosti fizicheskikh sloev PbS [The role of surface complexes in photosensitivity of PbS physical layers], Semiconductors. 7 (3) (1973) 598–600.

[2] L.N. Neustroev, V.V. Osipov, K teorii fizicheskikh svoystv fotochuvstvitel'nykh polikristallicheskikh plenok tipa PbS. Fotoprovodimost'. Sravnenie s eksperimentom [On the theory of the

physical properties of photosensitive polycrystalline PbS films. Photoconductivity. Comparison with experiment], Semiconductors. 20 (1) (1986) 66–71.

[3] A.N. Kovalev, F.I. Manyakhin, Svoystva i mekhanizm fotoprovodimosti polikristallicheskikh sloev sul'fida svintsa [Properties and mechanism of photoconductivity of polycrystalline layers of lead sulfide], Poverkhnost'. Fizika, khimiya, mekhanika. 2 (1986) 117–126.

- [4] **A.N. Kovalev, Yu.N. Manyakhin, F.I. Parkhomenko et al.** Profil' raspredeleniya komponentov v pripoverkhnostnom sloe polikristallicheskikh plenok sul'fida svintsya [Distribution of components in the surface layer of polycrystalline films of lead sulfide]. *Poverkhnost'. Fizika, khimiya, mekhanika.* 11 (1987) 90–95.
- [5] **Z.M. Dashevskij, L.A. Evmen'ev, V.A. Mazur et al.** Vliyanie ionnoj implantatsii tsinka i kisloroda na svoystva blochno-monokristallicheskikh plenok tellurida svintsya [Effect of ion implantation of zinc and oxygen on the properties of block-single-crystal films of lead telluride], *Tez. dokl. III shkoly po aktual'nym voprosam fiziki polumetallov i uzkozonykh poluprovodnikov*, August 24–30 1987, Tiraspol', p. 92.
- [6] **A.N. Veis, Z.M. Dashevskij, M.P. Rulenko**, Energeticheskij spektr khal'kogenidov svintsya, implantirovannykh kislorodom [The energy spectrum of lead chalcogenides implanted with oxygen], *Neorg. mat.* 28 (12) (1992) 2331–2334.
- [7] **A.N. Veis, N.A. Suvorova**, Energeticheskij spektr selenida svintsya, implantirovannogo kislorodom [The energy spectrum of lead selenide implanted with oxygen], *FTP.* 33 (10) (1999) 1179–1182.
- [8] **Yu.I. Ukhanov**, *Optika poluprovodnikov [Semiconductor Optics]*, Vol. 1., Izd. LPI im. M.I. Kalinina, Leningrad, 1970.
- [9] **A.A. Kukharskij, V.K. Subashiev**, Opredelenie nekotorykh parametrov sil'no legirovannykh poluprovodnikov iz spektral'nogo khoda koeffitsienta otrazheniya [Determination of some parameters of heavily doped semiconductors from the spectral variation of the reflection coefficient], *FTT.* 8 (3) (1966) 753–757.
- [10] **J.R. Dixon, H.R. Riedl**, Optical dispersion of lead sulfide in infrared, *Phys. Rev.* 140 (4 A – P) (1965) 1283–1291.
- [11] **A.N. Veis, V.I. Kajdanov, R.Yu. Krupitskaya et al.** Osobennosti efekta Kholla i spektrov koeffitsienta pogloshcheniya v sil'no kompensirovannykh obraztsakh khal'kogenidov svintsya [Features of the Hall effect and the spectra of the absorption coefficient in strongly compensated samples of lead chalcogenides], *FTP.* 14 (12) (1980) 2349–2356.
- [12] **A.N. Veis, R.Yu. Krupitskaya**, Primesnye sostoyaniya talliya v sul'fide svintsya po dannym IK-pogloshcheniya [Thallium impurity states in lead sulfide according to the IR absorption], *FTP.* 23 (1) (1989) 185–187.
- [13] **A.N. Veis, I.M. Leonova**, Issledovanie protsessov defektoobrazovaniya v dyrochnom sul'fide svintsya [Investigation of the processes of defect formation in p-type lead sulfide], *Trudy SPbGTU.* 507 (2008) 222–228.
- [14] **A.N. Veis**, Opticheskaya spektroskopiya glubokikh lokal'nykh i kvazilokal'nykh sostoyanij v khal'kogenidakh svintsya [Optical spectroscopy of deep local and quasi-local states in lead chalcogenides], *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics.* 2 (54) (2008) 42–51.
- [15] **V.I. Kajdanov, Yu.I. Ravich**, Glubokie i rezonansnye sostoyaniya v poluprovodnikakh tipa $A^{IV}B^{VI}$ [Deep and resonant states in $A^{IV}B^{VI}$ semiconductors], *UFN.* 1 (1985) 55–86.
- [16] **A.N. Veis, S.A. Nemov**, Issledovanie koeffitsienta pogloshcheniya tellurida svintsya, legirovannogo talliem [The study of the absorption coefficient of lead telluride doped with thallium], *FTP.* 13 (12) (1979) 2384–2388.
- [17] **E. Haga, H. Kimura**, Free carrier absorption in III – V semiconductors. IV. Inter-conduction band transitions, *J. Phys. Soc. Japan.* 19 (9) (1964) 1596–1606.
- [18] **V.A. Izvozhnikov, O.A. Timofeev**, Fotoprovodnyashchie oksily svintsya v elektronike [Photoconductive lead oxides in electronics], *Energiya*, Leningrad, 1979.
- [19] **N.V. Pleshivtsev**, Katodnoe raspylenie [Cathode sputtering], *Atomizdat*, Moscow, 1968.
- [20] **I.A. Abroyan, A.N. Andronov, A.I. Titov**, *Fizicheskie osnovy elektronnoj i ionnoj tekhnologii [Physical basis of electron and ion technology]*, Vysshaya shkola, Moscow, 1984.
- [21] **A.N. Zajdel'**, Oshibki izmerenij fizicheskikh velichin [Errors of measurement of physical quantities], *Nauka*, Leningrad, 1974.

THE AUTHORS

VEIS Alexander N.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation



DOI: 10.5862/JPM.213.2

УДК 537.226

*Е.В. Стукова¹, С.В. Барышников²,
Е.Ю. Королева³, А.Ю. Милинский²*

¹Амурский государственный университет,

²Благовещенский государственный педагогический университет,

³Санкт-Петербургский государственный политехнический университет.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТИОМОЧЕВИНЫ

Методом диэлектрической спектроскопии исследованы композиты тиомочевинны с ниобатом лития, а также с титанатами свинца и бария (во всех случаях доля тиомочевинны составляла 0,90) вблизи структурных фазовых переходов в тиомочевине. Обнаружено увеличение гистерезиса и понижение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода из фазы I в фазу II для всех исследованных составов, по сравнению с аналогичными свойствами поликристаллической тиомочевинны. Наибольшее понижение температуры перехода наблюдалось для композита тиомочевинны с титанатом бария. Результаты анализируются в рамках теории Ландау – Гинзбурга.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ, КОМПОЗИТ, ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД, СПОНТАННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ.

Введение

Композитами называют многокомпонентные материалы, сочетающие в своем составе разнородные вещества. Создание композитных материалов на основе сегнетоэлектриков относится к одному из приоритетных направлений исследований последнего времени. Подобные структуры рассматриваются как «интеллектуальные» материалы, свойства которых могут зависеть от внешних условий.

Сегнетоэлектрические композиты могут иметь различную структуру, которую формируют полярные частицы в матрицах разного рода: в слабо и сильно поляризуемых, в полярной и т. п. Варьирование состава матрицы и наполнителя, их весовых соотношений, а также степени дисперсности наполнителя позволяет получать широкий спектр материалов с требуемым набором свойств. В ряде работ [1 – 7] было обнаружено, что для таких систем возможно взаимное влияние компонент на свойства друг друга. Так, было показано, что для сегнетоэлектрических композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{KNbO}_3)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{LiNbO}_3)_x$ наблюдает-

ся расширение области существования сегнетофазы для нитрата калия [1 – 4]. Для композитов $(\text{NaNO}_2)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ эффект взаимодействия приводит к значительному росту как действительной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости, а также увеличению температурной области существования несоразмерной фазы. Действительная часть диэлектрической проницаемости ϵ' при охлаждении от парафазы до 273 К оказывается меньше, чем при нагреве, в то время как для тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ наблюдается обратная зависимость [5]. Проведенные в работах [6, 7] исследования диэлектрической проницаемости и третьей гармоники для композитов $(\text{TGS})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ и $(\text{TGS})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ показали, что включения малых частиц BaTiO_3 и PbTiO_3 в указанных объектах приводят к повышению температуры фазового перехода TGS, причем добавка титаната бария приводит к повышению максимума $\epsilon'(T)$ на 5 К, в то время как добавка такого же количества титаната свинца только на 3 К.

В данной работе исследуется влияние включений частиц BaTiO_3 , PbTiO_3 и LiNbO_3 (размер частиц 5 – 30 мкм) на диэлектрические свойства и температуры фазовых

переходов в поликристаллических образцах тиомочевинны $SC(NH_2)_2$.

Образцы и методика эксперимента

Кристаллы тиомочевинны $SC(NH_2)_2$ обнаруживают сложную последовательность структурных фазовых переходов. При комнатной температуре кристалл принадлежит к centrosymmetric группе $Pnma (D_{2h}^{16})$ с параметрами ячейки $a = 7,65 \text{ \AA}$, $b = 8,53 \text{ \AA}$, $c = 5,52 \text{ \AA}$ (фаза V). При понижении температуры, в области между 202 и 180 К появляется неполярная фаза (фаза IV); между 180 и 176 К формируется полярная фаза (фаза III) со значением спонтанной поляризации $P_s = 2,5 \text{ мкКл/см}^2$; между 176 и 169 К – неполярная фаза (фаза II) и ниже 169 К – полярная фаза (фаза I) со спонтанной поляризацией вдоль оси a , равной $P_s = 3 \text{ мкКл/см}^2$. Диэлектрические проницаемости ϵ_b и ϵ_c от температуры практически не зависят, в то время как ϵ_a при низких температурах обнаруживает целый ряд аномалий [8].

В кристаллах $BaTiO_3$ наблюдаются три фазовых перехода типа смещения, сопровождающихся изменением структуры и свойств. Титанат бария имеет несколько равноправных направлений поляризации и являет пример многоосного сегнетоэлектрика. При температурах выше 293 К титанат бария имеет кубическую кристаллическую структуру типа перовскита. Такая параэлектрическая модификация относится к пространственной группе $Pm\bar{3}m$. Ниже температуры перехода $T_0 = 293 \text{ К}$ происходит фазовый переход, и до температуры 278 К $BaTiO_3$ является сегнетоэлектриком, имеющим тетрагональную симметрию класса $P4mm$. При искажении формы кубической ячейки ниже 293 К скачком возникает спонтанная поляризация P_s , величина которой плавно нарастает от 18 мкКл/см² вблизи T_0 до примерно 26 мкКл/см² при комнатной температуре. При температурах ниже 278 К происходит второй фазовый переход, кристалл становится ромбическим. В интервале температур от 203 до 183 К титанат бария испытывает третий фазовый переход и ниже этих температур имеет ромбоэдрическую структуру. При

всех переходах имеет место температурный гистерезис [9].

Титанат свинца служит классическим примером сегнетоэлектрика типа смещения. В параэлектрической фазе кристалл относится к пространственной группе $Pm\bar{3}m$. При температуре 763 К $PbTiO_3$ претерпевает переход первого рода из кубической перовскитной фазы в тетрагональную сегнетоэлектрическую, изоморфную тетрагональной фазе $BaTiO_3$. Качественно свойства $PbTiO_3$ в кубической и тетрагональной фазах подобны свойствам $BaTiO_3$. Параметры ячейки $PbTiO_3$ при комнатной температуре следующие: $a = 3,904 \text{ \AA}$, $c = 4,150 \text{ \AA}$, $c/a = 1,063$, что говорит о большем тетрагональном искажении, чем в случае $BaTiO_3$, где $c/a = 1,01$. Такое сильное искажение обуславливает существенное изменение кристаллической решетки при сегнетоэлектрическом переходе. Спонтанная поляризация $PbTiO_3$ при комнатной температуре составляет примерно 70 мкКл/см², что почти в три раза превышает соответствующую величину для $BaTiO_3$. Но значение диэлектрической проницаемости, измеренной вдоль полярной оси, для $BaTiO_3$ при комнатной температуре лежит в пределах $(2 - 4) \cdot 10^3$, в то время как для $PbTiO_3$, по разным источникам, она составляет $(1,5 - 2,2) \cdot 10^2$ [10, 11].

Ниобат лития $LiNbO_3$ является одноосным сегнетоэлектриком с ромбоэдрической структурой ($a = 5,47 \text{ \AA}$, $a = 53,72^\circ$, пространственная группа $R3c$) и температурой Кюри около 1483 К. Хотя кристаллы $LiNbO_3$ не обладают структурой перовскита, они имеют решетку ABO_3 с кислородными октаэдрами. Для структуры кристаллов при комнатной температуре характерна последовательность искаженных кислородных октаэдров, соединенных своими гранями вдоль полярной оси c третьего порядка. В отличие от перовскитовых сегнетоэлектриков, относительный сдвиг катионов от возможных неполярных положений очень велик, что приводит к большим значениям спонтанной поляризации (приблизительно 70 мкКл/см² при комнатной температуре [12, 13]).

Для приготовления образцов использовались порошки тиомочевины, титаната бария, титаната свинца и ниобата лития. Порошки, взятые в соответствующих объемных процентах, тщательно перемешивались, и из приготовленной смеси под давлением 6 т/см^2 прессовались образцы в виде таблеток диаметром 12 мм и толщиной около 1 мм. Для нанесения электродов использовалась серебряная паста. Диэлектрические измерения выполнялись при нагреве и охлаждении со скоростью 1 К/мин в температурном интервале от 77 до 300 К в диапазоне частот от 0,1 Гц до 10 МГц с помощью широкополосного диэлектрического спектрометра Novocontrol BDS-80.

Экспериментальные данные

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости для монокристалла и поликристаллического образца тиомочевины. Из графиков следует, что для монокристалла наблюдаются три фазовых перехода: два из них, при 169 и 176 К, — сегнетоэлектрические, а третий, при 202 К, — структурный. Для поликристаллического образца наблюдаются

только два перехода. Максимум при 176 К, соответствующий сегнетоэлектрическому фазовому переходу, на температурной зависимости диэлектрической проницаемости отсутствует. Значения диэлектрической проницаемости ϵ' в максимуме кривой существенно различны для исследуемых образцов: для монокристалла она составляет вдоль полярной оси около 6 000, тогда как для поликристаллического образца — около 20, что обусловлено одноосностью кристалла $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$.

На рис. 2 представлена трехмерная температурно-частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости для образца композита $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ при охлаждении. Как следует из графика температурно-частотной зависимости, присутствие частиц титаната бария приводит к возрастанию диэлектрической проницаемости на низких частотах при температурах выше 230 К, что обусловлено наличием межслоевой поляризации.

Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости исследуемых композитов и по-

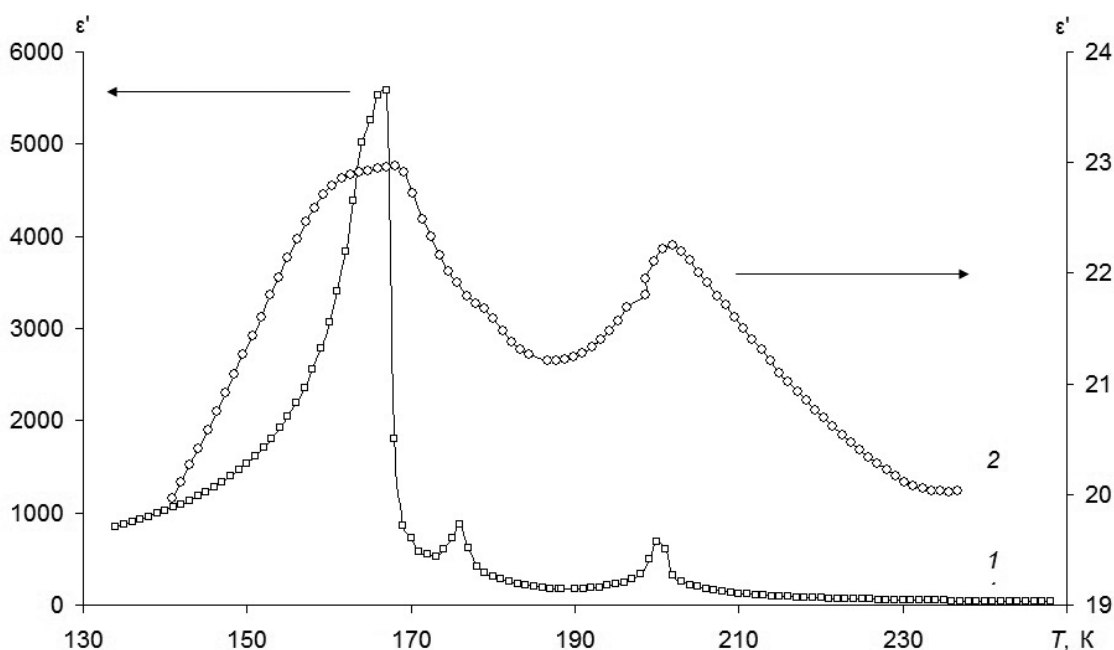


Рис. 1. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости моно- (1) и поликристаллического (2) образцов тиомочевины на частоте 10 кГц

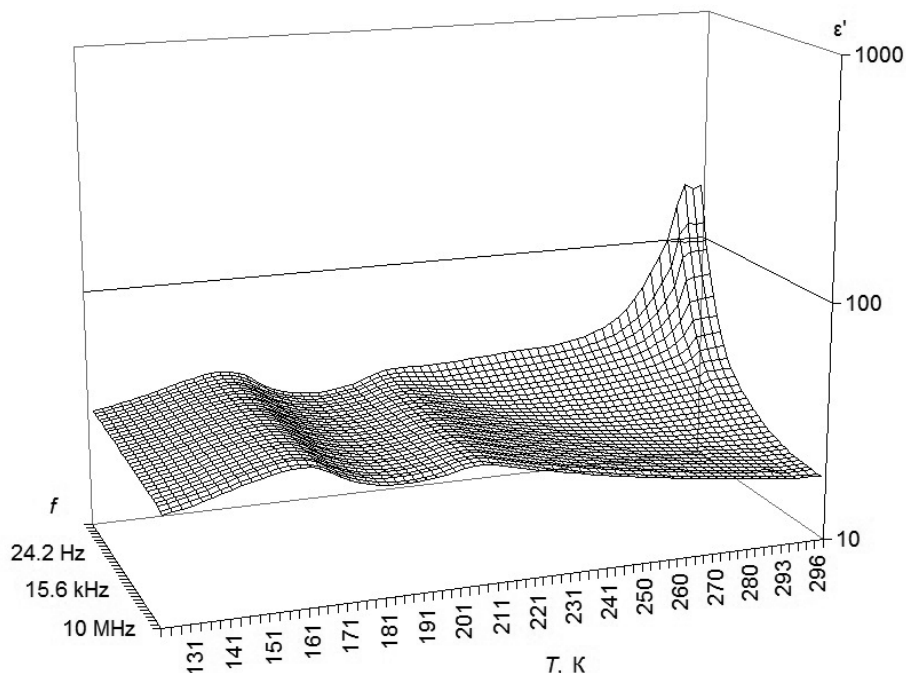


Рис. 2. Температурно-частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости для образца композита $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(BaTiO_3)_{0,10}$ при охлаждении

ликристаллического образца тиомочевины представлены на рис. 3. Из графиков следует, что для всех композитов, так же как и для поликристаллической тиомочевины, наблюдаются только две аномалии $\epsilon'(T)$, соответствующие первому сегнетоэлектрическому и структурному фазовым пере-

ходам. Температура структурного фазового перехода практически не меняется для всех композитов и составляет 202 – 203 К, в то время как для сегнетоэлектрического температура перехода при нагреве и охлаждении различна и зависит от типа частиц включений.

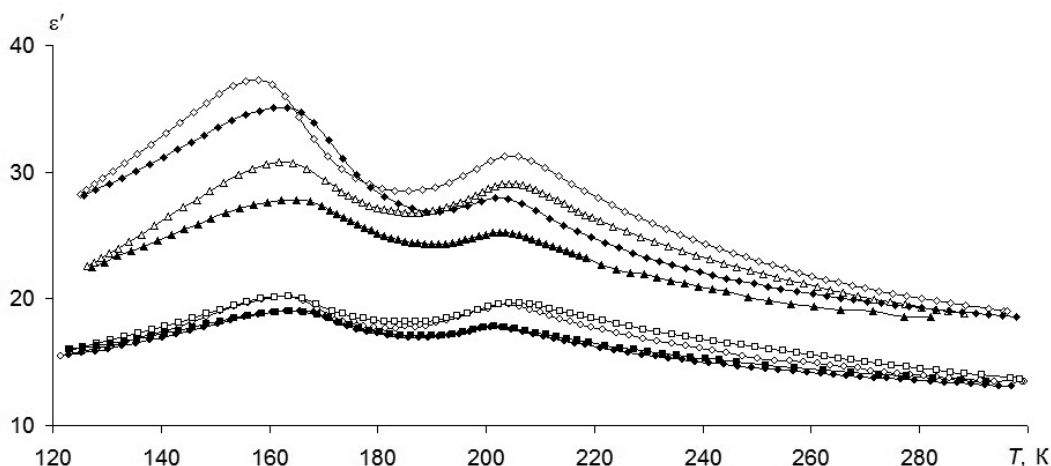


Рис. 3. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости при нагреве и охлаждении на частоте 1 МГц для образцов: $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(BaTiO_3)_{0,10}$ – ромбы; $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(PbTiO_3)_{0,10}$ – треугольники; $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(LiNbO_3)_{0,10}$ – квадраты; $SC(NH_2)_2$ – круги (заполненные маркеры – нагрев, пустые маркеры – охлаждение)

Обсуждение результатов

Основные результаты экспериментальных исследований сводятся к следующему:

добавление частиц BaTiO_3 , PbTiO_3 и LiNbO_3 к $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ приводит к дополнительному размытию сегнетоэлектрического и несегнетоэлектрического фазовых переходов, по сравнению с поликристаллической тиомочевинной;

наибольшие значения диэлектрической проницаемости наблюдаются для композита $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$; для композита $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$ эти значения меньше, а для композита $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$ значения диэлектрической проницаемости практически совпадают с соответствующими значениями для прессованного образца $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$;

температурный гистерезис сегнетоэлектрического фазового перехода составляет 2 К для $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, тогда как для композитов эта величина увеличивается до 3 К для $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$, 4 К для $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$ и 5 К для $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$, причем с ростом величины гистерезиса наблюдается постепенное понижение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода.

Рассмотрим приведенные выше экспериментальные результаты в рамках теории Ландау – Гинзбурга. Сразу оговоримся, что это рассмотрение будет иметь оценочный характер, поскольку в настоящее время отсутствует теория, описывающая свойства сегнетоэлектрических композитов.

Одной из причин размытия фазового перехода является наличие внутренних электрических и механических полей [14], что приводит к нарушению инвариантности поляризации по отношению к направлению и требует учета нечетных степеней \mathbf{P} . Возможность нарушения инвариантности \mathbf{P} отмечалась в работах [15]. Для размытых фазовых переходов характерно то, что переход растянут в определенном интервале температур. Это обуславливает соответствующее поведение физических характеристик кристалла, которое не описывается обычной термодинамической теорией фазовых переходов. Такое поведение, однако,

может быть достаточно наглядно объяснено на основе модели фазовых флуктуаций Френкеля [16], получившей свое дальнейшее развитие в работах [14, 17]. В предложенной модели предполагается, что при температурах, близких к точке фазового перехода, кристалл разбивается на области Кенцига, число которых постепенно уменьшается [14].

Возрастание диэлектрической проницаемости в композитах пропорционально значениям диэлектрической проницаемости частиц внедрения, однако значения эффективной диэлектрической проницаемости не могут быть описаны ни одной из формул для смесей, в том числе и полученных для сегнетоэлектрических композитов [18 – 20]. Такое положение можно объяснить тем, что подобные формулы не учитывают межслоевую поляризацию, возникающую на границах зерен.

Для понимания причины снижения температуры Кюри и увеличения температурного гистерезиса сегнетоэлектрического фазового перехода тиомочевинной в присутствии поляризованных частиц включений разберем возможные механизмы происходящих процессов. Для этого рассмотрим массив микрочастиц, находящихся в матрице на некотором расстоянии друг от друга. В этом случае плотность свободной энергии Гиббса системы из микрочастиц может быть записана в виде суммы энергии частиц и энергии их связи. Для описания фазового перехода тиомочевинной используем разложение свободной энергии в соответствии с теорией Ландау – Гинзбурга [21], где величина поляризации играет роль параметра порядка. Кроме этого, необходимо учесть дополнительный вклад, обусловленный электрическим взаимодействием дипольных частиц BaTiO_3 , PbTiO_3 или LiNbO_3 с окружающей матрицей $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$.

Разложение Ландау – Гинзбурга для плотности свободной энергии должно содержать энергию матрицы (тиомочевинной), энергию частиц включений (BaTiO_3 , PbTiO_3 или LiNbO_3) и энергию их взаимодействия с матрицей. Так как мы рассматриваем влияние различных полярных частиц включений на свойства тиомочевинной, то в

первом приближении можем пренебречь энергией малых частиц, а разложение Ландау – Гинзбурга для $SC(NH_2)_2$ записать как потенциал неоднородной системы [21] и энергии взаимодействия F_{dd} :

$$F = \frac{1}{2} \alpha_0 (T_c - T) P^2(\mathbf{r}) + \frac{1}{4} \beta P^4(\mathbf{r}) + \frac{1}{6} \gamma P^6(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \lambda (\nabla P(\mathbf{r}))^2 + F_{dd}. \quad (1)$$

Коэффициент λ имеет непосредственное отношение к виду неоднородности, а электрическое взаимодействие компонент будет учитываться как энергия диполь-дипольного взаимодействия

$$F_{dd} = - \sum_i \mathbf{p}_i^* \mathbf{E}_i^* = \sum_{i,j} \int_V \int_V \left[\frac{\mathbf{p}_i^* \mathbf{p}_j^*}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_i^*)(\mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_j^*)}{r_{ij}^5} \right] dV_i dV_j, \quad (2)$$

где V_i , V_j и \mathbf{p}_i , \mathbf{p}_j – объемы и поляризация частиц $SC(NH_2)_2$ и частиц включений соответственно; r_{ij} – экстраполяционная длина, которая определяется распределением частиц в образце.

При рассмотрении электрического взаимодействия дипольных частиц в поляризуемой среде необходимо учитывать отличие поля, действующего на диполь, от макроскопического поля. Это отличие приводит к тому, что в энергии диполь-дипольного взаимодействия фигурируют эффективные дипольные моменты \mathbf{p}^* и некоторое эффективное поле \mathbf{E}^* , действующее на i -й диполь со стороны ближайших частиц [22, 23]. В ряде работ было показано, что в сильно поляризуемых матрицах появляются особенности, связанные с пространственной дисперсией диэлектрической проницаемости, которая существенна в средах с большой поляризуемостью (см. работу [24] и ссылки в ней). При этом локальное поле будет определяться соотношением

$$\mathbf{E}^*(\mathbf{r}) = \sum_q e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \left[\frac{4\pi}{3} L \mathbf{P}_q - \frac{4\pi\mathbf{q}}{q^2} (\mathbf{q} \mathbf{P}_q) (1 - \delta_{q0}) \right], \quad (3)$$

где \mathbf{P}_q – фурье-компоненты поляризации, L – фактор локального поля в месте нахождения диполя.

Первое слагаемое в соотношении (3)

учитывает отличие действующего на диполь внутреннего поля от макроскопического и взято в лоренцевом виде. Второе слагаемое в (3) соответствует макроскопическому полю, усредненному по некоторому элементарному объему. Символ Кронекера δ_{q0} учитывает, что при возникновении однородной поляризации в образце макроскопическое поле равно нулю. Зависимость фактора L от величины дипольного момента частиц в модели точечных диполей качественно проанализирована в статье [25].

Исследуемые композиты имеют одинаковые размеры частиц включений, одинаковый процентный состав, но различаются величинами спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости. При сравнении энергии взаимодействия частиц включений ($BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $LiNbO_3$) с матрицей ($SC(NH_2)_2$) предполагаем, что внутреннее поле создается матрицей в сегнетофазе и одинаково для всех композитов (т. е. $E_i^* \neq 0$ при $T < T_c$ и $E_i^* = 0$ при $T > T_c$), тогда:

$$F_{dd} = \sum_i \mathbf{p}_i^* \mathbf{E}_i^* = \sum_i (\mathbf{P}_{si}^* + \alpha \mathbf{E}_i^*) \mathbf{E}_i^* = \sum_i [\mathbf{P}_s \mathbf{E}_i^* + (\varepsilon - 1)(\mathbf{E}_i^*)^2] \approx \sum_i [\mathbf{P}_s \mathbf{E}_i^* + \varepsilon (\mathbf{E}_i^*)^2], \quad (4)$$

где α – поляризуемость, \mathbf{P}_s – спонтанная поляризация частиц включений, ε – их диэлектрическая проницаемость.

Из соотношения (4) следует, что величина диэлектрической проницаемости влияет на энергию F_{dd} сильнее, чем спонтанная поляризация частиц. Кроме того, поскольку сегнетоэлектрический фазовый переход в $SC(NH_2)_2$ относится к переходу первого рода, свободная энергия в точке перехода будет испытывать скачок $\pm \Delta F_{dd}$.

Выражение (1) показывает, что температура фазового перехода композита \tilde{T}_0 с учетом взаимодействия, по сравнению с температурой фазового перехода T_0 в изотропных образцах $SC(NH_2)_2$, будет определяться соотношением

$$\tilde{T}_0 = T_0 + \frac{1}{\alpha_0} \Delta F_{dd} = T_0 + \frac{1}{\alpha_0} \sum_i \mathbf{p}_i^* \mathbf{E}_i^*. \quad (5)$$

Согласно выражению (2), энергия диполь-дипольного взаимодействия F_{dd} в

зависимости от ориентации дипольных моментов может иметь как положительный, так и отрицательный знак. Однако исходя из того, что вблизи спонтанно поляризованных частиц включений возникают значительные электрические поля (порядка 10^5 В/см [1]), можно предположить, что поляризация матрицы $SC(NH_2)_2$ вблизи частиц включений совпадает по направлению с поляризацией самих частиц, и тогда из соотношения (2) следует, что $F_{dd} < 0$, а это приводит к снижению температуры Кюри.

Для области температур 100 – 200 К усредненное по осям значение диэлектрической проницаемости ϵ' для титаната бария меняется в пределах 300 – 500 и P_s – от 8 до 12 мкКл/см² [9]; для титаната свинца значение ϵ' меняется в пределах 80 – 90 и P_s в пределах 50 – 60 мкКл/см² [10]; для ниобата лития ϵ' меняется в пределах 40 – 48 и P_s – в пределах 70 – 75 мкКл/см² [10]. Отсюда следует, что самое сильное диполь-

дипольное взаимодействие и самый большой скачок энергии при фазовом переходе наблюдается для композита $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(BaTiO_3)_{0,10}$, что и проявляется на температурном ходе диэлектрической проницаемости, и такие скачки оказываются значительно меньше для $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(PbTiO_3)_{0,10}$ и $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(LiNbO_3)_{0,10}$.

Выводы

Как показали исследования, добавление полярных частиц ($BaTiO_3$, $PbTiO_3$ или $LiNbO_3$) в $SC(NH_2)_2$ приводит к возрастанию диэлектрической проницаемости и размытию фазовых переходов. Наибольшее влияние на свойства $SC(NH_2)_2$ оказывают частицы титаната бария, что проявляется в снижении температуры сегнетоэлектрического фазового перехода и увеличении его температурного гистерезиса. Степень влияния определяется величиной диэлектрической проницаемости частиц внедрения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Stukova E.V., Baryshnikov S.V. Stabilization of the ferroelectric phase in $(KNO_3)_{1-x}-(BaTiO_3)_x$ composites // *Inorganic Materials: Applied Research*, 2011. Vol. 2. No 5. Pp. 434–438.

[2] Стукова Е.В., Барышников С.В. Диэлектрические исследования сегнетоэлектрических композитов на основе $(KNO_3)_{1-x}-(KNbO_3)_x$ // *Перспективные материалы*. 2011. № 13. С. 801–805.

[3] Stukova E.V., Baryshnikov S.V. Expansion of the ferroelectric phase temperature interval in the composites $(KNO_3)_{1-x}-(BaTiO_3)_x$ and $(KNO_3)_{1-x}-(PbTiO_3)_x$ // *World Journal of Engineering*. 2010. No 3. Pp. 1055–1057.

[4] Стукова Е.В., Маслов В.В., Барышников С.В. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов на основе $KNO_3-BaTiO_3$ и $KNO_3-LiNbO_3$ // *Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена*. 2011. № 138. С. 58–65.

[5] Стукова Е.В., Королева Е.Ю., Трюхан Т.А., Барышников С.В. Изменение области существования несоизмерной фазы в сегнетоэлектрическом композите $(NaNbO_3)_{1-x}-(BaTiO_3)_x$ // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2012. № 2(146). С. 22–27.

[6] Шацкая Ю.А., Стукова Е.В., Барышников С.В. Роль диполь-дипольного взаимодействия в сегнетоэлектрических композитах // *Научно-*

технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2010. № 1(94). С. 36–41.

[7] Шацкая Ю.А. Исследование сегнетоэлектрических композитов методом нелинейной диэлектрической спектроскопии // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2011. Т. 13. № 4. С. 141–144.

[8] Goldsmith G.J., White J.G. Ferroelectric behavior in thiourea // *J. Chem. Phys.* 1959. Vol. 31. Pp. 1175–1187.

[9] Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1995. 302 с.

[10] Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. Пер. на рус. яз. под ред. Л.А. Шувалова. М.: Мир, 1965. 555 с.

[11] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Пер. с англ. под ред. В.В. Леманова, Г.А. Смоленского. М.: Мир, 1981. 736 с.

[12] Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Переломова Н.В. и др. Акустические кристаллы. Справочник. Под ред. М.П. Шаскольской. М.: Наука. 1982. 632 с.

[13] Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.

[14] Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Рига: «Зинатне», 1972. 311 с.

[15] Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Термоди-

намика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах. Рига: «Зинатне», 1976. 216 с.

[16] Френкель Я.И. Статистическая физика. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1948. 760 с.

[17] Фрицберг В.Я. Проблемы исследования связи состава и свойств в сегнетоэлектрических твердых растворах типа перовскита // Известия АН СССР. Серия физическая. 1970. Т. 34. № 12. С. 2628–2634.

[18] Белокопытов Г.В. Избыточная диэлектрическая нелинейность неоднородных сегнетоэлектриков // ФТТ. 1995. Т. 37. Вып. 7. С. 1953–1962.

[19] Furukawa T., Fujino K., Fukada E. Electromechanical properties in the composites of epoxy resin and PZT ceramics // Jpn. J. Appl. Phys. 1976. Vol. 15. No. . Pp. 2119–2129.

[20] Cho S.D., Lee S.Y., Hyun J.G., Paik K.W. Comparison of theoretical predictions and experimental values of the dielectric constant of

epoxy-BaTiO₃ composite embedded capacitor films // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2005. Vol. 16. Pp. 77–84.

[21] Гинзбург В.Л. Теория сегнетоэлектрических явлений // УФН. 1949. Т. 38. № 4. С. 490–525.

[22] Mahan G.D. Local-field corrections to Coulomb interactions // Phys. Rev., 1967. Vol. 153. No 3. Pp. 983–988.

[23] Mahan G.D., Mazo R.M. Coulomb interactions in an atomic dielectric // Phys. Rev. 1968. Vol. 175. No 3. Pp. 1191–1200.

[24] Гейфман И.Н., Глинчук М.Д., Дейген М.Ф., Круликовский Б.К. О локальных электрических полях в кристаллах // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. № 1. С. 164–171.

[25] Вугмейстер Б.Е., Глинчук М.Д. Особенности кооперативного поведения параэлектрических дефектов в сильно поляризуемых кристаллах // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 3. С. 947–952.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

СТУКОВА Елена Владимировна – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник кафедры теоретической и экспериментальной физики Амурского государственного университета.

675027, Российская Федерация, г. Благовещенск, Игнатьевское шоссе, 21
lenast@bk.ru

БАРЫШНИКОВ Сергей Васильевич – доктор физико-математических наук, профессор Благовещенского государственного педагогического университета.

675000, Российская Федерация, г. Благовещенск, ул. Ленина, 104
svbar2003@list.ru

КОРОЛЕВА Екатерина Юрьевна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
e.yu.koroleva@mail.ioffe.ru

МИЛИНСКИЙ Алексей Юрьевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики Благовещенского государственного педагогического университета.

675000, Российская Федерация, г. Благовещенск, ул. Ленина, 104
a.milinskiy@mail.ru

Stukova E.V., Baryshnikov S.V., Koroleva E.Yu., Milinskiy A.Yu. DIELECTRIC INVESTIGATION OF COMPOSITES BASED ON THIOUREA.

The composites of thiourea with lithium niobate (a), with lead titanate (b) and with barium titanate (c) (in all cases thiourea part was 0.90) have been investigated close to structural phase transitions in thiourea using dielectric spectroscopy. The hysteresis increase and temperature decrease of the ferroelectric phase transition from phase I to phase II for all investigated compounds as compared with similar properties of the polycrystalline thiourea were found. The most decrease in the transition temperature was observed for the (c) composite. The results were analyzed in the framework of the Landau-Ginzburg theory.

FERROELECTRIC, PERMITTIVITY, COMPOSITE, PHASE TRANSFORMATION, SPONTANEOUS POLARIZATION.

REFERENCES

- [1] **E.V. Stukova, S.V. Baryshnikov**, Stabilization of the ferroelectric phase in $(\text{KNO}_3)_{1-x}-(\text{BaTiO}_3)_x$ composites, *Inorganic Materials: Applied Research*. 2 (5) (2001) 434–438.
- [2] **E.V. Stukova, S.V. Baryshnikov**, Dielektricheskie issledovaniya segnetoelektricheskikh kompozitov na osnove $(\text{KNO}_3)_{1-x}-(\text{KNbO}_3)_x$ [Dielectric studies of ferroelectric $(\text{KNO}_3)_{1-x}-(\text{KNbO}_3)_x$ -based composites], *Перспективные материалы*. 13 (2011) 801–805.
- [3] **E.V. Stukova, S.V. Baryshnikov**, Expansion of the ferroelectric phase temperature interval in the composites $(\text{KNO}_3)_{1-x}-(\text{BaTiO}_3)_x$ and $(\text{KNO}_3)_{1-x}-(\text{PbTiO}_3)_x$, *World Journal of Engineering*. 3 (2010) 1055–1057.
- [4] **E.V. Stukova, V.V. Maslov, S.V. Baryshnikov**, Dielektricheskie svoystva segnetoelektricheskikh kompozitov na osnove $\text{KNO}_3-\text{BaTiO}_3$ i $\text{KNO}_3-\text{LiNbO}_3$ [The dielectric properties of ferroelectric $\text{KNO}_3-\text{BaTiO}_3$ and $\text{KNO}_3-\text{LiNbO}_3$ -based composites], *IZVESTIA: Herzen University Journal of Humanities and Sciences*. 138 (2011) 58–65.
- [5] **E.V. Stukova, E.Yu. Koroleva, T.A. Tryukhan, S.V. Baryshnikov**, A change in incommensurate phase existence in $(\text{NaNbO}_3)_{1-x}-(\text{BaTiO}_3)_x$ ferroelectric composite. *St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics*. 2 (146) (2012) 22–27.
- [6] **Shatskaya Yu.A., E.V. Stukova, S.V. Baryshnikov**, A role of the dipole-dipole interaction in ferroelectric composites, *St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics*. 1 (94) (2010) 36–41.
- [7] **Yu.A. Shatskaya**, Issledovanie segnetoelektricheskikh kompozitov metodom nelinejnoj dielektricheskoy spektroskopii [The study of ferroelectric composites through nonlinear dielectric spectroscopy], *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*. 13 (4) (2011) 141–144.
- [8] **G.J. Goldsmith, J.G. White**, Ferroelectric behavior in thiourea, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 1175–1187.
- [9] **B.A. Strukov, A.P. Levanyuk**, Fizicheskie osnovy segnetoelektricheskikh yavlenij v kristallakh [Physical basis of ferroelectric phenomena in crystals], *Nauka, Moscow*, 1995.
- [10] **F. Iona, D. Shirane**, Segnetoelektricheskie kristally [Ferroelectric crystals], Ed. L.A. Shuvalov. *Mir, Moscow*, 1965.
- [11] **M. Lajns, A. Glass**, Segnetoelektriki i rodstvennye im materialy [Ferroelectrics and related materials], Ed. V.V. Lemanov, G.A. Smolenskij., *Moscow, Mir*, 1981.
- [12] **A.A. Blistanov, V.S. Bondarenko, N.V. Perelomova et al.**, Akusticheskie kristally. Spravochnik [Acoustic crystals. Handbook], Ed. M.P. Shaskol'skaya. *Nauka, Moscow*, 1982.
- [13] **Yu.S. Kuz'minov**, Elektroopticheskij i nelinejno-opticheskij kristall niobata litiya [Electro-optical and nonlinear optical lithium niobate crystal]. *Nauka, Moscow*, 1987.
- [14] **B.N. Rolov**, Razmytye fazovye perekhody [Diffuse phase transitions], *Zinatne, Riga*, 1972.
- [15] **B.N. Rolov, V.E. Yurkevich**, Termodinamika fazovykh perekhodov v segnetoaktivnykh tverdykh rastvorakh [Thermodynamics of phase transitions in ferroelectric solid solutions]. *Zinatne, Riga*, 1976.
- [16] **Ya.I. Frenkel**, Statisticheskaya fizika [Statistical physics]. *Izd-vo AN SSSR, Leningrad*, 1948.
- [17] **V.Ya. Fritsberg**, Problemy issledovaniya svyazi sostava i svoystv v segnetoelektricheskikh tverdykh rastvorakh tipa perovskita [Problems of studying the composition and properties of ferroelectric perovskite solid solutions], *Izvestiya AN SSSR. Seriya fizicheskaya*. 34 (12) (1970) 2628–2634.
- [18] **G.V. Belokopytov**, Izbytochnaya dielektricheskaya nelinejnost' neodnorodnykh segnetoelektrikov [Excess dielectric nonlinearity of nonuniform ferroelectric crystals], *FTT*. 37 (7) (1995) 1953–1962.
- [19] **Furukawa T., Fujino K., Fukada E.** Electromechanical properties in the composites of epoxy resin and PZT ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.* 15 (1976) 2119–2129.
- [20] **S.D. Cho, S.Y. Lee, J.G. Hyun, K.W. Paik**, Comparison of theoretical predictions and experimental values of the dielectric constant of epoxy-BaTiO₃ composite embedded capacitor films, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*. 16 (2005) 77–84.
- [21] **Ginzburg V.L.** Teoriya segnetoelektricheskikh yavlenij [The theory of ferroelectric phenomena], *Physics-Uspexhi*. 38 (4) (1949) 490–525.
- [22] **Mahan G.D.** Local-field corrections to Coulomb interactions, *Phys. Rev.* 153 (3) (1967) 983–988.
- [23] **G.D. Mahan, R.M. Mazo**, Coulomb interactions in an atomic dielectric, *Phys. Rev.* 175 (3) (1968) 1191–1200.
- [24] **I.N. Gejfmán, M.D. Glinchuk, M.F. Dejgen, B.K. Krulikovskij**, O lokal'nykh elektricheskikh polyakh v kristallakh [On local electric fields in crystals], *JETP*. 74 (1) (1978) 164–171.
- [25] **B.E. Vugmeijster, M.D. Glinchuk**, Osobennosti kooperativnogo povedeniya paraelektricheskikh defektov v sil'no polarizuemykh kristallakh [Features of cooperative behavior of paraelectric defects in highly-polarizable crystals], *JETP*. 79 (3) (1980) 947–952.

THE AUTHORS

STUKOVA Elena V.

Amur State University

21, Ignatievskoe Rd., Blagoveshchensk, 675027, Russian Federation

lenast@bk.ru

BARYSHNIKOV Sergei V.

Blagoveshchensk State Pedagogical University

104, Lenina St., Blagoveshchensk, 675000, Russian Federation

svbar2003@list.ru

KOROLEVA Ekaterina Yu.

St. Petersburg Polytechnic University

29, Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

e.yu.koroleva@mail.ioffe.ru

MILINSKIY Alexei Yu.

Blagoveshchensk State Pedagogical University

104, Lenina St., Blagoveshchensk, 675000, Russian Federation

a.milinskiy@mail.ru



*Н.А. Лашкова¹, Н.В. Пермяков¹,
А.И. Максимов¹, Ю.М. Спивак¹, В.А. Мошников^{1,2,3}*

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина),

²Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,

³Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого

АНАЛИЗ ЛОКАЛЬНЫХ ОБЛАСТЕЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНООБЪЕКТОВ МЕТОДОМ ТУННЕЛЬНОЙ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Рассмотрены основные особенности измерений вольт-амперных характеристик (ВАХ) методами проводящей атомно-силовой микроскопии (АСМ) в локальных областях полупроводниковых нанобъектов. Стандартная методика регистрации ВАХ нередко приводит к возникновению термомеханических напряжений в структуре материала и, как следствие, к невозможности результатов измерений. Разработана методика, включающая получение серии АСМ-изображений измерения тока по выделенной поверхности при разных фиксированных значениях потенциала зонда и последующий пересчет данных в виде ВАХ для любой точки на анализируемой поверхности. Программа реализована в среде LabVIEW. Предложенная методика расширяет возможности сканирующей зондовой микроскопии при диагностике наноструктурированных полупроводниковых материалов.

ПОЛУПРОВОДНИК, НАНООБЪЕКТ, АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ, ВОЛЬТ-АМПЕРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, СРЕДА LABVIEW.

Введение

В современных исследованиях чрезвычайно важно провести диагностику наноструктурированных материалов с наибольшей эффективностью, в частности диагностику по анализу вольт-амперных характеристик (ВАХ) в локальных областях исследуемой поверхности [1]. Из результатов измерения ВАХ можно определить состав образующегося оксида на интерфейсе полупроводниковых зерен (по значению ширины запрещенной зоны), а также положение $p-n$ -перехода внутри зерна. Это важнейшие параметры для совершенствования технологии и дизайна структуры микро- и наноматериалов [2]. В связи с вышеизложенным настоящая работа представляется актуальной.

Различные методы атомно-силовой микроскопии (АСМ) позволяют решать широкий круг задач в различных областях науки и техники:

микро- и наноскопии (картографирование поверхности в различных аналитических откликах);

спектроскопии (регистрация информации в заданной координате на поверхности образца в диапазоне изменений аргумента); модификации поверхности (нанолитография);

манипуляции микро- и нанобъектами (атомы, молекулы, нанотрубки и др), сборки объектов на атомарном уровне [3, 4].

Краткий обзор предварительных исследований

Остановимся подробнее на особенностях двух методов: туннельной атомно-силовой спектроскопии и анализе сопротивления растекания. Эти методы все шире используются при изучении твердотельных наноструктур. Метод туннельной АСМ дает возможность исследовать полупроводниковые структуры, покрытые естественным окислом, а также аналогичные объекты,

поверхность которых имеет непроводящие участки [5].

Как отмечалось, при построении вольт-амперных характеристик удается получить информацию о ширине запрещенной зоны естественного оксида [6] или полупроводникового материала. Однако в процессе измерения ВАХ в выбранной точке поверхности может возникнуть нарушение кристаллической структуры материала. Деформации и тепловое воздействие при протекании тока приводят к изменению свойств контакта, образованию оксидных фаз [7] и к нестабильности и невоспроизводимости ВАХ [8].

В работе [9], где проводилось экспериментальное изучение образцов Au/Pb/PbTe, Au/Pb/PbSnSe, In/PbTe, было обнаружено, что ВАХ всех объектов, измеренные при статичном положении зонда на поверхности контакта, плохо воспроизводимы и обладают осциллирующим характером, который не связан с приборными шумами и погрешностями. Пример характерной ВАХ, полученной путем измерения образца в вакууме, при температуре около 130 К, показан на рис. 1. Спектроскопия ВАХ проводилась при одном и том же положении зонда на поверхности контакта, вольт-амперные характеристики были измерены одна за другой с перерывом в 20–30 с. Было установлено, что сопротив-

ление диода, рассчитанное по измеренным ВАХ вблизи значений 0 В, изменялось в пределах 0,72–200 МОм.

В работе [10] также было показано, что при регистрации ВАХ в АСМ часто наблюдаются флуктуации проводимости в широком диапазоне сопротивлений при стационарном положении зонда. Так, измерение сопротивления контакта зонда, имеющего платиновое покрытие, с пленкой золота показало, что такой контакт остается стабильным только при сильном прижме зонда к поверхности (с силой 500 – 600 нН) и диаметре контакта не менее 20 нм [11]. Разброс значений сопротивления контакта между зондом с вольфрамовым покрытием и вольфрамовой пленкой (при поддержании постоянного напряжения на зонде) составил $10^2 - 10^{10}$ Ом [12]. Невоспроизводимость ВАХ, по мнению авторов статьи [10], вызвана хемосорбцией и физической адсорбцией на поверхностях зонда и образца, а также нестабильностью процессов туннелирования электронов через адсорбат между зондом и образцом из-за флуктуаций расстояния между ними. Указанная нестабильность отмечается при небольших значениях силы прижима (составляющей, как правило, около 5нН).

Прежние эксперименты по варьированию силы прижима зонда к поверхности показали, что увеличение силы не приво-

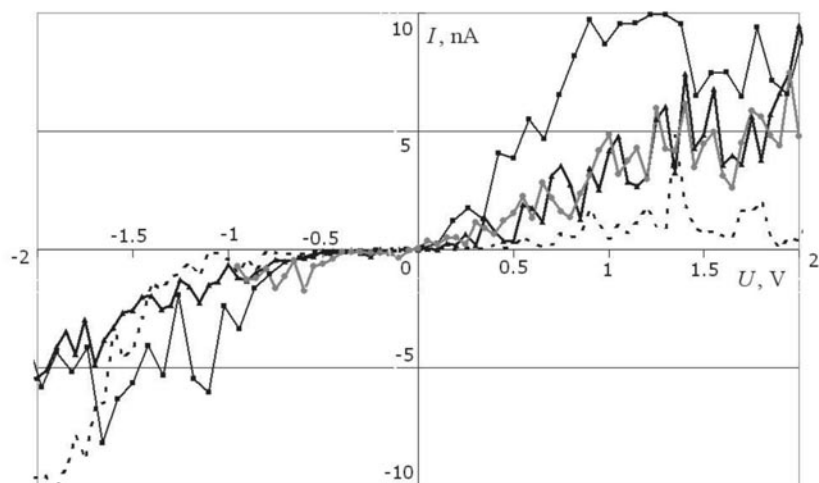


Рис. 1. ВАХ, зарегистрированные при статичном положении зонда АСМ одна за другой, с перерывами 20 – 30 с

дит к стабилизации ВАХ. Кроме того, измерения ВАХ проводились в вакууме, и, таким образом, снижена вероятность присутствия адсорбата на поверхностях зонда и образца [9].

Конструктивной особенностью аппаратуры для измерений с помощью проводящих методик АСМ является чрезвычайно малый размер радиуса одного из электродов. Поэтому мы исходили из предположения, что причиной нестабильности ВАХ является значительный локальный разогрев материала при протекании тока высокой плотности через образец в процессе измерения ВАХ. С учетом площади контакта зонд-образец было показано, что плотность тока через этот контакт может достигать значений порядка $10^2 - 10^3$ А/см² [9]. Кроме того, методика чувствительна к химической природе объекта исследования. Так, наиболее значительные изменения вольт-амперных характеристик, полученных в этих условиях, происходят для узкозонных полупроводниковых материалов, например халькогенидов IV группы периодической системы Менделеева [13].

Настоящая работа продолжает исследования в этом направлении и нацелена на усовершенствование методики туннельной АСМ для получения надежных экспериментальных результатов.

Цель данного исследования – разработка методики анализа вольт-амперных характеристик, исключающей источник плохой воспроизводимости получаемых данных, а именно – длительное нахождение зонда в выделенной точке.

Особенности методики анализа вольт-амперных характеристик

Предлагаемая методика заключается в получении серии АСМ-изображений по выбранной площади в токовом аналитическом сигнале. При этом каждый из последующих наборов «топография – карта тока» следует регистрировать при последовательно изменяющемся потенциале. Специально созданное программное обеспечение производит пересчет зависимости тока от приложенного потенциала на острие зонда для каждой выделенной точки.

Алгоритм методики косвенного построения ВАХ можно свести к пяти основным этапам [14]:

1. Проведение измерений в режиме отображения сопротивления растекания.
2. Экспорт данных в текстовый формат.
3. Совмещение АСМ-данных.
4. Выбор точки на топографии.
5. Построение ВАХ.

Отметим, что в сканирующем режиме, как правило, реализуются условия туннелирования. Режим сопротивления растекания (в идеальном случае) предполагает отсутствие барьера на поверхности.

Иными словами, режим отображения сопротивления растекания – один из контактных режимов АСМ, при котором измерение выполняется проводящим зондом при постоянной силе его прижима (изгиб кантилевера) к исследуемой поверхности [15].

В упрощенном варианте сопротивление растекания можно описать моделью плоского круглого омического контакта на поверхности материала и второго полусферического омического контакта [16, 17]. Сопротивление материала, с учетом геометрии таких контактов, можно довольно просто представить в аналитическом виде:

$$R_r = \frac{\rho}{2\pi} \int_0^r \frac{dr}{(a^2 + r^2)} = \frac{\rho}{2\pi a} \arctg \frac{r}{a}, \quad (1)$$

где a – радиус круглого контакта (зонда); r – расстояние от центра контакта (зонда) до полусферического контакта; ρ – удельное сопротивление области между контактами.

Для однородного полубесконечного легированного образца с сопротивлением ρ при проведении измерений зондом с радиусом закругления a (предполагается, что зонд не проникает в образец) сопротивление растекания R хорошо аппроксимируется выражением

$$R \frac{\rho}{4a}. \quad (2)$$

С помощью выражения (2) можно оценить, насколько выполняются условия туннельного режима или режима сопротивления растекания. В режиме туннелирования токи малы, и по данным ВАХ получаются

сильно завышенные значения сопротивления R .

Экспериментальные зависимости в программном продукте для обоих режимов строятся по одному и тому же алгоритму.

Из программы, управляющей атомно-силовым микроскопом, полученные данные экспортируются в формате ASCII и загружаются в виртуальный прибор, созданный в среде LabVIEW.

Лицевая панель прибора представлена на рис. 2: совмещаются топографии, полученные при разных напряжениях, поскольку наличие температурного дрейфа всегда смещает область сканирования на несколько десятков нанометров. Затем пользователь выбирает точку на изображении топографии, в которой необходимо построить ВАХ. Выбранная точка задает позицию в каждой из измеренных карт тока. Таким образом, на основании напряжений, при которых были получены группы изображений, и значений тока в выбранной точке карты распределения тока строится ВАХ. Другими словами, полученный набор карт тока позволяет построить вольт-амперную характеристику в любой точке результирующего топографического изображения, а каждое сканирование используется как отдельная точка ВАХ.

Реализация методики

По предлагаемой методике были исследованы тонкие пленки оксида цинка ZnO , полученные методом спрей-пиролиза. Выбор оксида цинка для апробации методики обусловлен шириной запрещенной зоны (3,36 эВ), что препятствует появлению термомеханических эффектов в объеме зерна при протекании электрического тока.

Оксид цинка. Данное соединение относится к перспективным материалам. Наноструктуры на его основе представляют большой практический и научный интерес. Он связан с возможностью применения этих структур в самых разных областях человеческой деятельности, например, в медицине и солнечной энергетике. Наноструктуры уже нашли применение в устройствах разного рода: полупроводниковые приборы, гибкие экраны, светодиоды и т. п. Оксид цинка используют и в качестве модифицирующего материала в связи с его полупроводниковыми свойствами (это прямозонный полупроводник). Он обладает проводимостью n -типа и большой энергией связи экситонов при комнатной температуре [18, 19].

Спрей-пиролиз. Это метод получения порошков и тонких пленок, основанный на термическом разложении аэрозоля раствора, содержащего ионы синтезируемого матери-

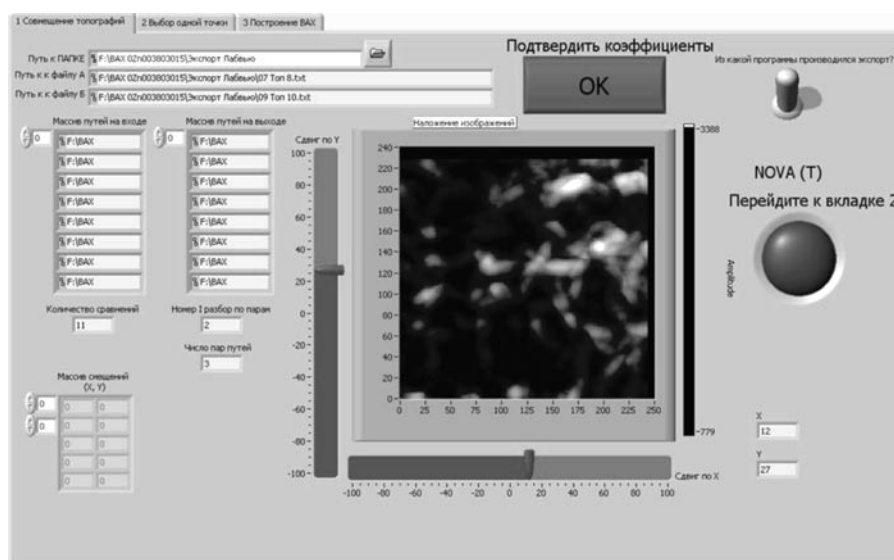


Рис. 2. Лицевая панель виртуального прибора (на экран дисплея выводится АСМ-изображение топографии исследуемого объекта)

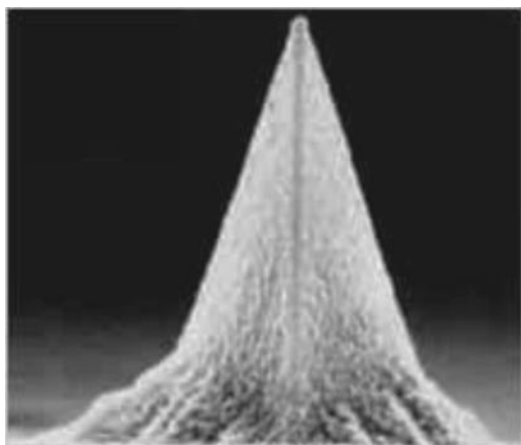


Рис. 3. Микрофотография зондового датчика с алмазоподобным покрытием DCP11

ала в стехиометрическом соотношении. При используемой температуре $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ растворитель испаряется прежде, чем микрокапли аэрозоля достигают подложки; достигает подложки только твердый прекурсор, где он и разлагается. Результатом такой технологии являются плотные пленки оксида цинка со сферической формой кристаллитов, размер которых составляет около $50 - 100\text{ нм}$.

Оборудование для исследований. Экспериментальные данные были получены с помощью двух типов микроскопов. В-первых, использовался сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения с электронной пушкой на основе катода с полевой эмиссией (катода Шоттки); прибор марки TESCAN MIRA LMU. В-вторых, применялся сканирующий зондовый микроскоп NTegra Thermo.

Методика измерений. Для проведения исследований материалов с различными свойствами предъявляются специальные требования к рабочим параметрам зондов и методикам на основе АСМ [20], поэтому в работе использовались зондовые датчики DCP11 (рис. 3), имеющие два прямоугольных кантилевера. Далее приведены основные параметры использованных датчиков и кантилевера:

размер чипа — $3,6 \times 1,6 \times 0,4\text{ мм}$;
 радиус закругления острия — около 100 нм ;
 высота зонда — $10 - 15\text{ мкм}$;
 длина кантилевера — $100 \pm 5\text{ мкм}$;

ширина кантилевера — $35 \pm 5\text{ мкм}$;
 толщина кантилевера — $1,7 - 2,3\text{ мкм}$;
 сопротивление проводящего покрытия — $0,5\text{ Ом}\cdot\text{см}$.

В ходе измерений в режиме отображения сопротивления растекания на одну и ту же область ($1 \times 1\text{ мкм}$) подавалось напряжение от -5 до $+5\text{ В}$ с шагом 1 В . После этого данные загружались в виртуальный прибор, выбиралась точка, и строилась вольт-амперная характеристика.

Экспериментальные данные

На рис. 4 приведено РЭМ-изображение пленки оксида цинка. Анализ представленного изображения показывает, что рост пленки происходил в две стадии; скорее всего, это связано с тем, что исходная температура спрей-пиролиза в $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ снизилась в процессе получения пленки до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На рис. 5 представлена АСМ-топография пленки оксида цинка, полученная на сканирующем зондовом микроскопе в ходе измерений в режиме отображения сопротивления растекания. Перепад высот исследуемой области пленки составляет $0,36\text{ мкм}$, где более светлые участки соответствуют вершинам рельефа поверхности. Как видно из топографии, зерна представляют собой удлиненные образования длиной $480 - 550\text{ нм}$, что соответствует РЭМ-изображению пленки (см. рис. 4). На токовой картине более

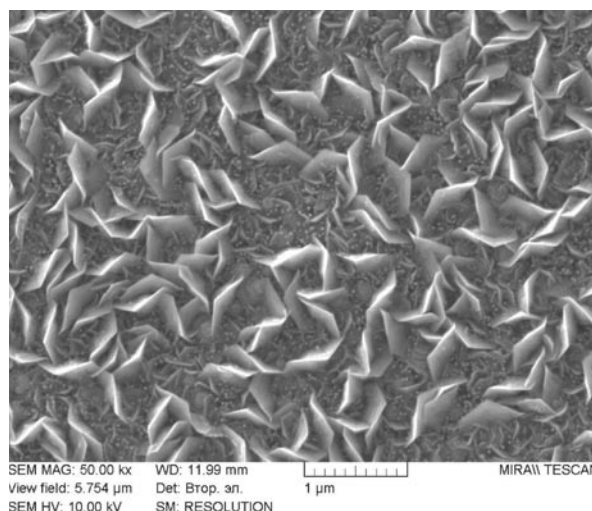


Рис. 4. Изображение пленки ZnO, полученное с помощью растрового электронного микроскопа

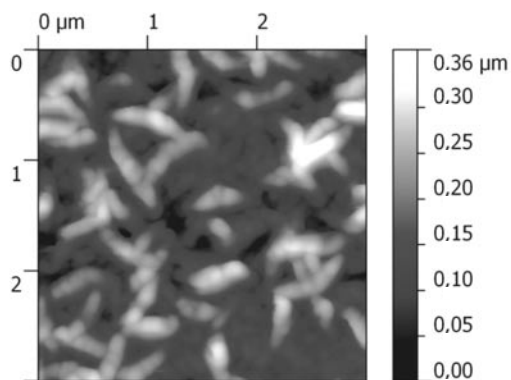


Рис. 5. Топография слоя ZnO размером 3×3 мкм, полученная методом атомно-силовой микроскопии (тоновая шкала показывает перепад высот)

светлые участки соответствуют большим значениям тока.

На рис. 6 представлен набор карт распределения тока, полученный в режиме отображения сопротивления растекания. На

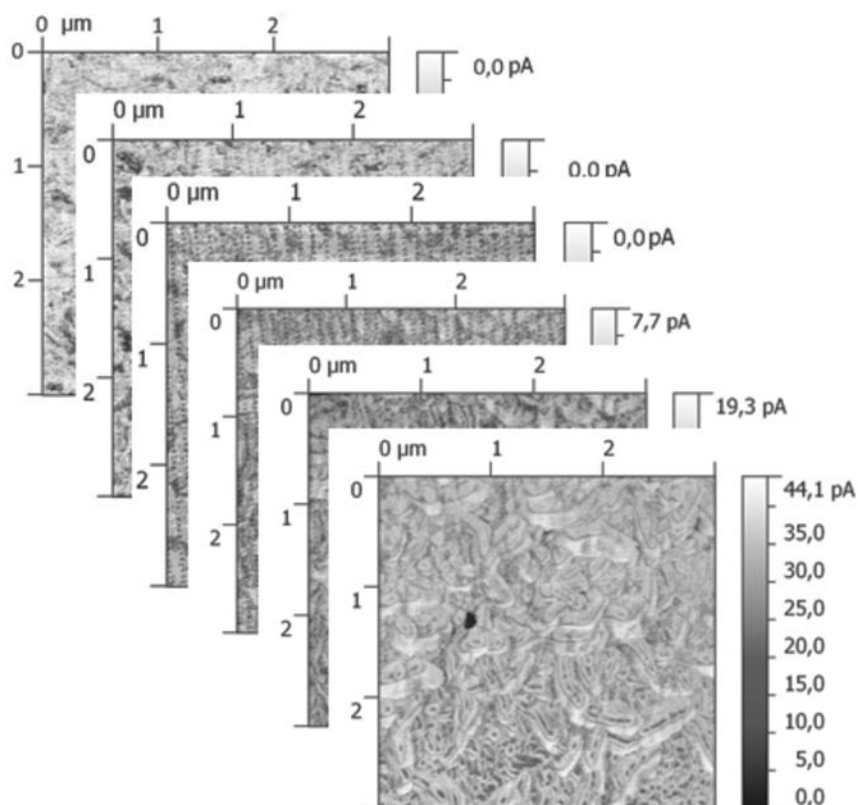


Рис. 6. Набор карт распределения тока при следующих напряжениях, В: $-5,0$; $-2,0$; $-0,5$; $+0,5$; $+2,0$; $+5,0$ (сверху вниз)

одну и ту же область пленки подавалось напряжение от -5 до $+5$ В. Эти экспериментальные данные необходимы для построения требуемой вольт-амперной характеристики. Результат построения приведен на рис. 7.

Кроме того, была построена локальная вольт-амперная характеристика в программе Nova, управляющей атомно-силовым микроскопом, при подаче напряжения смещения от -5 до $+5$ В (рис. 8).

Следует отметить, даже в таком высокоомном материале, как оксид цинка, существуют области с неустойчивой ВАХ. Пример подобной характеристики представлен на рис. 9.

Обсуждение результатов

Как отмечалось выше, с помощью выражений (1) и (2) легко отличить режим туннельной атомно-силовой микроскопии от микроскопии сопротивления растекания. Приближению для туннельной АСМ соответствуют высокие значения R , по сравне-

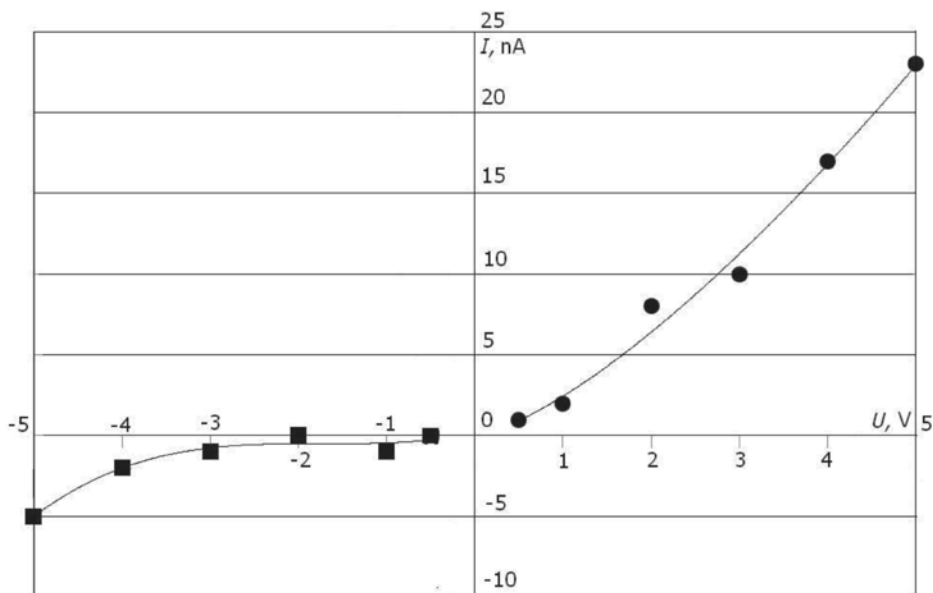


Рис. 7. Вольт-амперная характеристика пленки ZnO, построенная в среде LabVIEW (линии) по данным туннельной атомно-силовой спектроскопии (экспериментальные точки)

нию с получаемыми по формуле (2), при подстановке значения удельного сопротивления ρ исследуемого материала. Так, значение R для прямой ветви имеет порядок величины примерно 10^{11} Ом.

Из зонной теории физики твердого тела

[21] следует, что туннелирование носителей заряда затруднено из-за соответствующего положения уровня Ферми в металле (зонд), когда уровень Ферми в полупроводнике (диэлектрике) находится в запрещенной зоне. Эффективное значение тока возникает при

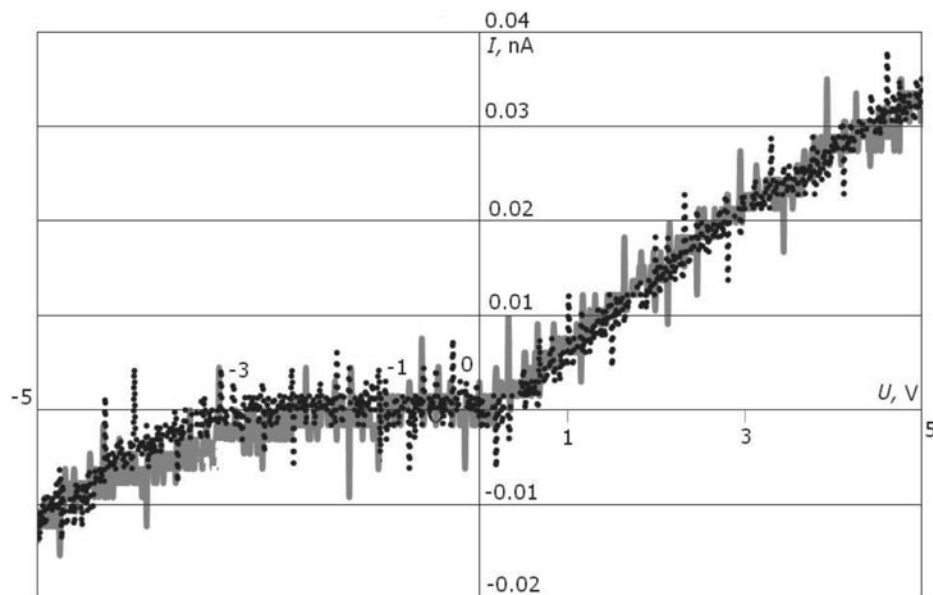


Рис. 8. Локальная вольт-амперная характеристика пленки ZnO, построенная в программном обеспечении Nova . Черным цветом отображена ВАХ, измеренная при подаче напряжения от -5 до $+5$ В, серым – от $+5$ до -5 В

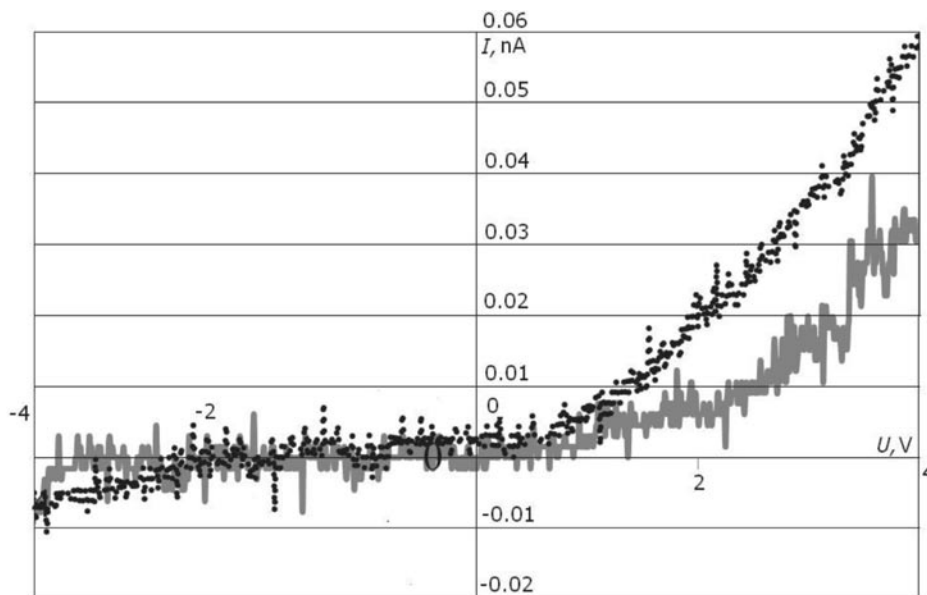


Рис. 9. Пример неустойчивой вольт-амперной характеристики пленки ZnO, построенной в ПО Nova. Черным цветом отображена ВАХ, измеренная при подаче напряжения от -4 до $+4$ В, серым – от $+4$ до -4 В

приложении потенциала к зонду, поскольку потенциал обеспечивает переход электрона из зонда в зону проводимости или из валентной зоны в зонд (при другом знаке потенциала). Как следует из ВАХ (показанной на рис. 7), ширина энергетического зазора близка к значению ширины запрещенной зоны для объемного ZnO ($3,36$ эВ). Кроме того, можно заключить, что нелегированные нанослои имеют проводимость n -типа (уровень Ферми практически совпадает с дном зоны проводимости).

Аналогичные результаты были получены в работе [22], где с помощью проводящих методик атомно-силовой микроскопии были исследованы наноструктуры арсенида индия на подложке арсенида галлия. Авторы тоже использовали зондовые датчики с алмазоподобным покрытием (DCP11) (см. рис. 4). Согласно их предположению, такое поведение вольт-амперной характеристики обусловлено образованием барьера Шоттки между зондом и полупроводником.

Локальные свойства туннельной атомно-силовой микроскопии дают возможность аттестовать однородность распределения электрофизических свойств по образцам со сложным нанорельефом. Даже в таком

высокоомном материале, как оксид цинка, существуют области с неустойчивой ВАХ. Большинство таких областей (см. рис. 9) находится на границах зерен поликристаллического материала.

Кроме того, оксид цинка как фаза переменного состава, обладает «мемристивным» эффектом, который связан с перемещением заряженных вакансий кислорода, высокие концентрации которых ответственны за n -тип электропроводности ZnO.

Заключение

Разработана новая методика, обеспечивающая оценку энергетической зонной структуры поверхностных слоев путем построения ВАХ из совокупности распределения токов по выбранному участку поверхности образца. Разработанная методика применима для анализа широкого класса материалов, которые при традиционных методах измерения могут разрушаться из-за механических или термомеханических напряжений.

Создан виртуальный прибор в среде LabVIEW, который совмещает массивы данных, полученные при различных напряжениях, и позволяет косвенно постро-

ить ВАХ для каждой точки исследованной поверхности. На созданный программный продукт подана заявка на получение свидетельства о регистрации программы.

Результаты работы могут быть полезны при проведении исследовательских работ в области наноструктурированных полупроводниковых материалов для получения ВАХ на тех образцах, где локальные измерения приводят к перегреву области протекания тока и отсутствию воспроизводимости измерений.

Созданный комплекс экспериментальной методики и программных продуктов

также полезен при характеристике окислительных процессов в зернах поликристаллических полупроводниковых слоев, а также для оценки типа электропроводности и положения $p-n$ -перехода внутри зерна.

Авторы выражают благодарность аспиранту кафедры микро- и наноэлектроники СПбГЭТУ «ЛЭТИ» Льву Борисовичу Матюшкину за консультации в области технологии спрей-пиролиза.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 16.2112.2014/К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Spivak Y.M., Moshnikov V.A. Features of photosensitive polycrystalline PbCdSs layers with a network-like structure // *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2010. Vol. 4. No 1. Pp. 71–76.
- [2] Maraeva E.V., Moshnikov V.A., Tairov Y.M. Models of the formation of oxide phases in nanostructured materials based on lead chalcogenides subjected to treatment in oxygen and iodine vapors // *Semiconductors*. 2013. Vol. 47. No 10. Pp. 1422–1425.
- [3] Неволин В.К. Зондовые нанотехнологии в электронике. М.: Техносфера, 2006. 160 с.
- [4] Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: Учеб. пос. Нижний Новгород: Изд. РАН, 2004. 114 с.
- [5] Филатов Д. О. Туннельная атомно-силовая микроскопия твердотельных наноструктур. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук, Нижний Новгород, 2013. 36 с.
- [6] Мошников В.А., Спивак Ю.М., Алексеев П.А., Пермяков Н.В. Атомно-силовая микроскопия для исследования наноструктурированных материалов и приборных структур: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2014. 144 с.
- [7] Maksimov A.I., Moshnikov V.A., Pshchelko N.S., et al. Formation of titanium oxide semiconductor structures by the local anodic oxidation // *Smart Nanocomposites*. 2013. Vol. 4. No 1. Pp. 107–108.
- [8] Кангаева Ю.М., Мошников В.А., Arnold M. и др. Электрофизические свойства фотодиодов на основе эпитаксиальных слоев для среднего ИК-диапазона // *Вакуумная техника и технология*. 2008. Т. 18. № 1. С. 3–8.
- [9] Спивак Ю.М. Анализ фотоприемных монокристаллических и поликристаллических слоев на основе халькогенидов свинца методами атомно-силовой микроскопии. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб, 2008. 16 с.
- [10] Guo D.-Z., Hou S.-M., Zhang G.-M., Xue Z.-Q. Conductance fluctuation and degeneracy in nanocontact between a conductive AFM tip and a granular surface under small-load conditions // *Appl. Surf. Sci.* 2006. Vol. 252. No 14. Pp. 5149–5157.
- [11] Bietsch A., Schneider M.A., Welland M.E., Michel B. Electrical testing of gold nanostructures by conducting atomic force microscopy // *J. Vac. Sci. Technol.* 2000. Vol. B 18. No 3. P. 1160.
- [12] Hattab A., Meyer F., Yam V. et al. Electrical properties of W/Si interfaces with embedded Ge/Si islands // *Microelectronic Engineering*. 2003. Vol. 70. Iss. 2-4. Pp. 240–245.
- [13] Александрова О.А., Максимов А.И., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б. Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение. СПб.: Технолит, 2008. 240 с.
- [14] Лашкова Н.А., Пермяков Н.В. Исследование полупроводниковых материалов методом микроскопии сопротивления растекания // *Молодой ученый*. 2014. № 10 (69). С. 32–35.
- [15] Платонов С.В., Пермяков Н.В., Селезнев Б.И., Мошников В.А. и др. Малошумящие арсенид-галлиевые усилители при воздействии электромагнитных помех повышенных интенсивностей // *Вестник Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого*. 2012. № 67. С. 29–32.
- [16] Мошников В.А., Спивак Ю.М. Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2009. 80 с.
- [17] Диагностика материалов методами ска-

нирующей зондовой микроскопии: Учеб пособие. Под ред. проф. В. А. Мошникова. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2012. 172 с.

[18] **Бобков А.А.** Исследование микроструктуры и сенсорных свойств наноструктурированных слоев оксида цинка // Молодой ученый. 2014. № 7. С. 115–118.

[19] **Сомов П.А., Максимов А.И.** Гидротермальный синтез наноструктур оксида цинка // Молодой ученый. 2014. № 8. С. 255–259.

[20] **Пермяков Н.В.** Расширение функцио-

нальных возможностей зондов атомно-силовых микроскопов электрохимическими методами // Молодой ученый. 2012. № 12. С. 10–14.

[21] **Рыков С.А.** Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур. СПб.: Наука, 2001. 53 с.

[22] **Beinik I.** Electrical characterization of semiconductor nanostructures by conductive probe based atomic force microscopy techniques. Diss. Doktor der montanistischen Wissenschaften, Institute of Physics Montanuniversitat, Leoben Leoben, 2011.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ЛАШКОВА Наталья Алексеевна – студентка Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина).

197376, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5
lashkovanat@yandex.ru

ПЕРМЯКОВ Никита Вадимович – ассистент кафедры микро- и нанoeлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина).

197376, Российская Федерация, г. Санкт Петербург, ул. Проф. Попова, 5
agorange@mail.ru

МАКСИМОВ Александр Иванович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры микро- и нанoeлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина).

197376, Российская Федерация, Санкт Петербург, ул. Проф. Попова, 5
aimaximov@mail.ru

СПИВАК Юлия Михайловна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры микро- и нанoeлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина).

197376, Российская Федерация, Санкт Петербург, ул. Проф. Попова, 5
ymkanageeva@yandex.ru

МОШНИКОВ Вячеслав Алексеевич – доктор физико-математических наук, профессор кафедры микро- и нанoeлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина).

197376, Российская Федерация, Санкт Петербург, ул. Проф. Попова, 5
vamoshnikov@mail.ru

Lashkova N.A., Permiakov N.V., Maximov A.I., Spivak Yu.M., Moshnikov V.A. LOCAL ANALYSIS OF SEMICONDUCTOR NANOOBJECTS BY SCANNING TUNNELING ATOMIC FORCE MICROSCOPY.

The features of the I - V measurements in local regions of semiconductor nanostructures by conductive AFM are discussed. The standard procedure of I - V measurements in conductive AFM leads not infrequently to the thermomechanical stresses in the sample and, as a consequence, non-reproducibility and unreliability of measurements. The technique of obtaining reproducible current-voltage (I - V) characteristics is proposed. According to the technique, a series of measurements of the selected scanning area in the mode of conducting AFM should be taken, each at the certain value of the potential. According to a series of scans I - V curve at a particular point (for any point of the scan) was plotted. The program is realized in the LabVIEW



software. The proposed method extends the capabilities of scanning probe microscopy in the diagnosis of nanostructured semiconductor materials.

SCANNING PROBE MICROSCOPY, TUNNELING ATOMIC FORCE MICROSCOPY, SEMICONDUCTOR, ZINC OXIDE.

REFERENCES

- [1] **Y.M. Spivak, V.A. Moshnikov**, Features of photosensitive polycrystalline PbCdSs layers with a network-like structure, *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 4 (1) (2010) 71–76.
- [2] **E.V. Maraeva, V.A. Moshnikov, Y.M. Tairov**, Models of the formation of oxide phases in nanostructured materials based on lead chalcogenides subjected to treatment in oxygen and iodine vapors, *Semiconductors*. 47 (10) (2013) 1422–1425.
- [3] **V.K. Nevolin**, *Zondovye nanotekhnologii v elektronike [Probe nanotechnologies in electronics]*, Tekhnosfera, Moscow, 2006.
- [4] **V.L. Mironov**, *Osnovy skaniruyushchej zondovoj mikroskopii [Scanning probe microscopy]* Ucheb. pos. Nizhnij Novgorod: Izd. RAN, 2004.
- [5] **D.O. Filatov**, *Tunnel'naya atomno-silovaya mikroskopiya tverdotel'nykh nanostruktur. Avtoref. dis. ... dokt. fiz.-mat. nauk [Tunneling atomic force microscopy. Dr. tech. sci. diss.]*, Nizhnij Novgorod, 2013.
- [6] **V.A. Moshnikov, Yu.M. Spivak, P.A. Alekseev, N.V. Permyakov**, *Atomno-silovaya mikroskopiya dlya issledovaniya nanostrukturirovannykh materialov i pribornykh struktur [Atomic force microscopy for nanostructured materials and device structures]*, Izd-vo SPbGETU «LETI», St. Petersburg, 2014.
- [7] **A.I. Maksimov, V.A. Moshnikov, N.S. Pshchelko, et al.**, Formation of titanium oxide semiconductor structures by the local anodic oxidation, *Smart Nanocomposites*. 4 (1) (2013) 107–108.
- [8] **Yu.M. Kanageeva, B.A. Moshnikov, M. Arnold, et al.**, *Elektrofizicheskie svoystva fotodiodov na osnove epitaksial'nykh sloev dlya srednego IK-diapazona [Electrical properties of photodiodes based on epitaxial layers for mid-IR range]*, *Vakuumnaya tekhnika i tekhnologiya*. 18 (1) (2008) 3–8.
- [9] **Yu.M. Spivak**, *Analiz fotopriemnykh monokristallicheskih i polikristallicheskih sloev na osnove khal'kogenidov svintsya metodami atomno-silovoj mikroskopii. Avtoref. dis. ... kand. fiz.-mat. nauk [Analysis of photodetective monocrystalline and polycrystalline layers based on lead chalcogenides by atomic force microscopy. Cand. phys. math. sci. diss.]*, St. Petersburg, 2008.
- [10] **D.-Z. Guo, S.-M. Hou, G.-M. Zhang, Z.-Q. Xue**, Conductance fluctuation and degeneracy in nanocontact between a conductive AFM tip and a granular surface under small-load conditions, *Appl. Surf. Sci.* 252 (14) 2006 5149–5157.
- [11] **A. Bietsch, M.A. Schneider, M.E. Welland, B. Michel**, Electrical testing of gold nanostructures by conducting atomic force microscopy, *J. Vac. Sci. Technol. B* 18 (3) (2000) 1160.
- [12] **A. Hattab, F. Meyer, V. Yam, et al.**, Electrical properties of W/Si interfaces with embedded Ge/Si islands, *Microelectronic Engineering*. 70 (2-4) (2003) 240–245.
- [13] **O.A. Aleksandrova, A.I. Maksimov, V.A. Moshnikov, D.B. Chesnokova**, *Khal'kogenidy i oksidy elementov IV gruppy. Poluchenie, issledovanie, primeneniye [Chalcogenides and oxides of Group IV elements. Obtainment, use]*, Tekhnolit, St. Petersburg, 2008.
- [14] **N.A. Lashkova, N.V. Permyakov**, *Issledovanie poluprovodnikovyykh materialov metodom mikroskopii soprotivleniya rastekaniya [The study of semiconductor materials by scanning spreading resistance microscopy]*, *Molodoj uchenyj.* 10 (69) (2014) 32–35.
- [15] **S.V. Platonov, N.V. Permyakov, B.I. Seleznev, V.A. Moshnikov, et al.** *Maloshumyashchie arsenid-gallievye usiliteli pri vozdeystvii elektromagnitnykh pomekh povyshennykh intensivnostej [Low-noise gallium arsenide amplifiers exposed to electromagnetic interference of increased intensity]*, *Vestnik Novgorodskogo gosudarstvennogo universiteta im. Yaroslava Mudrogo*. 67 (2012) 29–32.
- [16] **V.A. Moshnikov, Yu.M. Spivak**, *Atomno-silovaya mikroskopiya dlya nanotekhnologii i diagnostiki [Atomic force microscopy for nanotechnology and diagnostics]*. Izd-vo SPbGETU «LETI», St. Petersburg, 2009.
- [17] *Diagnostika materialov metodami skaniruyushchej zondovoj mikroskopii [Materials diagnostics using the methods of scanning probe microscopy]*, Ed. by V.A. Moshnikov. Izd-vo SPbGETU «LETI», St. Petersburg, 2012.
- [18] **A.A. Bobkov**, *Issledovanie mikrostruktury i sensorynykh svoystv nanostrukturirovannykh sloev oksida tsinka [The microstructure and sensory properties of nanostructured zinc oxide layers]*, *Molodoj uchenyj.* 7 (2014) 115–118.
- [19] **P.A. Somov, A.I. Maksimov**, *Gidrotermal'nyj sintez nanostruktur oksida tsinka [Hydrothermal synthesis of zinc oxide nanostructures]*, *Molodoj uchenyj.* 8 (2014) 255–259.
- [20] **N.V. Permyakov**, *Rasshirenie*

funktional'nykh vozmozhnostej zondov atomno-silovykh mikroskopov elektrokhimicheskimi metodami [Enhancing the functionality of probes of atomic force microscopes by electrochemical methods], *Molodoj uchenyj.* 12 (2012) 10–14.

[21] **S.A. Rykov**, *Skanirovushchaya zondovaya mikroskopiya poluprovodnikovykh materialov i nanostruktur* [Scanning probe microscopy of

semiconductor materials and nanostructures], Nauka, St. Petersburg, 2001.

[22] **A. Beinik**, *Electrical characterization of semiconductor nanostructures by conductive probe based atomic force microscopy techniques.* Diss. Doktor der montanistischen Wissenschaften, Institute of Physics Montanuniversitat, Leoben Leoben, 2011.

THE AUTHORS

LASHKOVA Natalia A.

St. Petersburg Electrotechnical University named after V.I. Ulianov (Lenin)
5 Professora Popova St., 197376, St. Petersburg, Russian Federation
lashkovanat@yandex.ru

PERMIAKOV Nikita V.

St. Petersburg Electrotechnical University named after V.I. Ulianov (Lenin)
5 Professora Popova St., 197376, St. Petersburg, Russian Federation
agorange@mail.ru

MAXIMOV Alexander I.

St. Petersburg Electrotechnical University named after V.I. Ulianov (Lenin)
5 Professora Popova St., 197376, St. Petersburg, Russian Federation
aimaximov@mail.ru

SPIVAK Yulia M.

St. Petersburg Electrotechnical University named after V.I. Ulianov (Lenin)
5 Professora Popova St., 197376, St. Petersburg, Russian Federation
ymkanageeva@yandex.ru

MOSHNIKOV Vyacheslav A.

St. Petersburg Electrotechnical University named after V.I. Ulianov (Lenin)
5 Professora Popova St., 197376, St. Petersburg, Russian Federation
vamoshnikov@mail.ru



DOI: 10.5862/JPM.213.4

UDC 536.421

*D.D. Karov*¹, *A.E. Puro*²¹ St. Petersburg Polytechnic University, Russian Federation² Information Science Institute, Estonia

Tensor Tomography of Stresses in Cubic Single Crystals

The possibility of optical tomography applying to investigation of a two-dimensional and a three-dimensional stressed states in single cubic crystals has been studied. Stresses are determined within the framework of the Maxwell piezo-optic law (linear dependence of the permittivity tensor on stresses) and weak optical anisotropy. It is shown that a complete reconstruction of stresses in a sample is impossible both by translucence it in the parallel planes system and by using of the elasticity theory equations. For overcoming these difficulties, it is offered to use a method of magnetophotoelasticity.

INTERNAL STRESSES, POLARIZATION TOMOGRAPHY, INTEGRATED PHOTOELASTICITY, TENSOR OF STRESSES.

1. Introduction

Vector and tensor field tomography makes a number of new and interesting nondestructive methods possible: polarimetric tomography of magnetic field in the tokamak plasma, measuring of electric field distribution in dielectric liquids on the basis of optical Kerr effect tomography, tomography of fluid flow. Interest in optical tensor field tomography has been simulated primarily by the possibility of applying integrated photoelasticity to the stress analysis of apparent models [1]. Residual stress is one of the most important characteristics of glass articles from the point of view of their strength and resistance [2]. In the case of optical glass, birefringence due to the residual stresses characterizes the optical quality of the article [3].

Integrated photoelasticity refers to polarization-optical methods of experimental mechanics that use tomographic measurement techniques. These methods measure the variation in parameters of polarized beam transmitted by a model under study [4]. In certain cases distribution of some stress components can be determined using this integrated optical information. Generally, it is impossible to achieve a complete reconstruction of stresses by translucence it in the system of parallel planes and using the equations of the elasticity theory [5]. The magnetophotoelasticity method (MPE) for overcoming this difficulty is to use additional magnetic field [6, 7]. In this new measurement

method, the model under study is subjected to a homogeneous magnetic field and is irradiated by light propagating along this field. The polarization plane of the light beam rotates in the sample due to the Faraday effect. Until today MPE has been used for the measurement of bending stresses in plates [8] and residual stresses in glass plates [9]. Tomographic application of MPE method is based on the exponential Radon transform of vector and tensor fields [10, 11]. Algorithms for the reconstruction of the attenuated vectorial Radon transform [12, 13] give an opportunity for investigation in nonhomogeneous magnetic field.

Polarization-optical methods are commonly used for investigation of physical properties of crystals [14, 15]. Two-dimensional photoelasticity permits easy determination of stresses (which are constant through the thickness) in crystal plates [16]. Compared with isotropic objects, the application of the integrated photoelasticity becomes much more difficult in the case of single crystals due to the occurrence of natural anisotropy [17]. The first difficulty is associated with non-coincidence of the quasi-principal directions of the stress tensor and the permittivity tensor [18]. The second difficulty is connected with the problem in the theory of elasticity which is described in [19, 24]. In the case of plane elastic strain residual stresses in a cubic single crystal can be reconstructed completely by using the method of the integrated photoelasticity [20].

The aim of this paper is to generalize the results of the parametric tensor tomography to the case of cubic single crystals.

2. Integrated photoelasticity

In integrated photoelasticity method the specimen is immersed in immersion bath and a beam of polarized light is passed through the specimen. In stress-free situation a cubic single crystal is optically isotropic and birefringence due to the residual stresses can be measured by the tomographic method. In the general case, the direct problem of light propagation in an inhomogeneous anisotropic medium is rather complicated, but in case of weakly birefringent media it is simplified.

We will introduce an orthogonal system of coordinates x, y, z and direct the axes of this system along the [100], [010] and [001] crystallographic directions. Additionally, we will introduce an orthogonal system of coordinates s, t, z which is rotated with respect to the initial system by an angle Θ in the plane x, y . Direction of transluence coincides with the direction of the t -axis. Propagation of polarized light through a weakly birefringent media is governed by the following equations [4, 6, 7]:

$$\frac{dE}{dt} = -iCPE;$$

where

$$C = \frac{\omega}{2c\sqrt{\chi}}, \quad (1)$$

$$E = \begin{pmatrix} E_z \\ E_s \end{pmatrix}; \quad P = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(\chi_{zz} - \chi_{ss}) & \chi_{zs} \\ \chi_{zs} & \frac{1}{2}(\chi_{ss} - \chi_{zz}) \end{bmatrix}.$$

Here E_z, E_s denote the components of the electric vector, c is the light speed, ω is the frequency, χ is permittivity of the stress free media, $\chi_{zz}, \chi_{zs}, \chi_{ss}$ are components of the permittivity tensor induced by the residual stresses. The matriciant of Eq. (1) (Jones matrix) $\Omega(\gamma, \alpha_0, \alpha_*)$ can be expressed via its characteristic parameters: γ is the characteristic phase difference, α_0 is the initial characteristic direction, α_* is the secondary characteristic direction.

In the case of a slow rotation of quasi-principal directions along the light propagation

direction these parameters are related to the components of the dielectric tensor through the relationships

$$2\gamma \cos(\alpha_0 + \alpha_*) = C \int (\chi_{ss} - \chi_{zz}) dt = T_1(s, \theta);$$

$$\gamma \sin(\alpha_0 + \alpha_*) = C \int \chi_{zs} dt = T_2(s, \theta).$$

Equations of photoelasticity of a single cubic crystal [14] are the following:

$$\begin{aligned} \chi_{ss} - \chi_{zz} &= e_1 \sigma_{ss} + e_2 \sigma_{tt} + e_3 \sigma_{zz} + e_6 \sigma_{st}; \\ \chi_{sz} &= \pi_{44} \sigma_{sz}; \end{aligned} \quad (2)$$

they contain the fourth-order elastic-optical tensor π_{ik} :

$$e_1 = (\pi_{11} - \pi_{12}) - (\pi_{11} - \pi_{12} - \pi_{44}) \frac{\sin^2(2\theta)}{2};$$

$$e_2 = (\pi_{11} - \pi_{12} - \pi_{44}) \frac{\sin^2(2\theta)}{2};$$

$$e_3 = -(\pi_{11} - \pi_{12});$$

$$e_6 = -(\pi_{11} - \pi_{12} - \pi_{44}) \frac{\sin(4\theta)}{2}.$$

The essential difference of a problem under study from a problem for an isotropic medium is the presence of the second addend σ_{tt} in Eq. (2). This fact considerably complicates the solution of the problem. At first, an algorithm of determining the residual stress in long cubic crystal (the assumption of plane deformation) will be presented. Then, the application of the parametric tomography to the reconstruction of stresses in the common case will be considered.

3. Reconstruction of stresses in case of plane strain deformation

A cylindrical crystal without axial stress gradient is illuminated in the plane $z = \text{const}$. The components σ_{sz} and σ_{tz} are equal to zero and there is no rotation of the quasi-principal directions of the permittivity tensor. Thus, the problem of the optical tomography is simplified and only characteristic phase differences

$$\begin{aligned} 2\gamma &= \int E_1 \sigma_{ss} + E_2 \sigma_{tt} + \\ &+ E_3 \sigma_{zz} + E_6 \sigma_{st} dt = T_1(s, \theta), \end{aligned} \quad (3)$$

$$E_i = C e_i$$

are measured on the ray.

The optical relation (3) is complemented by equations of the elasticity theory: equations of state, equilibrium equations, compatibility equations. The residual stresses are considered to be of thermal character:

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= C_{11}\varepsilon_{xx} + C_{12}(\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) - \alpha T, \\ \sigma_{yy} &= C_{11}\varepsilon_{yy} + C_{12}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz}) - \alpha T, \\ \sigma_{zz} &= C_{11}\varepsilon_{zz} + C_{12}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) - \alpha T, \\ \sigma_{ik} &= 2C_{44}\varepsilon_{ik}, \quad i \neq k, \quad i, k = x, y, z.\end{aligned}\quad (4)$$

Here C_{ik} are the coefficients of the elasticity, α is the coefficient of thermal expansion, T is fictitious temperature, and ε_{ik} are the components of the strains tensor.

In the case of the plane strain deformation $\varepsilon_{iz} = 0$, and from Eqs. (4) it follows

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\sigma_{xx} - \sigma_{zz}}{C_{11} - C_{12}}, \quad \varepsilon_{yy} = \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{zz}}{C_{11} - C_{12}}, \quad \varepsilon_{xy} = \frac{\sigma_{xy}}{C_{44}}.$$

Inserting the components of strain into the equation of compatibility

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} \varepsilon_{xx} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varepsilon_{yy} = 2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \varepsilon_{xy},$$

and expressing the components of stress through the Airy function

$$\sigma_{ij} = \delta_{ij} \Delta F - \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j},$$

one can obtain

$$\frac{\partial^4}{\partial x^4} F + \frac{(C_{11} - C_{12})}{C_{44}} \frac{\partial^4}{\partial^2 x \partial^2 y} F + \frac{\partial^4}{\partial y^4} F = \Delta \sigma_{zz}.$$

This equation can be written in more suitable form [20]:

$$\Delta_1 \Delta_2 F = \frac{k}{1+k} (\Delta_1 + \Delta_2) \sigma_{zz}, \quad (5)$$

where

$$\Delta_1 F = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + k \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) F,$$

$$\Delta_2 F = \left(k \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) F,$$

and k is a solution of the equation

$$k^2 - \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{44}} k + 1 = 0.$$

This equation is based on the fact that the Airy function F and its normal derivative $\partial F / \partial n$ are equal to zero in the load free conditions on the lateral surface.

If the distribution of σ_{zz} is described only by harmonic functions, the other stress components do not develop in a cylinder. The same situation takes place in the case of an isotropic cylinder [21].

General solution of Eq. (5) can be written as the sum of functions $F = F_1 + F_2$ which must satisfy the equation

$$\begin{aligned}\Delta_1 \left(\Delta_2 F_2 - G_1 - \frac{k}{1+k} \sigma_{zz} \right) + \\ + \Delta_2 \left(\Delta_1 F_1 - G_2 - \frac{k}{1+k} \sigma_{zz} \right) = 0,\end{aligned}\quad (6)$$

where $\Delta_i G_i = 0$.

We can write Eq. (6) as a system of the following equations:

$$\Delta_2 F_2 = \frac{k}{1+k} \sigma_{zz} + G_1, \quad \Delta_1 F_1 = \frac{k}{1+k} \sigma_{zz} + G_2,$$

$$\Delta_1 \Delta_2 (F_2 - F_1) = \frac{k(k-1)}{1+k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \sigma_{zz}.$$

The boundary conditions for F_i give the integral equation for the determination of the G_i :

$$\iint_s G_{1a} (\sigma_{zz} + G_2) ds = 0, \quad \iint_s G_{2a} (\sigma_{zz} + G_1) ds = 0.$$

Here G_{1a} , G_{2a} are arbitrary solution of corresponding equations $\Delta_i G_{ia} = 0$.

At last the line integral (3) can be simplified by using the Airy function:

$$\int \sigma_{ss} dt = \int \frac{\partial^2}{\partial t^2} F dt = \int \sigma_{st} dt = - \int \frac{\partial^2}{\partial s \partial t} F dt = 0.$$

Thus, residual stresses can be determined from the partial solution of the Eq. (5) and the ray integral equation is

$$E_2 \int \frac{\partial^2}{\partial s^2} F dt + E_3 \int \sigma_{zz} dt = T_1(s, t).$$

The numerical solution of this system of equations is not considered as it is connected with the peculiarities of the measurements.

4. Application of the MPE method to the full determination of stresses

In the case of an arbitrary distribution of

internal stresses in a sample, the number of variables increases and the reconstruction problem becomes significantly more complicated. In this case it is impossible to achieve a complete reconstruction of stresses by using only the equations of the elasticity theory. We apply the additional homogeneous magnetic field along the light propagation direction and measure the angle of rotation of the polarization plane due to the Faraday effect. The following two integrals can be determined using the polarization measurements [6, 7]:

$$\int (E_1\sigma_{ss} + E_2\sigma_{tt} + E_3\sigma_{zz} + E_6\sigma_{st})e^{i\beta t} dt = T_1(s, \theta, \beta);$$

$$\int E_4\sigma_{zs}e^{i\beta t} dt = T_2(s, \theta, \beta), \quad E_4 = C\pi_{44}.$$

Here, $\beta = VH$ and V is the Verdet constant, H is the intensity of the magnetic field strength.

The components of stress tensor must satisfy the equilibrium equations. The solution of these equations can be expressed through the stress functions [7, 22]. According to the Helmholtz theorem, the two-dimensional vector field defined over xy plane can be represented as a sum of an irrotational (potential) field and of a solenoidal one:

$$\sigma_{xx} = \frac{\partial}{\partial x} \tau + \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} N, \quad \sigma_{yy} = \frac{\partial}{\partial y} \tau - \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} N.$$

Similarly, a two-dimensional symmetric tensor field defined over a plane xy can be expressed in terms of the three potentials:

$$\sigma_{xx} = -\frac{\partial}{\partial z} \tau + 2\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} N + \frac{\partial^2}{\partial y^2} F;$$

$$\sigma_{yy} = -\frac{\partial}{\partial z} \tau - 2\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} N + \frac{\partial^2}{\partial x^2} F; \quad (7)$$

$$\sigma_{xy} = -\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) N - \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} F.$$

The stress functions must satisfy the following equations:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) \tau = -\frac{\partial}{\partial z} \sigma_{zz};$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) N = 0.$$

Tomographic reconstruction of shear stresses σ_{zi} in the xy plane, based on the values of the path integral T_2 , is reduced to determining a 2D vector field and, according to the Helmholtz theorem to finding its solenoidal N and potential τ components. The algorithm of reconstruction of these components in the case of the magnetophotoelasticity was given in [6, 7, 10] and, the more general case of the attenuated vectorial Radon transform was given in [12, 13]. Once the potentials τ and N are known the other stresses can be reconstructed if we find F and σ_{zz} . Using representation (7), we can transform path integral $T_1(s, \theta, \beta)$ by integrating in parts:

$$T_1(s, \theta, \beta) = E_1\beta^2 \int Fe^{i\beta t} dt + E_2 \int \frac{\partial^2}{\partial s^2} Fe^{i\beta t} dt + E_3 \int \sigma_{zz} e^{i\beta t} dt + iE_6\beta \int \frac{\partial}{\partial s} Fe^{i\beta t} dt + T_0(s, \theta, \beta).$$

Here, $T_0(s, \theta, \beta)$ is the function, containing known potentials τ , and N . Thus, by using the measurements at $\beta = 0$, and $\beta \neq 0$, we have the system of the ray integrals, which allow one to fully recover the tensor field.

5. Summary

The majority of investigations in the tensor stress field tomography are devoted to isotropic articles. In this paper we demonstrate the opportunities and difficulties of the integrated photoelasticity in the case of cubic single crystals. Reconstruction of the residual stresses in both cases is connected with the solution of the system of equations. In the case of the isotropic model this system can be solved step by step. In the second case the same equations cannot be separated, and they should be solved simultaneously. One of the drawbacks of the magnetophotoelasticity is the need for very precise optical measurements since the Faraday effect is very small. The using of multiple reflections is one of the possibilities to overcome this difficulty [23].

REFERENCES

- [1] **A. Puro, H. Aben**, Tensor field tomography for residual stress measurement in glass articles, Proc. of European Conf. on Non-destructive Testing, Copenhagen. 3 (1998) 2390–2397.
- [2] **T. Abe, Y. Misunge, H. Koga**, Photoelastic computer tomography: a novel measurement method of axial residual stress profile in optical fibers, J. Opt. Soc. Am. A. 3 (1) (1986) 133–138.
- [3] **Y. Park, Un-Chal Pack, D.Y. Kim**, Complete determination of the stress tensor of a polarization-maintaining fiber by photoelastic tomography, Optics letters. 27 (14) (2002) 15–18.
- [4] **H. Aben, J. Anton, A. Puro**, Modern photoelasticity for residual stress measurement in glass articles of complicated shape, Fundamentals of Glass science and Technology. Gotab, Stockholm, 1997, pp. 327–334.
- [5] **A. Puro**, The inverse problem of thermoelasticity of optical tomography, J. Appl. Maths Mechs. 57 (1) (1993) 141–145.
- [6] **A. Puro**, On the tomographic method in magnetophotoelasticity, Opt. Spectrosc. 81 (1) (1996) 119–125.
- [7] **A. Puro**, Magnetophotoelasticity as parametric tensor field tomography, Inverse Problems. 14 (1998) 1315–1330.
- [8] **H. Aben, S. Idnurm**, Stress concentration in bent plates by magnetophotoelasticity, Proc. Fifth Intern. Conf. on Experimental Stress Analysis, 1974 4.5–4.10.
- [9] **G. Clarke, H. McKenzie, P. Stanley**, The magnetophotoelastic analysis of residual stresses in thermally toughened glass, Proc. R. Soc. A. 455 (1999) 1149–1173.
- [10] **A. Puro**, Parametric tomography of internal stresses, Opt. Spectrosc. 90 (4) (2001) 592–602.
- [11] **A. Puro**, Cormack-type inversion of Radon transform, Inverse problems. 17 (2001) 179–188.
- [12] **A. Buckgheim, S. Kazansev**, Inversion formula for the fan-beam attenuated Radon transform in a unit disk, The Sobolev Institute of Mathematics of SB RAS. 99 (2002).
- [13] **F. Natterer**, Inverting the attenuated vectorial Radon transform, Journal of Inverse and Ill-Posed Problems. 13 (1) (2005) 93–101.
- [14] **T. Narasimhamurty**, Photoelastic and electro-optic properties of crystals, Plenum Press, New York and London, 1981.
- [15] **A. Zilberstein, J. Bao, G. Shafranovskii**, New polarized-optical method of an estimation of temperature and pressure of origin of nonhomogeneous crystals, Opt. Spectrosc. 78 (5) (1995) 802–807.
- [16] **L. Goodman, J. Sutherland**, Elasto-plastic stress-optical effect in silver chloride single crystals, J. Appl. Phys. 24 (1953) 577–582.
- [17] **H. Aben, E. Brossman**, Integrated photoelasticity of cubic single crystals. VDI – Berichte. 313 (1978) 45–51.
- [18] **S. Idnurm, J. Josepson**, Investigation of stresses in three-dimensional cubic single crystals by photoelasticity, Proceedings of the Academy of Sciences of the Estonian SSR. 34 (1985) 191–197.
- [19] **S. Idnurm**, Determination of stresses in cubic single crystals of cylindrical form by the Abel inversion, Proceedings of the Academy of Sciences of the Estonian SSR. 35 (1986) 172–179.
- [20] **A. Puro**, Integrated photoelasticity of single crystals, Opt. Spectrosc. 72 (5) (1992) 620–622.
- [21] **A. Puro, K.-J. Kell**, Complete determination of stress in fiber performs of arbitrary cross section, J. of light wave technology. 10 (8) (1992) 1–5.
- [22] **A. Puro** Investigation of the stress state of elastic models by the method of optical tomography, Int. Appl. Mech. 28 (1992) 173–177.
- [23] **L. Ainola, H. Aben**, Theory of magnetophotoelasticity with multiple reflections, Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. 6 (1) (2004) 51–56.
- [24] **A. Puro, D. Karov**, Polarization tomography for residual stresses measurement in a hexagonal single crystal, Inverse Problems. 30 (2014) 1–24.

THE AUTHORS

KAROV Dmitry D.*St. Petersburg Polytechnic University*29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
dmkarov@yandex.ru**PURO Alfred E.***Institute of Computer Science*7a Erika, Tallinn, 10416, Estonia
alfredpuro@gmail.com

Каров Д.Д., Пуро А.Э. ТЕНЗОРНАЯ ТОМОГРАФИЯ НАПРЯЖЕНИЙ В КУБИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛАХ.

Изучается возможность применения оптической томографии для исследования двух- и трехмерного напряженных состояний в кубических монокристаллах. Напряжения определяются в рамках линейной зависимости тензора восприимчивости от напряжений (пьезо-оптический закон Максвелла) и слабой оптической анизотропии. Показана невозможность полной реконструкции напряжений в образце при его просвечивании в системе параллельных плоскостей и использования уравнений теории упругости. Для преодоления этих трудностей предлагается применение метода магнитофотоупругости.

ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ, ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ТОМОГРАФИЯ, ИНТЕГРАЛЬНАЯ ФОТОУПРУГОСТЬ, ТЕНЗОР НАПРЯЖЕНИЙ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] **Puro A., Aben H.** Tensor field tomography for residual stress measurement in glass articles. Proc. of European Conf. on Non-destructive Testing. Copenhagen, 1998. Vol. 3. Pp. 2390–2397.
- [2] **Abe T., Misunge Y., Koga H.** Photoelastic computer tomography: a novel measurement method of axial residual stress profile in optical fibers // *J. Opt. Soc. Am. A.* 1986. Vol. 3. No. 1. Pp. 133–138.
- [3] **Park Y., Un-Chal Pack, Kim D.Y.** Complete determination of the stress tensor of a polarization-maintaining fiber by photoelastic tomography // *Optics letters.* 2002. Vol. 27. No. 14. Pp. 15–18.
- [4] **Aben H., Anton J., Puro A.** Modern photoelasticity for residual stress measurement in glass articles of complicated shape // *Fundamentals of Glass science and Technology.* Gotab, Stockholm, 1997. Pp. 327–334.
- [5] **Puro A.** The inverse problem of thermoelasticity of optical tomography // *J. Appl. Maths Mech.* 1993. Vol. 57. No. 1. Pp. 141–145.
- [6] **Puro A.** On the tomographic method in magnetophotoelasticity // *Opt. Spectrosc.* 1996. Vol. 81. No. 1. Pp. 119–125. (rus)
- [7] **Puro A.** Magnetophotoelasticity as parametric tensor field tomography // *Inverse Problems.* 1998. Vol. 14. Pp. 1315–1330.
- [8] **Aben H., Idnurm S.** Stress concentration in bent plates by magnetophotoelasticity. Proc. Fifth Intern. Conf. on Experimental Stress Analysis. 1974. 4.5–4.10.
- [9] **Clarke G., McKenzie H., Stanley P.** The magnetophotoelastic analysis of residual stresses in thermally toughened glass // *Proc. R. Soc. A.* 1999. Vol. 455. Pp. 1149–1173.
- [10] **Puro A.** Parametric tomography of internal stresses // *Opt. Spectrosc.* 2001. Vol. 90. No. 4. Pp. 592–602. (rus)
- [11] **Puro A.** Cormack-type inversion of Radon transform // *Inverse problems.* 2001. Vol. 17. Pp. 179–188.
- [12] **Buckgheim A., Kazansev S.** Inversion formula for the fan-beam attenuated Radon transform in a unit disk // *The Sobolev Institute of Mathematics of SB RAS.* 2002. Preprint No. 99. (rus)
- [13] **Natterer F.** Inverting the attenuated vectorial Radon transform // *Journal of Inverse and Ill-Posed Problems.* 2005. Vol. 13. No. 1. Pp. 93–101.
- [14] **Narasimhamurty T.** Photoelastic and electro-optic properties of crystals // *Plenum Press,* New York and London, 1981.
- [15] **Zilberstein A., Bao J., Shafranovskii G.** New polarized-optical method of an estimation of temperature and pressure of origin of nonhomogeneous crystals // *Opt. Spectrosc.* 1995. Vol. 78. No. 5. Pp. 802–807. (rus)
- [16] **Goodman L., Sutherland J.** Elasto-plastic stress-optical effect in silver chloride single crystals // *J. Appl. Phys.* 1953. Vol. 24. Pp. 577–582.
- [17] **Aben H., Brossman E.** Integrated photoelasticity of cubic single crystals. *VDI – Berichte.* 1978. Vol. 313. Pp. 45–51.
- [18] **Idnurm S., Josepson J.** Investigation of stresses in three-dimensional cubic single crystals by photoelasticity // *Proceedings of the Academy of Sciences of the Estonian SSR.* 1985. Vol. 34. Pp. 191–197. (rus)
- [19] **Idnurm S.** Determination of stresses in cubic single crystals of cylindrical form by the Abel inversion // *Proceedings of the Academy of Sciences of the Estonian SSR.* 1986. Vol. 35. Pp. 172–179. (rus)
- [20] **Puro A.** Integrated photoelasticity of single crystals // *Opt. Spectrosc.* 1992. Vol. 72. No. 5. Pp. 620–622. (rus)
- [21] **Puro A., Kell K.-J.** Complete determination of stress in fiber performs of arbitrary cross section // *J. of light wave technology.* 1992. Vol. 10. No. 8. Pp. 1–5.
- [22] **Puro A.** Investigation of the stress state of elastic models by the method of optical tomography *Int. Appl. Mech.* 1992. Vol. 28. Pp. 173–177.



[23] **Ainola L., Aben H.** Theory of magneto-photoelasticity with multiple reflections // Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. Vol. 6. Pp. 51–56.

[24] **Puro A., Karov D.** Polarization tomography for residual stresses measurement in a hexagonal single crystal // Inverse Problems. 2014. Vol. 30. Pp. 1–24.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

КАРОВ Дмитрий Дмитриевич — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры интегральной электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
dmkarov@yandex.ru

ПУРО Альфред Эдуардович — доктор физико-математических наук, профессор Института информатики и вычислительной техники. 10416, Tallinn, Estonia, Erika 7a,
alfredpuro@gmail.com

*А.В. Аладов¹, В.П. Валюхов², С.В. Демин³,
А.Л. Закгейм¹, А.Ф. Цацульников³*

¹ Научно-технологический центр микроэлектроники
и субмикронных гетероструктур РАН

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

БЕСПРОВОДНАЯ СЕТЬ УПРАВЛЯЕМЫХ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫХ СВЕТОДИОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ОСВЕЩЕНИЯ

Приведены результаты разработки и практической реализации разветвленной сети управляемых светодиодных источников освещения, имеющей архитектуру стандарта IEEE 802.15.4. Сеть содержит физический уровень РНУ в виде радиочастотного трансивера с низкоуровневым механизмом управления и каналный субуровень MAC, обеспечивающий доступ к физическому каналу.

БЕСПРОВОДНАЯ СЕТЬ, IEEE 802.15.4 СТАНДАРТ, ПАКЕТ ДАННЫХ, ТЕСТИРОВАНИЕ, НАСТРОЙКА, УПРАВЛЕНИЕ, ПРОГРАММНО-АППАРАТНЫЙ КОМПЛЕКС.

Введение

Представляемая работа продолжает цикл публикаций, направленных на оптимизацию световой среды для жизнедеятельности человека в жилых и производственных помещениях. В статьях [1, 2] приведены результаты комплексной проработки и оптимизации энергоэффективных, динамически управляемых светодиодных источников освещения (ЭДУСИО) на основе новых технологий освещения и микроэлектронной светодиодной и микроэлектронной базы.

ЭДУСИО обеспечивают излучение белого света со спектрально-цветовыми и яркостными характеристиками, которые можно изменять во времени по заданной программе.

При создании сети ЭДУСИО, которая формирует устройство LR-WPAN (Low-Rate Wireless Personal Area Network), основная задача состоит в передаче сравнительно небольших объемов данных на небольшие расстояния, причем сеть должна иметь минимальное потребление, реализуя необхо-

димые схемы мониторинга и управления при решении светотехнических задач сети.

Наиболее перспективной в этом случае является технология построения ЭДУСИО на основе стандарта IEEE 802.15.4 и его программной надстройки ZigBee, которые описывают разные уровни классической схемы взаимодействия открытых систем.

Стандарт IEEE 802.15.4 описывает только два нижних уровня схемы: физический (РНУ) и каналный (MAC), в то время как спецификация ZigBee – это полный набор из семи уровней, обеспечивающий создание мониторинговых и управленческих сетей на базе стандарта.

Стандарт IEEE 802.15.4, на котором основана программная надстройка [3], оказался удачным, и многие фирмы-изготовители разрабатывают устройства на его основе. Вместе с тем, изделия с использованием технологии ZigBee находятся в стадии разработки и ряда пилотных внедрений. В мировой практике серийно выпускаемые системы с использованием технологии ZigBee встречаются нечасто. Это

обусловлено недостаточной проработкой базовой версии стека протоколов ZigBee, накладывающей ряд ограничений на его применение, в первую очередь, необходимостью стационарного питания промежуточных узлов-ретрансляторов. Кроме того, сертификация для ZigBee не относится к дешевым процессам (тестирование устройства, покупка диапазона MAC адресов и т. п.), что заставляет разработчиков экономить на использовании логотипа ZigBee.

Все вышеизложенное предопределило выбор технологии построения разветвленной сети ЭДУСИО на базе стандарта IEEE 802.15.4.

Архитектура IEEE 802.15.4

Архитектура стандарта IEEE 802.15.4 [4, 5] определяет ряд уровней, каждый из которых ответствен за одну часть стандарта и предоставляет услуги вышележащему уровню.

Устройство LR-WPAN представляет уровень РНУ, включающий радиочастотный (RF) трансивер с низкоуровневым механизмом управления, и субуровень MAC, обеспечивающий доступ к физическому каналу для всех типов передачи.

Физический уровень РНУ предоставляет информационный сервис РНУ и сервис управления, выполняющий контрольные функции и поддерживающий базу данных управляемых объектов, сопряженных с указанным физическим уровнем. Информационный сервис РНУ осуществляет передачу и прием через радиоканал протокольных блоков данных PPDU (Protocol Data Unit).

РНУ в сети ЭДУСИО решает следующие задачи:

- активацию и деактивацию радиотрансивера;
- выбор частоты канала;
- прием и передачу данных;
- оценку занятости канала CCA (Clear Chanel Assessment) для механизмов доступа CSMA-CA (Carrier Sense Multiple Access with Collision Avoidance).

Радиооборудование работает на нелицензируемом частотном диапазоне 2400,0 – 2483,5 МГц, разрешенном для применения в Российской Федерации.

Используется O-QPSK (Offset Quadrature Phase-Shift Keying) модуляция и прямое расширение спектра DSSS (Direct Sequence Spread Spectrum – метод формирования широкополосного RF-сигнала, при котором исходный двоичный сигнал преобразуется в псевдослучайную последовательность, используемую для модуляции несущей частоты). Это позволяет достичь низких значений отношений сигнал/шум и сигнал/интерференция. Приведем основные характеристики метода: частота – 2,00 Мчип/с, скорость передачи данных – 250 кбит/с, частота символов – 62,5 ксимволов/с, символы 16-агу – ортогональные; средняя частота каналов (F_c)

$$F_c = 2405 + 5(k - 11) \text{ МГц,}$$

где k – номер канала, $k = 11 - 26$.

Низкое отношение сигнал/шум позволяет сигналам стандарта успешно сосуществовать с альтернативными источниками излучения на той же частоте (Wi-Fi, Bluetooth). В стандарте также предусмотрены каналы (15, 16, 21, 22), которые не пересекаются по частоте с конкурентами, что позволяет реализовать сеть даже в непосредственной близости от очень мощных источников излучения. Важным обстоятельством стандарта является тот факт, что в активном режиме радиоканал является полудуплексным, и доступ во времени возможен только к одному каналу. Так например, устройство, прослушиваемое на канале 15, не будет прослушиваться на каналах от 11 до 14 и от 16 до 26.

Субуровень MAC предоставляет информационный MAC-сервис и сервис управления MAC-уровнем; он обеспечивает интерфейс управления сетью и поддерживает базу данных объектов управления субуровня MAC. Информационный сервис MAC осуществляет прием и передачу протокольных блоков MAC-уровня (MPDU) с помощью информационного сервиса РНУ.

Модель передачи данных однозначно связана с топологией сети. В сети ЭДУСИО используется топология «звезда» [2], при этом возможны два вида коммуникаций передачи данных: во-первых, координатору (персональный компьютер (ПК)

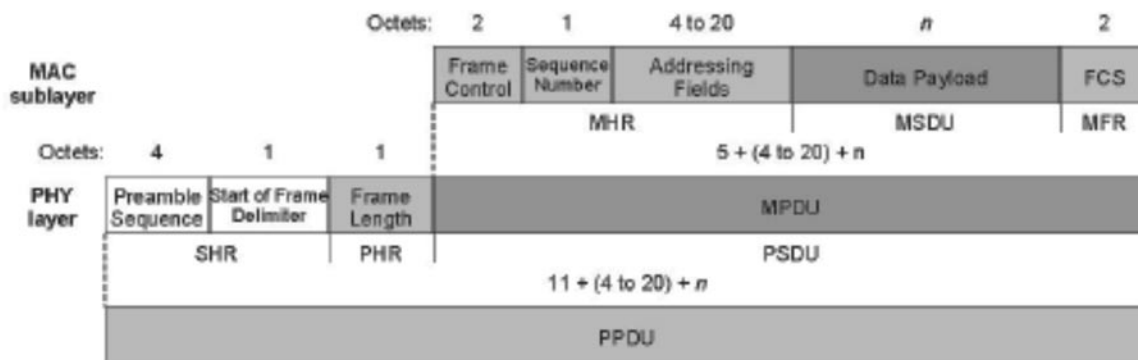


Рис. 1. Пакет данных и кадров физического уровня

или на пульт дистанционного управления (ПДУ)), которому передает информацию сетевое устройство (ЭДУСИО); во-вторых, от координатора к сетевому устройству.

ЭДУСИО представляет собой сеть PAN без поддержки маяков, в ней информационный кадр посылается координатору с использованием бездоменной схемы CSMA-CA.

Формат кадра данных

Структура информационного кадра, формируемого верхними слоями сетевой иерархии, показана на рис. 1.

Поле данных (Data Payload) передается на субуровень MAC и рассматривается как сервисный блок данных MAC MSDU (MAC Service Data Unit). Поле данных MAC имеет префикс MHR (MAC Header), далее следует MFR (MAC Footer). MHR содержит поле управления кадром (Frame Control), порядковый номер данных DSN (Data Sequence Number), адресные поля (Addressing Fields). MHR, MSDU и MFR образуют поле данных MAC кадра MPDU (MAC Protocol Data Unit). MPDU передается на физический уровень в виде PSDU (PHY Service Data Unit), который становится полем данных PHY. PSDU имеет префикс SHR (Synchronization Header), содержащий последовательность преамбулы (Preamble Sequence), поле SFD (Start of Frame Delimiter) и поле PHR (PHY Header), куда записывается длина поля данных PHY в октетах (Frame Length). Поля SHR, PHR и PSDU образуют пакет PHY PPDU (PHY Protocol Data Unit).

Формат PPDU

Каждый пакет PPDU включает в себя следующие элементы:

- заголовок синхронизации SHR, который позволяет принимающему устройству синхронизироваться с потоком бит;

- заголовок PHY (PHR, Frame Length), который содержит данные о длине кадра;

- поле данных PSDU переменной длины, которое несет в себе кадр субуровня MAC MPDU.

Длина полей преамбулы составляет 4 октета. Длина поля SFD для всех PHY несет в себе код 11100101. Длина кадра PHR равна 7 бит, причем зарезервирован 1 бит.

Таким образом, формат данных на уровне физической среды сети ЭДУСИО следующий:

- преамбула – 4 байта 0×00 ;
- стартовый байт $0 \times A7$;
- длина кадра – 1 байт (включая контрольную сумму CRC16);
- данные должны содержать не более 127 байт.

Общий формат кадра MAC формируется полями MHR, полем данных MAC payload и MFR (рис. 2).

Поля MHR следуют в фиксированном порядке, однако адресные поля могут отсутствовать в некоторых кадрах.

Frame control. Это поле управления кадром (его формат показан на рис. 3). Оно имеет 2 октета, содержит информацию, определяющую тип кадра (Frame type), адресные поля Destination addressing mode (режим адреса назначения) и Source addressing mode (режим адреса отправителя),

Octets: 2	1	0/2	0/2/8	0/2	0/2/8	variable	2
Frame control	Sequence number	Destination PAN identifier	Destination address	Source PAN identifier	Source address	Frame payload	FCS
		Addressing fields					
MHR						MAC payload	MFR

Рис. 2. Общий формат кадра MAC

а также другие флаги управления.

Вопросы безопасности в сети ЭДУСИО не рассматриваются, поскольку требование низкой стоимости приводит к ограничениям вычислительной мощности и оперативной памяти. Безопасность связана с избыточностью программного обеспечения и обычно реализуется на более высоких сетевых уровнях.

Frame type. Это субполе типа кадра; оно имеет 3 бита (b_2, b_1, b_0) и принимает значение 001-Data (данные).

Security enabled. Это субполе включения безопасности; оно имеет длину 1 бит и устанавливается равным нулю.

Frame pending. Это субполе выдержки кадра в сети ЭДУСИО; оно содержит нуль при передаче и игнорируется при получении.

Acknowledgment request. Это субполе запроса подтверждения; оно содержит нуль, и получатель не должен посылать подтверждение.

Intra-PAN. Это субполе сжатия PAN-ID; оно равно нулю, и в присутствии адреса отправителя и получателя кадр данных будет содержать поля идентификаторов PAN как

отправителя, так и получателя (Source PAN identifier и Destination PAN identifier).

Destination addressing mode, Source addressing mode. Это субполя режимов адресов назначения и отправителя; они имеют длину 2 бита каждый и содержат значения $b_1, b_2 - 10$ с описанием «Адресное поле содержит 16-битный короткий адрес».

Если все вышеописанные субполя содержат нули, а субполе Frame type принимает значение 001 (Data – данные, вариант ЭДУСИО), то субполя Destination addressing mode и Source addressing mode будут не равны нулю. Это указание на то, что кадр исходит от координатора PAN с идентификаторами, находящимися в поле идентификатора PAN отправителя и в поле идентификатора PAN места назначения соответственно.

Sequence number. Поле порядкового номера (см. рис. 2) имеет размер в 1 октет и определяет порядковый номер кадра DSN.

Destination PAN identifier. Поле PAN-идентификатора места назначения имеет размер 2 октета и характеризует уникальный PAN-идентификатор получателя кадра. Значение $0 \times \text{FFFF}$ в данном поле означает

Bits: 0-2	3	4	5	6	7-9	10-11	12-13	14-15
Frame type	Security enabled	Frame pending	Ack. request	Intra-PAN	Reserved	Dest. addressing mode	Reserved	Source addressing mode

Рис. 3. Формат поля управления кадром (см. пояснения в тексте)

широковещательный PAN-идентификатор, который прослушивается всеми устройствами. Это поле включается в MAC-кадр, если субполе Destination addressing mode поля Frame control не равно нулю.

Destination address. Поле адреса места назначения имеет 2 октета, в соответствии со значением в субполе Destination addressing mode поля Frame control. Оно характеризует адрес получателя кадра. 16-битное значение $0 \times \text{FFFF}$ этого поля означает широковещательный короткий адрес, воспринимаемый всеми устройствами. Это поле включается в MAC-кадр, если субполе режима адреса места назначения в поле управления кадра не равно нулю.

Source PAN identifier. Поле PAN-идентификатора отправителя имеет длину 2 октета и характеризует уникальный идентификатор PAN-устройства, пославшего кадр. Это поле будет включено в MAC-кадр, если субполя Source addressing mode и Intra-PAN не равно нулю и равно нулю в поле Frame control, соответственно.

Source address. Это поле адреса отправителя имеет 2 октета, в соответствии со значением субполя Source addressing mode в поле Frame control и определяет адрес источника кадра. Это поле включается в MAC-кадр, если субполе Source addressing mode не равно нулю.

Frame payload. Это поле данных кадра (см. рис. 2); оно имеет переменную величину и содержит информацию для определенных типов кадра.

Практическая реализация сети ЭДУСИО

Беспроводная сеть ЭДУСИО содержит следующие компоненты:

оконечные устройства (светильники), роль которых выполняют светодиодные источники освещения;

ПДУ, который координирует сеть и управляет ее работой во всех режимах;

ПК, также выполняющий функцию координатора сети при настройке сети и некоторых режимах ее работы.

Сам ЭДУСИО включает в себя следующие устройства:

источник питания для режима ожидания (standby);

основной источник питания мощностью 40 Вт;

драйверы управления питанием светодиодов;

светодиодные линейки с девятью последовательно включенными светодиодами.

В зависимости от требований к качеству белого света число линеек диодов варьируется от 4 до 6.

Анализ всех индексов передачи показывает, что вполне удовлетворительные результаты обеспечивают четырехцветные версии цветосмешения RGBA и RGBW [2]. Для синтеза высококачественного белого света в широком диапазоне температур $T_c = 2500 - 10000$ К оптимальным является набор из пяти спектральных полос полупроводниковых светодиодов. Выбор пятицветного светодиодного модуля обусловлен стремлением повысить и выровнять частные индексы цветопередачи для каждой цветовой температуры T_c и акцентирования некоторых цветов для специальных условий освещения (микроскопия, помещения для хирургии и музеев).

Оптическая схема с элементами, обеспечивающими необходимую диаграмму излучения, требования к охлаждению светильника определяют его конструкцию — стандартный механический модуль — радиатор с вентилятором, площадки которого являются местом размещения печатных плат, оптических элементов, а также деталей корпуса ЭДУСИО. Кроме этих функций, радиатор с вентилятором стабилизирует тепловой режим ЭДУСИО.

Программное обеспечение ЭДУСИО предусматривает возможности аварийного отключения при превышении температуры радиатора, заданной условиями эксплуатации, и регулирования скорости вращения вентилятора (в случае необходимости).

ПДУ выполнен в виде блока, который вставляют в розетку сети электропитания, с цветным TFT-индикатором (размер диагонали — 3,5") и с клавиатурой, состоящей из шести кнопок. ПДУ обеспечивает дискретное задание устанавливаемых цветовых температур, яркости каждой линейки светодиодов, а также режима или времени суток

его изменения. Микроконтроллер имеет в своем составе кварцевые часы.

ПДУ должен обеспечивать управление ЭДУСИО на расстоянии до 35 м. Дальность передачи данных беспроводной сети определяется чувствительностью приемника, мощностью передатчика и наличием помех (препятствия, в том числе стены, и другие источники радиосигнала).

Схемотехника и технические характеристики RF-каналов ПДУ и управляющего микроконтроллера ЭДУСИО полностью идентичны, вследствие применения устройства ZigBit 2,4 ГГц Single chip Wireless Module ATZB-S1-256-3-0-C [6, 7], которое поддерживает стандарт IEEE 802.15.4. Высокая чувствительность приемника (-97 дБм при вероятности ошибки PER = 1 %) и оптимальная выходная мощность передатчика ($+3$ дБм) обеспечивают уникальный бюджет линии (до $100,6$ дБ). Дальность действия радиоканала в открытом пространстве, в зоне прямой видимости, при расположении трансивера на высоте $0,5$ м от уровня земли, составляет $170 - 570$ м. При этом предполагаются различные комбинации ориентации (поляризации) передатчика и приемника и специальные условия при минимальном или полном отсутствии интерференции от других источников. Реальные условия эксплуатации приводят к появлению многолучевых отражений от препятствий, интерференции и других факторов, которые существенно снижают дальность действия радиоканала.

Электропитание ПДУ осуществляется от электросети с потребляемой мощностью в режиме «Программирование» не более 5 Вт, в рабочем режиме — $0,5$ Вт.

Так как управление сетью ЭДУСИО от ПДУ связано с круглосуточным режимом работы, актуальным является уменьшение потребляемой мощности в режиме standby. Проблема решена разработкой блока питания для передатчика с микроконтроллером как для ПДУ, так и для ЭДУСИО; последний в режиме приема потребляет $60 - 80$ мВт, а в режиме standby — $(1 - 5)$ мкВт. Низкие значения энергопотребления обусловлены малыми токами микроконтроллера ATZB-S1-256-3-0-C: они составля-

ют $9,6$ мА, $16,4$ мА и $0,6$ мкА в режимах приема, передачи и standby соответственно. Преобразователь AC/DC ПДУ аналогичен преобразователю standby AC/DC ЭДУСИО, выполнен на микросхеме UPLNK574 и обеспечивает ультрамалое потребление ПДУ при круглосуточной работе.

В сети ЭДУСИО используются три типа укороченных адреса: индивидуальный заводской, ширококвещательный и групповой.

Приведем описание передаваемых сообщений в сети ЭДУСИО.

Поиск устройств сети. Координатор сети (ПК) передает запрос с ширококвещательным адресом места назначения (с идентификатором PAN = $0 \times FFFF$ и адресом устройства $0 \times FFFF$). Адрес источника (ПК) может быть любым. Все ЭДУСИО, получив запрос, посылают пакет данных по адресу координатора сети (ПК) с указанием идентификатора сети (PAN) и индивидуального заводского адреса ЭДУСИО. Передача осуществляется бездоменным механизмом CSMA-CA. В результате поиска получается таблица устройств, находящихся в зоне радиодоступности.

Передача информации по управлению. Координатор сети (ПК) передает информацию, относящуюся к управлению ЭДУСИО, по любому адресу из полученной таблицы. Контроль работы осуществляется визуально (без подтверждения).

Подключение устройства к группе. Каждое устройство, получив по своему заводскому адресу команду подключения к группе, запоминает идентификатор сети (PAN ПК).

Передача управляющей информации по групповому адресу. Данная передача по адресу $0 \times FFFE$ выполняется для всех устройств с выбранным идентификатором сети группы (без подтверждения). Таким образом, число возможных групп независимо управляемых ЭДУСИО составляет $65\,534$ (исключены адреса 0×0000 и $0 \times FFFF$).

Программное обеспечение сети ЭДУСИО

Программное обеспечение (ПО) сети позволяет реализовать следующие режимы работы:

управление, возможное с ПДУ, разветвленной сетью ЭДУСИО по радиоканалу в круглосуточном энергосберегающем режиме;

программирование на стадиях изготовления ПДУ и ЭДУСИО уникального заводского адреса для каждого устройства для формирования сети в процессе эксплуатации;

тестирование ЭДУСИО и настройка сети от ПК, при этом ПДУ заменяется ПК с USB-адаптером фирмы Atmel ATZB-X-233-USB;

программирование режимов работы и установка программы в ПДУ, с подключением ПК через адаптер ATZB-X 233-USB.

Программное обеспечение включает в себя определенный набор программ. Далее представлен их перечень.

1. Управление ЭДУСИО – «RGB_Lamp.c»
2. Управление ПДУ – «PDU.c»
3. Управление мостом USB-радиоканал – «Bridge_USB.c»
4. Формирование файла заводского номера устройства – «PC_Address.exe»
5. Формирование и настройка сети

ЭДУСИО – «PC_Net.exe»

6. Формирование режимов работы ЭДУСИО и запись их в ПДУ – «PC_PDU.exe»

Программно-аппаратный комплекс предназначен для обеспечения совместной работы ПК, ЭДУСИО и ПДУ по их тестированию, настройке и управлению, а также настройке управлению сетью.

Программы управления «PC_PDU.exe», «PC_Address.exe» и «PC_PDU.exe» предназначены для работы на ПК и разработаны на языке C в среде Measurement Studio Lab Windows/CVI 2013 фирмы National Instruments. Каждая программа поставляется в каталогах соответственно cvidistkit_PC_PDU, cvidistkit_PC_Address и cvidistkit_PC_Net. Инсталляция программ осуществляется при запуске программы setup.exe.

Работа с программой PC_Net

Для работы используется PC и адаптер ATZB-X-233-USB. После выбора требуемого COM-порта появляется основное окно (рис. 4), на котором отображаются адреса отправителя (компьютера) и места назначения (ЭДУСИО), а также идентификаторы сети и адреса узла.

При включенных ЭДУСИО в режиме

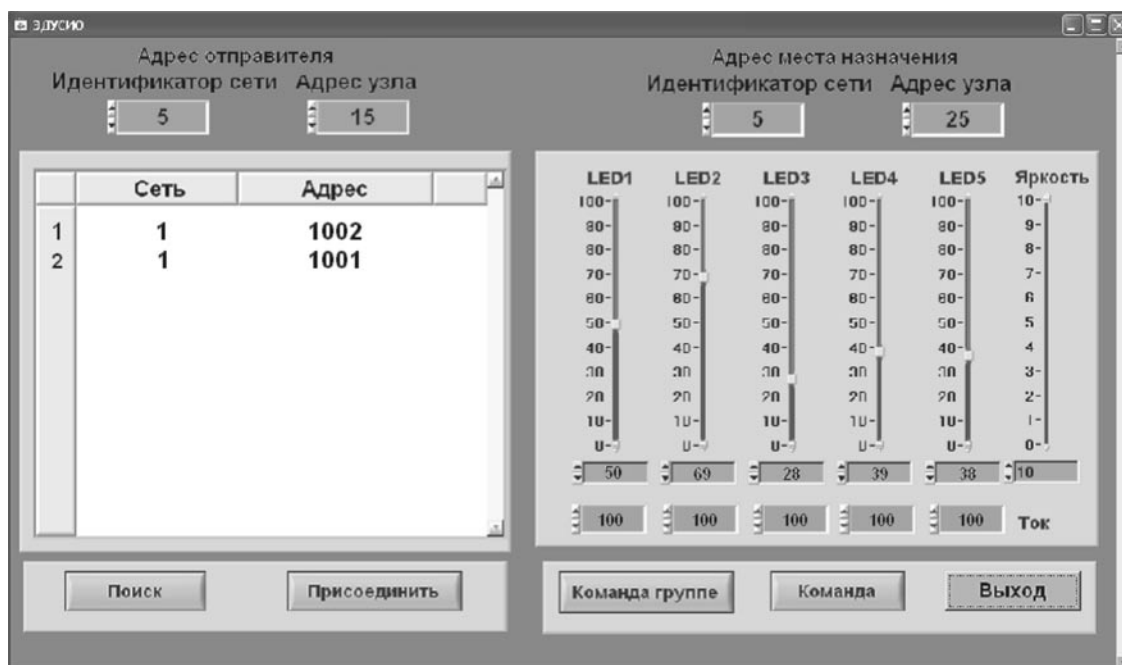


Рис. 4. Основное окно программы PC-Net; (LED 1 – 5) – 5 линеек светодиодов

«Поиск» в левом окне появляется таблица ответивших ЭДУСИО, которые прислали свои сетевые характеристики: 16-разрядный адрес сети, к которой они присоединены и 16-разрядный индивидуальный заводской адрес.

Адрес сети и устройства отображаются в виде 0×0001 и 0×1002 . Все адреса ЭДУСИО начинаются с 0×1000 , ПДУ – с 0×4000 . При выборе требуемого устройства в адресе места назначения появится идентификатор сети и адрес выбранного устройства. В режиме «Команда» устанавливаются значение ШИМ и ток каждой линейки светодиодов (значения идентификатора сети и адрес источника не имеют значения).

При объединении ЭДУСИО в группу, все ЭДУСИО имеют заводской адрес и выполняют команды по групповому адресу $0 \times FFFE$ и выбранному адресу сети. Для присоединения ЭДУСИО к группе необходимо выбрать ЭДУСИО ($PAN_i = 0 \times 0001$, A_i – заводской), установить требуемый адрес группы (PAN-группы) в поле идентификатора сети адреса отправителя, вызвать команду «Присоединить». При равенстве

идентификатора сети источника и установленного адреса группы, все ЭДУСИО будут одновременно выполнять команды в режиме «Команда группе», при этом режим «Команда» остается прежним.

Работа с программой PC_PDU

Программа PC_PDU предназначена для управления ЭДУСИО и записывается в ПДУ с использованием ПК и адаптера ATZB-X-233-USB. После выбора соответствующего COM-порта появляется интерфейс основного окна (рис. 5).

Программа позволяет изменять данные ячеек таблицы диапазона изменения следующих физических величин (см. рис. 5):

- времени (часы, минуты, секунды);
- цветовой температуры (от 2500 до 10000 К с дискретностью 200 К);
- яркости (от 0 до 100 %).

Ячейки «Команда» принимают три варианта:

- выключить*;
- наклон* (изменение параметра режима от данной строки до следующей происходит плавно);

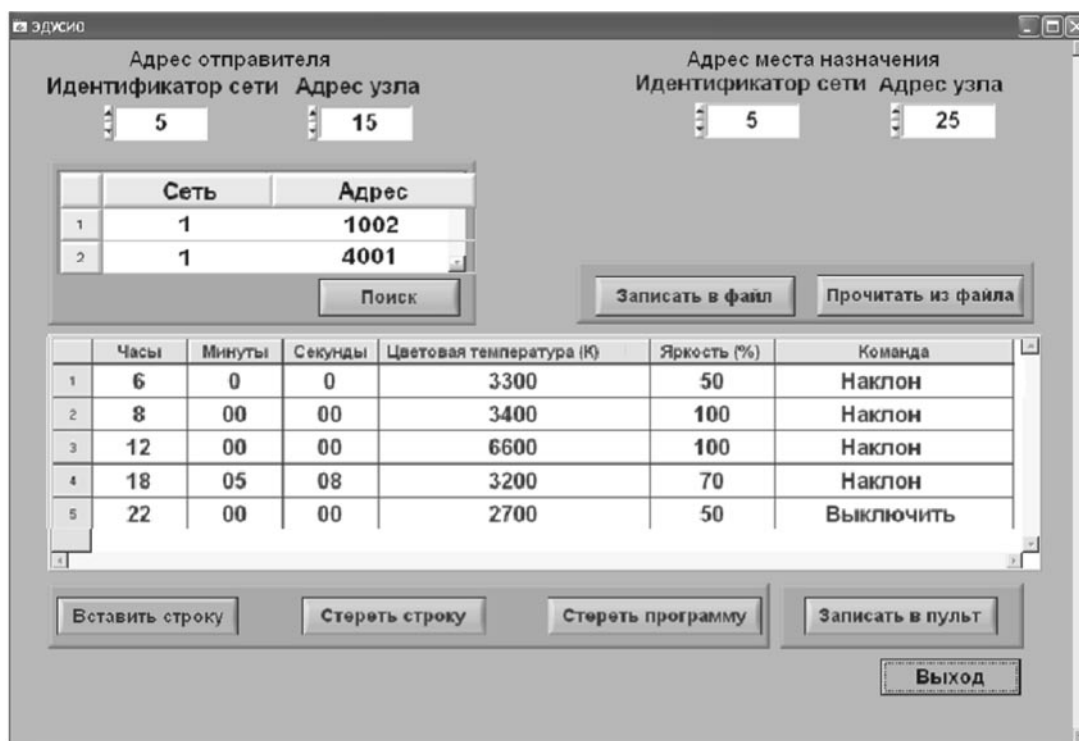


Рис. 5. Основное окно программы

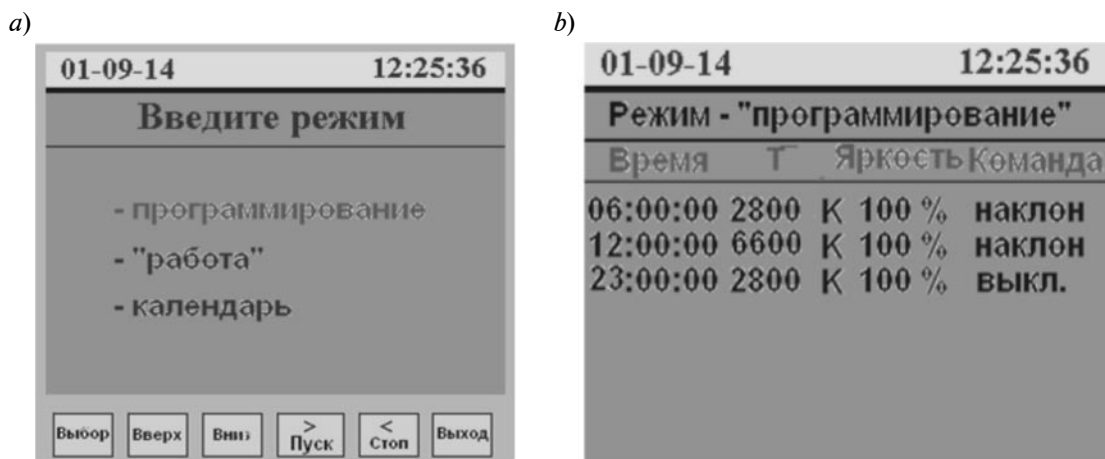


Рис. 6. Экран ПДУ с исходным интерфейсом (а) и в режиме программирования (b)

уровень (изменения параметра режима от данной строки до следующей не происходит, при достижении времени следующей строки режим изменяется скачком).

При записи программы в ПДУ, последний должен находиться в режиме «Программирование». В режиме «Поиск» первая строка соответствует ЭДУСИО, а вторая – ПДУ (адрес начинается с 0x4000). При отметке второй строки адреса ПДУ переписутся в адреса места назначения. В режиме «Записать в пульт» (см. рис. 5) программа появится на экране ПДУ. Программа сохраняется в ПДУ в энергозависимой памяти, и при включении питания ПДУ не стирается.

Работа с программой PC_ Address

Шестнадцатиразрядный уникальный адрес (для ЭДУСИО в диапазоне от 0x1001 до 0x3FFF, для ПДУ – от 0x4001 до 0x4FFF) в режиме «Создать файл» помещается в файле XXXX.hex. Запись адреса в микроконтроллер осуществляется в пакете разработки Atmel Studio 6.2 через адаптер Atmel-ICE фирмы Atmel в пользовательскую сигнатурную область памяти и не изменяется при стирании памяти программы.

Работа с пультом дистанционного управления

Интерфейс ПДУ представлен на рис. 6.

В левом верхнем углу отображается дата, в правом – текущее время внутренних часов. В нижней части пульта расположены шесть кнопок (рис. 6, а). ПДУ обеспечивает три режима работы сети: «Программирование», «Работа» и «Календарь».

В режиме «Работа» отображается время, температура, яркость и значение выполняемой команды (рис. 6, b).

Заключение

В представленной статье рассмотрены вопросы практической реализации разветвленной беспроводной сети энергоэффективных светодиодных источников освещения (ЭДУСИО) на основе стандарта IEEE 802.15.4, который предоставляет сервис пакетной передачи данных физического уровня РНУ и канального МРС-субуровня. Разработан программно-аппаратный комплекс, обеспечивающий тестирование, настройку и управление сетью в различных режимах работы. Даются практические рекомендации по эксплуатации сети ЭДУСИО.

Предлагаемая разработка открывает новые возможности создания благоприятной для человека световой среды, которая оказывает положительное воздействие на его функциональное состояние.

Исследования выполнены в рамках проекта Минобрнауки (контракт № 02.G2531.0014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Аладов А.В., Аладов В.Н., Валухов В.П., Закгейм А.Л., Цацульников А.Ф. Светозкология и новые технологии освещения // Архитектура и строительные науки. 2014. Вып. 1, 2 (18, 19). С. 2–5.
- [2] Аладов А.В., Аладов В.Н., Валухов В.П., Закгейм А.Л., Цацульников А.Ф. Динамически управляемые светодиодные источники света для новых технологий освещения // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2014. № 4 (206). С. 38–47.
- [3] Баранова Е. IEEE 802.15.4 и его программная надстройка ZigBee. 2008. Режим доступа: www.telemultimedia.ru/art.php/?id=292.
- [4] IEEE 802.15.4 Part 15.4. Wireless Medium Access Control (MAC) and Physical Layer (PHY Specification for Low-Rate Wireless Personal Area Networks (WPANs). 2003. Режим доступа: user.engineering.uiowa/~mcover/lab/802.15.4-2003.pdf.
- [5] Семенов Ю.А. 4.1.8.7 Беспроводные сети ZigBee и IEEE802.15.4. Yu. Semenov (ИТЕР-МИРТ). Режим доступа: <http://book.iterp.ru/4/41/zigbee.htm>.
- [6] ZigBee Specification. Document 053474r20. Режим доступа: http://www.zigbee.org/en/members_area/documents/ZigBeeSpecifications/1.ZigBee%20Specification/docs-05-3474-20-0csg-zigbee-specification.pdf.
- [7] Atmel ZigBit 2.4.GHz Single chip wireless-module ATZB-S1-256-3-0C [Datasheet]. Режим доступа: http://www.atmel.com/images/atmel-42191-wireless-zigbit-atzb-s1-256-3-0-c_datasheet.pdf.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

АЛАДОВ Андрей Вальменович – старший научный сотрудник Научно-технологического центра микроэлектроники и субмикронных гетероструктур РАН.
194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
aaladov@mail.ioffe.ru

ВАЛЮХОВ Владимир Петрович – доктор технических наук, профессор кафедры радиофизики Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.
195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
Valyukhov@yandex.ru

ДЕМИН Сергей Васильевич – заведующий лабораторией Научно-технологического центра микроэлектроники и субмикронных гетероструктур РАН.
194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
demin@mail.ioffe.ru

ЗАКГЕЙМ Александр Львович – кандидат технических наук, заместитель директора по научной работе Научно-технологического центра микроэлектроники и субмикронных гетероструктур РАН.
194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
zakgeim@mail.ioffe.ru

ЦАЦУЛЬНИКОВ Андрей Федорович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.
194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
andrew@beam.ioffe.ru

Aladov A.V., Valyukhov V.P., Demin S.V., Zakgeim A.L., Tsatsul'nikov A.F.
THE WIRELESS NETWORK OF CONTROLLED ENERGY-EFFECTIVE LED LIGHTING SOURCES.

This article is the result of works on the treatment and the practical realization of a branching WPAN of the LED controlled energy-efficient light sources having the architecture of the IEEE 802.15.4 Standard (MAC and PHY layers). Either of the two layers provide a means for rendering the data and the management services for the transmission and the reception of the PHY protocol data units. This WPAN comprises an five-color emitting module with a control processor, power drivers, and a controlling part with appropriate

software and a short-range 2.4 GHz radio-frequency channel for information exchange with an emitting module. Star is used as the basis for the network formation. As a coordinator PAN would allow the option of using either PC or the remotely controlled desk. Such a PAN configuration provides to conduct a test mode, installation, a control and micro-program store in the desk or LED light sources. In a round-daily energy-saving mode the PAN operates under a program with the desk. A software development which consists of six programs for all transfer types in the PAN was made.

IEEE 802.15.4, LEDS, WPAN, RF CHANNEL, PHY PROTOCOL DATA UNITS, EMITTING MODULE, POWER DRIVER, DESK, SOFTWARE DEVELOPMENT.

REFERENCES

- [1] **A.V. Aladov, V.N. Aladov, V.P. Valyukhov, A.L. Zakgeim, A.F. Tsatsulnikov**, *Svetoekologiya i novye tekhnologii osveshcheniya* [Light ergonomics and new lighting technologies], *Arkhitectura I stroitel'nye nauki*. 1, 2 (18, 19) (2014) 2–5.
- [2] **A.V. Aladov, V.P. Valyukhov, A.L. Zakgeim, A.E. Chernyakov, A.F. Tsatsulnikov**, Type LED dynamically controlled light sources for novel lighting technology, *St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics*. 4 (206) 2014 38–47.
- [3] **E. Baranova**, IEEE 802.15.4 i ego programmnaya nadstroika ZigBee [IEEE 802.15.4 and ZigBee specification], 2008. Available at: www.telemul-timedia.ru/art.php/?id=292.
- [4] IEEE 802.15. 4 Part 15.4. Wireless Medium Access Control (MAC) and Physical Layer (PHY) Specification for Low-Rate Wireless Personal Area Networks (WPANs).2003. Available at: user.engineering.uiowa/~mcover/lab/802.15.4-2003.pdf.
- [5] **Yu. Semenov**, 4.1.8.7 Besprovodnye seti ZigBee i IEEE 802.15.4 [4.1.8.7 wireless ZigBee and IEEE 802.15.4 networks]. Available at: <http://book.itep.ru/4/41/zigbee.htm>.
- [6] ZigBee Specification. Document 053474r20. Available at: http://www.zigbee.org/en/members_area/documents/ZigBeeSpecifications/1.ZigBee%20Specification/docs-05-3474-20-0csg-zigbee-specification.pdf.
- [7] Atmel ZigBit 2.4.GHz Single chip wireless-module ATZB-S1-256-3-0C [Datasheet]. Available at: http://www.atmel.com/images/atmel-42191-wireless-zigbit-atzb-s1-256-3-0-c_datasheet.pdf.

THE AUTHORS

ALADOV Andrei V.

Submicron Heterostructures for Microelectronics Research and Engineering Center of the RAS
26 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 194021, Russian Federation
aaladov@mail.ioffe.ru

VALYUKHOV Vladimir P.

St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
Valyukhov@yandex.ru

DEMIN Sergei V.

Submicron Heterostructures for Microelectronics Research and Engineering Center of the RAS
26 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 194021, Russian Federation
demin@mail.ioffe.ru

ZAKGEIM Alexander L.

Submicron Heterostructures for Microelectronics Research and Engineering Center of the RAS
26 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 194021, Russian Federation
zakgeim@mail.ioffe.ru

TSATSULNIKOV Andrei F.

Ioffe Physical-Technical Institute
26 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 194021, Russian Federation
andrew@beam.ioffe.ru



DOI: 10.5862/JPM.213.6

УДК 539.194

*С.В. Ермак*¹, *В.В. Семёнов*¹, *Е.Н. Пятышев*¹, *А.Н. Казакин*¹,
*И.М. Комаревцев*¹, *Е.Н. Величко*¹, *В.В. Давыдов*¹, *М.В. Петренко*²

¹ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

² Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе РАН

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ЯЧЕЕК ДЛЯ МАЛОГАБАРИТНОГО СТАНДАРТА ЧАСТОТЫ НА ЭФФЕКТЕ КОГЕРЕНТНОГО ПЛЕНЕНИЯ НАСЕЛЕННОСТИ

Рассмотрена универсальная методика изготовления миниатюрных рабочих ячеек образцовых мер частоты и квантовых магнитометров, содержащих атомы ⁸⁷Rb в атмосфере инертного газа неона, с применением интегральных технологий. Представлены результаты экспериментального исследования сигнала когерентного пленения населенности (КПН), наблюдаемого на серии изготовленных ячеек, в которых предусматривалось восстановление паров щелочного металла из соли с помощью лазерного излучения. Сигналы КПН наблюдались с типичной шириной линии 2 – 3 кГц при отношении сигнал/шум, равном 1500, в полосе регистрации шириной 1 Гц, что позволяет реализовать относительно стабильность частоты атомных часов на уровне 10⁻¹¹ за 100 с.

ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, КОГЕРЕНТНОЕ ПЛЕНЕНИЕ НАСЕЛЕННОСТИ, МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ, ИНТЕГРАЛЬНАЯ ЯЧЕЙКА, ЩЕЛОЧНОЙ АТОМ, КВАНТОВЫЙ СТАНДАРТ ЧАСТОТЫ.

Введение

Растущий интерес к малогабаритным телекоммуникационным системам различного применения стимулировал значительный прогресс в создании миниатюрных квантовых устройств, к числу которых относятся квантовые стандарты частоты (КСЧ) и квантовые магнитометры с оптической накачкой (КМОН). Миниатюрные КСЧ применяются для синхронизации работы электронных устройств и обеспечения точного времени в портативных приложениях, где требуются уменьшенные габариты, энергопотребление, лучшая долговременная стабильность и устойчивость к значительным механическим воздействиям [1]. Малогабаритные КМОН в виде компактных датчиков матричного типа находят свое применение в различных биомагнитных исследованиях [2]. Основным элементом миниатюрных КСЧ и КМОН, помимо лазерного источника, является рабочая ячейка, содержащая атомы щелочного металла, (обычно ⁸⁷Rb, ⁸⁵Rb, ¹³³Cs) в атмосфере буферного газа. Качество изготовленных ячеек существенным

образом зависит от количества в них щелочного металла, давления буферного газа и его состава, наличия в ячейках примесей и непосредственно влияет на стабильность и воспроизводимость характеристик КСЧ и КМОН. Для обеспечения высокого качества ячеек подобных устройств наиболее целесообразной является технология изготовления микроэлектромеханических систем (МЭМС), сочетающая в себе достоинства интегральной технологии изготовления микроэлектронных элементов и технологии изготовления и сборки миниатюрных механических систем [3]. Важное значение при разработке миниатюрных КСЧ и КМОН имеет способ индуцирования резонансного сигнала в измерительном блоке устройства, где происходит сравнение частоты атомного перехода с частотой опорного генератора. В классических аналогах прецизионных квантовых устройств используется метод двойного радиооптического резонанса (ДРОР) [4, 5], где тенденция миниатюризации конструкции затруднена использованием техники СВЧ (объемных резонаторов). В этой связи эффект КПН весьма привле-

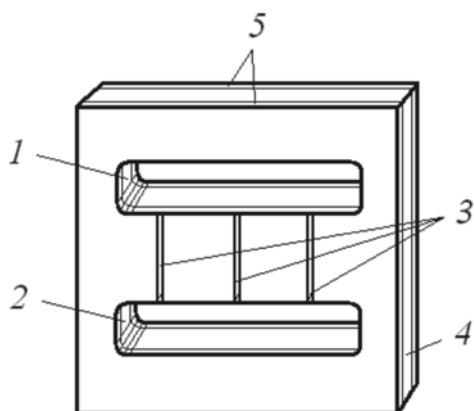


Рис. 1. Конструкция рабочей ячейки:
1, 2 – рабочая и дополнительная камеры соответственно, 3 – соединительные каналы, 4, 5 – кремниевая и стеклянные пластины соответственно

кателен, так как не требует применения СВЧ-резонаторов и обеспечивает формирование достаточно надежного резонансного сигнала в условиях взаимодействия атомов рабочего вещества с оптическим полем лазера накачки [6, 7].

Методика изготовления интегральных ячеек

Для разработки и дальнейших исследований была выбрана универсальная конструкция ячейки (рис. 1), позволяющая включать ячейку в оптический тракт как на просвет стандартным способом (рис. 2, а), так и с двойным отражением луча накачки от внутренних граней рабочей камеры, вытравленной в материале корпуса (рис. 2, б). Первый вариант является развитием традиционных технологий изготовления ячеек, работающих на просвет [8, 9] при толщине

ячейки до 1 мм. Второй вариант увеличивает длину пути луча накачки в рабочем веществе при субмиллиметровой толщине ячейки [1]. Наличие дополнительной камеры (см. рис. 1) связано с методом восстановления щелочного металла из соли при взаимодействии материала с активирующим лазерным излучением [10]. Каналы, показанные на рис. 1, обеспечивают, благодаря малому поперечному сечению, перенос атомов рубидия в рабочую камеру без побочных продуктов реакции восстановления щелочных паров.

На рис. 3 представлена последовательность одновременного изготовления 97 ячеек. На первом этапе (I) технологического процесса в кремниевой пластине КЭФ-20 с ориентацией (100) создавался сквозной рельеф будущих ячеек глубоким щелочным травлением кремния на всю толщину пластины. Сквозное травление осуществлялось в 30 %-м водном растворе гидроксида калия при 80 °С в течение восьми часов. На втором этапе (II) к нижней стороне кремниевой пластины приваривалась плоская стеклянная пластина (стекло марки ЛК5). Соединение осуществлялось методом анодной сварки на воздухе при 450 °С, под напряжением 800 В в течение 30 мин. На третьем этапе (III) в каждую из 97 ячеек при помощи специального трафарета укладывалась титановая микротаблетка диаметром примерно 200 мкм, содержащая несколько процентов бихромата рубидия. На четвертом этапе (IV) к верхней стороне кремниевой пластины методом анодной сварки приваривалась вторая стеклянная пластина. Сварка осуществ-

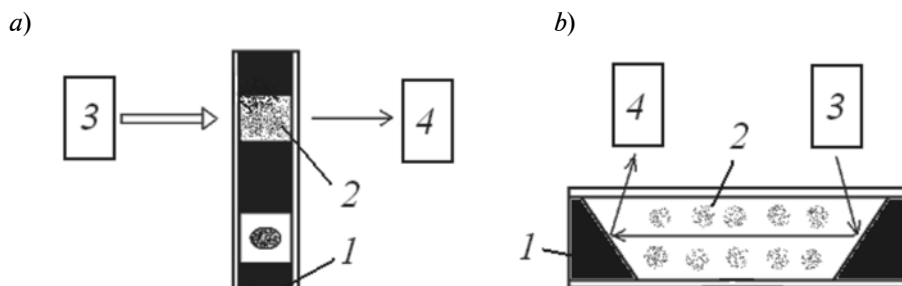


Рис. 2. Два способа включения рабочей ячейки (1) в оптический тракт: луч накачки проходит через камеру на просвет (а) либо вдоль рабочего канала ячейки с отражениями (б); 2 – рабочая камера, 3 – лазер, 4 – фотоприемник

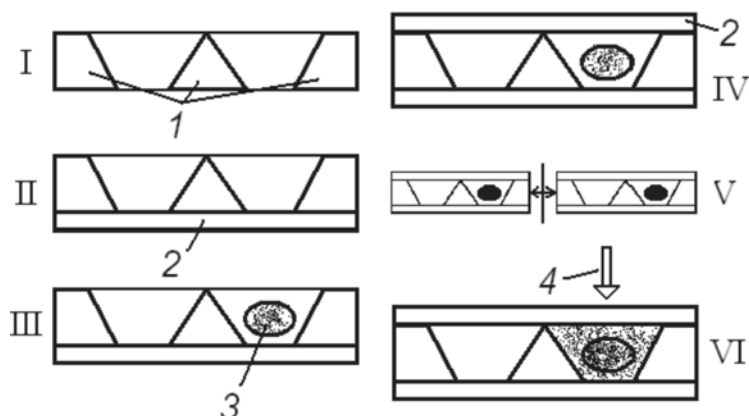


Рис. 3. Этапы изготовления ячеек: I – щелочное травление кремния; II, IV – приваривание первой и второй стеклянных пластин; III – укладывание титановой микротаблетки с бихроматом рубидия; V – разделение на чипы; VI – лазерная активация; 1 – кремний, 2 – стекло, 3 – бихромат рубидия, 4 – лазерный луч

влялась в атмосфере неона (при давлении 200 Торр) в течение двух часов при 400 °С, под напряжением 350 В. Перед соединением оснастка и пластины обезгаживались в вакууме (при давлении 10^{-4} Торр) при 450 °С в течение часа. На пятом эта-

пе (V) трехслойная пластина стекло–кремний–стекло разделялась на отдельные чипы методом алмазной дисковой резки. На шестом этапе (VI) проводилась активация каждой микротаблетки излучением лазера инфракрасного диапазона.

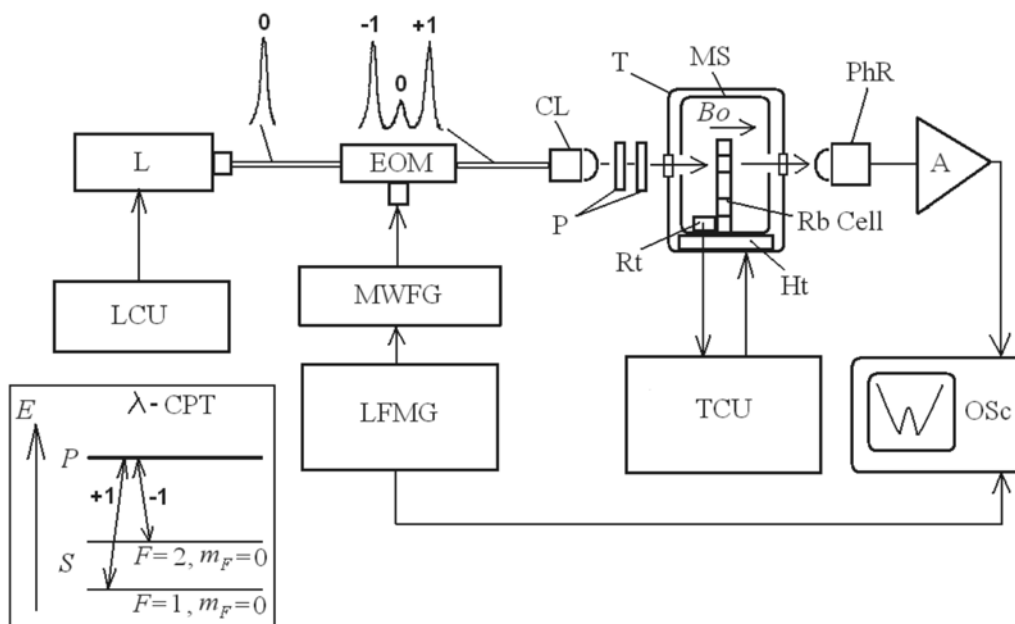


Рис. 4. Блок-схема экспериментальной установки:

L – лазер, EOM – электрооптический модулятор, MWFG – СВЧ-генератор, CL – коллиматор, P – поляризаторы, RbCell – рабочая ячейка с рубидием, PhR – фотоприемник, A – усилитель, OSc – осциллограф, T – термостат, TCU – блок управления термостатом, Ht – нагреватель, Rt – терморезистор, MS – магнитный экран, LCU – блок управления лазером, LFMG – генератор низкочастотной модуляции, λ -CPT – упрощенная структура энергетических уровней в рубидии при индуцировании сигнала КПП по λ -схеме

Исследование характеристик ячеек

Экспериментальные исследования малогабаритных ячеек, изготовленных по вышеизложенной методике, проводились на установке, схема которой приведена на рис. 4.

Луч лазера (L) поступал на электрооптический модулятор (ЕОМ) фазы, модулируемый синусоидальным сигналом генератора СВЧ (MWFG). На выходе ЕОМ появлялись боковые спектральные компоненты -1 и $+1$, отстоящие на удвоенную частоту модулирующего СВЧ-сигнала. При этом несущая компонента «0» подавлялась на 70 %, по сравнению с ее интенсивностью на входе в ЕОМ. Далее посредством коллиматора (СЛ) и поляризаторов Р ($\lambda/2$ и $\lambda/4$) циркулярно-поляризованное излучение частично поглощалось в ячейке (Rb Cell) и поступало на фотоприемник (PhR). И далее усиленный в усилителе (А) сигнал поступал на вход осциллографа (ОSc). Температура ячейки стабилизировалась термостатом (Т), включающим в себя нагревательный элемент (Нt) и терморезистор (Rt), обеспечивающий измерение температуры ячейки. Термостат контролировался блоком управления (TCU). Магнитный экран (MS) экранировал ячейку от внешних магнитных полей, внутреннее магнитное поле B_0 создавалось встроенной катушкой. Генератор низкочастотной модуляции (LFMG) обеспечивал наблюдение резонансных сигналов КПН (СРТ). Блок управления лазером (LCU) выполнял функции стабилизации тока и температуры лазера, слабую модуляцию тока лазера для наблюдения спектров поглощения атомов ^{87}Rb .

В эксперименте регистрировался сигнал поглощения излучения от лазерного источника при сканировании его частоты в области D_2 -линии поглощения атомов ^{87}Rb , причем камера поглощения помещалась в оптический тракт по схеме, приведенной на рис. 2, а (СВЧ-модуляция ЕОМ была выключена). В качестве источника накачки применялся полупроводниковый лазер с внешним резонатором, работающий в непрерывном одночастотном режиме и имеющий ширину спектральной линии

500 кГц. Мощность накачки составила 50 мкВт при апертуре пучка 2 мм². В качестве приемника излучения применялся фотодиод с уменьшенным уровнем темнового тока [11, 12]. Предварительно для увеличения плотности паров рабочего вещества рабочая ячейка прогревалась до температуры 100 °С. На рис. 5 приведены спектры поглощения лазерного излучения в двух ячейках: в опорной (на рис. 4 не показана), содержащей смесь изотопов ^{87}Rb и ^{85}Rb (сверху), и рабочей (снизу). Значительное уширение линий поглощения атомов ^{87}Rb в рабочей ячейке (более 1 ГГц) (см. рис. 5, линии 5 и 6) обусловлено высокой температурой и наличием в ячейке буферного газа неона при относительно высоком давлении (100 Торр). Уровень резонансного поглощения ячейкой в 20 – 50 % от падающего на нее излучения свидетельствует о достаточном для индуцирования сигнала КПН количестве атомов ^{87}Rb в рабочей камере.

Для формирования сигнала КПН на электрооптический модулятор (ЕОМ, см. рис. 4) подавался синусоидальный сигнал модуляции от СВЧ-генератора мощностью 10 дБм с частотой, равной половине частоты резонансного магнитонезависимого СВЧ-перехода (0–0) (6,834682 ГГц). При этом спектр модулированного по фазе излучения накачки содержал две когерентные компоненты со спектральным интервалом, равным частоте магнитонезависимого перехода (0–0) атомов рабочего вещества. Наблюдаемые сигналы КПН (рис. 6) имели

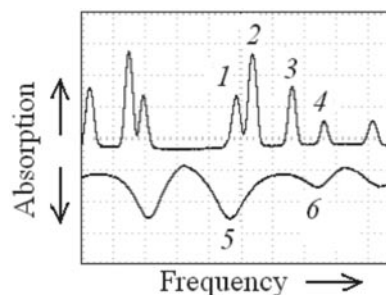


Рис. 5. Осциллограмма спектров поглощения в двух ячейках: в опорной (сверху) и рабочей (снизу). Идентификация пиков: 1, 5 – НЧ-компоненты ^{87}Rb , 4, 6 – ВЧ-компоненты ^{87}Rb ; 2, 3 – НЧ- и ВЧ-компоненты ^{85}Rb

типичную ширину линии 2 – 3 кГц при отношении сигнал/шум, равном 1500, в полосе регистрации шириной 1 Гц. Полученные экспериментальные данные позволили определить относительную кратковременную нестабильность КПН атомных часов за время измерения t (в секундах) в соответствии с формулой [13]:

$$\sigma = [(S/N)_{\text{1Hz}} \cdot Q]^{-1} t^{-1/2}, \quad (1)$$

где $(S/N)_{\text{1Hz}}$ – отношение сигнал/шум в полосе регистрации 1 Гц; Q – добротность резонанса, равная отношению частоты перехода к его ширине.

Подставляя полученные нами параметры резонансной линии в выражение (1), получим оценку относительной нестабильности частоты $\sigma = 1,4 \cdot 10^{-10} t^{-1/2}$ за время измерения t , позволяющую прогнозировать достижение нестабильности частоты за 100 с на уровне 10^{-11} , что является удовлетворительным показателем для миниатюрных КСЧ [1, 14].

Заключение

Результаты проведенных исследований параметров резонансных сигналов КПН в миниатюрной ячейке с объемом рабочей камеры 1,2 мм³, изготовленной с применением МЭМС-технологии, позволяют рекомендовать подобную методику в разработках малогабаритных КСЧ и КМОН с лазерной накачкой и относительной стабильностью частоты (КСЧ) на уровне $1,4 \cdot 10^{-10} t^{-1/2}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Lutwak R. Principles of atomic clocks. Tutorial of EFTF-IFCS. 2011. 141 p.
- [2] Bison G., Wynands R., Weis A. A laser-pumped magnetometer for the mapping of human cardio-magnetic fields // Applied Physics B. 2003. Vol. 76. Pp. 325–328.
- [3] Пятыхев Е.Н., Лурье М.С., Попова И.В., Казакин А.Н. Специфика технологии микромеханических устройств // Нано- и микросистемная техника. 2001. № 6. С. 32–34.
- [4] Happer W. Optical pumping // Reviews of Modern Physics. 1972. Vol. 44. Pp. 169–249.
- [5] Bloch M., Pascaru I., Stone C., McClelland T. Subminiature rubidium frequency standard for commercial applications // IEEE IFCS. 1993. Pp. 164–177.
- [6] Arimondo E., Orriols G. Non-absorbing atomic coherences by coherent 2-photon transitions in a 3-level optical pumping // Letters Nuovo Cimento. 1976. Vol. 17. Pp. 333–338.
- [7] Vanier J. Atomic clocks based on coherent population trapping: a review // Applied Physics B. Lasers Optics. 2005. Vol. 81. Pp. 421–442.
- [8] Knappe S. MEMS atomic clocks // Comprehensive Microsystems. 2007. Vol. 3. Pp. 571–612.
- [9] Pétremand Y., Affolderbach C., Straessle R., et al. Microfabricated rubidium vapour cell with a thick glass core for small-scale atomic clock applications // Journal of Micromechanics and Microengineering. 2012. Vol. 22. P. 025013.
- [10] Miletic D., Affolderbach C., Breschi E.,

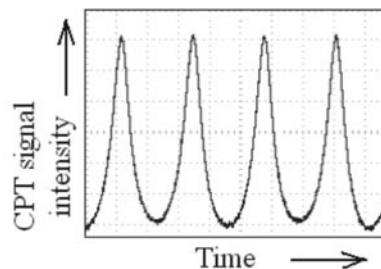


Рис. 6. Оциллограмма сигнала КПН: представлена форма резонансной линии

Расширение ассортимента используемых лазеров (например, широкополосных и относительно нестабильных, с вертикальным резонатором) требует определенной доработки рассмотренного метода изготовления ячеек. Это относится к оптимизации ее наполнения, температурного режима и режимов накачки, а также необходимости дополнительного магнитного экранирования (КСЧ) для уменьшения ориентационных и световых сдвигов и достижения максимальной долговременной стабильности частоты малогабаритных КСЧ и КМОН [15–18]. Так например, дозированное заполнение ячеек щелочным металлом позволит избежать этапа восстановления металла и улучшит качество ячеек; при этом будет исключено наличие примесей, что, в свою очередь, даст возможность уменьшить габариты ячеек при сохранении приемлемой долговременной стабильности резонансных сигналов.

et al. Fabrication and spectroscopy of Cs vapour cells with buffer gas for miniature atomic clock// Proceedings of EFTF. 2010. Pp. 1–6.

[11] **Zabrodsky V.V., Belik V.P., Aruev P.N., et al.** A study of vacuum-ultraviolet stability of silicon photodiodes // Tech. Phys. Lett. 2012. Vol. 38. No. 9. Pp. 812–815.

[12] **Артёмов А.П., Бакшт Е.Х., Тарасенко В.Ф. и др.** Временные характеристики кремниевых детекторов вакуумного ультрафиолетового и мягкого рентгеновского излучения // ПТЭ. 2015. Т. 1. С. 104–108.

[13] **Post A.B., Jau Y-Y., Kuzma N.N., et al.** End resonances for atomic clock// Proceedings of 35th Annual Precise Time and Time Interval (PTTI) Systems and Applications Meeting. 2003. Long Beach, California, USA. Pp. 445–455.

[14] **Kitching J., Knappe S., Hollberg L.** Miniature vapor-cell atomic-frequency references // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. No. 3. Pp. 553–555.

[15] **Baranov A.A., Ermak S.V., Semenov V.V.** Orientational frequency shifts of microwave 0-0 superfine resonance in 87Rb vapor with selective optical pumping // Optics and Spectroscopy. 2013. Vol. 114. No. 3. Pp. 337–339.

[16] **Semenov V.V., Zimnitskii P.V., Smolin R.V., Ermak S.V.** The effect of flicker processed on the resolution of self-oscillating magnetometers optically pumped in the saturation regime // Technical Physics Letters. 2014. Vol. 40. No. 3. Pp. 271–273.

[17] **Baranov A., Ermak S., Semenov V.** Orientation light shift suppression in alkali atom microwave standards with laser pumping // Proceedings of the EFTF. 2012. Art. No. 6502336. Pp. 72–73.

[18] **Baranov A., Ermak S., Semenov V.** The orientation dependence of the SHF radio-optical resonance frequency light shift in rubidium vapors// Proceedings of the IEEE IFCS. 2011. Art. No. 5977289.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ЕРМАК Сергей Викторович — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры квантовой электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
serge_ermak@mail.ru

СЕМЁНОВ Владимир Васильевич — доктор физико-математических наук, профессор кафедры квантовой электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
vladimir_semenov@mail.ru

КАЗАКИН Алексей Николаевич — научный сотрудник лаборатории нано- и микросистемной техники Объединенного научно-технологического института Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
keha@newmail.ru

КОМАРЕВЦЕВ Иван Михайлович — младший научный сотрудник лаборатории нано- и микросистемной техники Объединенного научно-технологического института Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
vanec@aport.ru

ПЯТЫШЕВ Евгений Нилович — кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией нано- и микросистемной техники Объединенного научно-технологического института Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
pen@mems.ru

ДАВЫДОВ Вадим Владимирович — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры квантовой электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
davydov_vadim66@mail.ru

ВЕЛИЧКО Елена Николаевна — кандидат технических наук, доцент кафедры квантовой электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
velichko-spbstu@yandex.ru

ПЕТРЕНКО Михаил Валерьевич - научный сотрудник лаборатории физической газодинамики Физико-технического института имени А.Ф. Иоффе РАН.

194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
m.petrenko@mail.ioffe.ru

Ermak S.V., Semenov V.V., Piatyshev E.N., Kazakin A.N., Komarevtsev I.M., Velichko E.N., Davydov V.V., Petrenko M.V. MICROFABRICATED CELLS FOR CHIP-SCALE ATOMIC CLOCK BASED ON COHERENT POPULATION TRAPPING: FABRICATION AND INVESTIGATION.

The article is devoted to investigation of the coherent population trapping (CPT) signals in the microfabricated alkali metal vapor cell. At the first step the experimental technological setup for MEMS manufacture was assembled. The microfabricated cell was designed to realize two optical pumping schemes: the conventional one where the cell is just placed under the laser beam, and another one with double reflection of the laser beam to increase the beam path in narrow cell space). The inflation of the cell with alkali metal (^{87}Rb), buffer gas type and gas pressure were calculated preliminary. The miniature cells with alkali metal were manufactured using laser activation. To measure the CPT signals the experimental setup was used, and characteristics of CPT resonance signals were obtained. The resonance line width of 2 – 3 kHz and signal-to-noise ratio of 1500 in 1 Hz band width were found.

These parameters of the CPT resonance line can provide the frequency non-stability of the small-scale atomic clock at the level of 10^{-11} for 100 s of measuring time. The results obtained suggested several leads for future research.

LASER SPECTROSCOPY, COHERENT POPULATION TRAPPING, MEMS TECHNOLOGY, MICROFABRICATED CELL, ALKALI METAL ATOMS, ATOMIC CLOCK.

REFERENCES

- [1] **R. Lutwak**, Principles of atomic clocks. Tutorial of EFTF-IFCS. 2011.
- [2] **G. Bison, R. Wynands, A. Weis**, A laser-pumped magnetometer for the mapping of human cardio-magnetic fields, Applied Physics B. 76 (2003) 325.
- [3] **E.N. Pyatyshev, M.S. Lurie, I.V. Popova, A.N. Kazakin**, Spetsifika tekhnologii mikromekhanicheskikh ustrojstv [The peculiarities of the technology of micromechanical devices], Journal of Nano and Microsystem Technique. 6 (2001) 32–34.
- [4] **W. Happer**, Optical Pumping, Reviews of Modern Physics. 44 (1972) 169–249.
- [5] **M. Bloch, I. Pascaru, C. Stone, T. McClelland**, Subminiature rubidium frequency standard for commercial applications, IEEE IFCS. (1993) 164–177.
- [6] **E. Arimondo, G. Orriols**, Non-absorbing atomic coherences by coherent 2-photon transitions in a 3-level opticalpumping, Letters Nuovo Cimento. 17 (1976) 333–338.
- [7] **J. Vanier**, Atomic clocks based on coherent population trapping: a review, Applied Physics B. Lasers Optics. 81 (2005) 421–442.
- [8] **S. Knappe**, MEMS Atomic Clocks, Comprehensive Microsystems. 3 (2007) 571–612.
- [9] **Y. Pétremand, C. Affolderbach, R. Straessle, et al.**, Microfabricated rubidium vapour cell with a thick glass core for small-scale atomic clock applications, Journal of Micromechanics and Microengineering. 22 (2012) 025013.
- [10] **D. Miletic, C. Affolderbach, E. Breschi, et al.**, Fabrication and spectroscopy of Cs vapour cells with buffer gas for miniature atomic clock, Proceedings of EFTF, 2010.
- [11] **V.V. Zabrodsky, V.P. Belik, P.N. Aruev, et al.**, A study of vacuum-ultraviolet stability of silicon photodiodes, Tech. Phys. Lett. 38 (9) (2012) 812–815.
- [12] **A.P. Artyomov, S.A. E.Kh. Baksht, V.F. Tarasenko, et al.**, Vremennyye kharakteristiki kremnievykh detektorov vakuumnogo ul'traioletovogo i myagkogo rentgenovskogo izlucheniya [Temporal characteristics of silicon detectors of vacuum ultraviolet and soft X-rays], ПТЭ. 1 (2015) 104–108.
- [13] **A.B. Post, Y-Y. Jau, N.N. Kuzma, et al.**, End resonances for atomic clock, Proceedings of 35th Annual Precise Time and Time Interval (PTTI) Systems and Applications Meeting. 2003. Long

Beach, California, USA, pp. 445–455.

[14] **J. Kitching, S. Knappe, L. Hollberg**, Miniature vapor-cell atomic-frequency references, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 553–555.

[15] **A.A. Baranov, S.V. Ermak, V.V. Semenov**, Orientational frequency shifts of microwave 0-0 superfine resonance in 87Rb vapor with selective optical pumping, *Optics and Spectroscopy.* 114 (3) (2013) 337–339.

[16] **V.V. Semenov, P.V. Zimnitskii, R.V. Smolin, S.V. Ermak**, The effect of flicker processed on the resolution of self-oscillating magnetometers optically

pumped in the saturation regime, *Technical Physics Letters.* 40 (3) (2014) 271–273.

[17] **A.A. Baranov, S.V. Ermak, V.V. Semenov**, Orientation light shift suppression in alkali atom microwave standards with laser pumping, *Proceedings of the EFTF.* Art. no. 6502336 (2012) 72–73.

[18] **A.A. Baranov, S.V. Ermak, V.V. Semenov**, The orientation dependence of the SHF radio-optical resonance frequency light shift in rubidium vapors, *Proceedings of the IEEE IFCS.* Art. no. 5977289 (2011).

THE AUTHORS

ERMAK Sergey V.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikeskaya St., Petersburg, 195251, Russian Federation
serge_ermak@mail.ru

SEMENOV Vladimir V.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikeskaya St., Petersburg, 195251, Russian Federation
vladimir_semenov@mail.ru

PIATYSHEV Evgenii N.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikeskaya St., Petersburg, 195251, Russian Federation
pen@mems.ru

KAZAKIN Aleksey N.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikeskaya St., Petersburg, 195251, Russian Federation
keha@newmail.ru

KOMAREVTSEV Ivan M.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikeskaya St., Petersburg, 195251, Russian Federation
vanec@aport.ru

VELICHKO Elena N.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikeskaya St., Petersburg, 195251, Russian Federation
velichko-spbstu@yandex.ru

DAVYDOV Vadim V.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikeskaya St., Petersburg, 195251, Russian Federation
davydov_vadim66@mail.ru

PETRENKO Mikhail V.

Ioffe Physical-Technical Institute

26 Politekhnikeskaya St., Petersburg, 194021, Russian Federation
m.petrenko@mail.ioffe.ru

ESTIMATING THE PARAMETERS OF A POSITIVE COLUMN OF THE HALOGEN-CONTAINING GLOW DISCHARGE AT MODERATE PRESSURES

The methodical recommendations for estimating the plasma parameters of an electronegative glow discharge containing halogens at moderate pressures (up to 40 Torr) with the use of simple analytic formulae and without numerical modeling are given. The initial data are easily measurable discharge parameters such as a discharge current, a voltage and a gas mixture pressure and composition as well. It is shown how one can easily consider such important plasma features as non-Maxwellian electron energy distribution function and halogen molecules dissociation by electron impact. As a result, such plasma parameters as the absolute degree of electronegativity, the value of border coordinate between ion-ion and electron-ion plasmas, and the forms of transversal profiles of electron and negative ion concentrations can be evaluated. The comparison of the results with the ones given by a global numerical model shows the suitability of said analytic approach to estimating plasma parameters of real discharges.

GAS DISCHARGE, ELECTRONEGATIVE GAS, HALOGEN, POSITIVE COLUMN.

Collision processes between charged particles taking place in the plasma of a positive column (PC) of the direct current (DC) glow of electronegative (EN) discharge at low and moderate pressures (up to 40 Torr) are of undoubted interest. In Ref. [1], simple analytic expressions connecting the elementary collision rates to each other and to energetic and geometric parameters of transversal profiles of charged particles density were presented. This could be very useful for practical calculations of PC plasma parameters since this makes it possible to calculate the values of mentioned plasma parameters fast, easily and without any numerical modeling.

But in fact, the declared in Ref. [1] improvement of the adequacy of theoretical treatment of EN discharge was reduced to introducing ion diffusion into the theory (indeed, it had not been taken into consideration before). The problem of practical estimation of PC plasma parameters was virtually omitted in

Ref. [1]; therefore it remains uncertain how exactly the theory [1] describes the properties of the real discharges rather than the model ones only.

The present paper offers the technique of calculation of the parameters used in the theory. The technique is based on initial, easily measurable discharge characteristics such as a current, a voltage and gas composition. As the result, it allows us to estimate the values of some important PC plasma parameters which cannot be measured directly. Hence, the present work completes the theoretical paper [1], expanding their practical application area.

Moreover, one of the present work goals is to check the accuracy of PC plasma parameters calculations for real discharges by using analytical expressions obtained in Ref. [1].

In the present paper, the same notation symbols are used as are in [1]: ν_i , ν_a are ionization and attachment frequencies; ρ_i is an ion-ion recombination constant;

$$v = v_i / D_{ap}^*; \quad \alpha = v_a / D_{an}^*; \quad \eta = n_{e0} \rho_i / D_{ap}^*;$$

$$D_{ap}^* = \mu_p T_e / (ex_W^2); \quad D_{an}^* = D_{ap}^* / \mu;$$

T_j, μ_j are temperatures and mobilities of the particles of the kind j ; indices e, p, n correspond to electrons, positive ions and negative ions; $\mu = \mu_p / \mu_n$; x_W is an absolute wall coordinate, and for cylindrical geometry (CG) $x_W = R_i$ (R_i is an inner radius of the discharge tube); n_{e0} is electron density in the discharge center; X is a reduced dimensionless transverse coordinate, in particular, for CG $X = r / R_i$; X_0 is the reduced coordinate of the boundary between e - i and i - i plasmas [1]; $\tau_j = T_j / T_e$; $\tau_s = \tau_p + \tau_n$; $n(X) = n_e(X) / n_{e0}$; $N(X) = n_n(X) / n_{e0}$; N_0 is the ratio of negative ion and electron densities in the discharge center (at $X = 0$), i. e. $N(0)$ at $\tau_s \rightarrow 0$; N_{τ_0} is the same quantity as N_0 but it is taken at $\tau_s > 0$.

From the expressions obtained in Ref. [1] which relate to the values of α , η and v , it could be hypothetically possible to calculate the electron temperature T_e or even the E/N (the ratio of the longitudinal electric field to the concentration of neutral particles), how it can be made from Schottky's relation for electropositive plasmas [2]. But the information on T_e is not highly profitable for the further calculations, particularly for the estimations of characteristics of plasma radiation, because the electron energy distribution function (EEDF) in plasma containing molecular gases is non-Maxwellian. Checking calculations of the power of excimer UV radiation for the discharge in the mixture of Xe и Cl₂ made by model [4] (if we let the EEDF be Maxwellian there) gave the UV-power values of about 2 – 3 times lower than the ones obtained experimentally. And since the EEDF is non-Maxwellian, the problem of E/N calculation becomes as complex as a full-scale numerical global discharge model is. It is irrelevant to pose such a problem having a purpose to reach the maximal simplicity of the estimations of transversal density profiles of charged particles.

But if we prescribe the value of E/N as an input parameter, together with the concentrations of neutral components of gas mixture as it will be shown below, the estimation of

plasma parameters of glow EN discharge becomes a relatively simple task wherein no any numerical model is needed.

The value of E/N for discharges in halogen-containing gas mixtures can be taken from the published data [5 – 7] or estimated experimentally, e. g. by the movable electrode method as it was made in Ref. [5 – 7].

If E/N and gas mixture composition are known, it makes sense to use the free software BOLSIG [8]. There both EEDF and D_e, μ_e, v_a, v_i , as well as the other electron collision frequencies, can be calculated by numerical solution of the Boltzmann kinetics equation. It is the simplest way to take the non-Maxwellian EEDF into consideration and hence to improve the adequacy of all following results.

With the known values of μ_e and E/N , it is possible to estimate the n_{e0} value from the measured discharge current, keeping in mind that the transversal electron density profile at strong electronegativity is almost flat in the great part of the discharge cross section [1, 3, 4] (see also Fig. 1, *b* at the end of this paper).

Ionic temperatures, also corrected for ion heating by electric field, can be calculated by using expressions given in Ref. [9]; ion mobilities can be taken from the data of Ref. [10], and ion-ion recombination rates for halogens ρ_i – from Ref. [11 – 13].

Estimating real EN discharge parameters, we should take into account the reduction of halogen molecules concentration (relative to their concentration without the discharge) due to molecule dissociation caused by electron impact taking place even at small discharge currents [4]. Let us describe the iterative procedure of estimating halogen molecules concentration through the example of a discharge in the mixture of Xe и Cl₂.

All the iterations were made with the use of the above-mentioned free software BOLSIG. For the first iteration, we set the initial gas composition as the filling one. After closing run we should take from BOLSIG output data the sum of excitation collision frequencies for $B^1\Pi, B^3\Pi$ and $C^1\Pi$ states of the Cl₂ molecule (in the sum they give the total electron impact dissociation frequency). In BOLSIG, all the collision frequencies are normalized to the total gas mixture concentration of $3.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; so

we should divide the said sum by $3.5 \cdot 10^{16}$ and by the relative fracture of Cl_2 to obtain the rate coefficient for molecule dissociation $\langle \sigma_d v_e \rangle$ in cm^3/s . Then, from the expression [14]

$$N_{\text{Cl}_2} = \frac{A + 8BC - \sqrt{A^2 + 16ABC}}{8C} \quad (1)$$

we can find the concentration of remaining chlorine molecules.

In the expression (1),

$$A = n_{e0} \langle \sigma_d v_e \rangle, \quad B = N_{\text{Cl}_2,0} 293 / T_g,$$

$$C = K_{ar} N_{\text{Xe}0} 293 / T_g,$$

where T_g is gas temperature in K; $N_{\text{Xe}0}$, $N_{\text{Cl}_2,0}$ are concentrations of xenon and molecular chlorine in cm^{-3} at filling (at 293 K);

$$K_{ar} \cong 6,2 \cdot 10^{-29} / T_g^{3/2} \quad (\text{cm}^6/\text{s}) \quad [4]$$

is a volume recombination coefficient for chlorine atoms in the gas mixture with the predominance of inert gas.

As the input value for the first iteration, we used $N_{\text{Cl}_2,0}$, then EEDF and $\langle \sigma_d v_e \rangle$ were found, and finally we took the new value of N_{Cl_2} . But the EEDF depends on the molecular chlorine concentration. So, we should continue the iterative process until we achieve the stable values of N_{Cl_2} , D_e ; μ_e , v_i and v_a as well. For the second iteration, we should set the initial gas composition with N_{Cl_2} obtained at the first one.

Strictly speaking, for each (except the first) iteration we should take into account the appearance of atomic chlorine in the gas mixture. This would require complementing the BOLSIG database where the atomic chlorine cross-sections are missing initially; these sections can be taken from Ref. [14, 15]. But the helpful moment is that the electron collision cross-sections for chlorine, including the ionization cross-section, are close to the ones for heavy inert gases. Checking calculations shows that if chlorine concentration is 5 or more times lower than that of the inert gas, the introduction of atomic chlorine in the model affects the values of α , v and D_{ap}^* very weakly and only leads to their variations of no more than 4 %. In such a case, the presence of atomic chlorine can be neglected.

After the run of the second iteration with

new gas composition, one should again calculate $\langle \sigma_d v_e \rangle$ and then N_{Cl_2} using formula (1). For the third iteration, the value of N_{Cl_2} obtained at the second one should be taken as the initial and so on.

As it was mentioned in Ref. [4], the described iterative process converges very quickly. The third iteration leads to changes in N_{Cl_2} , D_e , μ_e , v_i and v_a values no more than 6 % compared with the results of the second iteration, and the fourth (in comparison with the third) does no more than the fractions of one percent. So, the values of D_e , μ_e , v_i and v_a , obtained even at the second iteration could potentially be used for estimating D_{ap}^* , α , v , η , τ_p and τ_n (see Table 1).

Since BOLSIG outputs the separate values of D_e and of μ_e , the value of T_e , which is necessary to calculate τ_p and τ_n , should be obtained from Einstein's relation as eD_e / μ_e .

Then, we need to find the criterion χ_0 [1]:

$$\chi_0 = \sqrt{\frac{v + \alpha}{N_0 \tau_S}} X_0, \quad (2)$$

which value determines the kind of ionic diffusion.

For this purpose, we firstly need to find D_{ap}^* . To do this, the equation

$$v - \frac{\alpha}{3\mu} \cdot \frac{1 + X_0 + X_0^2}{X_0^2} \approx \frac{2}{X_0(1 - X_0)} \quad (3)$$

should be solved numerically where the value

$$X_0 \approx \left[\frac{48v_a}{\mu\rho_i n_{e0}} \left(\frac{D_{ap}^* \tau_S}{v_i + \mu v_a} \right)^2 \right]^{1/6}$$

is to be substituted.

Here it is pertinent to note that the expression (3) is valid for cylindrical geometry, and in the present paper only this case is analyzed. The relevant expressions for the plane geometry were presented in Ref. [1].

Furthermore, the found D_{ap}^* value has to be substituted into

$$\chi_0 = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \left(\frac{48v_a}{\mu\rho_i n_{e0}} \sqrt{\frac{v_i + \mu v_a}{D_{ap}^* \tau_S}} \right)^{1/6},$$

where

$$N_0 = \sqrt{\frac{v + \alpha}{(\mu + 1)\eta}} = \sqrt{\frac{v_i / \mu + v_a}{(\mu + 1)\rho_i n_{e0}}}. \quad (4)$$

Table 1

The comparison between numerical results of calculations obtained in previous and present works

Parameter	Parameter value			
	Model data [4]	Present work		
		$k = 2$	$k = 3$	$k = 4$
D_{ap}^*, s^{-1}	$1.14 \cdot 10^5$	$1.24 \cdot 10^5$	$1.33 \cdot 10^5$	$1.31 \cdot 10^5$
ν	30.3	32.1	30.2	30.4
α	5.83	6.29	5.51	5.58
η	$1.10 \cdot 10^{-3}$	$1.02 \cdot 10^{-3}$	$9.51 \cdot 10^{-4}$	$9.66 \cdot 10^{-4}$
N_{τ_0}	113.3	129.0	127.0	126.0
X_0	0.92	0.91	0.91	0.90
β	0.018	0.018	0.017	0.017

The notes: (a) Parameter k means the number of iterations made for the refinement of N_{Cl_2} value. (b) β is used to estimate the electron profile in the discharge core [1].

If the calculated value $\chi_0 \leq 1.9$, we have the case of strong ionic diffusion (SD), otherwise it is the case of moderate diffusion (MD). In the last case, one needs to find the value of D_{ap}^* once more through solving numerically for D_{ap}^* the equation

$$\frac{\alpha}{\mu} (1 + X_0 + X_0^2) \approx \approx 3 \frac{\nu + \alpha}{\mu + 1} \cdot \left(\frac{N_0 \tau_s}{\nu + \alpha} + X_0^2 - \frac{3}{\sqrt{2}} X_0 \sqrt{\frac{N_0 \tau_s}{\nu + \alpha}} \right),$$

where

$$X_0 \approx \sqrt[3]{1 - 6 \frac{1 + \tau_p}{\nu - \alpha / \mu}},$$

then to calculate χ_0 again (according to Eq. (2)).

If χ_0 is near 1.9 in both cases, it is of no importance what kind of ionic diffusion is accepted. As it was demonstrated in Ref. [1], using formulae either for SD or for MD yielded similar results in comparison both with each other and with the “numerical experiment” (about that see Refs. [1, 16]).

After determining the kind of ionic diffusion and obtaining the values of ν , α , η , τ_p , τ_n , μ , it is possible (quite easily and without any numerical modeling) to estimate, using expressions deduced in Ref. [1], the following plasma parameters:

(a) The degree of electronegativity N_{τ_0} . For SD,

$$N_{\tau_0} = \frac{1}{4} \left(\frac{48\alpha}{\mu\eta} \cdot \frac{\nu + \alpha}{\tau_s} \right)^{1/3}$$

or (if $\alpha \geq 1$ and $\tau > 0.05$)

$$N_{\tau_0} \approx \sqrt{\frac{3\alpha}{\mu\eta}}.$$

For MD,

$$N_{\tau_0} \approx \sqrt{\frac{\nu + \alpha}{(\mu + 1)\eta}} \cdot \left[1 - \frac{1}{I_0(\sqrt{2}\chi_0)} \right],$$

where I_0 is the modified Bessel function of zero order.

(b) The border coordinate between i - i and e - i plasmas X_0 . For SD,

$$X_0 \approx \left[\frac{48\alpha}{\mu\eta} \left(\frac{\tau_s}{\nu + \alpha} \right)^2 \right]^{1/6};$$

for MD,

$$X_0 \approx \sqrt[3]{1 - 6 \frac{1 + \tau_p}{\nu - \alpha / \mu}}.$$

(c) Transversal profiles of negative ion concentration.

For SD,

$$N(\chi) \approx N_0 \frac{\chi_0^2}{4} \left[1 - \left(\frac{\chi}{\chi_0} \right)^2 \right],$$

for MD,

$$N(\chi) \approx N_0 \left[1 - \frac{I_0(\sqrt{2}\chi)}{I_0(\sqrt{2}\chi_0)} \right]. \quad (5)$$

Here $\chi = \sqrt{\frac{v + \alpha}{N_0 \tau_s}} X$.

(d) Transversal profiles of electron concentration. If $X \leq X_0$, then

$$n(X) \approx 1 - \beta X^2, \quad (6)$$

where

$$\beta = \frac{1}{4N_0} \frac{\mu v - \alpha}{\mu + 1},$$

and if $X_0 < X \leq 1$,

$$n(X) \approx (1 - X) / (1 - X_0). \quad (7)$$

Using the above expressions, we should keep in mind that all of them are deduced in Ref. [1] under the assumption that such parameters as v , α , η , τ_p , τ_n are constant along the radial coordinate. This limits the area of practical applications of obtained results to discharges of small current densities (not more than 4 – 8 mA/cm²) where gas temperature is near the room one and E/N is roughly constant over the plasma cross-section. For example, the low-current stage of EN glow discharge in the mixture of inert gases and halogens [17 – 19]

satisfies the said conditions, and its study is of big practical interest because these discharges provide quite high efficiency of excimer UV radiation output (up to dozens of percent).

As an example, let us consider the estimation of PC parameters of a real discharge in the mixture of Xe and Cl₂ in a cylindrical tube of an inner radius of 0.6 cm. The values of E/N and discharge current were 105 Td (1 Townsend = 10⁻²¹ V·m²) and 2 mA respectively, $T_g \approx 350$ K, and $n_{e0} = 2.3 \cdot 10^9$ cm⁻³. These characteristics just correspond to the low-current discharge stage. Here $\rho_i = 5.5 \cdot 10^{-8}$ cm³/s and $\mu \approx 0.77$. By the program BOLSIG, it was found that $v_i^{(2)} \approx 3.98 \cdot 10^6$ s⁻¹, $v_a^{(2)} \approx 7.8 \cdot 10^5$ s⁻¹, and $N_{Cl_2}^{(2)} = 3.07 \cdot 10^{15}$ cm⁻³. As an illustration: $v_i^{(3)} \approx 4.02 \cdot 10^6$ s⁻¹, $v_a^{(3)} \approx 7.4 \cdot 10^5$ s⁻¹, $N_{Cl_2}^{(3)} = 2.98 \cdot 10^{15}$ cm⁻³. The upper index in parentheses shows the iteration number of above-mentioned iterative process of N_{Cl_2} refinement. Additionally (with the use of BOLSIG), it was obtained that $T_e \approx 6.05$ eV, $\tau_p \approx 0.014$ and $\tau_n \approx 0.018$.

The calculation of χ_0 value indicated the presence of moderate diffusion in the considered case rather than the strong one. The resulting profiles $N(X)$ and $n(X)$ are shown in Fig. 1.

In the Table, the numerical results of described calculations are presented. Parameter k

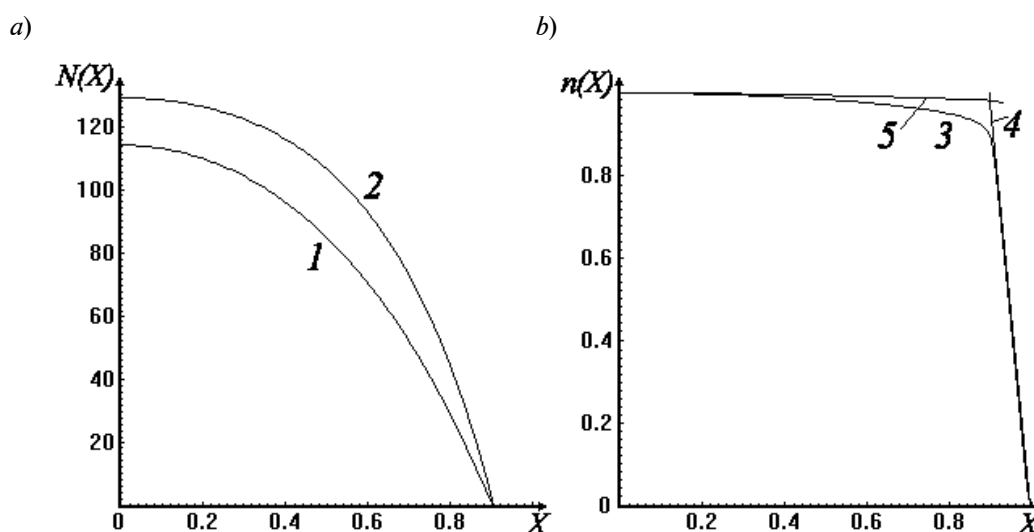


Fig. 1. Radial concentration profiles of negative ions (a) and electrons (b) in the plasma of an EN discharge. The calculations were carried out using the “global” numerical model [4] (curves 1 and 3), and formulae (4), (5) (curve 2), (7) (curve 4), (6) (curve 5).

The initial data for the calculations are given in the text

means the number of iterations made for refining N_{Cl_2} value which is affected by electron impact dissociation; β is used for the estimations of electron profile $n(X)$ at $X \leq X_0$ (see formula (6)), i. e. in the discharge core [1].

Most plasma parameters given in the table cannot be measured directly, so it is not possible to verify our calculations by any experimental data. Therefore, in the table and in Fig. 1 the results obtained from the complex numerical “global” model [4] for the same considered discharge are additionally presented for comparison. The model [4] can quantitatively predict not only discharge plasma character-

istics but also the experimentally measurable concentration profiles of excited atoms and molecules, and the characteristics of UV excimer radiation from the discharge as well. We can see from the table that such a comparison shows quite satisfactory agreement of the results given both by the “global” model and by simple analytical formulae.

As a conclusion, we can say that the presented analytical formulae can provide acceptable accuracy of estimations of plasma parameters of real EN discharges under conditions discussed above.

REFERENCES

- [1] **A.P. Golovitskii**, Simple analytic relations for estimating parameters of the positive column of an electronegative glow discharge in a halogen-containing gas mixture, *Tech. Phys.* 59 (11) (2014) 1599–1609.
- [2] **V.L. Granovskii**, *Electric current in gases*, Moscow, GITTL, 1952.
- [3] **A.J. Lichtenberg, I.G. Kouznetsov, Y.T. Lee et al.**, Modelling plasma discharges at high electronegativity, *Plasma Sources Sci. Technol.* 6 (1997) 437–449.
- [4] **A.P. Golovitskii**, Simulation of the positive column of a glow discharge in an inert gas – chlorine mixture with allowance for the dissociation of chlorine molecules, *Tech. Phys.* 56 (3) (2011) 361–370.
- [5] **V.N. Volynets, A.V. Lukyanova, A.T. Rakhimov et al.**, Experimental and theoretical study of the CF_4 DC glow discharge positive column, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 26 (1993) 647–656.
- [6] **K. Tiedtke, A. Schwabedissen, G. Schröder, W. Böttcher**, Gas density distributions and reduced field strengths of the positive column of low pressure $XeCl^*$ glow discharges, *Contributions to Plasma Physics.* 35 (6) (1995) 537–550.
- [7] **A.N. Panchenko, A.S. Polyakevich, E.F. Sosnin, V.F. Tarasenko**, Glow discharge in excilamps at low pressure, *Izvestiya vuzov. Fizika.* 6 (1999) 50–66 (in Russian).
- [8] **J.P. Boeuf, L.C. Pitchford**, BOLSIG (freeware). SIGLORF (freeware). Kinema Research & Software [web-site]: <http://www.sni.net/siglo/>
- [9] **V.E. Golant, A.P. Zhilinsky, I.E. Sakharov**, *Fundamentals of plasma physics*. John Wiley & Sons Inc, 1980.
- [10] **H.W. Ellis, E.W. McDaniel, D.L. Albritton et al.**, Transport properties of gaseous ions over a wide energy range. Part II, Atomic data and nuclear data tables. 22 (3) (1978) 179–217.
- [11] **T.H.Y. Yeung**, Recombination coefficient for positive and negative ions, *Proc. Phys. Soc. (London)*. 71 (3) (1958) 341–346.
- [12] **H.-L. Chen, R.E. Center, D.W. Trainor, W.I. Fyfe**, Dissociation of fluorine by electron impact, *J. Appl. Phys.* 48 (6) (1977) 2297–2305.
- [13] **M.J. Church, D. Smith**, Ionic recombination of atomic and molecular ions in flowing after-glow plasmas, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 11 (16) (1978) 2199–2206.
- [14] **G.L. Rogoff, J.M. Kramer, R.B. Piejak**, A model for the bulk plasma in an RF chlorine discharge, *IEEE Trans. Plasma Sci.* V. PS-14 (2) (1986) 103–111.
- [15] **P.S. Ganas**, Electron impact excitation cross sections for chlorine, *J. Appl. Phys.* 63 (2) (1988) 277–279.
- [16] **A.P. Golovitskii, L.D. Tsendin**, Simple analytical formulas for estimating the parameters of the positive column a glow discharge in electronegative gases, *Tech. Phys.* 59 (3) (2014) 353–359.
- [17] **A.P. Golovitskii, S.N. Kan**, Characteristics of UV excimer radiation from a continuous low pressure glow discharge, *Opt. Spectrosc.* 75 (3) (1993) 357–360.
- [18] **A.P. Golovitskii**, Low-current glow discharge in electronegative gases, *St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics.* 1 (116) (2011) 118–123.
- [19] **A.N. Panchenko, V.F. Tarasenko**, Radiation characteristics of subnormal glow discharge in mixtures of inert gases and halogens, *Opt. Spectrosc.* 26 (3) (1998) 337–339.



THE AUTHORS

GOLOVITSKII Alexander P.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

alexandergolovitski@yahoo.com

Головицкий А.П. ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО СТОЛБА ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА СРЕДНЕГО ДАВЛЕНИЯ, СОДЕРЖАЩЕГО ГАЛОГЕНЫ.

Даны методические рекомендации по оценке параметров плазмы положительного столба электроотрицательного тлеющего разряда низкого и среднего давления, содержащего галогены, при помощи несложных аналитических формул, исходя из внешних, легко измеряемых и контролируемых параметров разряда, и без привлечения сложного численного моделирования. Путем сравнения результатов аналитических расчетов с результатами глобальной численной модели названного разряда продемонстрирована пригодность использования аналитических выражений для оценок параметров плазмы реальных разрядов.

ГАЗОВЫЙ РАЗРЯД, ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ГАЗ, ГАЛОГЕН, ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ СТОЛБ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Головицкий А.П. Простые аналитические формулы для оценки параметров положительного столба электроотрицательного тлеющего разряда при наличии галогенов в составе газовой смеси // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 11. С. 21–30.
- [2] Грановский В.Л. Электрический ток в газе. М.: ГИТТЛ, 1952, 433 с.
- [3] Lichtenberg A.J., Kouznetsov I.G., Lee Y.T. et al. Modelling plasma discharges at high electronegativity // Plasma Sources Sci. Technol. 1997. Vol. 6. Pp. 437–449.
- [4] Головицкий А.П. Моделирование положительного столба тлеющего разряда в смеси инертных газов и хлора с учетом диссоциации молекул хлора // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 3. С. 45–54.
- [5] Volynets V.N., Lukyanova A.V., Rakhimov A.T. et al. Experimental and theoretical study of the CF₄ DC glow discharge positive column // J. Phys. D: Appl. Phys., 1993. Vol. 26. Pp. 647–656.
- [6] Tiedtke K., Schwabedissen A., Schröder G., Böttcher W. Gas density distributions and reduced field strengths of the positive column of low pressure XeCl* glow discharges // Contributions to Plasma Physics. 1995. Vol. 35. No. 6. Pp. 537–550.
- [7] Панченко А.Н., Полякевич А.С., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф. Тлеющий разряд в эксцилмпах низкого давления // Известия ВУЗов. Физика. 1999. № 6. С. 50–66.
- [8] Boeuf J.P., Pitchford L.C. BOLSIG (freeware). SIGLORF (freeware). [Электронный ресурс]. Kinema Research & Software [web-сайт]. Режим доступа: <http://www.sni.net/siglo/>
- [9] Голупт В.Е., Жилинский А.П., Сахаров И.Е. Основы физики плазмы. М.: Атомиздат, 1977. 384 с.
- [10] Ellis H.W., McDaniel E.W., Albritton D.L. et al. Transport properties of gaseous ions over a wide energy range. Part II // Atomic data and nuclear data tables. 1978. Vol. 22. No. 3. Pp. 179–217.
- [11] Yeung T.H.Y. Recombination coefficient for positive and negative ions // Proc. Phys. Soc. (London). 1958. Vol. 71. No. 3. Pp. 341–346.
- [12] Chen H.-L., Center R.E., Trainor D.W., Fyfe W.I. Dissociation of fluorine by electron impact // J. Appl. Phys. 1977. Vol. 48. No. 6. Pp. 2297–2305.
- [13] Church M.J., Smith D. Ionic recombination of atomic and molecular ions in flowing afterglow plasmas // J. Phys. D: Appl. Phys. 1978. Vol. 11. No. 16. Pp. 2199–2206.
- [14] Rogoff G.L., Kramer J.M., Piejak R.B. A model for the bulk plasma in an RF chlorine discharge // IEEE Trans. Plasma Sci. 1986. Vol. PS-14. No. 2. Pp. 103–111.
- [15] Ganas P.S. Electron impact excitation cross sections for chlorine // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 63. No. 2. Pp. 277–279.
- [16] Головицкий А.П., Цендин Л.Д. Простые аналитические формулы для оценки параметров положительного столба тлеющего разряда в электроотрицательных газах // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 3. С. 44–49.
- [17] Головицкий А.П., Кан С.Н. Характеристики ультрафиолетового эксимерного излучения непрерывного тлеющего разряда низкого давления // Оптика и спектроскопия. 1993. Т. 75. № 3. С. 604–609.
- [18] Головицкий А.П. Слаботочный тлеющий разряд низкого давления в электроотрицатель-

ных газах // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2011. № 1(116). С. 118–123.

[19] Панченко А.Н., Тарасенко В.Ф. Излуча-

тельные характеристики поднормального тлеющего разряда в смесях инертных газов и галогенов // Оптика и спектроскопия. 1998. Т. 84. № 3.

С. 389–392.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ГОЛОВИЦКИЙ Александр Петрович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

alexandergolovitski@yahoo.com



DOI: 10.5862/JPM.213.8

УДК 537.533.2

*А.В. Архипов*¹, *П.Г. Габдуллин*¹, *Н.М. Гнучев*¹,
*С.Н. Давыдов*¹, *С.И. Крель*¹, *Б.А. Логинов*²

¹ Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет, г. Санкт-Петербург

² Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Москва

ПОЛЕВАЯ ЭМИССИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ НАНОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА

Исследовано влияние технологии приготовления порошков нанопористого углерода на их способность к низковольтной полевой эмиссии электронов. Образцы нанопористого углерода, произведенные из разных карбидов путем хлорирования при различной температуре, демонстрировали сходные эмиссионные свойства (пороговые значения электрического поля в диапазоне 2 – 3 В/мкм) при условии, что полученный материал имел пористую структуру с характерным размером пор 0,5 – 1,2 нм и высоким значением удельной поверхности (> 800 м²/г). Вид эмиссионных характеристик большинства образцов отклонялся от предсказаний классической теории Фаулера – Нордгейма. Предлагаемая модель механизма наблюдавшейся низковольтной эмиссии основана на предположении о ключевой роли относительно крупных (20 – 100 нм) углеродных частиц луковичной структуры, которые присутствовали в образцах.

НАНОПОРИСТЫЙ УГЛЕРОД, АВТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ, УГЛЕРОДНЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ, ГРАФИТОПОДОБНАЯ НАНОЧАСТИЦА.

В течение последнего десятилетия многие формы наноструктурированного углерода стали рассматриваться в качестве перспективных материалов для использования в составе «холодных» источников электронов [1, 2]. Первыми из них практическое применение нашли углеродные нанотрубки (УНТ) [3], ныне используемые в источниках микроволнового [4, 5], оптического [6] и рентгеновского [7, 8] излучений, в плазменных устройствах [9], космических двигателях [10], микроэлектронных компонентах [11, 12] и датчиках [13]. Однако технологии изготовления упорядоченных массивов УНТ остаются достаточно сложными и дорогими. Помимо этого, остается нерешенной проблема деградации свойств таких массивов в процессе работы [3, 7, 14 – 16]. Благодаря высочайшему геометрическому аспектному соотношению, УНТ обеспечивают значительное усиление приложенного электрического поля на локальных участках своей поверхности, что и определяет их высокую эмиссионную эффективность. Однако концентрация электрического тока,

пондеромоторных сил и ионной бомбардировки на этих локальных участках приводит к их ускоренному разрушению. Это обстоятельство стимулирует активные исследования альтернативных нанотрубкам углеродных эмиссионных материалов и структур, включая наноалмазные [17 – 25], нанографитовые [2, 26 – 28], аморфные [29 – 31] и композитные [32 – 36] пленки. Общими чертами всех перечисленных материалов являются неоднородность состава и (в большей или меньшей степени) разупорядоченность структуры. Они характеризуются относительно гладкой топографией поверхности, и «геометрическая» оценка коэффициента усиления приложенного электрического поля β дает значения, недостаточные для описания экспериментально наблюдаемой низковольтной эмиссии в рамках классической теории Фаулера – Нордгейма. Для объяснения этого явления были разработаны несколько принципиально различных моделей [24 – 26, 31 – 33, 37 – 40]. Чаще всего предлагаемые механизмы эмиссии включают в себя многосту-

пенчатый туннельный перенос электронов между наноразмерными областями с сильно различающимися электронными свойствами [2, 18 – 20, 41 – 47].

Объекты исследования и их физико-химические свойства

В данной работе были исследованы автоэмиссионные свойства нанопористого углерода (НПУ) – одного из таких нанопористых материалов с разупорядоченной структурой. Свойства подобных материалов были описаны ранее, например, в статьях [48, 49]. В представляемой работе изучалась одна из форм НПУ, получаемая путем высокотемпературного хлорирования карбидов [50–55]. Селективное химическое травление удаляет атомы всех элементов, за исключением углерода, и формирует твердотельную структуру с высокой пористостью. Благодаря развитой поверхности, однородности размера пор, высокой сорбционной способности, достаточно высокой электропроводности и механической прочности, НПУ, получаемый из карбидов, считают перспективным материалом для различных приложений, включая использование в составе холодных эмиттеров электронов [56].

Подробное описание методов приготовления и типичные параметры структуры образцов, приготовленных из карбидов бора, циркония, титана и молибдена, приведены в работах [53 – 55]. Эти параметры

существенно различаются. Средний размер пор в образцах НПУ, полученных из V_4C_5 и Mo_2C , приблизительно в пять раз больше аналогичного параметра для производных ZrC и TiC . Как следствие, последние обладают почти вдвое большей кажущейся плотностью, при этом значения пикнометрической плотности (плотность углеродного «скелета» без учета объема пор) для всех образцов близки.

В ходе данной работы исследовались также образцы НПУ, полученные из карбида кремния. В работе [55] показано, что разброс величин размера пор для этих образцов оказался больше, чем для образцов, произведенных из иных карбидов. Наблюдалась существенная зависимость размера пор от температуры хлорирования. Для образцов, полученных при низкой температуре (700 – 900 °С), размер был близок к 1 нм. При повышении температуры процесса до 1200 °С появлялись и более крупные поры (мезопоры). При этом плотность (и кажущаяся, и пикнометрическая) получаемого НПУ уменьшалась, вероятно, из-за роста эффективности травления самого углерода. Обработка при 2000 °С приводила к получению материала, содержащего лишь мезопоры. Углеродный скелет терял при этом более половины своей массы и претерпевал перестройку, приводившую к многократному снижению величины удельной поверхности.

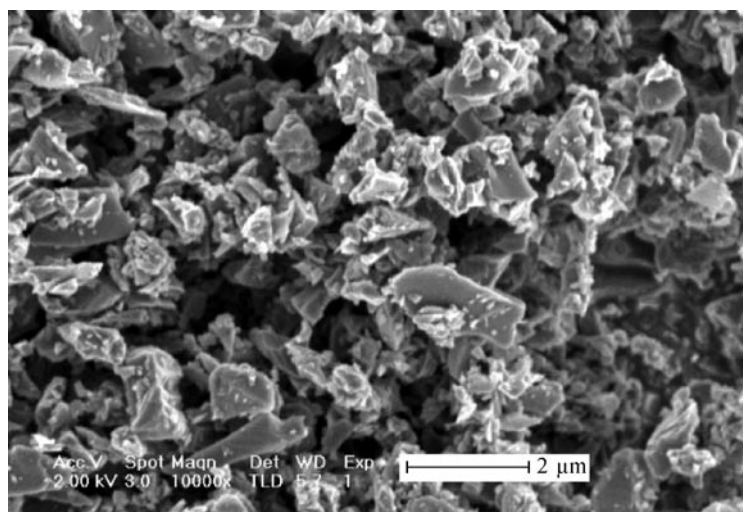


Рис. 1. Типичное обзорное изображение поверхности образца НПУ (получен хлорированием SiC при 1200 °С); использован сканирующий электронный микроскоп

Морфологию поверхности полученных образцов НПУ можно оценить, используя их микроскопические изображения. Все полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа обзорные изображения поверхности образца (с относительно невысоким увеличением и широким полем зрения) были подобны изображению, представленному на рис. 1.

Присутствующие на нем частицы микронных и субмикронных размеров «наследуют» форму частиц порошков карбидов, из которых получались порошки НПУ.

Изображения отдельных участков частиц НПУ с атомным разрешением, по-

лученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (HR TEM), приведены на рис. 2 (*a – c*). Они показывают, что исследуемый материал содержит как аморфные участки (см. рис. 2, *c*), так и области с выраженной кристаллической структурой (рис. 2, *a, b*). Внутри упорядоченных доменов атомные плоскости были изогнутыми (рис. 2, *b*) или изломанными (рис. 2, *a*), а расстояние между ними ($\sim 0,35$ нм) соответствовало постоянной решетки графита. Размеры таких доменов обычно составляли от 20 до 100 нм, однако иногда наблюдались и более крупные кристаллиты (см. рис. 2, *d*). Насколько можно судить

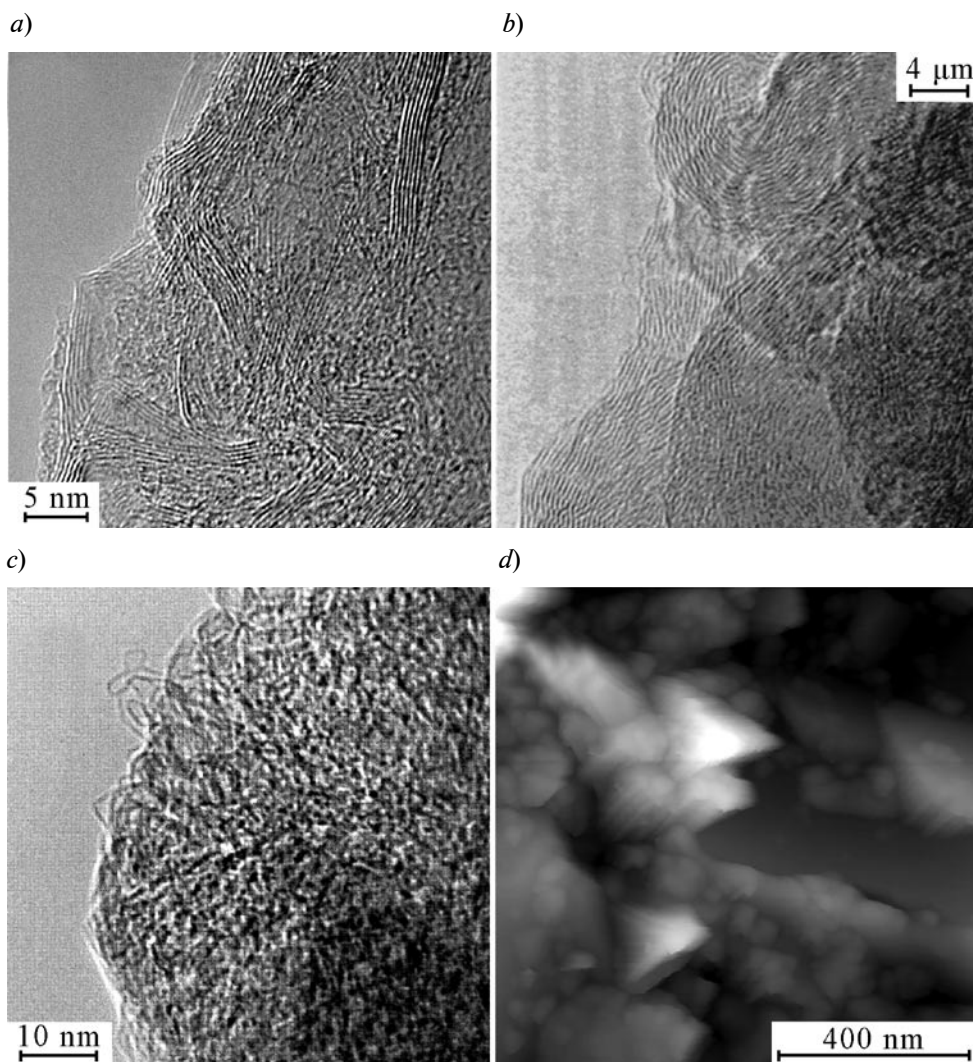


Рис. 2. Типичные изображения структуры образцов НПУ, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (*a – c*) и атомного силового микроскопа (*d*)

по микроскопическим данным для образцов НПУ, произведенных из одного и того же карбида, относительная доля упорядоченных доменов возрастала с увеличением температуры хлорирования [52, 55].

Эмиссионные свойства

Эмиссионные свойства образцов НПУ исследовались в экспериментальном приборе, описанном ранее [56], в техническом вакууме, при давлении остаточного газа не выше 10^{-6} Торр. Тестируемые порошки наносились на металлические подложки. Электрическое поле создавалось в плоском зазоре шириной 0,50 – 0,75 мм между образцом и вольфрамовым цилиндрическим анодом с плоским торцом. Диаметр анода составлял 6 мм. В ходе измерений образец мог прогреваться до температуры не выше 400 °С для удаления летучих загрязнений и осуществления процедуры термополевого активирования [56].

Все исследованные разновидности НПУ продемонстрировали сходные эмиссионные свойства. Токковые характеристики образцов, полученных из различных карбидов, сопоставлены на рис. 3. Во всех представленных случаях пороговая величина поля, соответствующая появлению минимального измеримого тока (доли наноампер), лежала

в диапазоне 2 – 3 В/мкм, что может быть оценено как проявление высокой эмиссионной эффективности. К сожалению, другие образцы тех же серий, изготовленные в том же процессе, могли демонстрировать значительно худшие эмиссионные свойства. Это свидетельствует об определенной нестабильности использовавшейся нами технологии и о связи эмиссионных параметров со слабо контролируемыми характеристиками получаемых образцов.

Образцы НПУ, произведенного из карбида кремния хлорированием при различных температурах, также были близки по эмиссионной эффективности (рис. 4). Исключение составила разновидность, полученная при самой высокой температуре процесса – 2000 °С. Для данной формы нанougлерода с наименьшим значением удельной поверхности эмиссионные токи не были получены в полях напряженностью до 10 В/мкм.

Измеренные в ходе тестирования токвые характеристики, как правило, имели приблизительно экспоненциальную форму (для полей, существенно превышающих эмиссионный порог). При представлении в координатах Фаулера – Нордгейма зависимость были близки к линейным (рис. 3, *b* и 4, *b*). В соответствии с классической теори-

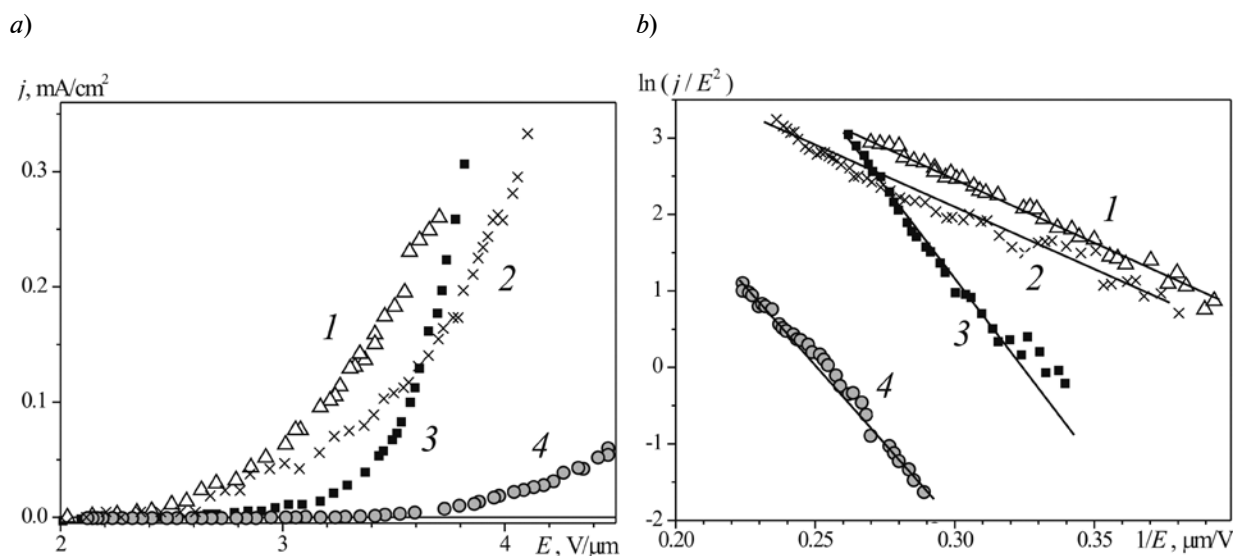


Рис. 3. Эмиссионные характеристики образцов НПУ в обычных координатах (*a*) и координатах Фаулера – Нордгейма (*b*); образцы произведены из различных карбидов: TiC (1), Mo₂C (2), ZrC (3), B₄C (4)

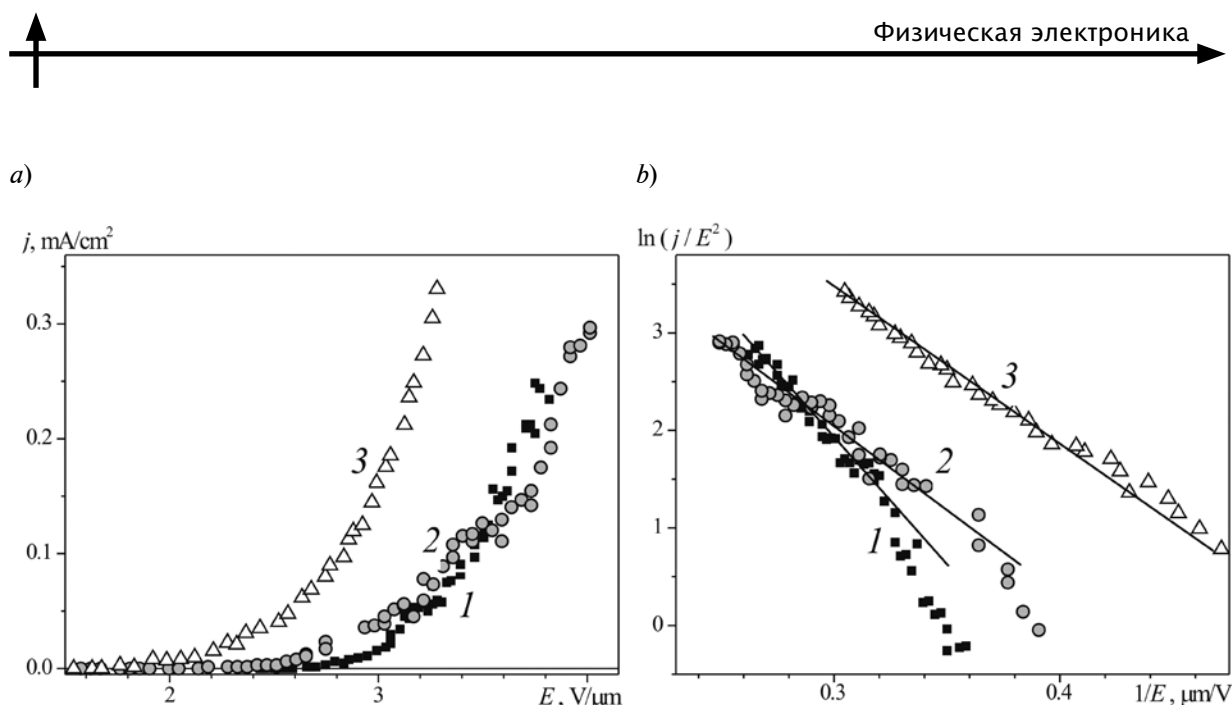


Рис. 4. Эмиссионные характеристики образцов НПУ в обычных координатах (а) и координатах Фаулера – Нордгейма (b); образцы произведены из SiC при различных температурах хлорирования, °C: 700 (1), 900 (2), 1200 (3)

ей, угол наклона этих прямых определяется отношением $\varphi^{3/2}/\beta$, где φ – работа выхода эмитирующего материала, а β – коэффициент усиления поля на эмитирующем участке поверхности. Для представленных экспериментальных характеристик это отношение варьируется в диапазоне от $2,0 \cdot 10^{-3}$ до $6,5 \cdot 10^{-3}$ эВ^{3/2}. Если для работы выхода использовать типичное для углеродных материалов значение $\varphi = 4,5$ эВ [28, 38, 57], то для коэффициента усиления поля получаем оценку $\beta = 1500$ – 4500 . Эти значения находятся в явном несоответствии с видом топографии поверхности, определяемым по микроскопическим данным (см. рис. 1, 2). Для более реалистичной оценки ($\beta = 10$), значения работы выхода окажутся равными $0,07$ – $0,16$ эВ. Для материала со столь низкой работой выхода нагрев до 400 °C должен был бы приводить к появлению тока термоэмиссии, плотность которого была бы ограничена полем его пространственного заряда на уровне более 10 А/см². Такой эмиссионный ток с относительно слабой зависимостью от приложенного поля в эксперименте не наблюдался. Следовательно, можно констатировать обычное для многих углеродных материалов расхождение экспериментальных данных с классической теорией полевой эмиссии.

Вблизи порога эмиссии отклонения вида токовых зависимостей от теоретических предсказаний были еще более заметны. На рис. 5 показаны характеристики, содержащие участки с нулевым или даже отрицательным наклоном. Будучи наиболее типичными для значений эмиссионного тока менее 3 – 5 мкА, такие особенности иногда наблюдались и при больших токах (рис. 5, b). Частота их появления была слишком высокой, чтобы их можно было объяснить случайными флуктуациями. Воспроизводимость кривых при многократных измерениях в нарастающем и падающем полях позволяет исключить еще ряд возможных объяснений, например нагрев активных центров и удаление поверхностных загрязнений протекающим током.

Присутствие «тонкой структуры» на начальных участках эмиссионных зависимостей и их плавный экспоненциальный рост в области больших токов можно объяснить статистическим усреднением индивидуальных характеристик отдельных эмиссионных центров, каждая из которых сама по себе может иметь сложную форму. Вблизи порогового значения поля число работающих центров обычно невелико [58]. С ростом приложенного напряжения оно возрастает, и усреднение становится более эффективным.

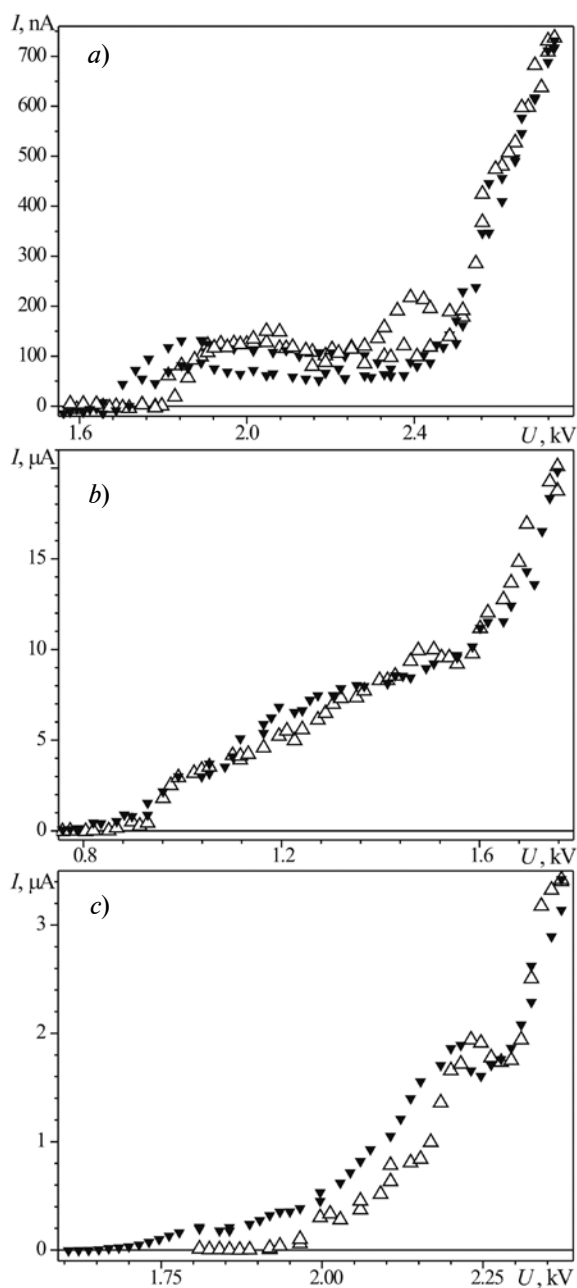


Рис 5. Начальные участки эмиссионных характеристик образцов НПУ; кривые получены в разных диапазонах приложенных напряжений и содержат воспроизводимые особенности. Время измерений каждой кривой составляло около 1 мин. Светлые и темные маркеры соответствуют увеличению и снижению напряжения соответственно

Таким образом, эксперименты, проведенные с несколькими разновидностями НПУ, продемонстрировали их способность

к низковольтной электронной эмиссии при условии наличия в их структуре наноразмерных пор, обеспечивающих высокие значения удельной поверхности. Как и для многих других форм нанougлерода, явление низковольтной полевой эмиссии из НПУ и некоторые особенности ее токовых характеристик, по-видимому, не находят адекватного описания в рамках теории Фаулера – Нордгейма. Это позволяет предположить, что действующий для данного материала эмиссионный механизм отличается от прямого туннелирования электронов в вакуум с состояний вблизи уровня Ферми поверхностного слоя эмиттера.

Обсуждение результатов

Явление низковольтной эмиссии электронов из наноструктурированного углерода часто ассоциируют с усилением приложенного поля образованиями с высоким геометрическим аспектным соотношением (нанотрубками, волокнами и т. п.), даже если такие элементы не создавались специально и присутствуют лишь в качестве технологического загрязнения [58 –60]. Хотя такое объяснение в ряде случаев может быть справедливым, мы считаем, что для исследованных нами материалов мог реализоваться иной механизм облегченной эмиссии. Помимо самого факта эмиссии в относительно слабом поле, предлагаемая модель объясняет и некоторые наблюдавшиеся ранее особенности эмиссии из НПУ:

- обсуждавшуюся выше «тонкую структуру» токовых характеристик вблизи порога эмиссии;

- гистерезис эмиссии в импульсных полях (с характерными временами порядка микросекунд) [61];

- широкое (до 1 эВ) энергетическое распределение эмитированных электронов [62].

- невысокое значение коэффициента усиления поля на внешней, вакуумной границе эмиссионного центра ($\beta \sim 15$), полученное в работе [63] на основании анализа токовых характеристик, измеренных в импульсных полях с варьируемым временем нарастания и спада; связанную с этим особенность энергетического положения «эмиссионно-



го» электронного состояния для НПУ — по оценке, проведенной в этой работе, его энергия относительно уровня вакуума составила 0,3 – 0,6 эВ, что много меньше величины работы выхода углерода (4,5 – 5,0 эВ).

Мы считаем, что все эти особенности эмиссионного поведения НПУ находят объяснение в рамках двухстадийной модели эмиссии [2, 18 – 20, 41 – 47] с обсуждаемыми ниже дополнениями. В соответствии с моделью, электроны переносятся в вакуум с состояний вблизи уровня Ферми объема эмиттера (E_F) не напрямую, а через промежуточные состояния с существенно более высокой энергией, локализованные вблизи его границы. Их природа может быть различной для разных форм нанокристалла. Для электронов, заполнивших такие высокоэнергетические уровни в результате локального отклонения системы от термодинамического равновесия, вероятность дальнейшего перехода в вакуум оказывается большей, чем для электронов с энергиями вблизи E_F , благодаря меньшей высоте и большей прозрачности для них поверхностного барьера. Чтобы связанный с такими «горячими» электронами эмиссионный механизм мог эффективно реализоваться, должны быть выполнены следующие условия:

(а) приложенное извне электрическое поле должно проникать в эмиттирующую структуру на глубину достаточную, чтобы служить источником энергии для генерации горячих электронов;

(б) внутри этой структуры поле должно концентрироваться на внутренних границах раздела, чтобы передаваемая электронам дополнительная энергия могла быть соизмеримой по величине с работой выхода ϕ ;

(в) образующиеся в эмиссионной структуре горячие электроны должны иметь возможность достигать вакуумного барьера и оставаться в его окрестности без термализации в течение значительного времени.

Имеющаяся информация о структуре и свойствах НПУ позволяет считать, что приведенные условия в этом случае могут выполняться.

Согласно работам [50 – 55] и нашим собственным данным, НПУ представляет собой пористый конгломерат небольших

(1 – 2 нм) «чешуек» графена с включением более крупных (50 – 200 нм) частиц, каждая из которых имеет «луковичную» структуру графитовых слоев либо окружена графитоподобными оболочками. Такой материал представляет собой полупроводник p -типа [51], то есть характеризуется ненулевой шириной запрещенной зоны и расположением уровня Ферми вблизи потолка валентной зоны. Избыток дырок формируется за счет захвата электронов локальными состояниями на границах зерен, объем которых оказывается заряженным положительно по отношению к границе. Вызванный этим изгиб зон изолирует зерна друг от друга, что позволяет приложенному извне полю проникать в материал. Это поле концентрируется на границах зерен (рис. 6). Связанный с этим коэффициент его усиления можно приблизительно оценить путем решения простой электростатической задачи, где зерно может быть представлено проводящей сферой радиуса R , расположенной на малом расстоянии h (ширина туннельного зазора) от проводящей плоскости (поверхность «остальной части» эмиттера). При приложении внешнего поля E по нормали к плоскости его локальное усиление в зазоре составит приблизительно $\beta_0 = AR/h$, где $A \approx 0,5$. Например, для зерна размером 80 нм и зазора шириной 0,4 нм коэффициент «внутреннего» усиления поля достигнет 100, что уже может оказаться достаточным для оцениваемой модели. В работе [64] аналогичная задача решена для частиц из sp^2 -углерода внутри аморфного слоя на поверхности проводящей подложки и получены значения коэффициента усиления поля до 300. В этих условиях разность потенциалов между соседними зернами достигнет 1 В при весьма умеренных напряженностях внешнего поля (< 10 В/мкм), и электроны, туннелирующие через разделяющий зерна зазор, окажутся на уровнях, расположенных существенно выше локального уровня Ферми (см. рис. 6).

Однако для влияния на эмиссионную эффективность необходимо еще, чтобы горячие электроны, инжектированные в зерно поверхностного слоя со стороны объема эмиттера, достигли его противоположной,

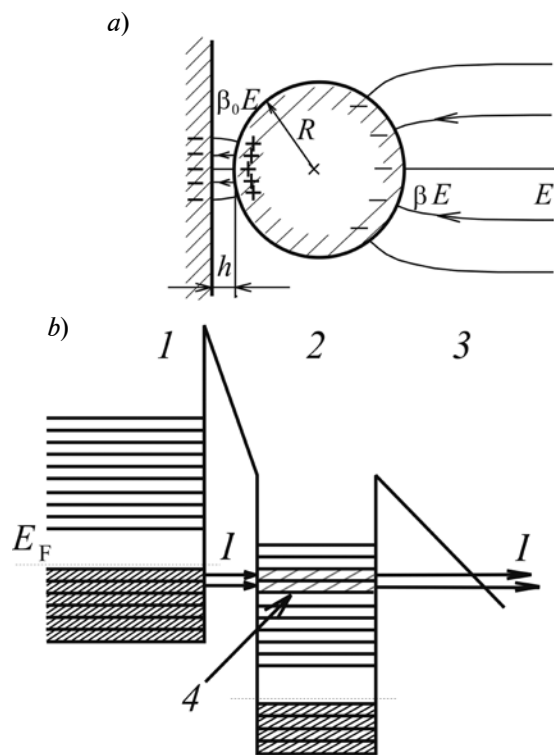


Рис. 6. Предполагаемая структура эмиссионного центра НПУ: упрощенная геометрическая модель (а) и соответствующая энергетическая диаграмма (б); I – объем эмиттера, 2 – наночастица, 3 – вакуум, 4 – долгоживущие горячие электроны; R – радиус наночастицы, h – зазор между ней и проводящей плоскостью, E_F – уровень Ферми, I – эмиссионный ток, E – напряженность внешнего электрического поля; β , β_0 – коэффициенты общего и локального усиления поля

вакуумной, границы и пребывали вблизи нее длительное время без релаксации на свободные нижерасположенные состояния. Согласно результатам недавних исследований [65, 66], такая возможность действительно может реализоваться для среды, составленной из изолированных частиц размером порядка 30 нм или менее. Время релаксации электронов в таких наночастицах очень велико по сравнению с этой величиной для монокристаллов или частиц большего размера. Причина этого – так называемый «эффект бутылочного горла» (“phonon bottleneck effect” [67 – 69]). Суть этого явления в том, что с уменьшением размера частицы уменьшается и плотность

состояний в ее зоне проводимости, что приводит к появлению там энергетических зазоров, превышающих максимально возможную энергию фонона. Результатом становится многократное снижение эффективности электрон-фононного взаимодействия как основного механизма энергетических потерь электронов. Экспериментально подтверждено [70], что среднее время жизни горячих носителей в наночастицах может превышать 1 нс, что в рассматриваемом случае более чем достаточно для их дрейфа через наночастицу к вакуумному барьеру. Экстремально большие значения времен релаксации позволили бы объяснить и гистерезис эмиссии в импульсном поле, описанный в статье [61].

Таким образом, присутствие в составе НПУ проводящих графитоподобных частиц оптимального размера (порядка десятков нм) может обеспечить выполнение всех описанных выше условий, необходимых для реализации двухступенчатого механизма низковольтной полевой эмиссии. Такие частицы способны усиливать приложенное извне электрическое поле на внутренних границах. С точки зрения возможности создания стабильных и долговечных эмиттеров, такой вариант имеет преимущества, по сравнению с концентрацией поля на локальных участках границы с вакуумом, так как области усиленного поля защищены от ионной бомбардировки, для них обеспечены лучшие условия теплоотвода и т. п. Вторая функция наночастиц оптимального размера может состоять в долговременной «консервации» горячих электронов, инжектированных из других частей эмиттера, что оказывается возможным не только для состояний дна зоны проводимости (как в случае эмиттеров на основе алмаза), но и практически для любых состояний, на которых могут оказаться электроны. Поэтому наноструктурированные материалы при оптимальном размере доменов могут проявлять свойство низковольтной эмиссии независимо от типа гибридизации содержащегося в них углерода и величины сродства к электрону. Пребывание углерода в sp^3 -состоянии может быть даже менее предпо-



чительным, поскольку наличие широкой запрещенной зоны может затруднять инжекцию в материал горячих носителей при относительно небольшой разности потенциалов, формирующейся между соседними наноразмерными доменами (см. рис. 6).

Заключение

Проведенное исследование нанопористого углерода продемонстрировало способность данного материала к низковольтной полевой эмиссии электронов. Его эмиссионные свойства относительно слабо зависели от особенностей структуры и технологии изготовления, в том числе состава исходного карбида и температуры химической обработки. Единственным исключением стали образцы НПУ, изготовленные из SiC хлорированием при наивысшей температуре 2 000 °С. Такие образцы практически не обладали наноструктурой и не эмити-

ровали электроны во всем диапазоне прикладывавшихся электрических полей. Полученные результаты находят объяснение в рамках двухстадийной модели эмиссии. Мы считаем, что графитоподобные частицы размером 20 – 200 нм, присутствующие в поверхностном слое образцов НПУ, могут играть ключевую роль в эмиссионном механизме. Они выполняют одновременно две важные функции: во-первых, обеспечивают многократное усиление напряженности приложенного извне электрического поля на туннельных переходах, отделяющих такие частицы от остальной части эмиттера, и, во-вторых, создают условия для длительного сохранения неравновесного энергетического распределения электронов, инжектируемых в эти частицы через туннельные переходы.

Работа частично финансировалась из средств гранта Минобрнауки РФ 11.G34.31.0041.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Xu N.S., Ejaz Huq S. Novel cold cathode materials and applications // Mater. Sci. Eng. R. 2005. Vol. 48. No. 2–5. Pp. 47–189.
- [2] Obratsov A.N. Vacuum electronic applications of nanocarbon materials. In: Nanoengineered nanofibrous materials. Edited by S. Guceri, Yu. G. Gogotsi, V. Kuznetsov. Dordrecht-Boston-London: Kluwer Acad. Publ., 2004. Pp. 329–339.
- [3] Елецкий А.В. Холодные полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок // УФН. 2010. Т. 180. Вып. 9. С. 897–930.
- [4] Teo K.B.K., Minoux E., Hudanski L., et al. Microwave devices: Carbon nanotubes as cold cathodes // Nature. 2005. Vol. 437. No. 7061. P. 968.
- [5] Dispenza M., Brunetti F., Cojocar C.-S., et al. Towards a THz backward wave amplifier in European OPTHER project // Proc. SPIE. 2010. Vol. 7837. 783706.
- [6] Huang J.X., Chen J., Deng S.Z., et al. Field-emission fluorescent lamp using carbon nanotubes on a wire-type cold cathode and a reflecting anode // J. Vac. Sci. Technol. B. 2008. Vol. 26. Pp. 1700–1704.
- [7] Li Tolt Z., McKenzie C., Espinosa R., et al. Carbon nanotube cold cathodes for application in low current x-ray tubes // J. Vac. Sci. Technol. B. 2008. Vol. 26. Pp. 706–710.
- [8] Wang S., Calderon X., Peng R., et al. Carbon nanotube field emission multipixel x-ray array source for microradiotherapy application // Appl. Phys. Lett. 2011. Vol. 98. 213701.
- [9] Zou Q., Wang M.Z., Yang Y.L. Field emission from multiwall carbon nanotubes in gas for producing microplasma discharge // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 106. 013305.
- [10] Kronhaus I., Kapulkin A., Guelman M. Field emission cathode with electron optics for use in Hall thrusters // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 108. 054507.
- [11] Natarajan S., Parker C.B., Glass J.T., et al. High voltage microelectromechanical systems platform for fully integrated, on-chip, vacuum electronic devices // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92. 224101.
- [12] Manohara H., Dang W.L., Siegel P.H., et al. Field emission testing of carbon nanotubes for THz frequency vacuum microtube sources // Proc. SPIE. 2004. Vol. 5343. Pp. 227–234.
- [13] Choi I.M., Woo S.Y., Song H.W. Improved metrological characteristics of a carbon-nanotube-based ionization gauge // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. 023107.
- [14] Baik C.-W., Lee J., Choi J.H., et al. Structural degradation mechanism of multiwalled carbon nanotubes in electrically treated field emission // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 96. 023105.
- [15] Liang X.H., Deng S.Z., Xu N.S., et al. Noncatastrophic and catastrophic vacuum

breakdowns of carbon nanotube film under direct current conditions // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101. 063309.

[16] **Bocharov G.S., Eletsii A.V.** Degradation of a CNT-based field emission cathode due to ion sputtering // *Fullerenes Nanotubes Car. Nanost.* 2012. Vol. 20. Pp. 444–450.

[17] **Getty S.A., Auciello O., Sumant A.V., et al.** Characterization of nitrogen-incorporated ultrananocrystalline diamond as a robust cold cathode material // *Proc SPIE.* 2010. Vol. 7679. 76791N.

[18] **Nose K., Fujita R., Kamiko M., Mitsuda Y.** Electron field emission from undoped polycrystalline diamond particles synthesized by microwave-plasma chemical vapor deposition // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2012. Vol. 30. 011204.

[19] **Tordjman M., Bolker A., Saguy C., Kalish R.** Temperature dependence of reversible switch-memory in electron field emission from ultrananocrystalline diamond // *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 101. 173116.

[20] **Jarvis J.D., Andrews H.L., Ivanov B., et al.** Resonant tunneling and extreme brightness from diamond field emitters and carbon nanotubes // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 108. 094322.

[21] **Zhai C.X., Yun J.N., Zhao L.L., et al.** Effect of annealing on field emission properties of nanodiamond coating // *Physica B.* 2011. Vol. 406. Pp. 1124–1128.

[22] **Cheng H.F., Horng C.C., Chiang H.Y., et al.** Modification on the microstructure of ultrananocrystalline diamond films for enhancing their electron field emission properties via a two-step microwave plasma enhanced chemical vapor deposition process // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115. Pp. 13894–13900.

[23] **Uppireddi K., Weiner B.R., Morell G.** Study of the temporal current stability of field-emitted electrons from ultrananocrystalline diamond films // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 103. 104315.

[24] **Yamaguchi H., Masuzawa T., Nozue S., et al.** Okano K. Electron emission from conduction band of diamond with negative electron affinity // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 80. 165321.

[25] **Masuzawa T., Sato Y., Kudo Y., et al.** Correlation between low threshold emission and C–N bond in nitrogen-doped diamond films // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2011. Vol. 29. 02B119.

[26] **Koh A.T.T., Foong Y.M., Yu J., et al.** Understanding tube-like electron emission from nanographite clustered films // *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 110. 034903.

[27] **Krivchenko V.A., Pilevsky A.A., Rakhimov A.T., et al.** Nanocrystalline graphite: Promising material for high current field emission cathodes //

J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107. 014315.

[28] **Busta H.H., Espinosa R.J., Rakhimov A.T., et al.** Performance of nanocrystalline graphite field emitters // *Sol. St. Electron.* 2001. Vol. 45. Pp. 1039–1047.

[29] **Panwar O.S., Khan M.A., Satyanarayana B.S., et al.** Effect of high substrate bias and hydrogen and nitrogen incorporation on density of states and field-emission threshold in tetrahedral amorphous carbon films // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2010. Vol. 28. Pp. 411–422.

[30] **Xu L., Wang C., Hu C.Q., et al.** Field electron emission enhancement of amorphous carbon through a niobium carbide buffer layer // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 105. 014302.

[31] **Carey J.D., Silva S.R.P.** Field emission from amorphous semiconductors // *Sol. St. Electron.* 2001. Vol. 45. Pp. 1017–1024.

[32] **Karabutov A.V., Frolov V.D., Konov V.I., et al.** Low-field electron emission of diamond/pyrocarbon composites // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2001. Vol. 19. Pp. 965–970.

[33] **Ahmed S.F., Moon M.W., Lee K.R.** Enhancement of electron field emission property with silver incorporation into diamondlike carbon matrix // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 92. 193502.

[34] **Zhao Y., Zhang B., Yao N., et al.** Improved field emission properties from metal-coated diamond films // *Diamond Relat. Mater.* 2007. Vol. 16. Pp. 650–653.

[35] **Uppireddi K., Weiner B.R., Morell G.** Field emission stability and properties of simultaneously grown microcrystalline diamond and carbon nanostructure films // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2010. Vol. 28. Pp. 1202–1205.

[36] **Huang P.C., Shih W.C., Chen H.C., Lin I.N.** The induction of a graphite-like phase on diamond films by a Fe-coating/post-annealing process to improve their electron field emission properties // *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 109. 084309.

[37] **Рейх К.В., Эйдельман Е.Д., Вуль А.Я.** Определение разности температур в углеродных наноструктурах при полевой эмиссии // *ЖТФ.* 2007. Т. 77. Вып. 7. С. 123–126.

[38] **Ilie A., Hart A., Flewitt A.J., et al.** Effect of work function and surface microstructure on field emission of tetrahedral amorphous carbon // *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 88. Pp. 6002–6010.

[39] **Forbes R.G.** Low-macroscopic-field electron emission from carbon films and other electrically nanostructured heterogeneous materials: hypotheses about emission mechanism // *Sol. St. Electron.* 2001. Vol. 45. Pp. 779–808.

[40] **Carey J.D., Silva S.R.P.** Disorder, clustering, and localization effects in amorphous carbon // *Phys. Rev. B.* 2004. Vol. 70. 235417.

- [41] Geis M.W., Efremow N.N., Krohn K.E., et al. A new surface electron-emission mechanism in diamond cathodes // *Nature*. 1998. Vol. 393. Pp. 431–435.
- [42] Silva S.R.P., Amaratunga G.A.J., Okano K. Modeling of the electron field emission process in polycrystalline diamond and diamond-like carbon thin films // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 1999. Vol. 17. Pp. 557–561.
- [43] Shi X., Cheah L.K., Tay B. K., Silva S.R.P. Electron field emission from surface treated tetrahedral amorphous carbon films // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 74. Pp. 833–835.
- [44] Obratsov A.N., Zakhidov A.A. Low-field electron emission from nanocarbons // *Diamond Relat. Mater.* 2004. Vol. 13. Pp. 1044–1049.
- [45] Altman I.S., Pikhitsa P.V., Choi M. Two-process model of electron field emission from nanocarbons: Temperature effect // *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 96. Pp. 3491–3493.
- [46] Gupta S., Morell G., Weiner B.R. Electron field-emission mechanism in nanostructured carbon films: A quest // *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95. Pp. 8314–8320.
- [47] Xie W.G., Chen J., Chen J., et al. Effect of hydrogen treatment on the field emission of amorphous carbon film // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101. 084315.
- [48] Lai S.H., Chang K.L., Shih H.C., et al. Electron field emission from various morphologies of fluorinated amorphous carbon nanostructures // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 85. Pp. 6248–6250.
- [49] Ojima M., Hiwatashi S., Araki H., et al. Pore size dependence of field emission from nanoscale porous carbon // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88. 053103.
- [50] Smorgonskaya E., Kyutt R., Danishevskii A., et al. X-ray and HRTEM structural studies of bulk nanoporous carbon materials produced from carbides // *J. Non-Cryst. Solids*. 2002. Vol. 299–302. Pt. 2. Pp. 810–814.
- [51] Вейнгер А.И., Шанина Б.Д., Данишевский А.М. и др. Электрофизические исследования нанопористых углеродных материалов, приготовленных из порошков карбида кремния // *ФТТ*. 2003. Т. 45. Вып. 6. С. 1141–1150.
- [52] Hoffman E.N., Yushin G., Barsoum M.W., Gogotsi Y. Synthesis of carbide-derived carbon by chlorination of Ti_2AlC // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17. Pp. 2317–2322.
- [53] Kravchik A.E., Kukushkina Ju.A., Sokolov V.V., Tereshchenko G.F. Structure of nanoporous carbon produced from boron carbide // *Carbon*. 2006. Vol. 44. Pp. 3263–3268.
- [54] Кравчик А.Е., Кукушкина Ю.А., Соколов В.В. и др. Структура нанопористого углерода, полученного из карбида и карбонитрида титана // *Журнал прикладной химии*. 2008. Т. 81. Вып. 10. С. 1605–1612.
- [55] Arkhipov A., Davydov S., Gabdullin P., et al. Field-induced electron emission from nanoporous carbons // *J. Nanomater.* 2014. Vol. 2014. 190232.
- [56] Бондаренко В.Б., Габдуллин П.Г., Гнучев Н.М. и др. Эмиссионные характеристики порошков из нанопористого углерода // *ЖТФ*. 2004. Т. 74. Вып. 10. С. 113–116.
- [57] Groening O., Nilsson L.-O., Groening P., Schlapbach L. Properties and characterization of chemical vapor deposition diamond field emitters // *Sol. St. Electron.* 2001. Vol. 45. Pp. 929–944.
- [58] Захидов А.А., Образцов А.Н., Волков А.П., Ляшенко Д.А. Статистический анализ низковольтной автоэлектронной эмиссии из наноуглерода // *ЖЭТФ*. 2003. Т. 124. Вып. 6(12). С. 1391–1397.
- [59] Koenigsfeld N., Kalish R., Hoffman A. Improved field emission at electric-discharge-conditioned sites on diamond surfaces due to the formation of carbon nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 82. Pp. 4687–4689.
- [60] Бабенко А.Ю., Дидейкин А.Т., Эйделман Е.Д. Графеновая «лестница» – модель центра полевой эмиссии на поверхности рыхлых наноуглеродных материалов // *ФТТ*. 2009. Т. 51. Вып. 2. С. 410–414.
- [61] Arkhipov A.V., Mishin M.V., Parygin I.V. Hysteresis of pulsed characteristics of field emission from nanocarbon materials // *Surf. Interface Anal.* 2007. Vol. 39. С. 149–154.
- [62] Davydov S.N., Gabdullin P.G., Ryumin M.A. Apparatus for investigating physical nature of nanoporous carbon structure field emission // *Abs. Int. Workshop on Fullerenes and Atomic Clusters, 2009, St. Petersburg, Russia, 6-10 July 2009 (A. F. Ioffe Institute, St.Petersburg, Russia 2009)*. P. 165.
- [63] Arkhipov A.V., Gabdullin P.G., Mishin M.V. On possible structure of field-induced electron emission centers of nanoporous carbon // *Fullerenes Nanotubes Car. Nanost.* 2011. Vol. 19. Pp. 86–91.
- [64] Kokkorakis G.C., Xanthakis J.P. Local electric field and enhancement factor around nanographitic structures embedded in amorphous carbon // *Surf. Interface Anal.* 2007. Vol. 39. Pp. 135–138.
- [65] Pandey A., Guyot-Sionnest P. Hot electron extraction from colloidal quantum dots // *Science*. 2008. Vol. 322. Pp. 929–932.
- [66] Tisdale W.A., Williams K.J., Timp B.A., et al. Hot-electron transfer from semiconductor nanocrystals // *Science*. 2010. V. 328. Pp. 1543–1547.
- [67] Benisty H. Reduced electron-phonon relaxation rates in quantum-box systems:

Theoretical analysis // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51. Pp. 13281–13293.

[68] **Inoshita T., Sakaki H.** Electron-phonon interaction and the so-called phonon bottleneck effect in semiconductor quantum dots // Physica B. 1996. Vol. 227. Pp. 373–377.

[69] **Nozik A.J.** Spectroscopy and hot electron

relaxation dynamics in semiconductor quantum wells and quantum dots // Annu. Rev. Phys. Chem. 2001. Vol. 52. Pp. 193–231.

[70] **Mukai K., Sugawara M.** Phonon bottleneck effect in quantum dots. In: self-assembled InGaAs/GaAs quantum dots. Academic Press: San Diego, 1999. Vol. 60. P. 209.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

АРХИПОВ Александр Викторович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
arkhipov@rphf.spbstu.ru

ГАБДУЛЛИН Павел Гарифович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
pavel-gabdullin@yandex.ru

ГНУЧЕВ Николай Михайлович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
gnuchev.nm@spbstu.ru

ДАВЫДОВ Сергей Николаевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
phys-el@spbstu.ru

КРЕЛЬ Святослав Игоревич – аспирант кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
8svyatoslav8@mail.ru

ЛОГИНОВ Борис Альбертович – начальник научно-исследовательской лаборатории атомной модификации и анализа поверхности полупроводников Национального исследовательского университета «МИЭТ».

124498, Российская Федерация, Москва, Зеленоград, проезд 4806, 5
logi@mice.ru

Arkhipov A.V., Gabdullin P.G., Gnuchev N.M., Davydov S.N., Krel S.I., Loginov B.A.
FIELD-INDUCED ELECTRON EMISSION FROM NANOPOROUS CARBONS OF VARIOUS TYPES.

Influence of fabrication technology on field electron emission properties of nanoporous carbon (NPC) has been investigated. Samples of NPC derived from different carbides via chlorination at different temperatures demonstrated similar low-field emission ability with threshold electric field 2 – 3 V/μm. This property correlated with the presence of nanopores with characteristic size 0.5 – 1.2 nm determining high values of specific surface area (> 800 m²/g) of the material. In most cases, current characteristics of emission were approximately linear in Fowler-Nordheim (FN) coordinates (excluding a low-current part near emission threshold), but the plots' slope angles were in notable disagreement with known material morphology and electronic properties, unexplainable within the frames of FN emission theory. We suggest that the actual emission mechanism for NPC involves hot electrons generated at internal boundaries, and that



emission centres may be associated with relatively large (20 – 100 nm) onion-like particles observed in many microscopy images.

NANOPOROUS CARBON, FIELD ELECTRON EMISSION, CARBON NANOMATERIALS, GRAPHITE-LIKE NANOPARTICLES.

REFERENCES

- [1] **N.S. Xu, S. Ejaz Huq**, Novel cold cathode materials and applications, *Mater. Sci. Eng. R.* 48 (2–5) (2005) 47–189.
- [2] **A.N. Obraztsov**, Vacuum electronic applications of nanocarbon materials. In: *Nanoengineered nanofibrous materials*. Edited by S. Gucer, Yu.G. Gogotsi, V. Kuznetsov; Kluwer Acad. Publ., Dordrecht-Boston-London, 2004, pp. 329–339.
- [3] **A.V. Eletsii**, Carbon nanotube-based electron field emitters, *Physics-Uspekhi*. 180 (9) (2010) 897–930.
- [4] **K.B.K. Teo, E. Minoux, L. Hudanski, et al.**, Microwave devices: Carbon nanotubes as cold cathodes, *Nature*. 437 (7061) (2005) 968.
- [5] **M. Dispenza, F. Brunetti, C.-S. Cojocar, et al.**, Towards a THz backward wave amplifier in European OPTHER project, *Proc. SPIE*. 7837 (2010) 783706.
- [6] **J.X. Huang, J. Chen, J.C. Deng, et al.**, Field-emission fluorescent lamp using carbon nanotubes on a wire-type cold cathode and a reflecting anode, *J. Vac. Sci. Technol. B*. 26 (2008) 1700–1704.
- [7] **Z. Li Tolt, C. McKenzie, R. Espinosa, et al.**, Carbon nanotube cold cathodes for application in low current x-ray tubes, *J. Vac. Sci. Technol. B*. 26 (2008) 706–710.
- [8] **S. Wang, X. Calderon, R. Peng, et al.**, Carbon nanotube field emission multipixel x-ray array source for microradiotherapy application, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 213701.
- [9] **Q. Zou, M.Z. Wang, Y.L. Yang**, Field emission from multiwall carbon nanotubes in gas for producing microplasma discharge, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 013305.
- [10] **I. Kronhaus, A. Kapulkin, M. Guelman**, Field emission cathode with electron optics for use in Hall thrusters, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 054507.
- [11] **S. Natarajan, C.B. Parker, J.T. Glass, et al.**, High voltage microelectromechanical systems platform for fully integrated, on-chip, vacuum electronic devices, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 224101.
- [12] **H. Manohara, W.L. Dang, P.H. Siegel, et al.**, Field emission testing of carbon nanotubes for THz frequency vacuum microtube sources, *Proc. SPIE*. 5343 (2004) 227–234.
- [13] **I.M. Choi, S.Y. Woo, H.W. Song**, Improved metrological characteristics of a carbon-nanotube-based ionization gauge, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 023107.
- [14] **C.-W. Baik, J. Lee, J.H. Choi, I. et al.**, Structural degradation mechanism of multiwalled carbon nanotubes in electrically treated field emission, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 023105.
- [15] **X.H. Liang, S.Z. Deng, N.S. Xu, et al.**, Noncatastrophic and catastrophic vacuum breakdowns of carbon nanotube film under direct current conditions, *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101 063309.
- [16] **G.S. Bocharov, A.V. Eletsii**, Degradation of a CNT-based field emission cathode due to ion sputtering, *Fullerenes Nanotubes Car. Nanost.* 20 (2012) 444–450.
- [17] **S.A. Getty, O. Auciello, A.V. Sumant, et al.**, Characterization of nitrogen-incorporated ultrananocrystalline diamond as a robust cold cathode material, *Proc SPIE*. 7679 (2010) 76791N.
- [18] **K. Nose, R. Fujita, M. Kamiko, Y. Mitsuda**, Electron field emission from undoped polycrystalline diamond particles synthesized by microwave-plasma chemical vapor deposition, *J. Vac. Sci. Technol. B*. 30 (2012) 011204.
- [19] **M. Tordjman, A. Bolker, C. Saguy, R. Kalish**, Temperature dependence of reversible switch-memory in electron field emission from ultrananocrystalline diamond, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 173116.
- [20] **J.D. Jarvis, H.L. Andrews, B. Ivanov, et al.**, Resonant tunneling and extreme brightness from diamond field emitters and carbon nanotubes, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 094322.
- [21] **C.X. Zhai, J.N. Yun, L.L. Zhao, et al.**, Effect of annealing on field emission properties of nanodiamond coating, *Physica B*. 406 (2011) 1124–1128.
- [22] **H.F. Cheng, C.C. Horng, H.Y. Chiang, et al.**, Modification on the microstructure of ultrananocrystalline diamond films for enhancing their electron field emission properties via a two-step microwave plasma enhanced chemical vapor deposition process// *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 13894–13900.
- [23] **K. Uppireddi, B.R. Weiner, G. Morell**, Study of the temporal current stability of field-emitted electrons from ultrananocrystalline diamond films, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 104315.
- [24] **H. Yamaguchi, T. Masuzawa, S. Nozue, et al.**, Electron emission from conduction band of diamond with negative electron affinity, *Phys. Rev. B*. 80 (2009) 165321.
- [25] **T. Masuzawa, Y. Sato, Y. Kudo, et al.**, Correlation between low threshold emission and C–N bond in nitrogen-doped diamond films, *J.*

Vac. Sci. Technol. B. 29 (2011) 02B119.

[26] **A.T.T. Koh, Y.M. Foong, J. Yu, et al.**, Understanding tube-like electron emission from nanographite clustered films, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 034903.

[27] **V.A. Krivchenko, A.A. Pilevsky, A.T. Rakhimov, et al.**, Nanocrystalline graphite: Promising material for high current field emission cathodes, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 014315.

[28] **H.H. Busta, R.J. Espinosa, A.T. Rakhimov, et al.**, Performance of nanocrystalline graphite field emitters, *Sol. St. Electron.* 45 (2001). Pp. 1039–1047.

[29] **O.S. Panwar, M.A. Khan, B.S. Satyanarayana, et al.**, Effect of high substrate bias and hydrogen and nitrogen incorporation on density of states and field-emission threshold in tetrahedral amorphous carbon films, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 28 (2010) 411–422.

[30] **L. Xu, C. Wang, C.Q. Hu, et al.**, Field electron emission enhancement of amorphous carbon through a niobium carbide buffer layer, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 014302.

[31] **J.D. Carey, S.R.P. Silva**, Field emission from amorphous semiconductors, *Sol. St. Electron.* 45 (2001) 1017–1024.

[32] **A.V. Karabutov, V.D. Frolov, et al.**, Low-field electron emission of diamond/pyrocarbon composites, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 19 (2001) 965–970.

[33] **S.F. Ahmed, M.W. Moon, K.R. Lee**, Enhancement of electron field emission property with silver incorporation into diamondlike carbon matrix, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 193502.

[34] **Y. Zhao, B. Zhang, N. Yao, et al.**, Improved field emission properties from metal-coated diamond films, *Diamond Relat. Mater.* 16 (2007) 650–653.

[35] **K. Uppireddi, B.R. Weiner, G. Morell**, Field emission stability and properties of simultaneously grown microcrystalline diamond and carbon nanostructure films, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 28 (2010) 1202–1205.

[36] **P.C. Huang, W.C. Shih, H.C. Chen, I.N. Lin**, The induction of a graphite-like phase on diamond films by a Fe-coating/post-annealing process to improve their electron field emission properties, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 084309.

[37] **K.V. Reich, E.D. Eidelman, A.Ya. Vul'** Determination of temperature difference in carbon nanostructures in field emission, *Tech. Phys.* 77 (7) (2007) 123–126.

[38] **A. Ilie, A.J. Hart, A. Flewitt, et al.**, Effect of work function and surface microstructure on field emission of tetrahedral amorphous carbon, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 6002–6010.

[39] **R.G. Forbes**, Low-macroscopic-field electron emission from carbon films and other

electrically nanostructured heterogeneous materials: hypotheses about emission mechanism, *Sol. St. Electron.* 45 (2001) 779–808.

[40] **J.D. Carey, S.R.P. Silva**, Disorder, clustering, and localization effects in amorphous carbon, *Phys. Rev. B.* 70 (2004) 235417.

[41] **M.W. Geis, N.N. Efremow, K.E. Krohn, et al.**, A new surface electron-emission mechanism in diamond cathodes, *Nature.* 393 (1998) 431–435.

[42] **S.R.P. Silva, G.A.J. Amaratunga, K. Okano**, Modeling of the electron field emission process in polycrystalline diamond and diamond-like carbon thin films, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 17 (1999) 557–561.

[43] **X. Shi, L.K. Cheah, B.K. Tay, S.R.P. Silva**, Electron field emission from surface treated tetrahedral amorphous carbon films, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 833–835.

[44] **A.N. Obratsov, A.A. Zakhidov**, Low-field electron emission from nanocarbons, *Diamond Relat. Mater.* 13 (2004) 1044–1049.

[45] **I.S. Altman, P.V. Pikhitsa, M. Choi**, Two-process model of electron field emission from nanocarbons: Temperature effect, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 3491–3493.

[46] **S. Gupta, B.R. Morell, G. Weiner**, Electron field-emission mechanism in nanostructured carbon films: A quest, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 8314–8320.

[47] **W.G. Xie, Jun Chen, Jian Chen, et al.**, Effect of hydrogen treatment on the field emission of amorphous carbon film, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 084315.

[48] **S.H. Lai, K.L. Chang, H.C. Shih, et al.**, Electron field emission from various morphologies of fluorinated amorphous carbon nanostructures, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 6248–6250.

[49] **M. Ojima, S. Hiwatashi, H. Araki, et al.**, Pore size dependence of field emission from nanoscale porous carbon, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006). 053103.

[50] **E. Smorgonskaya, R. Kyutt, A. Danishevskii, et al.**, X-ray and HRTEM structural studies of bulk nanoporous carbon materials produced from carbides, *J. Non-Cryst. Solids.* 299–302 (2) (2002) 810–814.

[51] **A.I. Veinger, B.D. Shanina, A.M. Danishevskii, et al.**, Electrophysical studies of nanoporous carbon materials prepared of silicon carbide powders, *Soviet Physics – Solid State.* 45 (6) (2003) 1141–1150.

[52] **E.N. Hoffman, G. Yushin, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi**, Synthesis of carbide-derived carbon by chlorination of Ti_2AlC , *Chem. Mater.* 17 (2005) 2317–2322.

[53] **A.E. Kravchik, Ju.A. Kukushkina, V.V. Sokolov, G.F. Tereshchenko**, Structure of nanoporous

carbon produced from boron carbide, *Carbon*. 44 (2006) 3263–3268.

[54] **A.E. Kravchik, Ju.A. Kukushkina, V.V. Sokolov, et al.**, Structure of nanoporous carbon produced from titanium carbide and carbonitride, *Russ. J. Appl. Chem.* 81 (10) (2008) 1605–1612.

[55] **A. Arkhipov, S. Davydov, P. Gabdullin, et al.**, Field-induced electron emission from nanoporous carbons, *J. Nanomater.* 2014 (2014). 190232.

[56] **V.B. Bondarenko, P.G. Gabdullin, N.M. Gnuchev, et al.**, Emissivity of powders prepared from nanoporous carbon, *Tech. Phys.* 74 (10) (2004) 113–116.

[57] **O. Groening, L.-O. Nilsson, P. Groening, L. Schlapbach**, Properties and characterization of chemical vapor deposition diamond field emitters, *Sol. St. Electron.* 45 (2001) 929–944.

[58] **A.A. Zakhidov, A.N. Obratsov, A.P. Volkov, D.A. Lyashenko**, Statistical analysis of low-voltage electron emission from nanocarbon cathodes, *JETP*. 124 (6) (12) (2003) 1391–1397.

[59] **N. Koenigsfeld, R. Kalish, A. Hoffman**, Improved field emission at electric-discharge-conditioned sites on diamond surfaces due to the formation of carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 4687–4689.

[60] **A.Yu. Babenko, A.T. Dideykin, E.D. Eidelman**, Graphene ladder: A model of field emission center on the surface of loose nanocarbon materials, *Phys. Solid State.* 51 (2) (2009) 410–414.

[61] **A.V. Arkhipov, M.V. Mishin, I.V. Parygin**, Hysteresis of pulsed characteristics of field emission from nanocarbon materials, *Surf. Interface Anal.* 39 (2007) 149–154.

[62] **S.N. Davydov, P.G. Gabdullin, M.A.**

Ryumin, Apparatus for investigating physical nature of nanoporous carbon structure field emission, *Abs. Int. Workshop on Fullerenes and Atomic Clusters*, 2009, St. Petersburg, Russia, 6–10 July 2009 (A. F. Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia 2009), p. 165.

[63] **A.V. Arkhipov, P.G. Gabdullin, M.V. Mishin**, On possible structure of field-induced electron emission centers of nanoporous carbon, *Fullerenes Nanotubes Car. Nanost.* 19 (2011) 86–91.

[64] **G.C. Kokkorakis, J.P. Xanthakis**, Local electric field and enhancement factor around nanographitic structures embedded in amorphous carbon, *Surf. Interface Anal.* 39 (2007) 135–138.

[65] **A. Pandey, P. Guyot-Sionnest**, Hot electron extraction from colloidal quantum dots, *Science*. 322 (2008) 929–932.

[66] **W.A. Tisdale, K.J. Williams, B.A. Timp, et al.**, Hot-electron transfer from semiconductor nanocrystals, *Science*. 328 (2010) 1543–1547.

[67] **H. Benisty**, Reduced electron-phonon relaxation rates in quantum-box systems: Theoretical analysis, *Phys. Rev. B.* 51 (1995) 13281–13293.

[68] **T. Inoshita, H. Sakaki**, Electron-phonon interaction and the so-called phonon bottleneck effect in semiconductor quantum dots, *Physica B.* 227 (1996) 373–377.

[69] **A.J. Nozik**, Spectroscopy and hot electron relaxation dynamics in semiconductor quantum wells and quantum dots, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 52 (2001) 193–231.

[70] **K. Mukai, M. Sugawara**, Phonon bottleneck effect in quantum dots. In: *Self-assembled InGaAs/GaAs quantum dots*. Academic Press, San Diego. 60 (1999) 209.

THE AUTHORS

ARKHIPOV Alexander V.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
arkhipov@rphf.spbstu.ru

GABDULLIN Pavel G.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
pavel-gabdullin@yandex.ru

GNUCHEV Nikolai M.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
gnuchev.nm@spbstu.ru

DAVYDOV Sergei N.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
phys-el@spbstu.ru

KREL Svyatoslav I.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

8svyatoslav8@mail.ru

LOGINOV Boris A.

National Research University of Electronic Technology

5 Pass. 4806, Zelenograd, Moscow, 124498, Russian Federation,

logi@miec.ru



ГЕНЕЗИС ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОГРАФИИ

В работе предлагается алгоритм синтеза потенциальных структур, пространственно разделяющих поток заряженных частиц на изоэнергетические пучки. Потенциальные аналитические структуры выбираются из класса обобщенно-однородных полей, где специальный механический принцип подобия выполняется приближенно в замкнутой области пространства. Демонстрируются эквивалентные портреты этих полей и обсуждаются перспективы.

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ СПЕКТРОГРАФ, СПЕЦИАЛЬНЫЙ ПРИНЦИП ПОДОБИЯ, ОДНОРОДНАЯ ПО ЭЙЛЕРУ ФУНКЦИЯ, ОБОБЩЕННО-ОДНОРОДНАЯ СТРУКТУРА, УРАВНЕНИЕ ЛАПЛАСА, ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, ПОЗИЦИОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ДЕТЕКТОР.

Введение

Методы электронной спектроскопии и масс-спектрометрии являются наиболее востребованными техниками для получения информации об элементном и количественном составе, структуре изучаемого объекта. Разнообразие исследуемых материалов предполагает и наличие обширного арсенала аналитических приборов для проведения такого анализа. Комбинация методов или их совмещение в одном экспериментальном блоке значительно обогащает проводимое исследование [1 – 5], но в то же время это и повышает требования к используемым приборам с точки зрения их совместимости и размещения в целом.

Основным элементом энергоанализа является электронный спектрометр. Но использование электростатических спектрографов расширяет функциональные возможности традиционных методов. Так, например, с помощью спектрографов удастся проследить динамику различных процессов на поверхности изучаемых объектов в режиме реального времени.

В спектрографе поток частиц с целым набором энергий, вырезаемый входной диафрагмой в виде конуса, полем разделяется на изоэнергетические пучки, где каждый фокусируется по углу в точку или малую область. Если расположить позиционно-

чувствительный детектор вдоль линии фокусов, то фиксируется целый энергетический спектр или его часть.

Первые спектрографы заряженных частиц появились в масс-спектрометрии и реализовывались на основе магнитных полей. Сама природа магнитных полей «созвучна» с особенностями спектрографического режима. В случае электростатических полей ситуация осложняется тем, что не каждое поле может обеспечить должное разделение потока заряженных частиц с сохранением условий фокусировки или условий ввода-вывода пучка.

Производство спектрографов еще не вошло в серию, и предлагаемые конструкции скорее являются экспериментальными макетами [2, 4, 5, 6].

В нашей лаборатории корпускулярной оптики Санкт-Петербургского государственного политехнического университета разработана теория синтеза полей, где осуществляется спектрографический режим. Эти поля в силу своего уникального свойства мы назвали «спектрографическими средами». Применение строгих математических методов и приемов позволило нам определить семейства полевых структур в классе планарных, осесимметричных и сугубо трехмерных полей, нами предложены различные методы генерации новых струк-

тур и выстроена их определенная иерархия [7 – 11].

Обобщенно-однородные потенциалы

Согласно теории, потенциальные структуры спектрографических сред должны быть функциями, однородными по Эйлера. В таких полях выполняется специальный принцип механического подобия, а, значит, существуют подобные траектории, обеспечивающие спектрографический режим. Свойство однородности структуры $\varphi(x, y, z)$ выражается в виде следующего тождества ([12]):

$$\varphi(kx, ky, kz) = k^n \varphi(x, y, z), \quad (1)$$

где n – степень однородности (в самом общем случае – вещественная постоянная), k – произвольная функция.

Если функция дифференцируема, то свойство однородности можно записать в дифференциальной форме:

$$x \frac{\partial \varphi}{\partial x} + y \frac{\partial \varphi}{\partial y} + z \frac{\partial \varphi}{\partial z} = n\varphi(x, y, z). \quad (2)$$

Изучение электронно-оптических свойств различных спектрографических сред показало, что требование для потенциальных структур быть и гармоническими, и однородными является довольно жестким условием; существуют структуры, где траектории заряженных частиц почти подобны, но при этом они не являются строго однородными функциями. Это второй класс структур, названных обобщенно-однородными, и аналитически они представляется в виде

$$\varphi(x, y, z) = P(x, y, z) \ln S(x, y, z) + Q(x, y, z), \quad (3)$$

где P, Q – однородные функции степени n , S – однородная функция степени m .

В полях этого класса подобие траекторий искажается, и, безусловно, эффективность и качество разделения потока заряженных частиц зависит от степени искажения.

Для оценки мы выработали критерий, определяющий меру искажения.

Допустим, что функция $\varphi(x, y, z)$ принадлежит к классу (3), т. е. не является

строго однородной, но достаточно близка к таковой. Составим новую функцию $K(x, y, z)$:

$$K(x, y, z) = \ln \varphi(x, y, z). \quad (4)$$

Через оператор \hat{J} обозначим

$$\hat{J} = x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z}. \quad (5)$$

Теперь воспользуемся дифференциальным признаком однородности (2) и перепишем его для функции $K(x, y, z)$ (4):

$$\hat{J}K = x \frac{\partial K}{\partial x} + y \frac{\partial K}{\partial y} + z \frac{\partial K}{\partial z} = n(x, y, z). \quad (6)$$

Правая часть данного тождества – это, в самом общем случае, функция, которую можно представить как сумму вещественной постоянной и функции-остатка:

$$n(x, y, z) = n_0 + \delta(x, y, z). \quad (7)$$

Если оценивать функцию $\delta(x, y, z)$, то можно судить о мере искажения траекторий, а также определить ту область, где искажение траекторного каркаса будет наименьшим.

Примеры действия критерия

Продемонстрируем действие данного критерия на нескольких примерах.

Пример 1. $\varphi(x, y) = x^3 + y^2$.

Составляем функцию

$$K(x, y) = \ln(x^3 + y^2),$$

а затем применяем оператор \hat{J} :

$$\hat{J}K = \frac{3x^3}{x^3 + y^2} + \frac{2y^2}{x^3 + y^2} = 3 - \frac{y^2}{x^3 + y^2}.$$

Функция $\varphi(x, y)$ близка к однородной степени 3, и остаток

$$\delta(x, y) = \frac{y^2}{x^3 + y^2}$$

при любых x и $y > 0$ составляет менее 0,3 от $n_0 = 3$.

Пример 2. Осесимметричный вариант,

$$\varphi(r, z) = z \ln r.$$

Для функции $K(r, z) = \ln(z \ln r)$ запишем дифференциальный критерий

$$\hat{J}K = \frac{\hat{J}(z \ln r)}{z \ln r}.$$

Учитывая, что

$$\hat{J} \ln r = \frac{x^2 + y^2 + z^2}{r^2} = 1,$$

получим:

$$n(r, z) = 1 + \frac{1}{\ln r}.$$

Функция-остаток $\delta = 1 / \ln r$ оказывается меньше единицы, если $r \geq 3$. Но поскольку логарифмическая функция растет медленно с ростом аргумента, то δ снижается до 0,5 при значении $r \approx 7,39$. По-видимому, только если $r \geq 10$, можно ожидать существование подобных траекторий. Но численное моделирование продемонстрировало, что спектрографический режим реализуется вполне успешно и при выборе области $\{r > 3, z > 0\}$.

Пример 3. Потенциал класса (3),

$$\varphi(x, y, z) = P(x, y, z) \ln \rho + Q(x, y, z),$$

где $\rho = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$; P, Q – однородные функции степени n .

Составим функцию $K(x, y, z) = \ln(P \ln \rho + Q)$ и применим оператор \hat{J} :

$$\hat{J}K = \frac{\hat{J}(P \ln \rho + Q)}{P \ln \rho + Q}.$$

Поскольку в силу определения

$$\hat{J}P = nP \text{ и } \hat{J}Q = nQ,$$

а также $\hat{J} \ln \rho = 1$, имеем:

$$\hat{J}K = n + \frac{1}{\ln \rho + \frac{Q}{P}}.$$

Мера искажения подобных траекторий будет определяться отношением Q / P . Но в любом случае функция-остаток $\delta(x, y, z)$ гораздо меньше, по сравнению с величиной n , даже при значениях $\rho \approx 1$.

Теперь рассмотрим вопрос о создании новых потенциальных структур, опираясь на задачу Коши.

Алгоритм синтеза спектрографических структур

Сформулируем для гармонической функции $\varphi(x, y, z)$ задачу Коши следующе-

го типа:

$$\begin{cases} \varphi(x, y, z) = \varphi(x, y, -z), & (8) \\ \varphi|_{z=0} = g(x, y). & (9) \end{cases}$$

Решение ищем в виде четного ряда по степеням z :

$$\varphi = C_0(x, y) + C_2(x, y) z^2 + C_4(x, y) z^4 + \dots \quad (10)$$

Подстановка решения (10) в уравнение Лапласа дает уравнение

$$\Delta C_0 + \Delta C_2 z^2 + \Delta C_4 z^4 + \Delta C_6 z^6 + \dots + 2C_2 + 12C_4 z^2 + 30C_6 z^4 + 56C_8 z^6 + \dots = 0. \quad (11)$$

Отсюда следует стандартная цепочка рекуррентных равенств, из которых искомые коэффициенты C_n можно вычислить один за другим по простой процедуре дифференцирования:

$$\begin{cases} 2C_2 + \Delta C_0 = 0, \\ 12C_4 + \Delta C_2 = 0, \\ 30C_6 + \Delta C_4 = 0, \\ 56C_8 + \Delta C_6 = 0, \\ \dots \end{cases} \quad (12)$$

Но из равенств (10) и (9) следует, что $C_0 = g(x, y)$, и далее

$$\begin{cases} C_2 = -\frac{1}{2} \Delta g, \\ C_4 = \frac{1}{24} \Delta(\Delta g), \\ C_6 = -\frac{1}{24 \cdot 30} \Delta^3 g, \\ C_8 = \frac{1}{24 \cdot 30 \cdot 56} \Delta^4 g, \\ \dots, \\ \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}. \end{cases} \quad (13)$$

Искомое решение (10) принимает вид

$$\varphi = g(x, y) - \frac{\Delta g}{2} \cdot z^2 + \frac{1}{24} \Delta^2 g \cdot z^4 - \frac{1}{720} \Delta^3 g \cdot z^6 + \dots \quad (14)$$

Вполне очевидно, что этот ряд на каком-то шаге оборвется: если $g(x, y)$ – однородный полином по обоим переменным, то оператор Δ дает новый полином, порядок которого на две единицы ниже,

и тоже однородный, и так, раз за разом, коэффициенты – полиномы $C_2, C_4, C_6, C_8, \dots$ будут снижать свою степень, а множители z^2, z^4, z^6, \dots будут восстанавливать кратность каждого члена ряда (14) до кратности выбранного стартового полинома $g(x, y)$. Данные рассуждения можно сформулировать в виде леммы, не требующей дополнительного доказательства.

Лемма 1. *Формула (14) позволяет построить все без исключения гармонические однородные полиномы, если $g(x, y)$ перебирать в классе однородных полиномов по переменным x, y . Эти трехмерные полиномы будут четными по переменной z , но по x, y они могут быть и нечетными, в зависимости от четности или нечетности стартового полинома $g(x, y)$.*

Дополним наши построения другим аналитическим приемом. Будем рассматривать комплексные функции

$$g = g_1(x, y) + ig_2(x, y)$$

в качестве стартового полинома, и при этом введем обозначение Ω вместо Φ :

$$\Omega = g(x, y) - \frac{\Delta g}{2} \cdot z^2 + \frac{1}{24} \Delta^2 g \cdot z^4 - \frac{1}{720} \Delta^3 g \cdot z^6 + \dots \quad (15)$$

Лемма 2. *Ряд (15) обрывается, если*

$$g(x, y) = P_k(x, y) \cdot S(x, y),$$

где $P_k(x, y)$ – полином конечной степени k , а $S(x, y)$ – произвольная гармоническая функция, $\Delta S = 0$.

Для spectroграфических сред нам нужны однородные по Эйлеру полиномы, а они представляются суммой членов вида $x^m y^n$, $m + n = k$. Положим

$$g = x^m y^n \cdot S(x, y) \quad (16)$$

и вычислим Δg :

$$\Delta g = [m(m-1)x^{m-2}y^n + n(n-1)x^m y^{n-2}] \times S(x, y) + 2mx^{m-1}y^n S_x + 2nx^m y^{n-1} S_y. \quad (17)$$

Легко видеть, что перед S стоит полином степени $(k-2)$, а перед S_x и S_y – полиномы степени $(k-1)$. Поскольку S_x, S_y – тоже гармонические функции, то при вычислении $\Delta^2 g$ часть членов исчезнет, и по-

рядок старших полиномов понизится еще на единицу. Далее эта тенденция будет сохраняться, и на k -ом шаге вычисления лапласианов останутся только гармонические функции, которые являются старшими производными по x, y от S . В результате оказывается, что

$$\Delta^{k+1} g = 0 \quad (18)$$

и, следовательно, ряд (15) автоматически оборвется.

Лемма 2 доказана.

Лемма 3. *Если взять*

$$g = P_k(x, y) \cdot \ln(x^2 + y^2)$$

либо

$$g = P_k(x, y) \cdot \ln(x + iy),$$

где P_k – однородный полином, то обрывающийся ряд (15) дает обобщенно-однородные гармонические потенциалы с логарифмической особенностью.

Эта лемма есть прямое следствие леммы 2 и особого доказательства не требует.

Приведем несколько примеров синтеза spectroграфических структур, пользуясь представлением функции, определяемой леммой 3.

Пример 4. $g = x \ln(x^2 + y^2)$.

$$\Delta g = \frac{4x}{x^2 + y^2}; \Delta^2 g = 0; \quad (19)$$

$$\Omega = x \ln(x^2 + y^2) - \frac{2xz^2}{x^2 + y^2}. \quad (20)$$

Пример 5. $g = x^2 \ln(x^2 + y^2)$.

$$\Delta g = 2 \ln(x^2 + y^2) + \frac{8x^2}{x^2 + y^2}; \quad (21)$$

$$\Delta^2 g = 16 \frac{y^2 - x^2}{(x^2 + y^2)^2}; \Delta^3 g = 0; \quad (22)$$

$$\Omega = (x^2 - z^2) \ln(x^2 + y^2) - \frac{4x^2 z^2}{x^2 + y^2} + \frac{2}{3} \frac{(y^2 - x^2)z^4}{(x^2 + y^2)^2}. \quad (23)$$

Пример 6. $g = xy \ln(x^2 + y^2)$.

$$\Delta g = \frac{8xy}{x^2 + y^2}; \quad (24)$$

$$\Delta^2 g = -32 \frac{xy}{(x^2 + y^2)^2}; \Delta^3 g = 0; \quad (25)$$

$$\Omega = xy \ln(x^2 + y^2) - \frac{4xyz^2}{x^2 + y^2} - \frac{4}{3} \frac{xyz^4}{(x^2 + y^2)^2}. \quad (26)$$

Пример 7. $g = xy^2 \ln(x^2 + y^2)$.

$$\Delta g = 2x \ln(x^2 + y^2) + \frac{12xy^2}{x^2 + y^2}; \quad (27)$$

$$\Delta^2 g = \frac{32(x^3 - 2xy^2)}{(x^2 + y^2)^2}; \quad (28)$$

$$\Delta^3 g = -\frac{192(x^3 - 3xy^2)}{(x^2 + y^2)^3}; \Delta^4 g = 0,$$

$$\Omega = x(y^2 - z^2) \ln(x^2 + y^2) - \frac{6xy^2z^2}{x^2 + y^2} + \frac{4}{3} \frac{(x^3 - 2xy^2)z^4}{(x^2 + y^2)^2} + \frac{4}{15} \frac{(x^3 - 3xy^2)z^6}{(x^2 + y^2)^3}. \quad (29)$$

Пример 8. $g = x^2y^2 \ln(x^2 + y^2)$.

$$\Delta g = 2(x^2 + y^2) \ln(x^2 + y^2) + \frac{16x^2y^2}{x^2 + y^2}; \quad (30)$$

$$\Delta^2 g = \frac{48(x^2 - y^2)^2}{(x^2 + y^2)^2} + 8 \ln(x^2 + y^2); \quad (31)$$

$$\Delta^3 g = -\frac{384(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)}{(x^2 + y^2)^3};$$

$$\Delta^4 g = \frac{4608(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)}{(x^2 + y^2)^4}; \Delta^5 g = 0; \quad (32)$$

$$\Omega = x^2(y^2 - z^2) \ln(x^2 + y^2) - z^2 \left(y^3 - \frac{1}{3} z^2 \right) \ln(x^2 + y^2) - \frac{8x^2y^2z^2}{x^2 + y^2} + \frac{2(x^2 - y^2)^2z^4}{(x^2 + y^2)^2} + \frac{8}{15} \frac{(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)z^6}{(x^2 + y^2)^3} + \frac{4}{35} \frac{(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)z^8}{(x^2 + y^2)^4}. \quad (33)$$

На рис. 1 представлены нулевые эквипотенциальные поверхности аналитических структур (20), (23), (26), (29) и (33). Особенностью всех этих структур является наличие седловых точек, разделяющих пространство на отдельные области. Эквипотенциальные поверхности структур, для аналитического представления которых используются однородные полиномы $P_k(x, y)$ более высо-

ких порядков (сравним, например, рис. 1, a и d), становятся более сложными, сочетая в себе как конические, так и гиперболические поверхности различных сечений.

Таких вещественных структур можно построить достаточно много, и с каждой можно ассоциировать какую-нибудь специальную спектрографическую среду, но судить заранее, насколько она перспективна при создании реальных спектрографов, мы не можем. Ценность этого алгоритма в его аналитической простоте и прозрачности. Он является прямым обобщением нашего метода синтеза осесимметричных структур с логарифмической особенностью [8].

Рассмотрим несколько примеров с комплексными величинами $g(x, y)$.

Пример 9. $g = (x + iy) \ln(x + iy)$.

Здесь мы имеем уже знакомый вариант планарных гармонических полей и $\Delta g = 0$, так что

$$\Omega = (x + iy) \ln(x + iy) = \varphi_1 + i\varphi_2,$$

$$1. \varphi_1 = x \ln \sqrt{x^2 + y^2} - y \operatorname{arctg} \frac{y}{x}, \quad (34)$$

$$2. \varphi_2 = y \ln \sqrt{x^2 + y^2} + x \operatorname{arctg} \frac{y}{x}.$$

Получили двумерную спектрографическую среду с логарифмической особенностью.

Пример 10. $g = (x - iy) \ln(x + iy)$.

$$\Delta g = 2\nabla(x - iy) \cdot \nabla \ln(x + iy) = \frac{4}{x + iy}; \quad (35)$$

$$\Delta^2 g = 0;$$

$$\Omega = (x - iy) \ln(x + iy) - \frac{2z^2}{x + iy} = \varphi_1 + i\varphi_2,$$

$$1. \varphi_1 = x \ln \sqrt{x^2 + y^2} + \frac{2z^2x}{x^2 + y^2}, \quad (36)$$

$$+ y \cdot \operatorname{arctg} \frac{y}{x} - \frac{2z^2y}{x^2 + y^2},$$

$$2. \varphi_2 = -y \ln \sqrt{x^2 + y^2} + x \cdot \operatorname{arctg} \frac{y}{x} + \frac{2z^2y}{x^2 + y^2}.$$

Замена $(x + iy) \rightarrow (x - iy)$ перед $\ln(x + iy)$ сразу же сделала потенциал трехмерным.

Эквипотенциальные поверхности структур (34.2) и (36.1) приведены на рис. 2.

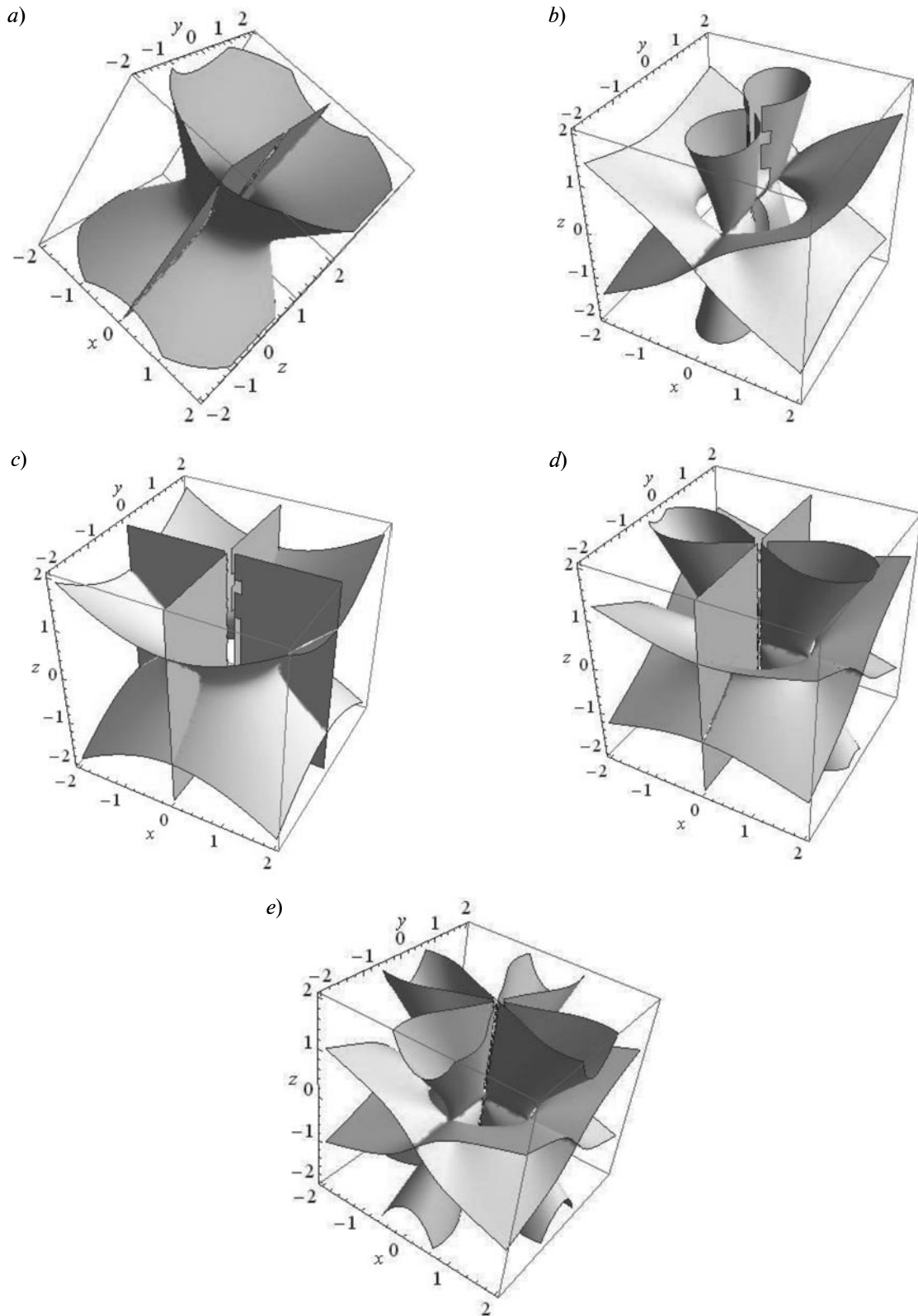


Рис. 1. 3D-представление поверхностей равного потенциала ($\varphi = 0$) полей, задаваемых аналитически формулами (20) (a), (23) (b), (26) (c), (29) (d), (33) (e)

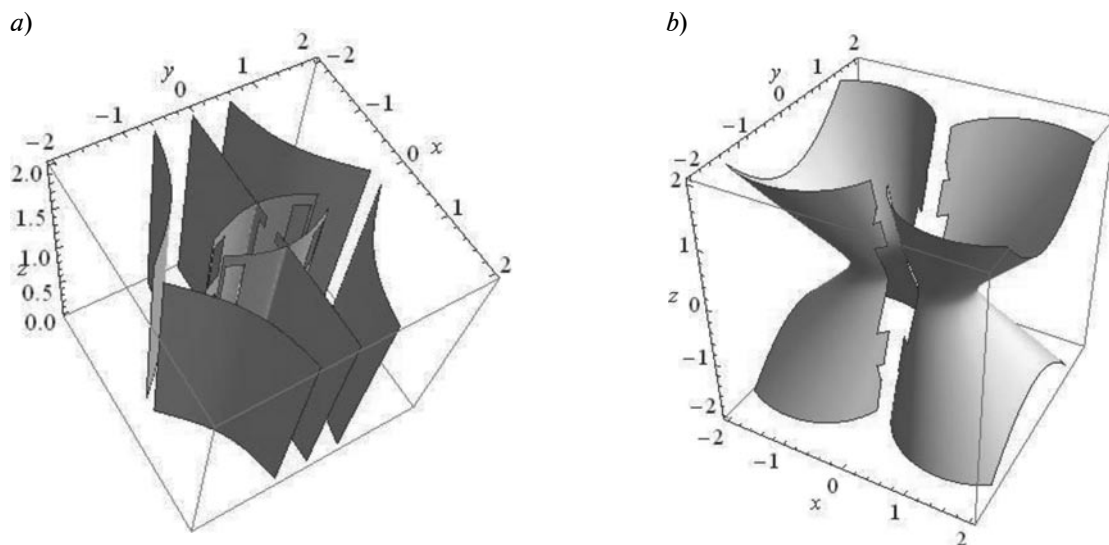


Рис. 2. Эквипотенциальные поверхности полевых структур ($\varphi = 0$), задаваемые аналитически формулами (34.2) (a), (36.1) (b)

Заключение

В статье представлен один из методов синтеза потенциальных структур, который может послужить основой для создания электрических спектрографов. Класс спектрографических сред с логарифмической особенностью является весьма перспективным, поскольку дает большое разнообразие, по сравнению с обычными трехмерными гармоническими полиномами; при этом

сохраняется необходимый признак спектрографической среды – пространственное разделение потока заряженных частиц на моноэнергетические пучки, сфокусированные по углу. Придавая электродам форму эквипотенциальных поверхностей и тем самым обеспечивая нужное распределение поля в пространстве, можно подобрать удобный и эффективный режим работы прибора, управляющего потоком заряженных частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Read F.H., Cubric D., Kumashiro S., Walker A. The parallel cylindrical mirror analyzer: axis-to-axis configuration // Nuclear Instr. and Meth. A. 2004. Vol. 519. No. 1-2. Pp. 338–344.

[2] Khursheed A. Design of a parallel magnetic box energy analyzer attachment for electron microscopes // J. of Electron Spectr. and Rel. Phenomena. 2011. Vol. 184. Pp. 57–61.

[3] Cubric D., De Fanis A., Konishi I., Kumashiro S. Parallel acquisition electrostatic electron energy analyzers for high throughput nano-analysis // Nuclear Instr. and Meth. A. 2011. Vol. 645. Pp. 227–233.

[4] Khursheed A., Hoang H.Q., Srinivasan A. Wide-range parallel radial mirror analyzer for scanning electron/ion microscopes // J. of Electron Spectr. and Rel. Phenomena. 2012. Vol. 184. No. 11–12. Pp. 525–532.

[5] Cizmar P., Müllerová I., Jacka M., Pratt A.

New multichannel electron energy analyzer with cylindrically symmetrical electrostatic field // Rev. Sci. Instrum. 2007. No. 78. P. 053714.

[6] Баранова Л.А. Электронный спектрограф на основе гиперболического электростатического поля // ЖТФ. 2012. Т. 82. № 2. С. 85–89.

[7] Голиков Ю.К., Краснова Н.К. Теория синтеза электростатических энергоанализаторов: монография. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. 409 с.

[8] Краснова Н.К. Теория и синтез диспергирующих и фокусирующих электронно-оптических сред: дисс. ...д-ра физ.-мат. наук: 01.04.04. СПб, 2014. 259 с.

[9] Голиков Ю.К., Краснова Н.К. Обобщенный принцип подобия и его применение в электронной спектрографии // Прикладная физика. 2007. № 2. С. 5–11.

[10] Голиков Ю.К., Краснова Н.К. Элек-

трические поля, однородные по Л. Эйлеру, для электронной спектрографии // ЖТФ. 2011. Т. 81. № 2. С. 9–15.

[11] **Краснова Н.К.** Идеальная фокусировка

в теории электростатических спектрографов // ЖТФ. 2012. Т. 82. № 8. С. 105–109.

[12] **Кельман В.М., Явор С.Я.** Электронная оптика. Л.: Наука, 1968. 487 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

КРАСНОВА Надежда Константиновна – доктор физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

n.k.krasnova@mail.ru

Krasnova N.K. GENESIS OF POTENTIAL STRUCTURES FOR ELECTRON SPECTROGRAPHY.

The article focuses on studies of spectrographic structures being useful for energy analysis of charged particles. These structures are electrostatic fields which possess a main feature of spatial separation of a secondary charged particles flow being analyzed, into some monoenergetic beams. The availability of similar charged particle trajectories in electrostatic fields is a necessary condition for realization of spectrographic mode. Such flow separation is typical not only for electrostatic fields with potentials being homogeneous functions in Euler sense, but also for other structures. A class of general homogeneous functions with logarithmical singularity has been considered. In these fields a similarity concept is obeyed approximately. A general analytical expression for the potential structures is given, and an evaluation criterion for breaking similar tracks is formulated. A technique for creating potential structures is presented; it allows building effective electrostatic spectrographs. The surfaces of equal potentials of some concrete realizations are presented. An outlook for the spectrographs use is discussed.

ELECTRON ENERGY ANALYZER, ELECTROSTATIC SPECTROGRAPH, SIMILARITY CONCEPT, HOMOGENEOUS FUNCTION IN EULER SENSE, GENERAL HOMOGENEOUS STRUCTURE, ELECTRON SPECTROSCOPY, LOGARITHMICAL SINGULARITY.

REFERENCES

[1] **F.H. Read, D. Cubric, S. Kumashiro, A. Walker**, The parallel cylindrical mirror analyzer: axis-to-axis configuration, Nuclear Instr. and Meth. A. 519 (1-2) (2004) 338–344.

[2] **A. Khurshed**, Design of a parallel magnetic box energy analyzer attachment for electron microscopes, J. of Electron Spectr. and Rel. Phenomena. 184 (2011) 57–61.

[3] **D. Cubric, A. De Fanis, I. Konishi, S. Kumashiro**, Parallel acquisition electrostatic electron energy analyzers for high throughput nano-analysis, Nuclear Instr. and Meth. A. 645 (2011) 227–233.

[4] **A. Khurshed, H.Q. Hoang, A. Srinivasan**, Wide-range parallel radial mirror analyzer for scanning electron/ion microscopes, J. of Electron Spectr. and Rel. Phenomena. 184 (11–12) (2012) 525–532.

[5] **P. Cizmar, M. Мyllerovb, I. Jacka, A. Pratt**, New multichannel electron energy analyzer with cylindrically symmetrical electrostatic field, Rev. Sci. Instrum. 78 (2007) 053714.

[6] **L.A. Varanova**, Electron spectrograph with a

hyperbolic electrostatic field, Technical Physics. 82 (2) (2012) 85–89.

[7] **Yu.K. Golikov, N.K. Krasnova**, Teoriya sinteza elektrostatcheskikh energoanalizatorov [Theory of Synthesis of Electrostatic Energy Analyzers]. Polytechnical University Publishing House, St. Petersburg, 2010.

[8] **N.K. Krasnova**, Teoriya i sintez dispergiruyushchikh i fokusiruyushchikh elektronno-opticheskikh sred: diss. ...d-ra fiz.-mat. nauk: 01. 04. 04. [Theory and synthesis of dispersive and focusing optoelectronic media. Cand. phys. and math. sci. diss.], St. Petersburg, 2014.

[9] **Yu.K. Golikov, N.K. Krasnova**, Obobshchyonnyj printsip podobiya i ego primenenie v elektronnoj spektrografii [Generalized principle of similarity in electron spectrography], Prikladnaya fizika. 2 (2007) 5–11.

[10] **Yu.K. Golikov, N.K. Krasnova**, Elektricheskie polya, odnorodnye po L. Ejleru, dlya elektronnoj spektrografii [Application of electric fields uniform in the Euler sense in electron spectrography],



Technical Physics. 81 (2) (2011) 9–15.

[11] **N.K. Krasnova**, Ideal'naya fokusirovka v teorii elektrosticheskikh spektrografov [Ideal Focusing in the Theory of Electrostatic

Spectrographs], Technical Physics. 82 (8) (2012) 105–109.

[12] **V.M. Kel'man, S.Ya. Yavor**, Elektronnaya optika [Electron Optics]. Nauka, Leningrad, 1968.

THE AUTHOR

KRASNOVA Nadezhda K.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

n.k.krasnova@mail.ru

DOI: 10.5862/JPM.213.10

УДК 537.533.2, 533.5, 53.084

А.В. Архипов, П.Г. Габдуллин, М.В. Мишин

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

ВАКУУММЕТРИЧЕСКИЙ ДАТЧИК ОРБИТРОННОГО ТИПА С НАНОУГЛЕРОДНЫМ АВТОКАТОДОМ

Предложена электронно-оптическая схема ионизационного вакуумного датчика для использования в составе аппаратуры космического базирования. Схема рассчитана на использование полевых катодов на основе наноуглеродных материалов, что позволяет создать устройство, характеризующееся малым весом и габаритами, низким энергопотреблением, малым временем выхода на рабочий режим. Для увеличения эффективности и чувствительности устройства для ионизации газа в нем используется электростатическая электронная ловушка. Отказ от использования в эти целях магнитного поля обусловлен соображениями экономии веса, а также совместимости с прочим спутниковым оборудованием. Основным содержанием предлагаемой работы явилось решение задачи согласования противоречивых требований к разрабатываемой электронно-оптической системе ловушки – инфинитности электронных траекторий при высокой напряженности электрического поля на катоде, диктуемой использованием полевого катода. Тестирование созданных экспериментальных макетов двух вариантов разрабатываемого датчика продемонстрировало работоспособность предложенной схемы.

ИЗМЕРЕНИЕ ВАКУУМА, ИОНИЗАЦИОННЫЙ ДАТЧИК, НАНОУГЛЕРОДНЫЙ АВТОКАТОД, АППАРАТУРА КОСМИЧЕСКОГО БАЗИРОВАНИЯ, ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА.

Введение

Уменьшение габаритов и массы аппаратуры, устанавливаемой на спутниках, выдвигают новые требования к параметрам систем в их составе, в том числе измерителей давления. Перспективный для применения вакуумметрический датчик должен характеризоваться пониженным весом и габаритами, низким энергопотреблением (в пределах 1 Вт), высокой надежностью и устойчивостью к механическим перегрузкам; стабильностью характеристик, позволяющей использовать простые алгоритмы управления и упростить конструкцию электронного блока вакуумметра.

Разработка такого датчика и была целью представляемой работы.

Общая схема устройства

Одним из возможных решений поставленной задачи может быть использование обычной схемы ионизационного преобразователя, принцип действия которого состоит в оценке концентрации молекул

остаточного газа по величине тока ионов, образующихся при ионизации этого газа электронным потоком с известными характеристиками. Обычно используемый при этом термоэмиссионный источник электронов можно заменить «холодным» полевым эмиттером на основе наноуглеродной пленки [1 – 4]. Отказ от использования накаливаемого катода позволяет повысить надежность устройства, кардинально уменьшить энергопотребление и снизить практически до нуля время готовности к измерениям после включения питания. Появившиеся в последние годы наноуглеродные пленочные катоды [5, 6] позволяют получать электронный ток величиной до 100 мкА при приложении напряжения порядка нескольких киловольт на миллиметр ширины эмиссионного зазора. Такая эмиссионная эффективность может быть достаточной для построения ионизационного датчика при условии обеспечения эффективного удержания эмитированных электронов в его электронно-оптической системе.

ме. Распределенная структура пленочного эмиттера с большим количеством активных центров обеспечивает его устойчивость к случайным пробоям высоковольтных промежутков и повышенную долговечность.

Электронно-оптическая система датчика

Для эффективного использования создаваемого электронного потока необходимо обеспечить его многократное прохождение через область ионизации остаточного газа. Известно несколько типов электронно-оптических систем (ЭОС), традиционно используемых для решения этой задачи [7]. Наиболее эффективные из них (с наилучшим удержанием электронов в создаваемой ловушке) основаны на совместном действии скрещенных электрического и магнитного полей. В рассматриваемом случае использование магнитного поля нежелательно как из-за возможности его влияния на функционирование других располагающихся поблизости устройств космического аппарата, так и из-за значительного веса магнитных систем. Известны и чисто электростатические ЭОС, способные эффективно удерживать электроны, например системы орбитронного типа. Однако общей чертой таких систем, традиционно оптимизированных для работы с термоэмиттерами электронов, является низкое значение напряженности электрического поля на катоде, недостаточное для использования полевого катода. В работе [8] предложена конструкция орбитронного микронасоса (аналогичного вакуумметрическому датчику по принципу действия) с кольцевой симметрией, где проблема согласования орбитронной ловушки с холодным эмиттером решается путем формирования электронного потока в отдельном объеме с последующей его инжекцией в область ионизации газа. В разработанной нами ЭОС [9] электронный поток формируется непосредственно в ионизационном объеме, что позволяет упростить конструкцию и эффективно использовать распределенный эмиттер большой площади.

Схема одного из вариантов предлагаемой системы приведена на рис. 1. Катод здесь представляет собой П-образный короб, покрытый изнутри эмиттирующей углеродной

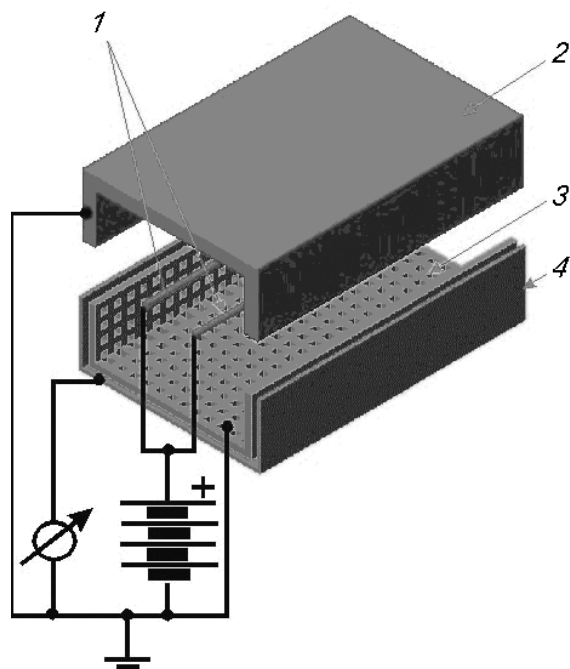


Рис. 1. Схема расположения электродов в первом варианте предлагаемой орбитронной электронно-оптической системы (ЭОС): 1 – анод, 2 – катод, 3 – сетка, 4 – коллектор ионов

пленкой. Внутри короба расположен анод в виде пары тонких вольфрамовых нитей. Продольная длина системы может значительно превышать размер ее поперечного сечения (6×6 мм), что дает возможность увеличивать эмитирующую поверхность без расширения зазора катод-анод. Прямолинейная форма анодов позволяет точно зафиксировать их местоположение даже при большом отношении длины к диаметру при условии обеспечения их достаточного продольного натяжения.

Представленная электронно-оптическая конфигурация была оптимизирована путем компьютерного моделирования электронных траекторий с использованием прикладного пакета Simion 3D 6.0. Результаты расчетов для оптимальной геометрии устройства представлены на рис. 2. Как видно из представленных рисунков, при данном соотношении геометрических размеров электродов электроны со значительной части площади эмиттера (около 20 – 25 %) попадают на инфинитные (замкнутые) тра-

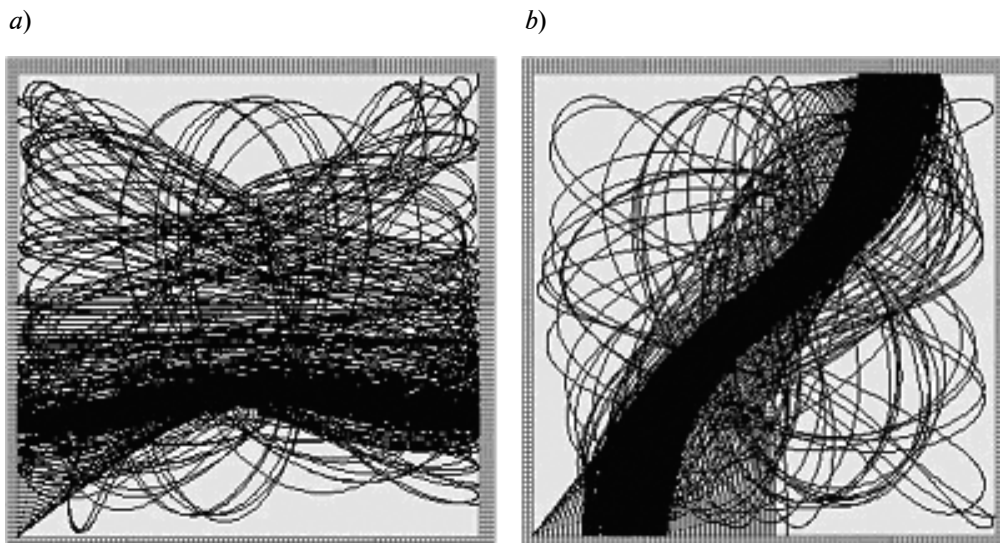


Рис. 2. Траектории электронов, эмитированных с различных частей катода в ЭОС (см. рис. 1).
Области сгущения траекторий соответствуют ловушкам ЭОС, покинуть которые частицы могут лишь за счет движения вдоль продольной оси системы

ектории, что означает чрезвычайно высокую вероятность их столкновения с присутствующими в объеме атомами и высокую эффективность ионизации газа в объеме датчика электронным током.

На рис. 3 представлен второй вариант разработанной электронно-оптической системы. Здесь наноуглеродная пленка, эмитирующая электроны, наносится непосредственно на сетку, отделяющую ионизационный объем от коллектора ионов. Это позволяет улучшить (приблизительно вдвое) сбор рождающихся в рабочем объеме ионов на коллекторе, поскольку выполненный в виде сетки катод перехватывает лишь небольшую часть их потока. Еще одним преимуществом катода, выполненного на основе металлической сетки, является дополнительное, приблизительно двукратное, усиление электрического поля на его поверхности, позволяющее понизить рабочее напряжение устройства. Изменение формы эмитирующей поверхности, согласно проведенным расчетам (рис. 4), позволило дополнительно улучшить качество электростатической ловушки. Площадь той части катода, для которой траектории эмитированных электронов инфинитны, увеличена до 50 %

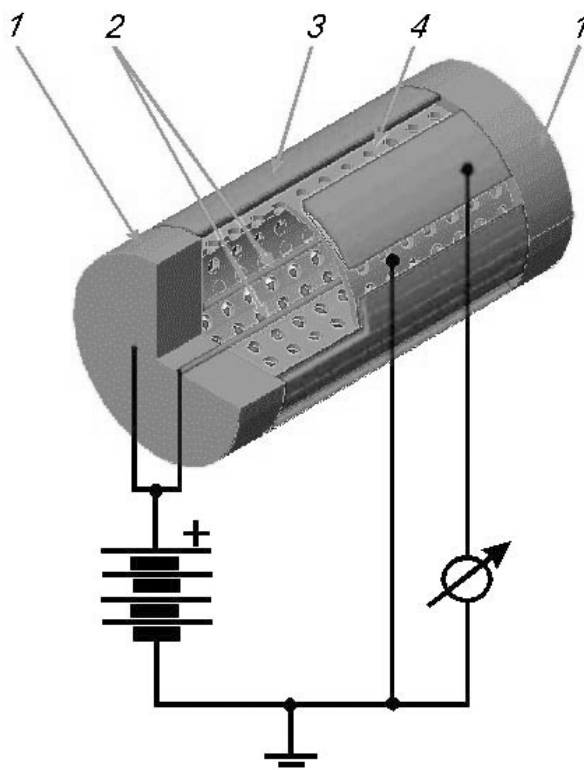


Рис. 3. Расположение электродов во втором варианте орбитронной ЭОС вакуумного датчика: 1 – торцевые изоляторы, 2 – анод, 3 – коллектор ионов, 4 – сетчатый катод, покрытый изнутри наноуглеродной пленкой

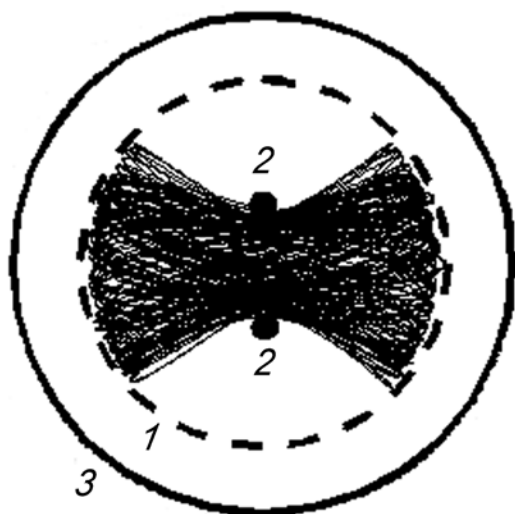


Рис. 4. Результаты моделирования электронных траекторий для второго варианта ЭОС:
1 – катод, 2 – анод, 3 – коллектор ионов

от его общей площади. Благодаря односвязности и большому размеру ловушки, вероятность ухода из нее электронов в результате столкновений с атомами и молекулами невелика.

Таким образом, в результате изменения

формы электродов удалось существенно повысить расчетную оценку качества удержания электронов и связанные с ней величины эффективности ионизации газа и чувствительности датчика.

Результаты экспериментального тестирования макетов датчика

Для проведения экспериментального тестирования конструкций орбитронных датчиков давления, описанных выше, были изготовлены их макеты.

Размер области ионизации для обоих макетов составлял приблизительно $6 \times 6 \times 50$ мм. В качестве активного покрытия катодов использовался порошок нанотрубок, наносимый с помощью кислотного биндера. Тестирование макетов продемонстрировало хорошее соответствие их характеристик ожидаемым. Последние были получены на основании результатов моделирования и теоретических оценок.

Вид вольт-амперных характеристик для создаваемых электронных потоков (рис. 5) свидетельствует о полевом механизме эмиссии электронов с нанотрубочных покрытий. Сопоставление характеристик для двух

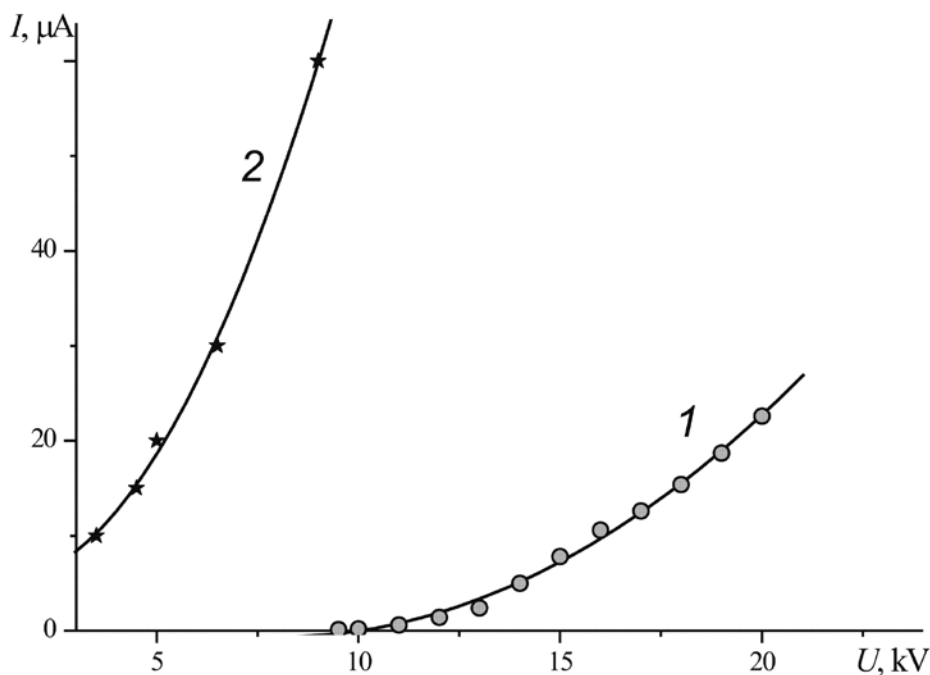


Рис. 5. Типичные вольт-амперные характеристики эмиссии для первого (1) и второго (2) вариантов датчика

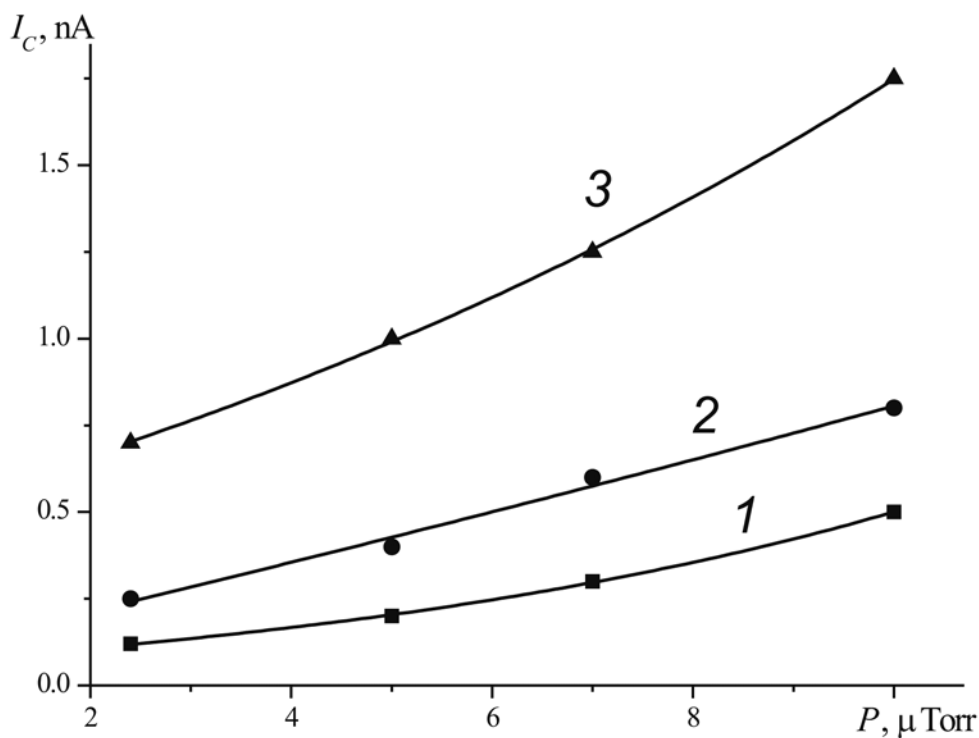


Рис. 6. Рабочие характеристики макета датчика (первый вариант) для трех величин тока эмиссии электронов I_e , мкА: 5 (1), 10 (2), 20 (3)

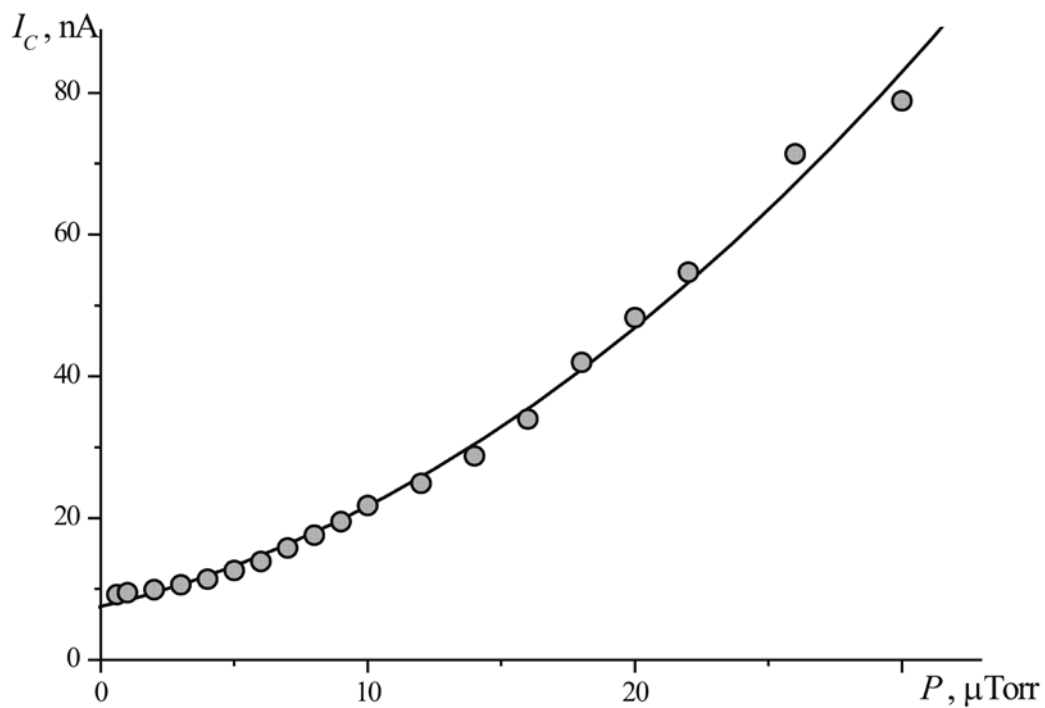


Рис. 7. Пример рабочей характеристики макета датчика (второй вариант)



вариантов устройства подтверждает более высокую эффективность эмиссии для макета, выполненного в соответствии со вторым вариантом ЭОС.

На рис. 6 и 7 представлены рабочие характеристики обоих макетов, т. е. зависимости величины собираемого ионного тока от давления остаточного газа при фиксированных значениях тока электронов с катода. В обоих случаях рабочие характеристики монотонны, что позволяет использовать созданные устройства для измерения давления. Величины ионных токов достаточны

для их уверенной регистрации в диапазоне давлений $10^{-6} - 10^{-5}$ Торр.

Вместе с тем, результаты испытаний выявили и ряд недостатков созданных датчиков. К их числу можно отнести, в частности, значительную временную нестабильность эмиссионного тока и быструю деградацию эмиссионных характеристик катода в плохих вакуумных условиях. Это может быть обусловлено неоптимальным выбором вида эмиссионного покрытия и технологии его закрепления на поверхности катода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Kleps I., Angelescu A., Samfirescu N., et al. Study of porous silicon, silicon carbide and DLC coated field emitters for pressure sensor application // Sol. St. Electron. 2001. Vol. 45. Pp. 997–1001.
- [2] Kim S.J. Измерители вакуума, использующие эмиттеры из углеродных нанотрубок // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 14. С. 34–39.
- [3] Choi I.M., Woo S.Y., Song H.W. Improved metrological characteristics of a carbon-nanotube-based ionization gauge // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. 023107.
- [4] Choi I.M., Woo S.Y., Song H.W. A low-vacuum ionization gauge with HfC-modified carbon nanotube field emitters // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92. 153105.
- [5] Xu N.S., Huq S.E. Novel cold cathode materials and applications // Materials Science and Engineering R: Reports. 2005. Vol. 48. Iss. 2–5. Pp. 47–189.
- [6] Елецкий А.В. Холодные полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок // УФН. 2010. Т. 180. № 9. С. 897–930.
- [7] Розанов Л.Н. Вакуумная техника. М.: Высшая школа, 1990. 320 с.
- [8] Wilcox J.Z., George T., Feldman J. Miniature ring-orbitron getter ion vacuum pumps // NASA's Jet Propulsion Laboratory Report NPO, 20436. 1999.
- [9] Alexandrov S.Ye., Arkhipov A.V., Mishin M.V., Sominski G.G. Carbon-film field-emission cathodes in a compact orbitron-type ionization vacuum sensor // Surface and Interface Analysis. 2007. Vol. 39. Pp. 146–148.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

АРХИПОВ Александр Викторович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
arkhipov@rphf.spbstu.ru

ГАБДУЛЛИН Павел Гарифович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
pavel-gabdullin@yandex.ru

МИШИН Максим Валерьевич – кандидат физико-математических наук, докторант кафедры «Физико-химия и технологии микросистемной техники» Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
maximvmishin@gmail.com

Arkhipov A.V., Gabdullin P.G., Mishin M.V. ORBITRON-TYPE VACUUM GAUGE WITH NANOCARBON FIELD CATHODE.

A novel electron-optical scheme (EOS) of ionization-type vacuum gauge is proposed that allows the use

of field-emission nanocarbon cathodes. The developed gauge satisfies the requirements imposed by possible utilization in on-board satellite equipment: low mass, size and energy consumption, low turn-on time, etc. High efficiency and sensitivity of the sensor are achieved by the use of an electrostatic trap for accumulation of electrons ionizing the gas molecules. Magnetic field was not used for mass economy reason and to avoid possible influence onto other on-board equipment. The main problem solved in the work originated from the intrinsic contradiction between the aims of achieving long-term confinement of electrons in the trap and focusing of the applied electric field at the cathode, the latter being necessary to utilize the phenomenon of field-induced emission. Experimental tests were performed with two prototype devices realizing different versions the EOS design, viability of both developed schemes has been confirmed.

VACUUM MEASUREMENTS, IONIZATION GAUGE, NANOCARBON COLD CATHODE, SATELLITE EQUIPMENT, ELECTRON-OPTICAL SYSTEM.

REFERENCES

- [1] **I. Kleps, A. Angelescu, N. Samfirescu, A. Gil, A. Correia**, Study of porous silicon, silicon carbide and DLC coated field emitters for pressure sensor application, *Sol. St. Electron.* 45 (2001) 997–1001.
- [2] **S.J. Kim**, Vacuum gauges with emitters based on carbon nanotubes, *Technical Physics Letters.* 31 (14) (2005) 34–39.
- [3] **I.M. Choi, S.Y. Woo, H.W. Song**, Improved metrological characteristics of a carbon-nanotube-based ionization gauge, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 023107.
- [4] **I.M. Choi, S.Y. Woo, H.W. Song**, A low-vacuum ionization gauge with HfC-modified carbon nanotube field emitters, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 153105.
- [5] **N.S. Xu, S.E. Huq**, Novel cold cathode materials and applications // *Materials Science and Engineering R: Reports.* 2005. Vol. 48. Iss. 2–5. Pp. 47–189.
- [6] **A.V. Eletsky**, Carbon nanotube-based electron field emitters, *Physics-Uspekhi.* 180 (9) (2010) 897–930.
- [7] **L.N. Rozanov**, *Vakuumnaya tekhnika [Vacuum technology]*, Vysshaya shkola, Moscow, 1990.
- [8] **J.Z. Wilcox, T. George, J. Feldman**, Miniature ring-orbitron getter ion vacuum pumps, NASA's Jet Propulsion Laboratory Report NPO, 20436, 1999.
- [9] **S.Ye. Alexandrov, A.V. Arkhipov, M.V. Mishin, G.G. Sominski**, Carbon-film field-emission cathods in a compact orbitron-type ionization vacuum sensor, *Surface and Interface Analysis.* 39 (2007) 146–148.

THE AUTHORS

ARKHIPOV Alexander V.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
arkhipov@rphf.spbstu.ru

GABDULLIN Pavel G.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
pavel-gabdullin@yandex.ru

MISHIN Maxim V.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
maximvmishin@gmail.com



DOI: 10.5862/JPM.213.11

UDC 53.082.72

A.V. Arkhipov, M.V. Mishin, G.G. Sominski

St. Petersburg Polytechnic University

ANALYZER OF HIGH-LOAD ELECTRON BEAMS WITH RESOLUTION IN TWO ENERGY COMPONENTS, SPACE AND TIME

The new apparatus is developed for experimental determination of electron energy and spatial distributions in dense medium-energy long-pulsed magnetically confined beams – typically, 10 A/cm², 60 keV, 100 μs, 0.1 T. To provide most detailed and unambiguous information, direct electrostatic cut-off method is used for electron energy analysis. In combination with variation of the magnetic field in the analysis area, this method allows to determine both (axial and transverse) components of electron energy. Test experiments confirmed ~1% energy resolution being predicted from calculations, accounting for electrode shapes, space-charge effects and non-adiabatic energy transfer effects in varied magnetic field. Space and time resolution of the apparatus are determined by the input aperture size (~1 mm) and cut-off electric field pulse-length (~5-10μs) respectively.

ELECTRON BEAM, ELECTRON ENERGY DISTRIBUTION, RETARDING FIELD ANALYZER, ELECTRON-OPTICAL SYSTEM.

1. Introduction

Diagnostics of dense long-pulse electron beams, being necessary for their successful utilization, represents a serious problem because of high energy density carried by the beam and transferred to any irradiated surface. This may (and often does) entail development of rather complicated phenomena, affecting the measurements, such as generation of plasmas and secondary particle flows, both in the beam facility and in the diagnostic apparatus. Thus, minimization of such parasitic effects must be among the primary purposes for diagnostic systems' design.

In our case, the objective of further improvement of material processing techniques at GESA-series material-treatment electron beam facilities [1] required accurate measurement of electron energy distributions at the target, with resolution in position over the beam cross-section and in time within the facility current pulse. Typical GESA electron beam parameters are the following: an electron acceleration voltage $U_0 = 60 - 400$ kV, a beam current at the target is of 50 – 500 A corresponding to a current density up to 10 A/cm², a guiding magnetic field at the target $B_0 = 0.02 - 0.10$ T, an operation in single pulses with a duration of 10 – 100 μs. The new “Soffron60” electron

beam analyzer was specially designed for operation at these conditions, near the lower limit of U_0 . It was intended to supplement the “wells” measurement technique [2], installed earlier and providing very operative though rather generalized data on electron energy distribution parameters – in most cases, only the mean pitch angle of electron trajectories.

2. General scheme and electrode configuration

In the new Soffron60 analyzer, axial (parallel to the guiding magnetic field) component of electron energy is measured with electric cut-off method characterized by high resolution and reliability and allowing data cross-checking. Electron-optical scheme of the apparatus is presented in Fig.1. A partial beam is cut at the target of the facility with 1 mm input aperture and directed to the probe (Ref. No 7 in Fig. 1) inside a system of retarding electrodes. To these electrodes, a pulse of negative potential $-U_{ret}(t)$ is applied. Electrons reach the probe only if their axial energy eU_0 (in eV) exceeds absolute value of varied retarding potential. Comparison of retarding potential and a probe current I_{pass} pulses gives sufficient information for reconstruction of axial energy distribution in the partial beam, if its current at the input is constant during the measurement. Otherwise,

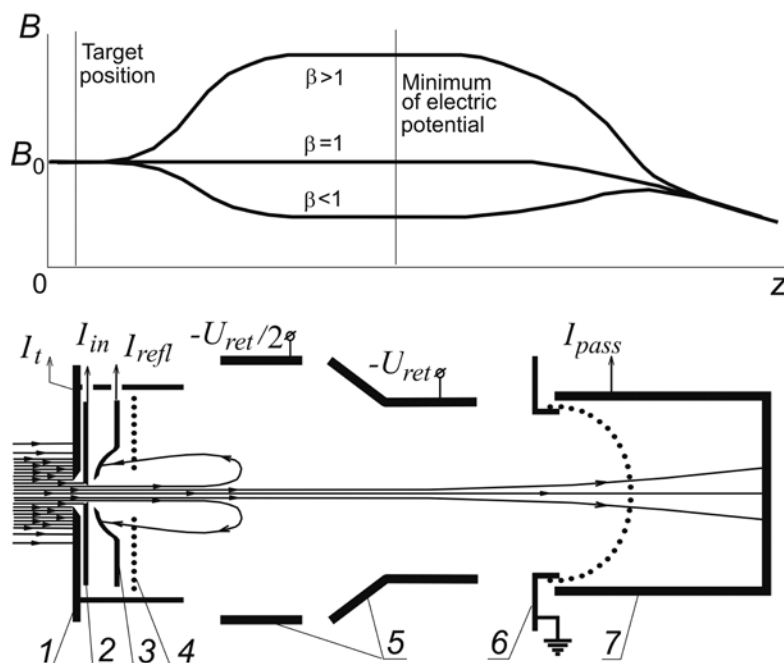


Fig. 1. Electron-optical scheme of Soffron60 analyzer: a target with input aperture (I), input current probe (2), collector of reflected electrons (3); mesh shields (4, 6), retarding field electrodes (5), passing current probe (7).

The plot at the top represents possible distributions of magnetic field in the analyzer for three values of magnetization ratio β . I_{in} , I_{refl} , I_{pass} are input, reflected and passing probe currents; $-U_{ret}$ is the negative potential applied to retarding field electrodes

the input current I_{in} and/or current of electrons reflected from the negative potential I_{refl} are to be determined also. For this purpose, special two additional current probes (Refs. No 2 and 3 in Fig. 1) are introduced in the scheme, protected from electrically induced signals with mesh shields 4 and 6. The assembly comprised of the target and all analyzer electrodes can be displaced in two transverse directions, thus allowing scanning of the input aperture over the beam cross-section.

For realization of electric cut-off method, application of a large electric potential is necessary, which makes electric strength the key problem, especially in the presence of the dense high-power beam. Special configuration of electrodes was designed to reduce energy loads at electrode surfaces and to suppress the discharge phenomena. The input aperture 1 mm in diameter not only allows to measure parameters of the beam at a local position, but also serves to reduce current density — due to transverse velocities of electrons, the

beam cross-section substantially expands in the analyzer soon after the pin-hole. Mesh electrodes are placed in the areas with weak electric field to avoid problems with expansion of plasma and secondary particle flows as well as mesh sparking in strong pulsed fields. High-voltage gaps are 20 – 30 mm wide. Near the system axis, where the most part of the studied beam propagates, the electric potential varies with approximately constant rate over ~ 12 cm length (Fig. 2), thus peak electric field strength is minimized. To reduce secondary emission effects, all apertures have conical shapes with sharp edges.

Besides the axial energy distribution measured during a single facility pulse, the new analyzer may be used to define the transverse component of electron energy, even though it requires a series of shots. The special data-processing techniques are discussed in the next chapter. To implement this function, the analyzer is equipped with built-in coils for magnetic field distribution control in the

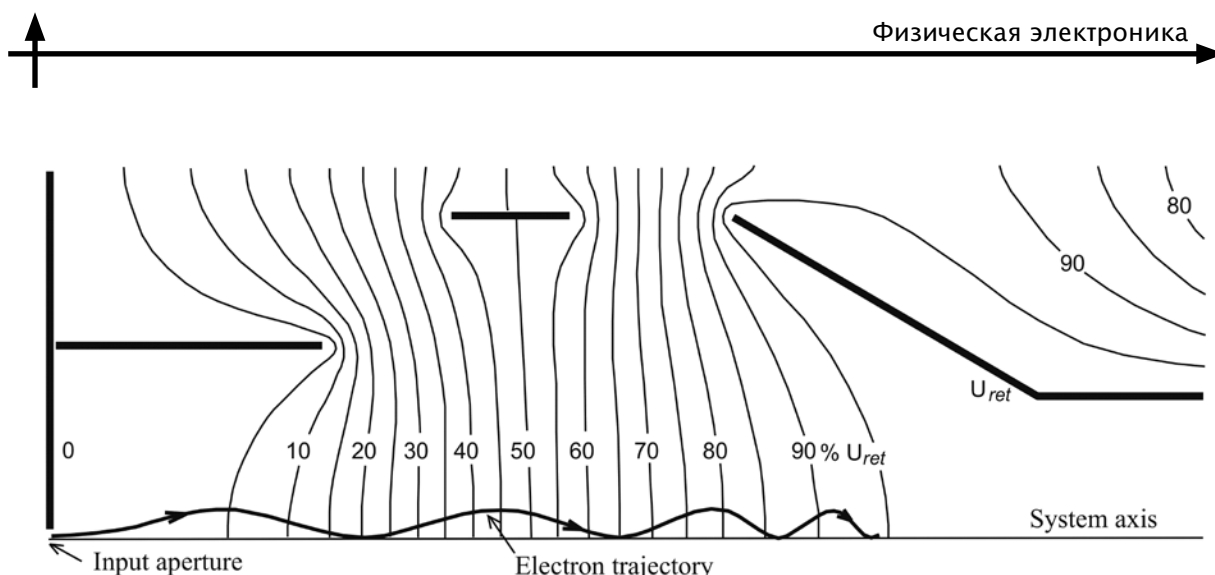


Fig. 2. Distribution of the electric potential in the analyzer (in % of the U_{ret} value) and a typical electron trajectory in the uniform magnetic field ($B_0 = 0.1$ T, $W = 60$ keV, pitch angle is 15°)

analyzer volume (see $B(z)$ plots in Fig. 1). This field does not penetrate upstream from the target, thus disturbance of either the whole facility beam or target conditions is practically excluded.

3. Data processing: approach and technique

Soffron60 measurement data (Fig. 3a) have initial form of 5 oscillograms: 2 voltage pulses (facility gun cathode potential U_0 and the voltage applied to the retarding electrode U_{ret}) and 3 analyzer collector currents (I_{in} , I_{pass} and I_{refl} , see Fig. 1). In the absence of discharges and other parasitic phenomena, we can expect these current waveforms to be in agreement:

$$I_{in}(t) = a_1 I_{pass}(t) + a_2 I_{refl}(t), \quad (1)$$

where constants a_1 and a_2 account for nonequivalent collector properties, such as geometric areas, grid transparencies, etc.

Considered jointly with the potentials waveforms, the collector currents may be used to calculate normalized integral energy distribution (also known as “cut-off function”) $S(u)$ defined as relative number of electrons having axial energy W_{\parallel} sufficient to get over the retarding electric potential characterized by normalized value

$$u(t) = U_{ret}(t) / U_0(t).$$

A derivative of a cut-off curve gives us the electron axial energy distribution in the input beam: $N(W_{\parallel}) = -dS/du$.

According to Eq.(1), there are three ways

to calculate the cut-off function from the experimental data:

$$S_1(u(t)) = a_1 I_{pass}(t) / I_{in}(t), \quad (2a)$$

$$S_2(u(t)) = 1 - a_2 I_{refl}(t) / I_{in}(t), \quad (2b)$$

$$S_3(u(t)) = a_1 I_{pass}(t) [a_1 I_{pass}(t) + a_2 I_{refl}(t)]^{-1}. \quad (2c)$$

If the analyzer operates properly, these three functions must coincide (Fig. 3b). Their substantial divergence would show that the input beam is not the only significant current source in the analyzer, and the registered data should be discarded as dubious.

The cut-off curves $S(u)$ measured with uniform magnetic field distribution in the analysis volume (conserving transverse energy component W_{\perp}) represent axial energy distribution $N(W_{\parallel})$ at the target. When the built-in analyzer coils are turned on to make the magnetic profile nonuniform, the energy redistributes between the components while the beam moves from the target to the retarding space, which affects the investigated $N(W_{\parallel})$ spectra. The magnetic profile distortion degree can be characterized with “magnetization” parameter $\beta = B_a/B_0$, where B_0 and B_a are magnetic induction values for the target plane and a position of the retarding potential minimum (see plot in Fig. 1) respectively. A set of spectra measured for the same beam parameters and different β can yield information on full 2D energy distributions $N(W_{\parallel}, W_{\perp})$.

The law of the energy exchange between the components is the simplest for “adiabatic”

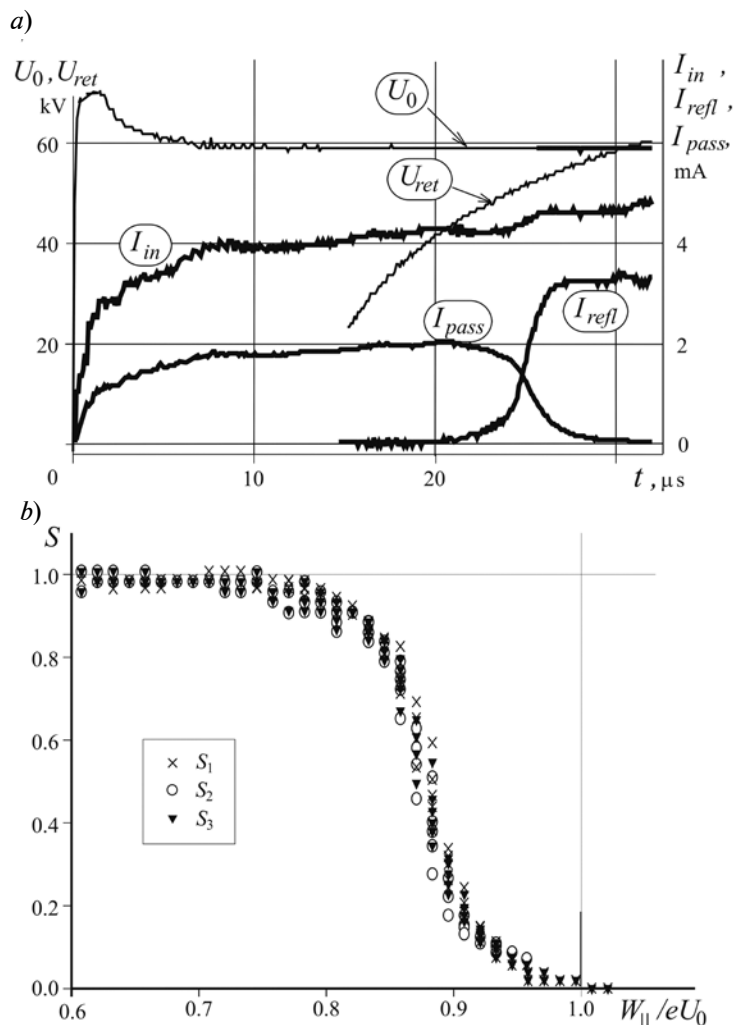


Fig. 3. A typical set of oscillograms acquired in the Soffron60 test experiments, including accelerating and retarding potentials (U_0, U_{ret}) and currents to three current probes (a); integral spectrum S of axial electron energy corresponding to these data (b). S_1, S_2, S_3 were calculated in accordance with different definitions given by formulae (2a), (2b), (2c), respectively

conditions, when variation of magnetic and electric fields in space is slow:

$$\begin{cases} |d(B, E) / (B, E) dr| \ll 1 / R_L; \\ |d(B, E) / (B, E) dz| \ll 1 / L_L, \end{cases} \quad (3)$$

where R_L and L_L are Larmor parameters of electron trajectory;

$$R_L = (2W_{\perp}/m)^{1/2} / \omega_L;$$

$$L_L = 2\pi(2W_{\parallel}/m)^{1/2} / \omega_L;$$

$\omega_L = eB/m$ is Larmor cyclic frequency; e and m are electron charge and mass.

In adiabatic case, the transverse energy of any electron is proportional to the magnetic field at its current position B , while its full energy W remains constant:

$$W_{\perp} = (B/B_0) W_{\perp 0}; \quad (4a)$$

$$\begin{aligned} W_{\parallel} &= W - W_{\perp} = W_{\parallel 0} + W_{\perp 0} - W_{\perp} = \\ &= W_{\parallel 0} - W_{\perp 0} (B/B_0 - 1). \end{aligned} \quad (4b)$$

Index 0 marks the values corresponding to a fixed initial axial position of the particle that we choose coinciding with the input aperture of the analyzer and with the target plane, where



the magnetic field B_0 is the same for all shots of a series.

In theory, axial energy spectrum $N(W_{\parallel})$ obtained by derivation of a cut-off curve may be considered also as a result of convolution (integration, projection) of two-dimensional distribution at the spatial position of measurement $N(W_{\parallel}, W_{\perp})$ along vertical lines $W_{\parallel} = \text{const}$. In the case of uniform magnetic field, no energy transform between components occurs, and such connection can be established between the measured spectra $N(W_{\parallel})$ and the 2D energy distribution at the target $N(W_{\parallel 0}, W_{\perp 0})$ characterizing the investigated facility flow (see Fig. 4a). When the field in the analyzer is made nonuniform, the axial energy spectrum $N(W_{\parallel})$ is vertical projection of 2D energy distribution in the point of measurement $N(W_{\parallel}, W_{\perp})$ (Fig. 4b), transformed according to formulae (4). At the target position, the field does not change, and the energy distribution in $(W_{\parallel 0}, W_{\perp 0})$ coordinates is the same as that in the uniform field (Fig. 4c).

Approached formally, relations (4) can be interpreted as description of a linear transformation of the coordinate plane $(W_{\parallel 0}, W_{\perp 0}) \rightarrow (W_{\parallel}, W_{\perp})$ with β serving as a parameter. This transformation reflects any straight line of

$(W_{\parallel}, W_{\perp})$ onto another straight line crossing the abscissa axis at the same point and having β times greater (for $\beta > 1$) angle to positive direction of the abscissa axis (see Fig. 5). The image line will be vertical ($\alpha' = \pi/2$), if the angle of the initial line slope is equal to

$$\alpha = \text{arctg}(\beta - 1)^{-1}. \quad (5)$$

Thus, returning to Fig. 4b, c, we can use the fact that integration (projection, convolution) along vertical projection lines at the $(W_{\parallel}, W_{\perp})$ plane is equivalent to the integration along straight lines sloped by α in $(W_{\parallel 0}, W_{\perp 0})$ coordinates. Consequently, the axial energy distributions measured for different values of β parameter (they will be denoted as $N_{\beta}(W_{\parallel})$) can be considered as parallel projections of 2D energy distribution at the target $N(W_{\parallel 0}, W_{\perp 0})$ under different aspect angles α determined by Eq. (5). In practice, rather broad range of aspect angles may be available: α is small in the case of high magnetization in the analyzer (for instance, $\alpha = \pi/4$ for $\beta = 2$), and is close to $3\pi/4$ if the built-in coils substantially reduce the external guiding magnetic field ($\beta \rightarrow 0$).

The problem of reconstruction of a full 2D function from a set of projections is known as “tomography problem”, and has been

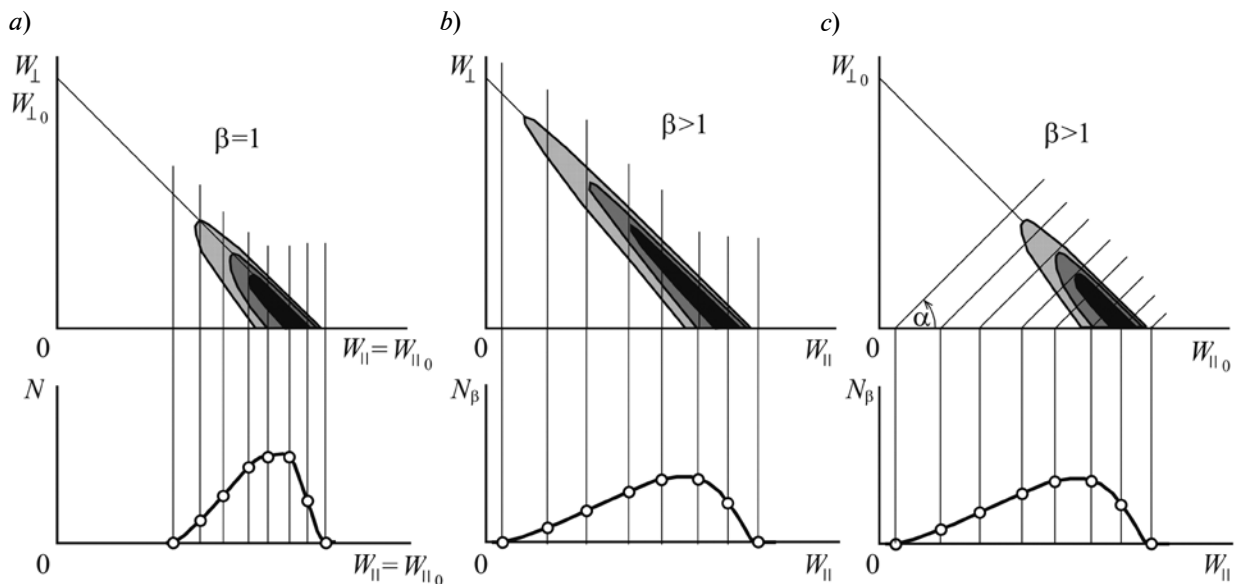


Fig. 4. Reconstruction of 2D electron energy distributions.

Axial energy spectrum is measured: (a) in uniform magnetic field ($\beta = 1$); (b), (c) – in increasing magnetic field ($\beta > 1$). This spectrum may be represented in two ways: (b) as the vertical projection of 2D energy distribution at the position of measurement or (c) as the projection of 2D energy at the target under the aspect angle $\alpha = \text{arctg}(\beta - 1)^{-1}$

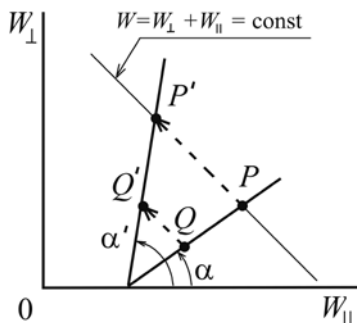


Fig. 5. Transformation of $(W_{\parallel}, W_{\perp})$ plane described by formulae (4) (adiabatic case).

Any given point P is reflected onto a point P' belonging to the same straight line $W = \text{const}$. Any straight line PQ is reflected onto the straight line $P'Q'$ crossing the abscissa axis at the same point. The angle of inclination to the axis is multiplied by β

extensively studied for medicine and plasma physics applications, and the corresponding mathematical methods could be used in our case. Though, a specific feature of the data acquired in experiments with intense high-energy electron beams consists usually in rather large shot-to-shot scatter of measured characteristics that would require simpler and more direct data processing technique. For instance, instead of 2D distribution, we might choose to acquire full electron energy spectrum $N(W)$ that can be determined as the limit of $N_{\beta}(W_{\parallel})$ for $\beta \rightarrow 0$.

For the above speculations, adiabatic character of electron motion in the area of analysis was assumed. In principle, such assumption is not strictly necessary. If the conditions of experiment do not satisfy to relations (3), electron energy transfer in the system would be nonlinear, and the corresponding convolution (projection) lines at the $N(W_{\parallel}, W_{\perp})$ plane are not straight lines but curves. Still, the problem of deconvolution of a set of measured axial energy spectra $N_{\beta}(W_{\parallel})$ may be solved if we know precise shape of these lines. Such information can be obtained, for instance, by digital simulation of electron trajectories in the analyzer fields, and it allows determining cut-off potentials for different parameters of test particles.

4. Instrumental errors

The following factors were expected to contribute most substantially in the instrumental

error of energy analysis and to determine its resolution:

- (a) non-ideal distribution of the retarding electric field;
- (b) energy redistribution between velocity components due to non-adiabatic character of electron motion in the analyzer;
- (c) nonuniform electric fields at the input aperture;
- (d) space-charge electric field in the analyzer;

4.1. Non-ideal EOS properties

In the ideal electron-optical system (EOS) for analysis of axial component of electron energy, the retarding electric field equipotential surfaces must be flat and parallel within the volume occupied by the studied beam. To achieve such structure, use of fine-mesh electrodes would be most natural. Though, very probable problems with electric strength and secondary particles originating at meshes in strong electric field under electron bombardment made this solution objectionable. In Soffron60 analyzer, the retarding field is formed with a system of large-diameter cylindrical and conical electrodes optimized to produce maximally flat equipotentials near the axis, where the most part of the investigated beam propagates (see Fig. 2). At the same time, the radial electric field component away off the axis is non-zero and grows with radius, affecting electron motion on trajectories with large transverse oscillation amplitudes. Another source of instrumental error can be connected with a difference between the negative potential applied to the retarding electrode and the minimum potential values at electron trajectories. In a system of limited axial length, this difference is nonzero. Both these effects were evaluated quantitatively by numeric simulation of single-electron trajectories in the EOS fields. Values of the retarding potential sufficient to reflect electrons with different injection parameters were determined. Simultaneously, effects of nonadiabatic electron energy transformation between axial and transverse components in nonuniform fields were estimated for different values of B_0 . The overview of the simulation results is presented in Fig. 6. For full electron energy $W = 60$ keV, the guiding

magnetic field $B_0 = 0.1$ T was found to secure accurate performance of the analyzer (Fig. 6a): disagreement of the cut-off potential values with ideal “adiabatic” predictions does not exceed $0.5\% W$. For lower magnetic field $B_0 = 0.04$ T and $W = 60$ keV, electron Larmor step $L_L \approx 13$ cm is comparable with the analyzer length, which results in much larger disagreement (Fig. 6b). For uniform magnetic field ($\beta = 1$), the axial energy measurement error grows up to $2\% W$, and is even much worse for high magnetization ratios. In this case, corresponding corrections must be introduced in the data processing routine.

4.2. Effect of the electron space charge fields

Accurate calculation of electron space

charge contribution $\Delta\Phi$ in electric potential in the analyzer represents a self-consequent and therefore complicated problem. Though, rough upper estimate of its value can be obtained using the formula for a uniform solid cylindrical (radius r_b) beam with full current I_b in a long conductive tube (radius r_a):

$$|\Delta\Phi| = I_b(1/2 + \ln(r_a/r_b))/2\pi\epsilon_0 v_{\parallel}, \quad (6)$$

where $v_{\parallel} = (2W_{\parallel}/m)^{1/2}$ is an axial velocity of electrons.

The current of the partial beam cut with 1 mm input aperture I_b for the maximum design current density of 10 A/cm² is approximately 80 mA. Inner radius of the analyzer electrodes is no larger than $r_a = 50$ mm. Radius of the beam r_b in the analysis area can be estimated

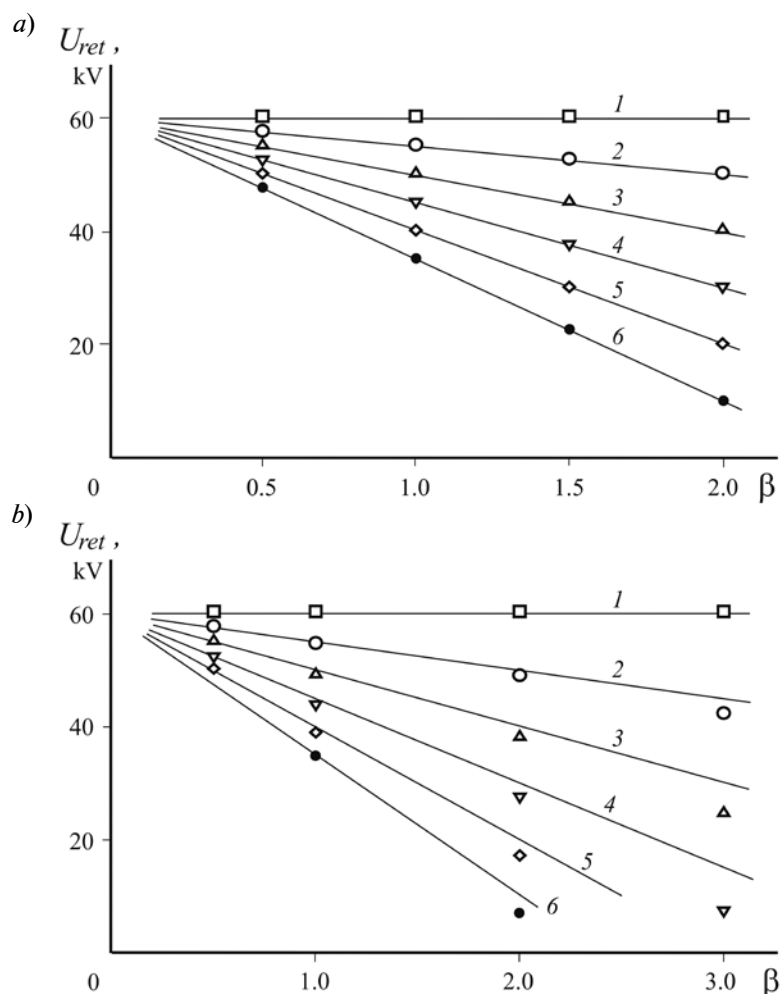


Fig. 6. Reflecting values of retarding potential vs magnetization ratio for electrons with full energy $W = 60$ keV at the different transverse energies W_{\perp} , calculated by trajectory simulations for two target magnetic field strengths: $B_0 = 0.10$ T (a) and 0.04 T (b). W_{\perp} , keV: 0 (line 1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 25 (6)

by Larmor diameter of a typical electron trajectory (see Fig. 2) as approximately equal to 5 mm for $W = 60$ keV, $B_0 = 0.1$ T and the pitch angle 15° [2]. According to Eq. (6), these values give us $|\Delta\Phi| \approx 30$ V or $0.05\% W/e$, if no retarding potential is applied to the analyzing electrodes. If the retarding potential is applied and all electrons are decelerated to $W_{\parallel} = 0.01 W$ (the beam is now assumed to be ideally monoenergetic), the space-charge potential will grow to $0.5\% W/e$, which is also quite acceptable. Further deceleration should not be considered with the long-tube formula (6), because axial length of the region where it might be realized would be shot compared to any possible radial dimensions. Thus, maximum space-charge potential contribution to the instrumental error can be evaluated as 0.5% .

4.3. Electric field at the input aperture

Another possible error source originates in strong nonuniformity of electric field introduced by the input pin-hole aperture. On their way through nonuniform static field, electrons do not change full energy. Though, the energy can be redistributed between axial and transverse components due to nonadiabatic character of motion inside and near the small-size (radius $r_0 = 0.5$ mm) aperture. In the developed EOS design, the electric field strength at the back (analyzer) side of the target is rather weak – less than 1 kV/cm even for the highest retarding potentials. Space-charge fields in high-current facility beam are much stronger – up to $E_t \approx 10$ kV/cm – at least, during first microseconds of a pulse, while effects of target plasma and/or ion accumulation are not fully developed. Upper estimate of the additional transverse velocity acquired by an electron with initial velocity components v_{\parallel} and v_{\perp} on its way through the nonadiabatic field-distortion area can be given as

$$\delta v_{\perp} \approx eE_t r_0 / m_e v_{\parallel}.$$

The corresponding contribution to the transverse energy is as follows:

$$\delta W_{\perp} \approx m_e v_{\perp} \delta v_{\perp} \approx eE_t r_0 v_{\perp} / v_{\parallel}. \quad (7)$$

For typical value $v_{\perp} / v_{\parallel} = 0.3$, this gives us an error in energy component measurement $\delta W_{\perp} \approx 300$ eV = $0.5\% W$.

4.4. All-over instrumental error and energy resolution

The above considerations allow estimating energy resolution of Soffron60 apparatus as being not far from 1% . This quantity does not include possible contributions from manufacture and assembly imperfection, errors of electronic instrumentation, etc. Also, there are a number of factors (one of them is different transparency of grids and apertures for partial flows with different trajectory parameters) that do not change energy of electrons but can affect relative heights of peaks in measured energy distributions. Some other parasitic phenomena, including secondary emission from complex electrodes, cannot be given adequate quantitative account. Their possible role was estimated in experimental tests of the new apparatus performed prior to its full-scale use at one of GESA facilities.

5. The experimental test of the analyzer

The test experiments were performed at EPVP experimental stand at St. Petersburg Polytechnic University [3, 4]. Characteristic feature of this installation is very high beam compression ratio (up to 1 500) allowing to achieve high energy density at the target using the beam produced by thermionic-cathode gun with rather modest current of $0.2 - 4.0$ A. For these tests, the stand was reconfigured to comply with the task requirements: electron energy $eU_0 \leq 60$ keV, current density at the target $0.1 - 10$ A/cm², guiding magnetic field $0.05 - 0.20$ T, pulse length $20 - 100$ μ s.

Fig. 3 presents a typical set of experimental waveforms including full current I_b and acceleration voltage U_0 of the EPVP beam, retarding voltage pulse U_{ret} and currents onto three collectors of the analyzer. As expected, when U_{ret} value approached U_0 , the current of reflected particles I_{refl} grew in accordance with reduction of passing-through current I_{pass} . Calculation of cut-off curves from three couples of currents using formulae (2a) – (2c) gives coinciding results (see Fig. 3b), thus confirming validity of the data.

Cut-off curves (or integral axial energy distributions) measured in different conditions

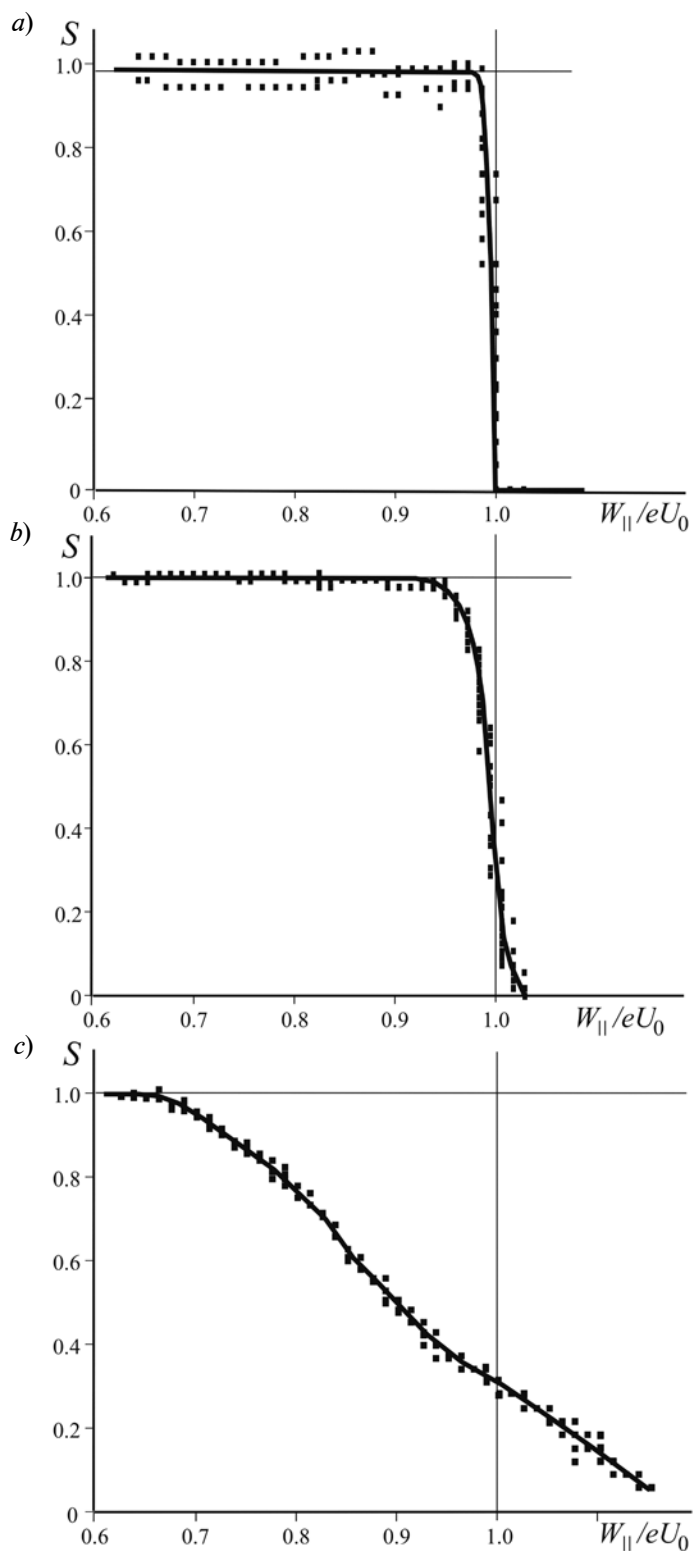


Fig. 7. Narrow (*a*, *b*) and broad (*c*) integrated spectra of axial energy $S(W_{||})$ measured for the electron beam of EPVP stand under different regimes (gun voltage, magnetic induction of uniform field, beam current): 30 kV, 0.075 T, 0.15 A/cm²) (*a*); 60 kV, 0.125 T, 0.4 A/cm²) (*b*); 60 kV, 0.125 T, 0.1 A/cm²) (*c*)

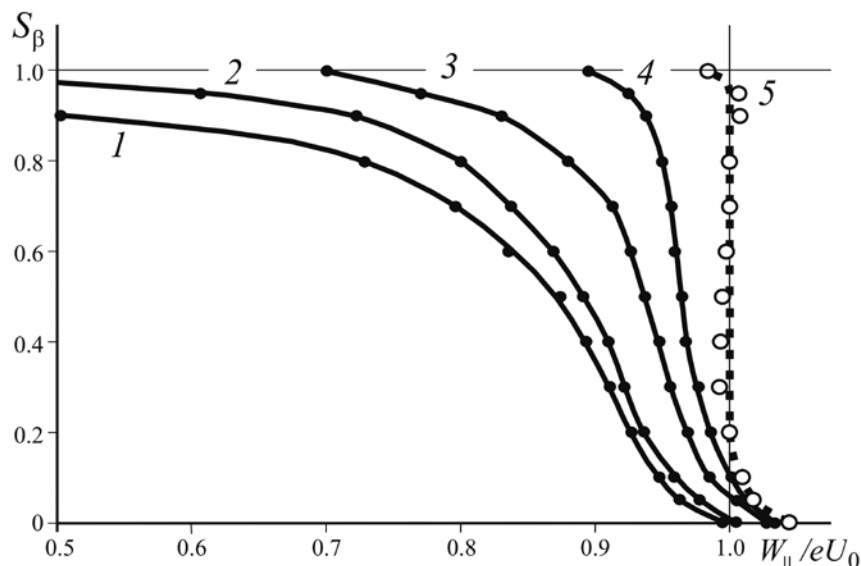


Fig. 8. A few typical integrated spectra $S_\beta(W_\parallel)$ measured for different β parameter values: 2.54 (1), 1.75 (2), 0.96 (3), 0.38 (4), 0 (5, extrapolation to 0); a regime without notable beam energy losses or rf oscillations

were substantially different. Spectra for the central part of the beam (see Fig. 7a, b) were substantially narrower than those for the periphery (Fig. 3b), which is natural for the beam compression scheme used at the EPVP [3]. The minimum width of the spectrum registered in those tests was as low as about 1.5 – 2.0 % (Fig. 7a). This figure gives an upper limit of axial energy resolution provided by the analyzer: most probably, the resolution is better, because the test beam spectrum width is not likely to be exactly zero even in “the best” shot. In some cases, broad energy distributions were observed, with large number of abnormally accelerated particles with W_\parallel up to $1.2 eU_0$ (Fig. 7c). Such spectra are explained by development of radiofrequency oscillations scattering the beam in space and energies, which previously were often observed in EPVP beam in similar conditions.

Axial energy spectra $N_\beta(W_\parallel)$ measured with different analyzer magnetization for the same EPVP regime demonstrated monotonous transformation with variation of β . In the absence of radiofrequency oscillations, the measured spectra were narrowest (Fig. 8), and their extrapolation to $\beta = 0$ gave us the full-energy distribution $N(W)$ of practically zero width (dashed line). This confirms feasibility of

the proposed method of determination of the second energy component.

Thus, the tests have demonstrated correct operation of the analyzer in the conditions of experiment. Comparatively easy achievement of this goal shows that this scheme or even this apparatus can be successfully used with beams having higher energies (at least, up to 100 keV, and, maybe, more).

6. Summary

The newly developed analyzer Soffron60 is designed for operation with GESA electron-beam material-treatment facilities [1] and can be used at machines with similar characteristics (~ 60 kV, ~ 100 A, ~ 100 μ s, 0.1 T) or even with more energetic beam. The analyzer allows determination of electron energy distributions with resolution in space and time (1 mm, 10 μ s). For axial energy spectrum measurement, electric cut-off scheme is realized. Information on distributions of transverse or full energy can be derived from cut-off curves measured in the presence of additional magnetic field in the analysis area. Energy resolution of the developed diagnostic system is ~ 1 %. Test experiments have demonstrated proper operation of the apparatus and good agreement of its observed parameters with expectations.

REFERENCES

[1] V. Engelko, B. Yatsenko, G. Mueller, H. Bluhm, Pulsed electron beam facility (GESA) for surface treatment of materials, *Vacuum*. 62 (2) (2001) 211–216.

[2] V. Engelko, G. Mueller, V. Kovalev, O. Komarov, Measurement of angular distribution of beam electrons at GESA facilities, *BEAMS 2002: 14th International Conference on High-Power Particle Beams*, in: AIP Conf. Proc. 650 (1) (2002) 329–332.

[3] A.V. Arkhipov, G.G. Sominski, Vacuum insulation and discharge phenomena in high-power devices with magnetic confinement of electron flow, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 6 (4) (1999) 491–500.

[4] A.V. Arkhipov, G.G. Sominski, Interaction of a long pulsed high-density electron beam with a jet of solid-target destruction products, *Technical Physics*. 46 (9) (2001) 1106–1111.

THE AUTHORS

ARKHIPOV Alexander V.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
arkhipov@rphf.spbstu.ru

MISHIN Maxim V.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

SOMINSKI Gennadi G.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
sominski@rphf.ru

А.В. Архипов, М.В. Мишин, Г.Г. Соминский. АНАЛИЗАТОР ДЛЯ СИЛЬНОТОЧНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ С РАЗРЕШЕНИЕМ ПО ДВУМ СОСТАВЛЯЮЩИМ ЭНЕРГИИ, ПОЛОЖЕНИЮ И ВРЕМЕНИ.

Разработано устройство для экспериментальной регистрации энергетических и пространственных распределений плотных электронных пучков умеренных энергий, транспортируемых в магнитном поле – с типичными параметрами 10 А/см², 60 кэВ, 100 мкс, 0,1 Тл. Использование метода тормозящего электрического поля позволяет получить детальную, прямую и непротиворечивую информацию об энергетических спектрах электронов. В сочетании с меняющимся магнитным полем в области энергоанализа, метод позволяет отдельно определять аксиальную и поперечную составляющие энергий электронов. Экспериментальное тестирование подтвердило, что энергетическое разрешение анализатора составляет ~1%, как и предсказывалось расчетами, учитывающими неидеальность форм электродов, влияние пространственного заряда и отклонение от адиабатичности условий преобразования энергии в меняющемся магнитном поле. Пространственное и временное разрешение анализатора определяются соответственно размером входной апертуры (~1 мм) и длительностью импульса задерживающего поля (5–10 мкс).

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПУЧОК, ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ, АНАЛИЗАТОР С ТОРМОЗЯЩИМ ПОЛЕМ, ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Engelko V., Yatsenko B., Mueller G., Bluhm H. Pulsed electron beam facility (GESA) for surface treatment of materials // *Vacuum*. 2001. Vol. 62. No. 2. Pp. 211–216.

[2] Engelko V., Mueller G., Kovalev V., Komarov O. Measurement of angular distribution of beam electrons at GESA facilities // *BEAMS 2002: 14th*

International Conference on High-Power Particle Beams, in: AIP Conf. Proc. 2002. Vol. 650. No. 1. Pp. 329–332.

[3] Arkhipov A.V., Sominski G.G. Vacuum insulation and discharge phenomena in high-power devices with magnetic confinement of electron flow // *IEEE Transactions on Dielectrics*

and Electrical Insulation. 1999. Vol. 6 No. 4. Pp. 491–500.

[4] Arkhipov A.V., Sominski G.G. Interaction

of a long pulsed high-density electron beam with a jet of solid-target destruction products // Technical Physics. 2001. Vol. 46. No. 9. Pp. 1106–1111.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

АРХИПОВ Александр Викторович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
arkhipov@rphf.spbstu.ru

МИШИН Максим Валерьевич – кандидат физико-математических наук, докторант кафедры «Физико-химия и технологии микросистемной техники» Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
maximvmishin@gmail.com

СОМИНСКИЙ Геннадий Гиршевич – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
sominski@rphf.spbstu.ru



Н.К. Краснова, В.В. Павлов, К.В. Соловьев

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

**ОБ ОДНОМ КЛАССЕ ИДЕАЛЬНО ФОКУСИРУЮЩИХ СИСТЕМ
ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ**

Обсуждается одна из реализаций метода физических аналогий, при которой силовые линии пары линейных зарядов ассоциируются с траекториями заряженных частиц в некоторой механической системе, а эквипотенциали – с линиями постоянного действия. Метод служит основой синтеза энергоанализаторов заряженных частиц с идеальной фокусировкой.

ЭНЕРГОАНАЛИЗ, ОПТИКА ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ, ИДЕАЛЬНАЯ ФОКУСИРОВКА.

Разработка современных средств энергетического анализа пучков заряженных частиц идет по пути увеличения чувствительности энергоанализаторов [1] наряду с улучшением их разрешения. Чрезвычайно перспективным для этой цели представляется использование систем с идеальной фокусировкой (осуществляемой хотя бы в одной из плоскостей движения) потоков заряженных частиц. Одним из подходов, предложенных профессором Ю.К. Голиковым для синтеза такого рода систем, является метод физических аналогий [2]. Суть подхода в том, что некоторая двумерная физическая система (например, система зарядов или гидродинамическая структура), которая обладает характеризующими ее ортогональными линиями (эквипотенциали и силовые линии, линии тока и линии постоянного потенциала и т. п.), ассоциируется с механической системой, имеющей соответствующую ортогональную систему траекторий (линий постоянного действия S). Потенциал $f(x, y)$, реализующий указанную механическую систему (с учетом имеющейся свободы задания функции действия $S(x, y)$), может быть записан в виде

$$f(x, y) = h - K(S)(S_x^2 + S_y^2), \quad (1)$$

где h – энергия частицы; $K(S)$ – функция, связанная с произволом задания S .

Взяв в качестве физической системы пару разноименных единичных линейных зарядов [3], расположенных в точках $(-1, 0)$, $(1, 0)$, получим действие

$$S(x, y) = \frac{1}{2} \ln \frac{(x+1)^2 + y^2}{(x-1)^2 + y^2} = \frac{1}{2} \ln \frac{q}{p}, \quad (2)$$

где введены вспомогательные переменные $p = (x-1)^2 + y^2$, $q = (x+1)^2 + y^2$.

Тогда

$$S_x^2 + S_y^2 = \frac{4}{pq} = 4 / [((x-1)^2 + y^2) \times ((x+1)^2 + y^2)]. \quad (3)$$

Для обеспечения физической состоятельности модели функция $K(S)$ должна компенсировать особенности, расположенные в точках старта (финиша) частиц, и, следовательно, содержать в своей структуре множитель pq . Поскольку

$$e^{-S} + e^S = \frac{p+q}{\sqrt{pq}}; \quad e^{-2S} + e^{2S} = \frac{p^2+q^2}{pq},$$

функциями, решающими данную задачу, являются, в частности, комбинации

$$K(S) = \sum_{k=1}^n \frac{a_k}{4 \operatorname{ch} 2k S} = \sum_{k=1}^n \frac{4^{k-1} a_k}{(e^{-S} + e^S)^{2k}} = \sum_{k=1}^n \frac{4^{k-1} a_k p^k q^k}{(p+q)^{2k}}; \quad (4)$$

$$K(S) = \sum_{k=1}^n \frac{a_k}{4 \operatorname{ch} 2k S} = \sum_{k=1}^n \frac{a_k}{2(e^{-2kS} + e^{2kS})} = \sum_{k=1}^n \frac{a_k}{2} \frac{p^k q^k}{p^{2k} + q^{2k}}. \quad (5)$$

В этих случаях двумерный потенциал, согласно выражению (1), может быть записан, соответственно, в виде

$$f = h - \sum_{k=1}^n \frac{4^k a_k p^{k-1} q^{k-1}}{(p+q)^{2k}}; \quad (6)$$

$$f = h - \sum_{k=1}^n \frac{2a_k p^{k-1} q^{k-1}}{p^{2k} + q^{2k}}. \quad (7)$$

Симметрия $K(S)$ относительно x, y в формулах (4), (5) приводит к симметрии f в выражениях (6), (7). Теоретически ничто не мешает конструировать и асимметричные функции $K(S)$ вида

$$K(S) = \sum_{k=1}^n \frac{4^{k-1} a_k}{(A_k e^{-S} + B_k e^S)^{2k}} = \sum_{k=1}^n \frac{4^{k-1} a_k p^k q^k}{(A_k p + B_k q)^{2k}}, \quad (8)$$

$$K(S) = \sum_{k=1}^n \frac{a_k}{2(A_k e^{-2kS} + B_k e^{2kS})} = \sum_{k=1}^n \frac{a_k}{2} \frac{p^k q^k}{A_k p^{2k} + B_k q^{2k}}, \quad (9)$$

соблюдая условия $A_k p + B_k q \neq 0$ и $A_k p^{2k} + B_k q^{2k} \neq 0$ соответственно.

Выбор $K(S)$ не влияет на геометрию траекторий в плоскости XOY , но меняет временные параметры движения, а также траектории и распределение потенциала вне плоскости $z = 0$. Этот факт можно использовать для подбора полей, реализующих, в том числе, и поперечную (по z) фокусировку пучка. Интересно отметить, что, положив

$$K(S) = \frac{1}{(e^{-S} + e^S)^2}$$

(формула (4), $a_0 = 1, a_k = 0, k > 0$), немедленно получаем известный по работе [4]

вариант полукруговой идеальной фокусировки в трансаксиальной системе.

Вид траекторий в плоскости симметрии показан на рис. 1. Энергетическая дисперсия по направлению x в точке идеальной фокусировки $x = 1$, определяемая как $D = w_0 dx / dw$, представлена на рис. 2. Видно, что $D \rightarrow \infty$ при $\theta \rightarrow \pi$.

Основной проблемой построения энергоанализатора на основе полей, полученных по приведенной схеме, является получение достаточно «правильного» пространственного распределения поля, связанное с решением некорректной задачи Коши для уравнения Лапласа. В общем случае поле $f(x, y)$ является двумерным, что не позволяет воспользоваться специальными приемами его распространения в пространство трех измерений. Поэтому остается применить хорошо известное разложение в ряд по степеням малой величины z :

$$\varphi(x, y, z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(2k)!} \Delta_{xy}^k f(x, y) z^{2k}; \quad (10)$$

$$\Delta_{xy} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}.$$

Хотя традиционно при исследованиях подобного рода рассмотрение ведется с точностью до квадратичных по z членов (10), интересно провести численный эксперимент для оценки реально необходимого

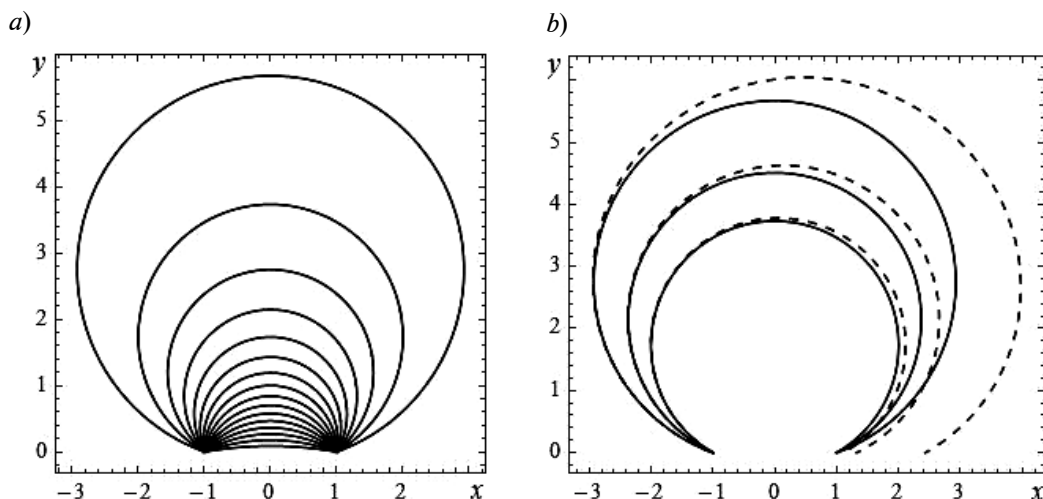


Рис. 1. Траектории заряженных частиц в плоскости XOY ; углы вылета θ : 10 – 160° (шаг 10°) (а), 150 – 160° (шаг 5°) (б); пунктир – расстройка энергии на 0,2 %

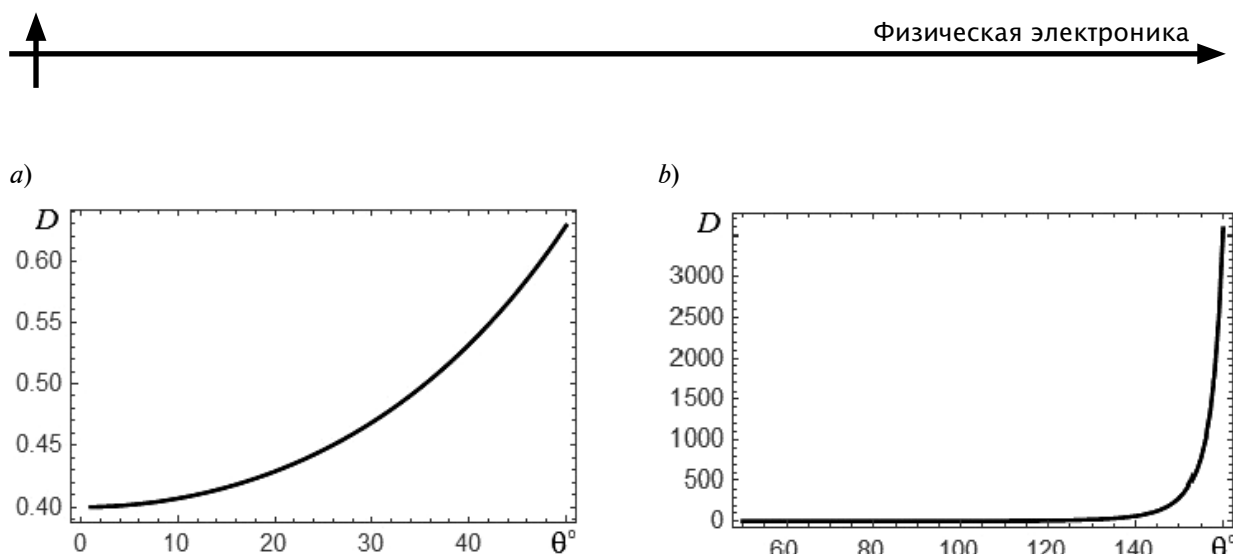


Рис. 2. Энергетическая дисперсия вдоль оси x в плоскости XOY в двух диапазонах изменения углов

числа слагаемых. Достаточно громоздкие аналитические вычисления, требующиеся в этом случае, легко реализуются посредством системы Mathematica [5].

Рассмотрим тестовую задачу следующего вида. Пусть дано модельное поле двух одноименных точечных зарядов [3]:

$$\varphi_m(x, y, z) = -\frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z - a)^2}} - \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z + a)^2}}. \quad (11)$$

Поле (11) симметрично по z и имеет особенности в точках $(x, y, z) = (0, 0, \pm a)$. Отметим, что вид рядов в выражениях (6), (7) для потенциала свидетельствует о наличии особенностей при $z > 0$ и у функций f , что делает равенство (11) приемлемой моделью анализа поведения ошибок (10) в нашей идеально фокусирующей системе. Задав

$$f_m(x, y) = \varphi_m(x, y, 0),$$

используем ограниченное число членов ряда (10) для приближения поля (11). Рис. 3

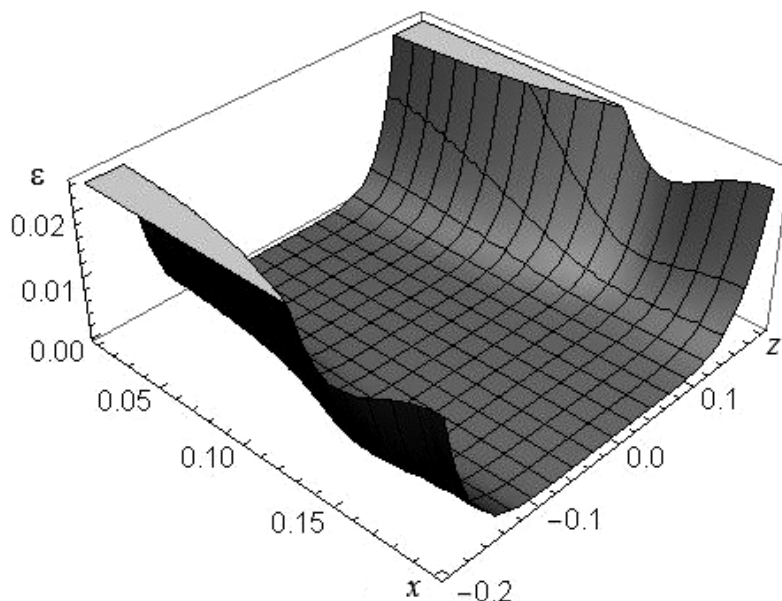


Рис. 3. Ошибка $\varepsilon = \|\text{grad}(\varphi_m - \varphi_0)\|$ расчета поля при использовании приближения, содержащего члены до 6-й степени z включительно

демонстрирует поведение ошибки ε — нормы градиента разности точного (11) и приближенного (10) полей при использовании четырех слагаемых разложения (10) и $a = 1/2$. В области движения частицы ошибка мала, но она стремительно нарастает уже при $z > 1/10$ и, например, в точке $(x, y, z) = (0, 1, 0, 02, 0, 1)$ составляет примерно $\varepsilon \approx 3 \cdot 10^{-4}$.

Вычислим координаты точек возврата на плоскость $y = 0$ частиц, стартовавших из источника в $(x, y, z) = (-1, 0, 0)$ с единичной энергией, углом $\alpha = 10^\circ$ вектора скорости к плоскости симметрии и углом θ , меняющимся в диапазоне $1 - 70^\circ$, между проекцией скорости на плоскость симметрии и осью OX . Приближение, сохраняющее слагаемые вплоть до z^6 , обеспечивает уровень абсолютной ошибки точек возврата на плоскость $y = 0$ порядка 10^{-3} . Вопрос о приемлемости данной точности с учетом максимального смещения траектории по z на расстояние $0,3 - 0,6$ и поперечной угловой апертуры в $0,17$ должен решаться для каждого случая отдельно.

Вернемся к изучению исходной идеально фокусирующей системы. Сначала возьмем для примера поле, определяемое функцией (4), при $a_0 = 1, a_k = 0, k > 0$. Качество восстановления потенциала в пространстве показано на рис. 4, дающем вид сечений функций $\varphi(x, y, z)$ в плоскости $y = 0,02$ при различном количестве чле-

нов ряда (10). Важно, что практическая реализация системы возможна путем задания требуемого распределения потенциала в плоскостях $z = \pm a$. Последнее можно осуществить путем подачи рассчитанных значений напряжения на краевые вставки. При этом необходим анализ влияния неточности распределения поля в плоскостях $z = \pm a$ на сохранение идеальности фокусировки в плоскости $z = 0$.

Приведем первые слагаемые ряда (10) для рассматриваемой, простейшей в данном классе, функции

$$f = -\frac{1}{(1+x^2+y^2)^2} = -\frac{1}{(1+r^2)^2}. \quad (12)$$

Итак, с точностью до z^6 пространственное распределение поля имеет вид:

$$\begin{aligned} \varphi(x, y, z) = & -\frac{1}{(1+r^2)^2} + \\ & + 4 \frac{-1+2r^2}{(1+r^2)^4} z^2 - 8 \frac{1-6r^2+3r^4}{(1+r^2)^6} z^4 + \\ & + \frac{64}{5} \frac{-1+12r^2-18r^4+4r^6}{(1+r^2)^8} z^6 + \dots \end{aligned} \quad (13)$$

где $r^2 = x^2 + y^2$.

Численный анализ указывает на достаточность удержания четырех первых членов ряда (13) для обеспечения удовлетворительной точности расчетов траекторий частиц вне плоскости $z = 0$ при старте частиц под углом α до 15° к плоскости симметрии.

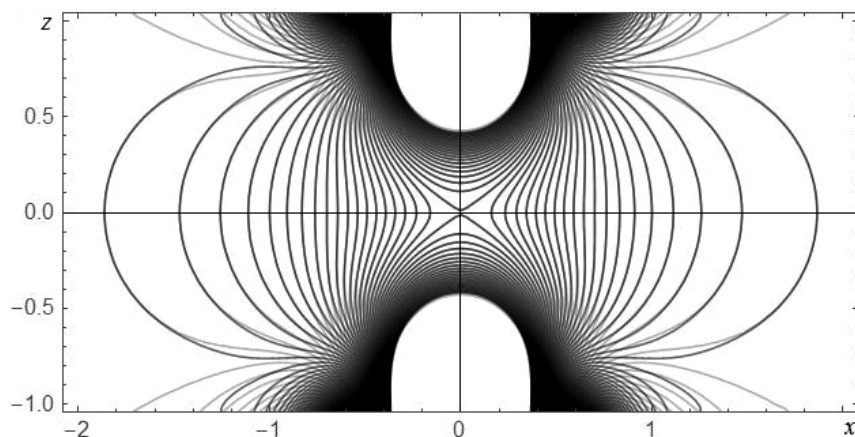


Рис. 4. Распределения потенциала электростатического поля в плоскости $y = 0,02$ для приближений, содержащих разложения 4-й (линии серого цвета) и 6-й (линии черного цвета) степеней z , совмещенные на одном графике

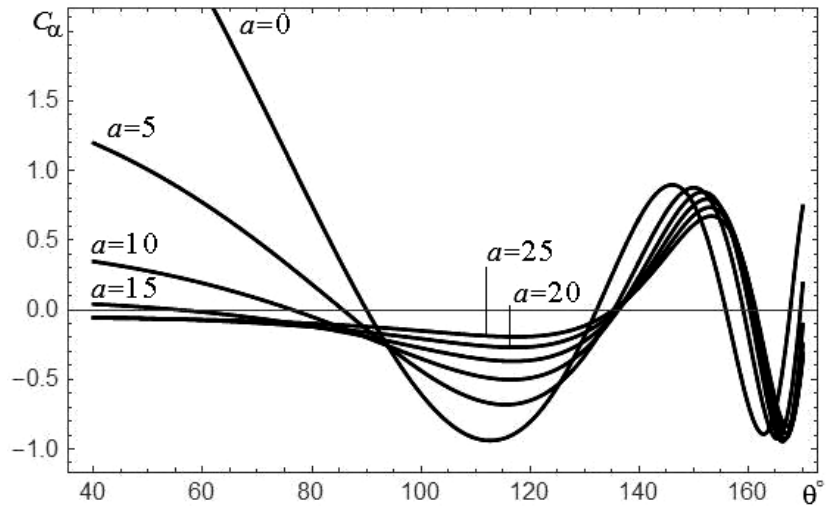


Рис. 5. Абберационный коэффициент C_α как функция угла вылета частиц θ для функций $K(S)$ в форме (14) при различных значениях параметра a

При построении энергоанализатора заряженных частиц весьма важным является вопрос о наличии в системе пространственной фокусировки. Вычисление абберационного коэффициента

$$C_\alpha(\theta) = \left. \frac{\partial z(\alpha, \theta)}{\partial \alpha} \right|_{y=0} \quad (14)$$

дает ответ на этот вопрос.

Рис. 5 (кривая 1) говорит о наличии, по крайней мере, четырех значений угла θ , при которых C_α обращается в нуль, то есть поперечная фокусировка первого порядка существует. Поскольку углам старта $\theta \rightarrow \pi$ соответствует бесконечное время движения частицы от источника до детектора и бесконечное удаление по y , рассматривать углы, близкие к значению π , нет смысла. Поэтому можем ограничиться анализом лишь трех первых корней уравнения $C_\alpha(\theta) = 0$. Углы θ фокусировки по α и соответствующие им значения дисперсии таковы:

$$\theta_1 = 90^\circ, D_1 \approx 1,8; \theta_2 = 132,2^\circ, D_2 \approx 30; \theta_3 = 155,9^\circ, D_3 \approx 1000.$$

Оценки размеров абберационных пятен в указанных режимах можно сделать на основе расчета разброса точек прилета частиц на плоскость $y = 0$. Пусть частицы стартуют из точки $(x, y, z) = (-1, 0, 0)$ с углами вылета

$$-15^\circ \leq \alpha \leq 15^\circ \text{ и } \theta = \theta_i, \quad i = 1, 2, 3.$$

Семейства точек финиша в плоскости детектора даны на рис. 6.

Наименьший размер пятна, очевидно, соответствует второму нулю кривой $C_\alpha(\theta)$.

Теоретически возможно проведение оптимизации разрешения прибора на множестве параметров $\{a_k\}$ выражений (6) и (7). Однако такая задача требует отдельного исследования. В этой работе пока лишь продемонстрируем, что привлечение хотя бы одного дополнительного слагаемого в выражении (6) может существенно повлиять

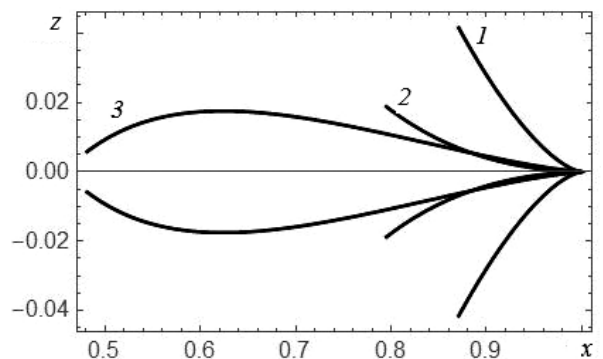


Рис. 6. Следы в плоскости детектора $y = 0$ семейств заряженных частиц, параметризуемых углами старта α ($-15^\circ \leq \alpha \leq 15^\circ$), для трех различных углов вылета θ , соответствующих поперечной фокусировке пучка: ($\theta_1 = 90^\circ$ (1), $\theta_2 = 132,2^\circ$ (2), $\theta_3 = 155,9^\circ$ (3) в поле (13)

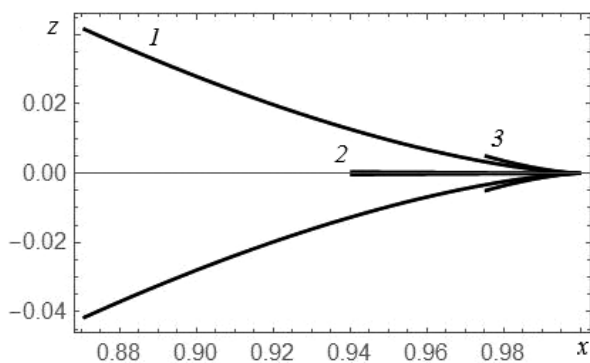


Рис. 7. Следы в плоскости детектора $y = 0$ семейств заряженных частиц, параметризуемых углами старта α ($-15^\circ \leq \alpha \leq 15^\circ$), для различных значений константы перемешивания a поля (15) и углов вылета θ , соответствующих поперечной фокусировке пучка:
 $a = 0, \theta_1 = 90^\circ$ (1), $a = 5, \theta_2 = 85,68^\circ$ (2),
 $a = 10, \theta_3 = 76,4^\circ$ (3)

на фокусирующие (диспергирующие) свойства системы.

Рассмотрим функцию $K(S)$ вида

$$K(S) = \frac{1}{(e^{-S} + e^S)^2} + \frac{a}{(e^{-S} + e^S)^4}, \quad (15)$$

которая следует форме (4) с набором параметров $a_1 = 1, a_2 = a/4, a_k = 0, k > 2$ и отличается от исследованной ранее наличием второго слагаемого. Зависимости абберационного коэффициента C_α от θ для значений константы перемешивания $a = 5, 10, 15, 20, 25$ показаны на рис. 5. Построим следы, аналогичные приведенным на рис. 6, но со-

ответствующие первым корням уравнения $C_\alpha(\theta) = 0$ при $a = 0, 5, 10$. Результаты этого построения даны на рис. 7.

Интересно, что небольшое усложнение $K(S)$ привело к существенному (на 1 – 2 порядка) уменьшению абберационного размытия пучка в плоскости детектора в режиме первого нуля поперечной абберации. Однако понижение угла θ_1 , по сравнению с вариантом $a = 0$, в этом случае понижает и энергетическую дисперсию. Для углов θ_2 , гарантирующих большую величину дисперсии, к сожалению, выигрыша в размере пятна фокусировки введение второго слагаемого (15) не дает.

Таким образом, в статье подробно исследован алгоритм построения полевой структуры, идеально фокусирующей в плоскости $z = 0$. В связи с этим введен дополнительный вариант функции регуляризации $K(S)$, в одном из частных случаев, приводящих систему к известной трансаксиальной. Проведено изучение возможности решения задачи Коши для уравнения Лапласа посредством ряда (10) с целью получения пространственного распределения поля, пригодного для последующего траекторного анализа корпускулярно-оптической системы.

Изучены диспергирующие свойства поля в плоскости его симметрии. Для ряда примеров исследованы фокусирующие свойства системы в поперечном направлении и указано наличие режимов поперечной фокусировки пучка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Афанасьев В.П., Явор С.Я. Электростатические энергоанализаторы для пучков заряженных частиц. М.: Наука, 1978. 224 с.
- [2] Голиков Ю.К., Краснова Н.К. Теория синтеза электростатических энергоанализаторов. СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2010. 409 с.
- [3] Говорков В.А. Электрические и магнитные поля. М.: Энергия, 1968. 243 с.
- [4] Голиков Ю.К., Уткин К.Г., Чепарухин В.В. Расчет элементов электростатических электронно-оптических систем. Л.: Изд-во ЛПИ, 1984. 80 с.
- [5] Wolfram Mathematica 9 [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.wolfram.com.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

КРАСНОВА Надежда Константиновна – доктор физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
 n.k.krasnova@mail.ru



ПАВЛОВ Владимир Владимирович — аспирант кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

СОЛОВЬЕВ Константин Вячеславович — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

k-solovyev@mail.ru

Krasnova N.K., Pavlov V.V., Solovyev K.V. ON A CLASS OF IDEAL FOCUSING SYSTEMS FOR ENERGY ANALYSIS.

A method of physical analogies, when field lines of two line charges are associated with the trajectories of some two-dimensional mechanical system and equipotentials of the field are associated with the system action, is discussed. Both action and its arbitrary function are orthogonal to particle trajectories simultaneously. This fact can be used to regularize result two-dimensional potential function and to optimize three-dimensional charged particle motion. The method is applied to create charged particle energy analyzer with an ideal focusing in the symmetry plane. The system useful property is that its energy dispersion tends to infinity when the angle between direction to detector and initial velocity tends to π . Also, through some simple examples it was shown that together with the ideal focusing in a plane of symmetry the system has transversal first order focusing for some initial angles.

ENERGY ANALYSIS, CHARGED PARTICLE OPTICS, IDEAL FOCUSING.

REFERENCES

[1] **V.P. Afanasiev, S.Ya. Yavor**, Electrostatic energy analyzers for charged particle beams, Nauka, Moscow, 1978.

[2] **Yu.K. Golikov, N.K. Krasnova**, Teoriya sinteza elektrostatičeskikh energoanalizatorov [Theory of Synthesis of Electrostatic Energy Analyzers]. Polytechnical University Publishing House, St. Petersburg, 2010.

[3] **V.A. Govorkov**, Elektricheskie i magnit-

nye polya [Electric and magnetic fields], Energiya, Moscow, 1968.

[4] **Yu.K. Golikov, K.G. Utkin, V.V. Čeparukhin**, Rasčet elementov elektrostatičeskikh elektronno-optičeskikh sistem [Calculation of the elements of electrostatic electron optical systems], Izd-vo LPI, Leningrad, 1984.

[5] Wolfram Mathematica 9. Available at: www.wolfram.com.

THE AUTHORS

KRASNOVA Nadezhda K.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhničeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

n.k.krasnova@mail.ru

PAVLOV Vladimir V.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhničeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

SOLOVYEV Konstantin V.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhničeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

k-solovyev@mail.ru

DOI: 10.5862/JPM.213.13

УДК 533.9.08

*О.В. Мкртычев*², *В.Е. Привалов*¹,
*А.Э. Фотиади*¹, *В.Г. Шеманин*²

¹ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

² Новороссийский политехнический институт

ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ

В работе были впервые выполнены экспериментальные измерения пороговой плотности энергии лазерной абляции стеклянных нанокomпозитов с наноразмерными покрытиями различного состава, созданных по золь-гель-технологии. Источником мощного импульсного излучения служил YAG:Nd-лазер. Разработана специальная процедура определения пороговой плотности энергии лазерной абляции по вероятности пробоя пленочного покрытия образца на уровне 0,5. Статистическая обработка результатов измерений для всех образцов позволила получить зависимости пороговых параметров абляционного разрушения от физико-химических свойств наноразмерных покрытий, в частности, от длительности импульса лазерного излучения, пропускания образца в видимой области спектра, толщины покрытия и химического состава пленкообразующего раствора.

ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ, СТЕКЛЯННЫЙ НАНОКОМПОЗИТ, НАНОРАЗМЕРНАЯ ПЛЕНКА, ПЛОТНОСТЬ ЭНЕРГИИ РАЗРУШЕНИЯ, ВЕРОЯТНОСТЬ ПРОБОЯ, ПРОПУСКАНИЕ.

Введение

Лазерная абляция лежит в основе процессов лазерной обработки материалов и применяется в высокотехнологичных производствах, например, в микрообработке и модификации деталей и поверхностей, а также в нанесении тонкопленочных покрытий [1, 2]. Как отмечают авторы указанных публикаций, к важному аспекту проблем, связанных с лазерной абляцией, относится вероятностный характер процессов разрушения; это обусловлено рядом причин: случайным пространственным распределением поглощающих дефектов, различными характеристиками этих дефектов. Такой характер разрушений приводит к различным значениям порога лазерного пробоя, вероятностному характеру рождения затравочных электронов, инициирующих развитие лавинной ионизации при плазмообразовании, и тесной связи между порогом разрушения и размером области взаимодействия лазерного излучения (размерный эффект). Ранее в работах [3 – 6] были выполнены исследования лазерной абляции полимерных материалов под действием высокоэнергетичного импульсного лазерного

излучения и разработаны вероятностные методы прогнозирования оптической прочности таких образцов. Это потребовало детального изучения механизма и динамики плазмообразования при лазерной абляционной деструкции полимеров в диапазоне плотностей энергии лазерного импульсного излучения до 100 Дж/см².

Целью настоящей работы являются экспериментальные оценки пороговых характеристик лазерной абляции стеклянных нанокomпозитов разного состава, изготовленных по золь-гель-технологии [7], под действием импульсного излучения YAG:Nd-лазера, и поиск зависимости полученных характеристик от оптических и физических свойств нанокomпозитов.

Экспериментальные исследования

Все измерения были выполнены на образцах нанокomпозитов, которые представляли собой прямоугольные пластинки из листового бесцветного флоат-стекла с размерами от 4 до 7 см, с нанесенными на них оксидными покрытиями разного состава и строения: однослойными SiO₂ и TiO₂; двух- и трехслойным SiO₂; двухслойным покрытием SiO₂ + TiO₂. Рентгеновские микрофо-

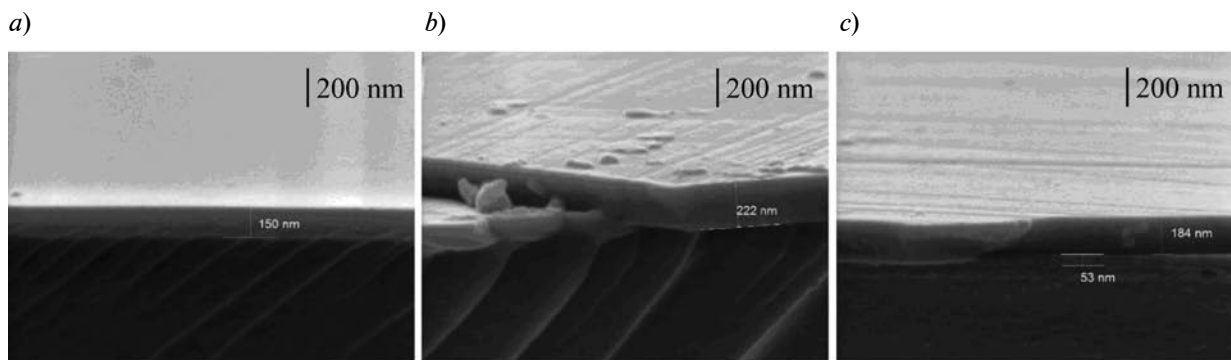


Рис. 1. Микрофотографии поперечных срезов некоторых образцов, сделанных по результатам рентгенофазового анализа. Представлены покрытия разного химического состава: однослойные SiO_2 (a) и TiO_2 (b), двухслойное из SiO_2 (нижнее) и TiO_2 (верхнее) (c); все на стеклянных подложках. Толщины пленок, нм: 150 (a), 222 (b), 53 + 184 (c)

тографии некоторых образцов приведены на рис. 1 в качестве примера.

В дальнейшем запись вида $\text{SiO}_2(2)$, $\text{SiO}_2(3)$ означает, что на стекло указанного состава нанесены две и три пленки, соответственно; запись вида $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ означает, что вначале на стекло была нанесена пленка из диоксида кремния, а затем на этот же образец наносилась пленка из диоксида титана. Поскольку нанесение оксидов из коллоидных растворов (золей) производится на холодное стекло, то после этой операции с целью закрепления покры-

тия образцы выдерживались на воздухе и затем обжигались в лабораторной печи при температуре 450–600 °С в течение 30 мин.

Для экспериментального исследования лазерной абляции наноконкомпозитов измерялись значения пороговой плотности энергии лазерного излучения, при которых начинается пробой покрытия образца. Лабораторная лазерная абляционная станция была собрана на базе экспериментальной установки, описанной в работах [3, 5, 6]; ее структурная схема приведена на рис. 2.

Источник излучения 1 – лазер на алю-

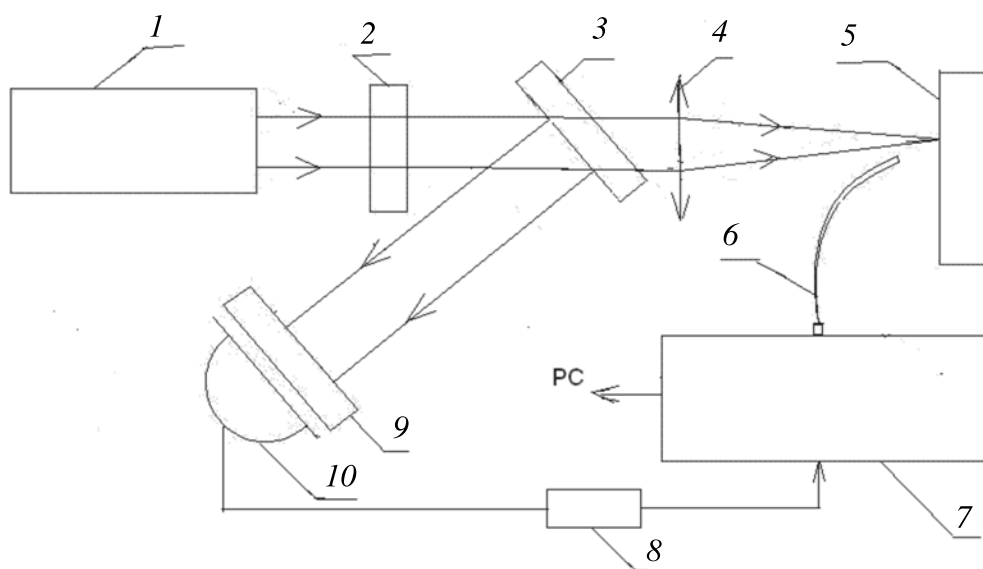


Рис. 2. Структурная схема лабораторной лазерной абляционной станции: 1 – лазер, 2 – нейтральный светофильтр (НС) для изменения энергии излучения, 3 – стеклянная пластина, 4 – фокусирующий объектив, 5 – образец, 6 – световод, 7 – микроспектрометр FSD-8, 8 – линия задержки, управляемая ПК, 9 – светофильтр ИКС-1, 10 – фотодиод

моиттриевом гранате с неодимом – генерировал импульсы на длине волны 1064 нм длительностями 20 нс (энергия до 0,15 Дж) и 300 мкс (энергия 1,2 Дж) в двух режимах с модуляцией добротности и разными пассивными затворами. Излучение лазера *1* фокусировалось специальным объективом *4* на поверхность нанокompозита. Изменение плотности энергии лазерного импульса в диапазоне от 0,1 до 100 Дж/см² достигалось как выбором фокусного расстояния объектива *4*, так и ослаблением излучения калиброванными нейтральными светофильтрами *2* типа НС. Наличие пробоя фиксировалось по появлению собственного свечения лазерной плазмы, которое регистрировалось микроспектрометром типа FSD-8 (производство ИОФ РАН) *7* с волоконным вводом *6*. Для контроля энергии лазерного импульса и синхронизации всей лабораторной установки использовался фотодиод *10* со светофильтром *9* типа ИКС-1. Контролируемая персональным компьютером (ПК) линия задержки *8* необходима для запуска спектрометра *7* относительно переднего фронта лазерного импульса. Задание режимов работы спектрометра *7*, управление линией задержки *8* и обработка результатов измерений осуществлялась с помощью ПК.

Показатель преломления *n* нанопленок и их толщина *d* (в нанометрах) измерялись на спектральном эллипсометре HORIBA Jobin Yvon. Интегральное пропускание света *T* (в процентах) образцов нанокompозитов в видимой области спектра (400–800 нм) записывалось микроспектрометром типа FSD-8 и обрабатывалось компьютером.

Результаты экспериментов

На первом этапе исследований были выполнены калибровочные эксперименты на мишени из фторопласта ФП-4 [5, 6], и пороговая плотность энергии при вероятности пробоя 0,5 оказалась равной $F_b = 25$ Дж/см², в соответствии с результатами работы [6]. Чтобы генерировать кривую вероятности пробоя, было необходимо сделать не менее 20 измерений при заданной энергии импульса лазерного излучения и измерить число событий пробоя покрытия мишени

по отношению к общему числу измерений. Чтобы пройти весь спектр значений вероятности пробоя от единицы до нуля, последовательно устанавливали новое, все меньшее, значение плотности энергии, и каждый раз повторяли этот процесс измерений. Если полученная кривая вероятности лазерного пробоя в зависимости от плотности энергии не получалась гладкой, то это означало, что погрешность измерения пороговой плотности энергии превышает допустимую и требуется увеличение числа измерений. Правильная интерпретация этой кривой вероятности важна для точного определения величин пороговой плотности энергии лазерной абляции нанокompозитов при заданном значении вероятности, равном 0,5 [6]. Эти калибровочные эксперименты позволили получить оптимальную геометрию облучения образца, и она использовалась во всех дальнейших экспериментах.

На втором этапе исследований были получены кривые вероятности пробоя для всех образцов; для одного из образцов такая кривая приведена на рис. 3 в качестве примера. Полученные кривые вероятности пробоя, состоящие из экспериментальных точек (см. рис. 3), интерполировались полиномом на ПК. На графике каждая ордината определяется как отношение числа импульсов с пробоем и наличием свечения плазмы к общему числу импульсов для данного образца ввиду стохастического характера лазерной абляции. По зависимости, полученной для уровня вероятности

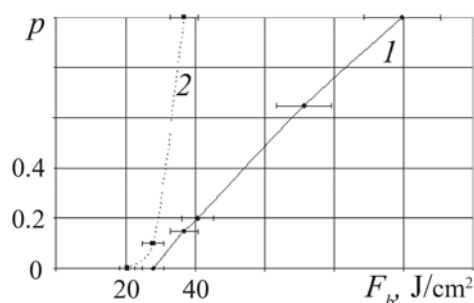


Рис. 3. График вероятности возникновения пробоя в одном из образцов однослойного SiO₂ в зависимости от плотности энергии излучения F_b для двух импульсных режимов работы лазера: микросекундного (1) и наносекундного (2)

Таблица 1

Средние значения параметров, полученных для образцов разного химического состава в двух режимах лазерной генерации

Образец	n	F_b , Дж/см ²	
		$\tau = 300$ мкс	$\tau = 20$ нс
SiO ₂	1,46	69,0	27,4
SiO ₂ (2)		78,4	28,5
SiO ₂ (3)		57,1	25,3
TiO ₂	1,97	85,9	31,7
SiO ₂ + TiO ₂		85,4	24,9

Обозначения: F_b – среднее значение пороговой плотности энергии для лазерной абляции, n – среднее значение показателя преломления, τ – длительность лазерного импульса. Число слоев покрытий указано в круглых скобках.

$P = 0,5$ [6], находили значение пороговой плотности энергии F_b . Для образца, представленного на рис. 3 в качестве примера, было получено два таких значения: для лазерного импульса длительностью 300 мкс оно составило 61,2 Дж/см², а для импульса 20 нс – 32,8 Дж/см². Относительная погрешность измерений составляла порядка 12 %.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 3, подтверждают заключение, сделанное ранее в работе [4], об уменьшении плотности пороговой энергии лазерной абляции с сокращением длительности лазерного импульса.

Каждый образец измеряли от 20 до 100 раз при определенном значении энергии, после чего фокус излучения переносился в новую точку образца. Для каждого образца рассматривалась зависимость вероятности пробоя от плотности энергии и строился такой же график, как на рис. 3.

По полученной зависимости по уровню с вероятностью $P = 0,5$ получалось значение пороговой плотности энергии F_b . В табл. 1 представлены результаты обработки измеренных значений для всех образцов. Сравнение всех приведенных данных показывает, что средние

значения пороговой плотности энергии лазерной абляции имеют максимум для пленок диоксида титана при обоих значениях длительности импульса и для двухслойного

покрытия из диоксидов кремния и титана при микросекундной длительности (см. две последних строки табл. 1).

Максимальный рост значений F_b наблюдается при переходе от покрытия из SiO₂ к покрытию из TiO₂ в обоих режимах лазерного воздействия. Очевидна связь между количеством слоев диоксида кремния и пороговой плотностью F_b . Пороговые плотности энергии лазерной абляции диоксида кремния максимальны для двух слоев; это можно объяснить приближением к единице отношения пространственной длины лазерного импульса к суммарной толщине слоев, когда сфокусированное лазерное излучение достигает поверхности стекла. Действительно, значение показателя преломления диоксида кремния (1,46) уступает таковому для стекла (1,55). Величина пороговой плотности энергии лазерной абляции уменьшается для случая трехслойного покрытия из диоксида кремния ввиду того, что сфокусированный лазерный луч не достигает поверхности стекла и распространяется только в покрытии. При этом для микросекундных импульсов степень снижения пороговой плотности больше, чем аналогичная величина для импульсов наносекундного диапазона.

Рассмотрим более детально основные результаты измерений. Значения пороговой плотности F_b в обоих режимах генера-

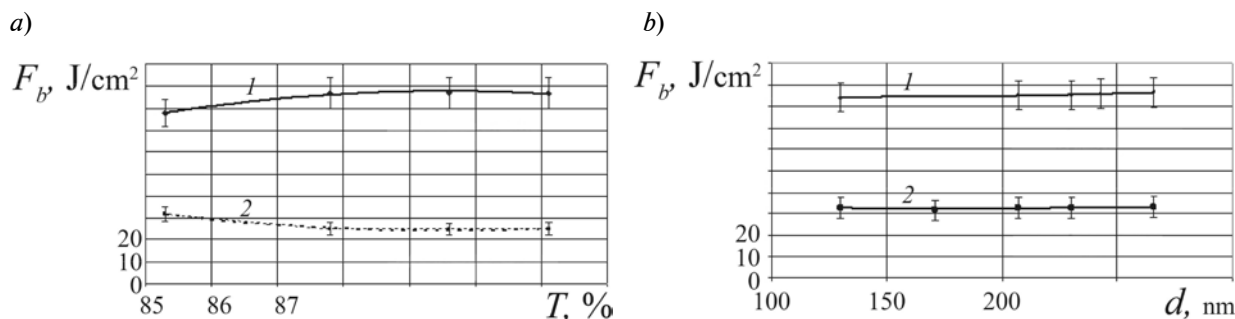


Рис. 4. Зависимости пороговой плотности энергии излучения F_b от пропускания T (a) и толщины покрытий d (b), полученные на пяти образцах однослойного SiO₂ для двух импульсных режимов лазера: микросекундного (1) и наносекундного (2). Уравнения полиномиальной аппроксимации и ее достоверности приведены в табл. 2

ции лазерного излучения в зависимости от пропускания света нанокompозитами, полученные для пяти образцов однослойного диоксида кремния, приведены на рис. 4, а.

Эти зависимости аппроксимировались полиномами второй степени (табл. 2) и представлены на рис. 4, а линиями. Видно, что значения величины F_b увеличиваются с ростом светопропускания образцов T при облучении в микросекундном режиме, но несколько уменьшаются в наносекундном.

Аналогичные зависимости $F_b(T)$ для обоих режимов генерации были получены для девяти образцов с однослойными покрытиями из оксида титана. Однако по сравнению с предыдущим случаем, значения пороговой плотности F_b разрушения лазерным излучением почти не менялись с ростом пропускания T образцов, в преде-

лах точности наших измерений для диоксида титана (12 %). Такой результат можно объяснить высоким значением показателя преломления этих образцов – около 1,97 (обусловлено его химическим составом), так как потери лазерного излучения будут в таком случае определяться отражением от поверхности покрытия.

Зависимости пороговой плотности F_b от толщины покрытия d , полученные для тех же пяти образцов однослойного диоксида кремния и двух длительностей лазерного импульса (рис. 4, b и табл. 2), являются довольно пологими и медленно растут с увеличением толщины в пределах точности наших измерений.

Полученные данные свидетельствуют о том, что толщина нанопокровов лишь незначительно влияет на лазерное абляци-

Таблица 2

Результаты интерполяции зависимостей $F_b(T)$ и $F_b(d)$, представленных на рис. 4

Рис. 4	τ	F_b , Дж / см ²	R^2
(a)	1 300 μ s	$-0,5574 T^2 + 99,818 T - 4381,1$	0,9775
	2 20 ns	$0,4012 T^2 - 71,849 T + 3240,9$	0,9787
(b)	1 300 μ s	$(6 \cdot 10^{-5}) d^2 - 0,008d + 84,070$	0,9643
	2 20 ns	$(1 \cdot 10^{-4}) d^2 - 0,044d + 36,217$	0,4687

Обозначения: F_b – среднее значение плотности пороговой энергии для лазерной абляции образцов; τ – длительность лазерного импульса; T (%) – пропускание пленочного покрытия; d (nm) – толщина пленки; R^2 – точность аппроксимации.



онное разрушение, тогда как в значительной степени оно определяется свойствами поверхности облучаемого образца. Кроме того, эти данные качественно и количественно подтверждают вывод, сделанный в работах [8, 9], о снижении пороговой плотности энергии, приводящей к абляции, с уменьшением длительности импульса.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе впервые выполнены экспериментальные измерения пороговой плотности энергии для лазерной абляции стеклянных наноконкомпозитов с покрытиями разного химического состава. Измерения проведены на создан-

ной лазерной абляционной станции, где в качестве источника мощного импульсного излучения использовался YAG:Nd-лазер. Статистическая обработка результатов измерений для всех образцов позволила получить зависимости пороговых параметров абляционного разрушения от физико-химических свойств наноразмерных покрытий, в частности, от длительности импульса лазерного излучения, пропускания света образцом, толщины покрытия и химического состава пленкообразующего раствора.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке базовой части Госзадания Министерства образования и науки РФ, проект № 2284.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Булгаков А.В., Булгакова Н.М., Бураков И.М. и др. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество. Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2009. 462 с.
- [2] Bäuerle D. Laser Processing and Chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2000. 368 p.
- [3] Воронина Э.И., Ефремов В.П., Привалов В.Е., Шеманин В.Г. Исследование лазерного абляционного нагружения полимеров // Письма в журнал технической физики. 2008. Т. 34. Вып. 23. С. 59–65.
- [4] Воронина Э.И., Ефремов В.П., Привалов В.Е., Чартий П.В., Шеманин В.Г. Оптическая прочность полимерных материалов при их лазерной абляционной деструкции // Журнал технической физики. 2009. Т. 79. Вып 5. С. 143–145.
- [5] Воронина Э.И., Чартий П.В., Шеманин В.Г. Исследование лазерной абляции на полимерной мишени в диапазоне давлений 0.01–5 атм // Физика экстремальных состояний вещества – 2005. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2005. С. 36–37.
- [6] Efremov V.P., Privalov V.E., Skripov P.V., Charty P.V., Shemanin V.G. Polymer material laser destruction threshold studies // Proc. SPIE. 2004. Vol. 5447. Iss. 234. Pp. 234–241.
- [7] Аткарская А.Б., Мкртычев О.В., Шеманин В.Г. Изменение показателя преломления наноразмерных пленок при модификации стеклянных подложек // Известия ВУЗов. Физика. 2012. Т. 55. № 8-2. С. 238–239.
- [8] Колдунов М.Ф., Маненков А.А., Покогило И.Л. Закономерности лазерного разрушения прозрачных твердых тел, инициированного поглощающими включениями различных типов // Квантовая электроника. 1998. Т. 25. № 9. С. 833–837.
- [9] Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. Избранные задачи теории лазерной абляции // Успехи физических наук. 2002. Т. 172. Вып. 3. С. 301–333.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

МКРТЫЧЕВ Олег Витальевич — старший преподаватель Новороссийского политехнического института.

353900, Россия, г. Новороссийск, ул. Карла Маркса, 20
oleg214@ya.ru

ПРИВАЛОВ Вадим Евгеньевич — доктор физико-математических наук, профессор кафедры экспериментальной физики Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
vaepriv@yandex.ru

ФОТИАДИ Александр Эпаминондович — доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
fotiadi@rphf.spbstu.ru

ШЕМАНИН Валерий Геннадьевич – доктор физико-математических наук, профессор кафедры общенаучных дисциплин Новороссийского политехнического института.

353900, Россия, г. Новороссийск, ул. Карла Маркса, 20

vshemanin@nbkstu.org.ru

Mkrtychev O.V., Privalov V.E., Fotiadi A.E., Shemanin V.G. NANOCOMPOSITES LASER ABLATION STUDIES.

The first experimental measurements of the threshold energy density values for the laser ablation of glass nanocomposites with nanodimensional coatings have been carried out under the action of the YAG-Nd laser power pulse radiation. The coatings in question were of different composition and had been created by the sol-gel technology. The procedure for determination of the laser ablation threshold energy density values was worked out on the base of the breakdown probability level of 0.5. The statistical processing of measurement data over all the samples allowed to obtain the relationship of the ablation destruction threshold energy parameters to the coatings physical and chemical properties such as a pulse duration of laser radiation, the sample transmission in visible region of the spectrum, a coating thickness and a chemical composition of film-forming solution.

LASER ABLATION, GLASS NANOCOMPOSITE, NANODIMENSIONAL COATING, THRESHOLD ENERGY DENSITY, BREAKDOWN PROBABILITY, TRANSMISSION, FILM-FORMING SOLUTION, CHEMICAL COMPOSITION.

REFERENCES

- [1] **A.V. Bulgakov, N.M. Bulgakova, I.M. Burakov et al.**, The synthesis of nanoscale materials under the influence of powerful streams of energy on matter, Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, 2009.
- [2] **D. Bäuerle**, Laser Processing and Chemistry, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2000.
- [3] **E.I. Voronina, V.P. Efremov, V.E. Privalov, V.G. Shemanin**, Investigation of laser ablation loading of polymers, Technical Physics Letters, 34 (12) (2008) 1024–1026.
- [4] **E.I. Voronina, V.P. Efremov, V.E. Privalov et al.**, Optical strength of polymer materials subjected to laser ablation-induced destruction, Technical Physics, 54 (5) (2009) 746–748.
- [5] **E.I. Voronina, P.V. Chartiy, V.G. Shemanin**, Physics of extreme States of matter – 2005, IPKhPh RAS, Chernogolovka, 2005.
- [6] **V.P. Efremov, V.E. Privalov, P.V. Skripov et al.**, Polymer material laser destruction threshold studies, Proc. SPIE. 5447 (2004) 234–241.
- [7] **A.B. Atkarskaya, O.V. Mkrtychev, V.G. Shemanin**, Change in the refractive index of nanofilms with modification of glass substrates, Izvestiya Vuzov. Physics. 55 (8-2) (2012) 238–239.
- [8] **M.F. Koldunov, A.A. Manenkov, I.L. Pokotilo**, Thermoelastic and ablation mechanisms of laser damage to the surfaces of transparent solids, Quantum electronics. 28 (3) (1998) 812–816.
- [9] **S.I. Anisimov, B.S. Lukyanchuk**, Selected problems of laser ablation theory, UPhN. 172 (301) (2002) 301–333.

THE AUTHORS

MKRTYCHEV Oleg V.

Novorossiysk Polytechnic Institute

20 Carl Marx St., Novorossiysk, 353900, Russian Federation

oleg214@ya.ru

PRIVALOV Vadim E.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

vaevpriv@yandex.ru

FOTIADI Alexander E.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

fotiadi@rphf.spbstu.ru



SHEMANIN Valery G.
Novorossiysk Polytechnic Institute
20 Carl Marx St., Novorossiysk, 353900, Russian Federation
vshemanin@nbkstu.org.ru

DOI: 10.5862/JPM.213.14

УДК 535.016

*А.Б. Аткарская*¹, *Е.И. Евтушенко*¹, *В.М. Нарцев*¹,
*В.Е. Привалов*², *А.Э. Фотиади*², *В.Г. Шеманин*³

¹ Белгородский государственный
технологический университет им. В.Г. Шухова

² Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет,

³ Новороссийский политехнический институт
(филиал Кубанского государственного
технологического университета)

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛЯННЫХ КОМПОЗИТОВ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ЗОЛЯ

Установлено, что размер, объемная доля дисперсной фазы пленкообразующего золь, плотность упаковки его частиц в слой влияют на оптические свойства наноразмерных покрытий и композитов, состоящих из стеклянной подложки с нанесенной на ее поверхность пленкой. Пороговая плотность энергии лазерного абляционного разрушения покрытия, являющегося составной частью композита, также в значительной мере зависит от состояния частиц дисперсной фазы золь.

ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЙ ЗОЛЬ, СТЕКЛЯННЫЙ КОМПОЗИТ С НАНОРАЗМЕРНЫМ ПОКРЫТИЕМ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ПРОПУСКАНИЕ СВЕТА, ЛАЗЕРНОЕ АБЛЯЦИОННОЕ РАЗРУШЕНИЕ, ПОРОГОВАЯ ПЛОТНОСТЬ ЭНЕРГИИ.

Введение

Нанокompозиты, представляющие собой стеклянную подложку с нанесенной на ее поверхность оксидной наноразмерной пленкой, находят широкое применение в оптическом приборостроении, промышленном и гражданском строительстве, активно используются для исследовательских целей [1 – 3].

Нанесение покрытий может производиться как физическими, так и химическими способами, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Химический способ перспективен тем, что не требует прецизионного оборудования [4], но вместе с тем, он имеет некоторые отрицательные свойства, главное из которых – использование в технологическом процессе коллоидных растворов-золь, весьма чувствительных к изменению химического состава прекурсоров и самого золь, к условиям хранения, нанесения и закрепления пленкообразующих растворов на подложке

[5, 6]. В работе [7] нами было показано, что оптические параметры наноразмерного покрытия определяются размерами коллоидных частиц в растворе.

Цель работы – оценка влияния основных характеристик золь, среди которых объемная доля и размер дисперсной фазы, на оптические параметры нанокompозитов: показатель преломления, коэффициент пропускания света, пороговую плотность энергии лазерной абляции образцов, позволяющую судить об оптической прочности материала.

Экспериментальная часть

Приготовление образцов. Подложкой служили образцы флот-стекла размерами 50 × 50 × 3 мм. Образцы вырезали из одного листа с тем, чтобы минимизировать ошибки, связанные с неоднородностями состава стекла, полученного от разных производителей, и партии стекла, допустимой ГОСТом 111-90. Для исследований были

взяты золи, содержащие один (SiO_2 или TiO_2) или два пленкообразующих оксида, один из которых TiO_2 , а второй CdO , CuO или SnO , вводимые в количестве 2 мас. % от общей концентрации пленкообразующих оксидов в золе. Растворителем служил изопропиловый спирт; оксиды титана и кремния вводили через алкоксиды, соответственно, тетраэтоксид титана (ТЭТ) и тетраэтоксид кремния (ТЭОС). Катализатором гидролиза алкоксидов служила соляная кислота. Порошкообразные оксиды кадмия, меди и олова предварительно растворялись в концентрированной соляной кислоте. Суммарная массовая концентрация пленкообразующих оксидов в золях составляла 5 %. Длительность хранения золь перед нанесением (длительность созревания) изменялась от 2 до 47 сут. Скорость извлечения подложки из пленкообразующих растворов (скорость нанесения) составляла 3,8 мм/с. После нанесения золя образцы выдерживали при комнатной температуре в течение 1,5 ч для частичного испарения растворителя, более полного протекания процессов гидролиза и поликонденсации материала покрытия, а затем подвергали термообработке в СВЧ-печи в течение 30 мин.

Методы измерений. В экспериментах измерялись вязкость с помощью вискозиметра ВПЖ-1, плотность с помощью ареометра и светопропускание золь на фиксированных длинах волн с помощью фотоэлектрокалориметра КФК. По результатам измерений рассчитывали объемную долю дисперсной фазы золя φ [8]:

$$\eta = \eta_0(1 - 2,5\varphi), \quad (1)$$

где η , η_0 — вязкости соответственно золя и растворителя.

Показатель преломления n нанопленок и их толщина h (в нанометрах) измерялись на спектроэллипсометре типа Uvisel 2 HORIBA Jobin Yvon. Пропускание света T (в процентах) образцов нанокомпозитов в видимой области спектра 400 – 800 нм регистрировалось микроспектрометром типа FSD-8 и обрабатывалось в персональном компьютере (ПК). По результатам измерений рассчитывали среднее значение пропускания T_{mid} композита в видимой области спектра.

В предположении, что форма частиц сферическая или близка к таковой, размер частиц дисперсной фазы d рассчитывали по уравнению Геллера [9], исходя из измеренного пропускания золями оптического излучения. Ввиду ограниченности метода, позволяющего производить расчеты только для «белых» золь, для окрашенных медь-содержащих растворов выбирались длины волн, на которых поглощение комплексов меди минимально.

Плотность упаковки частиц дисперсной фазы γ в слой наноразмерного покрытия рассчитывали без учета взаимодействия между частицами по следующей формуле [10]:

$$\gamma = 0,75 \cdot d \cdot \varphi. \quad (2)$$

Следует отметить, что размер частицы дисперсной фазы в золе тем больше, чем больше размер частицы в высушенном и термообработанном покрытии, однако можно предположить, что результаты расчетов γ по размеру дисперсной фазы золя будут пропорциональны плотности упаковки, существующей в покрытии.

Для экспериментального исследования лазерной абляции покрытий, являющихся составной частью композитов, были выполнены измерения значений пороговой плотности энергии лазерного излучения, при которых начинается пробой покрытия на поверхности образца. Структурная схема и описание лабораторной лазерной абляционной станции, использованной для измерений, приведены на стр. 129–130 этого номера журнала. Там же описана методика проведенных на установке измерений.

Результаты и их обсуждение

Первая серия измерений ставила целью исследовать зависимости толщины нанопокровения от характеристик золя. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 1. Видно, что измеренная толщина пленки прямо пропорциональна объемной доле дисперсной фазы золя. Такая зависимость хорошо описывается линейным уравнением с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,86$. Также отметим, что в наших экспериментах не удалось обнаружить четкой

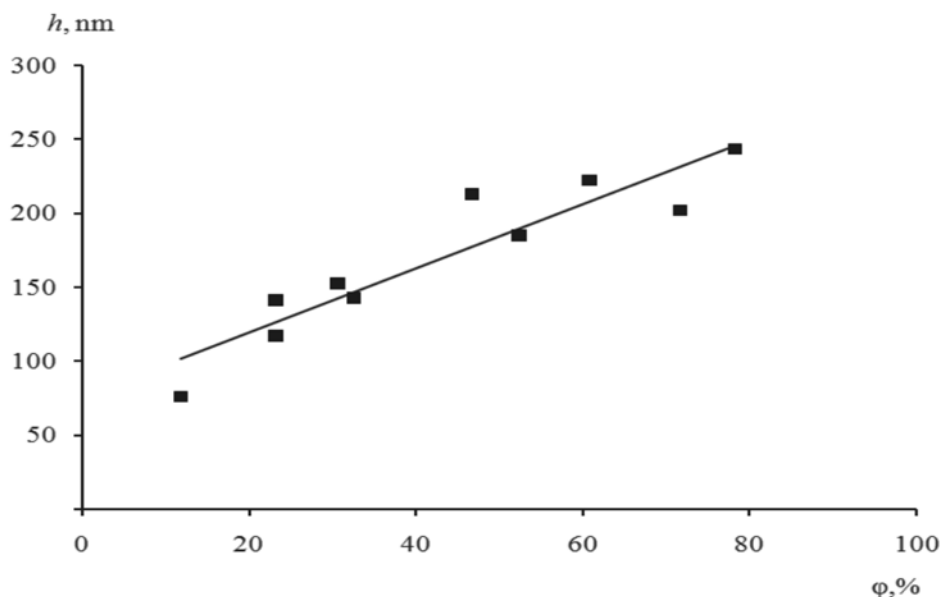


Рис. 1. График зависимости измеренной толщины покрытий h от объемной доли ϕ дисперсной фазы в золях, использованных для нанесения покрытий. Линейная зависимость аппроксимирована прямой $2,1729\phi + 75,641$ с точностью $R^2 = 0,861$

взаимосвязи между плотностью упаковки, размером частиц дисперсной фазы покрытия и его толщиной. В данном случае наблюдалась лишь некоторая тенденция роста указанной толщины с увеличением плотности упаковки и уменьшением размера частиц.

Потери света в прозрачном материале, определяющие его пропускание, складываются, главным образом, из потерь на отражение от поверхности материала и рассеяние на неоднородностях его структуры. Основными такими неоднородностями являются поры, которые образуются вследствие неполного спекания частиц при низкой температуре термообработки покрытия (не превышает $500\text{ }^\circ\text{C}$); температура ограничена значением, при котором начинается деформация стеклянной подложки. Результаты измерения пропускания света образцами в зависимости от значений ϕ в золях приведены на рис. 2.

График на рис. 2 показывает, что значения T_{mid} и объемная доля ϕ дисперсной фазы золя связаны обратно пропорциональной зависимостью с коэффициентом корреляции равным $0,920$. Поскольку объемная доля дисперсной фазы прямо пропор-

циональна толщине покрытия (см. рис. 1), то увеличение пропускания образца по мере снижения толщины покрытия объясняется, очевидно, уменьшением рассеяния на неоднородностях микроструктуры более тонкого покрытия.

Что касается влияния плотности упаковки и размера частиц в пленочном покрытии на величину его светопропускания, то оно не столь очевидно и обнаружена лишь тенденция к обратно пропорциональной зависимости «размер дисперсной фазы – светопропускание».

Показатель преломления твердого тела определяется прежде всего его химическим составом. Действительно, сравнение этих показателей для покрытий одинаковой толщины у составов TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-CdO}$ показывает, что первый имеет более высокое значение n , чем второй: $1,97$ против $1,91$ [15]. Однако показатель преломления пористых тел, к которым относятся нанопокртия, в известной степени определяется их пористостью и составом газов, заполняющих поры [16]:

$$n_{eff} = n_1 - \Pi(n_1 - n_3) - (n_2 - n_3) \cdot f(P/P_0), \quad (3)$$

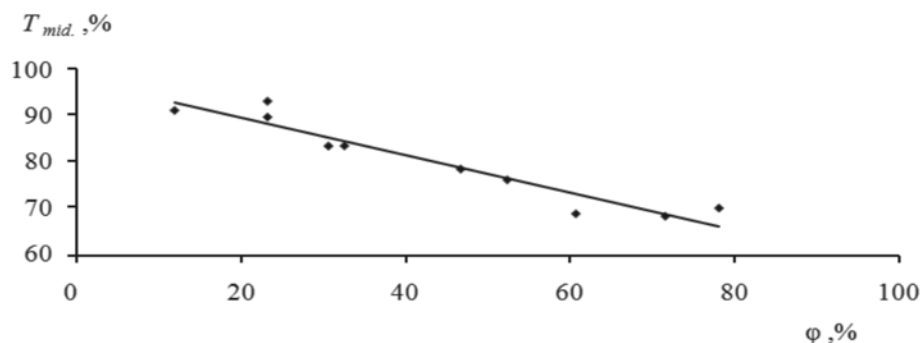


Рис. 2. График зависимости среднего измеренного светопропускания композитов T_{mid} от объемной доли ϕ дисперсной фазы в тех же золях, что на рис. 1. Линейная зависимость аппроксимирована прямой $-0,41\phi + 97,65$ с точностью $R^2 = 0,920$

где n_{eff} , n_1 , n_2 , n_3 — соответственно показатели преломления самой пленки, скелета материала пленки, адсорбированной воды и воздуха; Π — пористость материала; функцию $f(P/P_0)$ примем равной единице.

Экспериментальные данные указывают на существование прямо пропорциональной зависимости между показателем преломления нанопокрывтия и плотностью упаковки частиц дисперсной фазы золя. Более надежная корреляция отмечена между ростом показателя преломления с увеличени-

ем объемной доли дисперсной фазы золя. Это можно объяснить замедлением миграции низкопреломляющих оксидов натрия, кальция и кремния из подложки в нанопокрывтие по мере роста его толщины [17].

Повышение плотности упаковки частиц дисперсной фазы в нанослой пропорционально увеличению плотности материала покрытия, и поэтому пороговая плотность энергии F_b , необходимая для лазерного абляционного разрушения под действием лазерного импульса наносекундной дли-

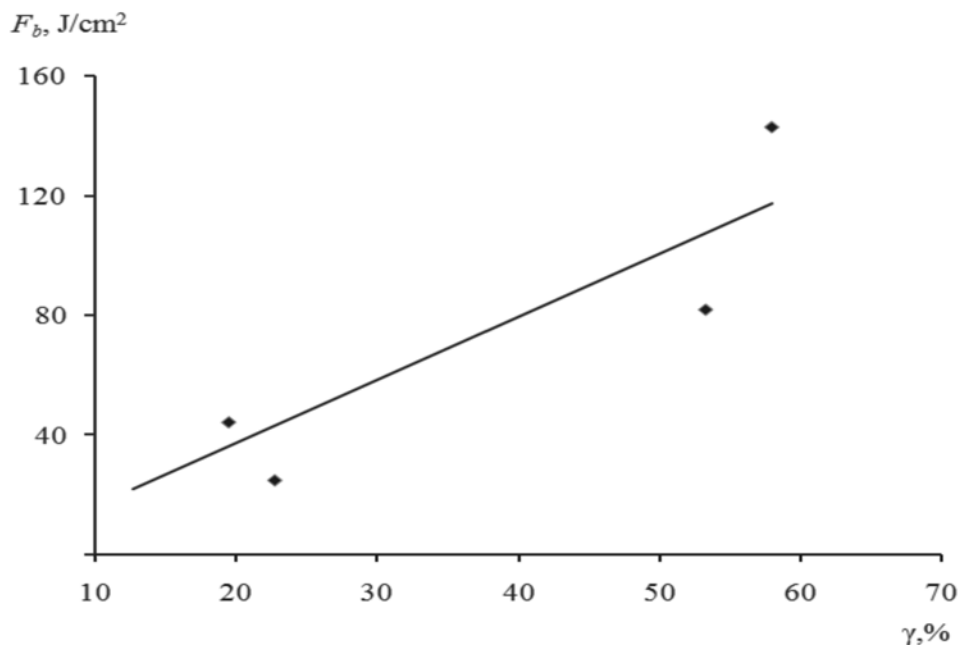


Рис. 3. График зависимости измеренной пороговой плотности энергии наносекундного лазерного импульса F_b от плотности упаковки γ дисперсной фазы в тех же золях, что на рис. 1, 2. Линейная зависимость аппроксимирована прямой $2,11\gamma - 4,75$ с точностью $R^2 = 0,81$

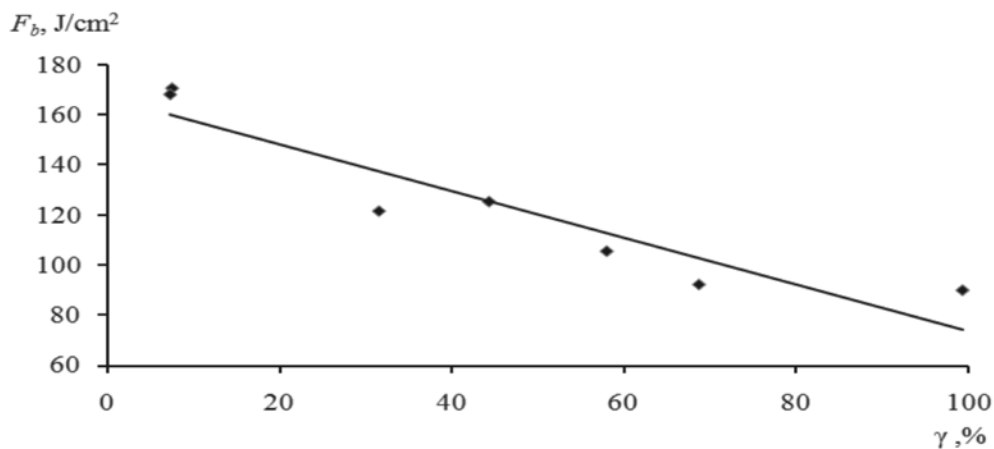


Рис. 4. График зависимости измеренной пороговой плотности энергии микросекундного лазерного импульса F_b от плотности упаковки дисперсной фазы γ в тех же золях, что на рис. 1 – 3. Линейная зависимость аппроксимирована прямой $-0,9309 \gamma + 166,63$ с точностью $R^2 = 0,87$

тельности (эффект термораскалывания [14]), будет увеличиваться симбатно плотности материала покрытия; именно это и следует из графика на рис. 3.

Толщина покрытия должна в известной степени способствовать повышению пороговой плотности энергии пробоя. Однако размер частиц не оказал сколько-нибудь

заметного влияния на ее значение. Пороговая плотность энергии F_b , необходимая для лазерной абляции покрытия под действием микросекундного лазерного импульса, обнаруживает обратно пропорциональную зависимость от плотности упаковки частиц золя γ , приведенную на рис. 4.

Из рис. 4 следует, что обнаруженная

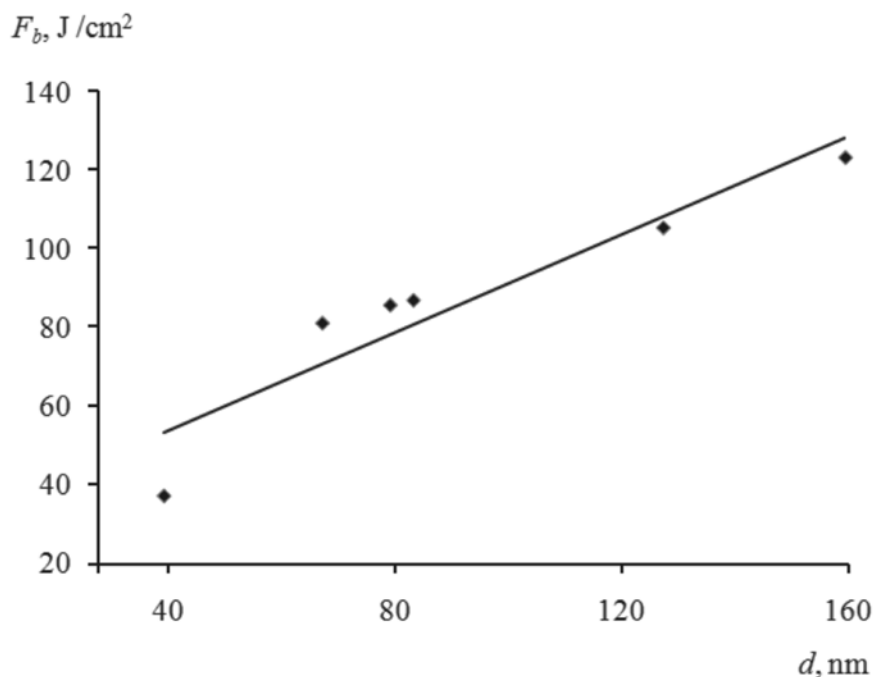


Рис. 5. График зависимости измеренной пороговой плотности энергии микросекундного лазерного импульса F_b от размера дисперсной фазы d в тех же золях, что на рис. 1 – 4. Линейная зависимость аппроксимирована прямой $0,63 d + 28,53$ с точностью $R^2 = 0,88$



зависимость противоположна наблюдаемой для лазерного импульса наносекундной длительности. Если принять априори, что плотность упаковки пропорциональна плотности материала, то при прочих равных или близких свойствах, например температуре плавления, рыхлый материал быстрее расплавится и испарится. Однако нанопленка нанесена на практически беспористую, плотную и монолитную стеклянную подложку с температурой плавления более 1400° , расплавить и испарить которую достаточно трудно; это и может вызвать обнаруженный рост пороговой плотности энергии

Существование обратно пропорциональной зависимости между объемной долей дисперсной фазы (и толщиной покрытия) и пороговой плотностью энергии лазерного микросекундного импульса подтверждает предположение о возможной причине увеличения значения F_b (микросекундный диапазон), связанной с необходимостью испарять тугоплавкий материал подложки. Увеличение размера частиц вызывает повышение их температуры плавления [18] и закономерно требует большего количества энергии для испарения, что и подтверждается графиком на рис. 5.

Заключение

По результатам работы можно сделать следующие основные выводы.

Экспериментально доказано, что характеристики пленкообразующих золь-гелей оказывают заметное влияние на все изученные в рамках работы свойства стеклянных композитов с наноразмерными покрытиями.

Толщина пленки прямо пропорциональ-

на объемной доле дисперсной фазы золя.

Значения светопропускания T_{mid} обратно пропорциональны объемной доле дисперсной фазы золя, что может объясняться уменьшением рассеяния света на неоднородностях микроструктуры более тонкого нанопокрывтия.

Показано, что между плотностью упаковки частиц дисперсной фазы и увеличением объемной долей дисперсной фазы с одной стороны и показателем преломления покрытия с другой, можно проследить тенденцию к прямо пропорциональной зависимости. Это можно объяснить замедлением диффузии низкопреломляющих оксидов натрия, кальция и кремния из подложки в покрытие по мере роста его толщины и плотности.

Пороговая плотность энергии, необходимая для абляции под действием лазерного импульса наносекундной длительности, увеличивается с ростом плотности упаковки частиц дисперсной фазы в слой.

Пороговая плотность энергии, необходимая для лазерной абляции импульсом микросекундной длительности, возрастает с увеличением размера частиц вследствие повышения температуры их плавления и уменьшается по мере роста объемной доли дисперсной фазы и плотности упаковки частиц. Обнаруженное явление объясняется малой толщиной и плотностью нанопокрывтия, вследствие чего лазерный луч практически взаимодействует с плотной и тугоплавкой стеклянной подложкой.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ №14-43-08049 и базовой части Госзадания Министерства образования и науки РФ, проект № 2284.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Тан Тай До, Губанова Л.А., Путилин Э.С., Фам Ван Хоа. Пятислойные четвертьволновые просветляющие покрытия для инфракрасного диапазона спектра // Оптический журнал. 2014. Т. 81. № 10. С. 72–76.

[2] Аткарская А.Б., Шеманин В.Г. Исследование потерь света в стеклянных композитах с наноразмерными покрытиями // Оптический журнал. 2014. Т. 81. № 7. С. 72–77.

[3] Солнцев С.С., Гращенков Д.В., Евдоки-

мов С.А. Перспективные высокотемпературные композиционные материалы и покрытия для авиационной техники // Стекло и керамика. 2014. № 1. С. 23–35.

[4] Абдулкадыров М.А., Агеева Т.А., Бушина Н.Н. и др. Золь-гелевые просветляющие покрытия, получаемые методом вытягивания, на крупногабаритных изделиях из оптического стекла // Оптический журнал. 2013. Т. 80. № 4. С. 47–80.

[5] Аткарская А.Б., Чартий П.В., Шеманин В.Г. Влияние технологических условий нанесения на свойства нанопленок системы $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // Оптический журнал. 2011. Т. 78. № 2. С. 97–101.

[6] Аткарская А.Б., Карацупа С.В., Нарцев В.М. и др. Зависимость свойств стеклянных композитов с наноразмерными покрытиями от параметров технологии их получения // Стекло и керамика. 2013. № 10. С. 27–32.

[7] Аткарская А.Б., Шеманин В.Г. Влияние вязкости пленкообразующих растворов на потери света в наноразмерных покрытиях на основе SiO_2 // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 6. С. 813–819.

[8] Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 513 с.

[9] Цыренова С.Б., Чебунина Е.И., Балдынова Ф.П. Руководство к решению примеров и задач по коллоидной химии. Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2000. 210 с.

[10] Слоэн Н.Дж.А. Упаковка шаров // В мире науки. 1984. № 3. С. 72–82.

[11] Воронина Э.И., Ефремов В.П., Привалов В.Е., Шеманин В.Г. Исследование лазерного абляционного нагружения полимеров // Письма в журнал технической физики. 2008. Т. 34. Вып. 23. С. 59–65.

[12] Воронина Э.И., Чартий П.В., Шеманин

В.Г. Исследование лазерной абляции на полимерной мишени в диапазоне давлений 0,01 – 5 атм // Физика экстремальных состояний вещества – 2005. Черногоровка: ИПХФ РАН, 2005. С. 36–37.

[13] Efremov V.P., Privalov V.E., Skripov P.V., Charty P.V., Shemanin V.G. Polymer material laser destruction threshold studies // Proc. SPIE. 2004. Vol. 5447. Pp. 234–241.

[14] Shemanin V.G., Atkarskaya A.B., Mkrtychev O.V., Privalov V.E. Laser ablation of the glass nanocomposites studies // Optical Memory and Neural Networks (Information Optics). 2014. Vol. 23. No. 4. Pp. 265–270.

[15] Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. М.: Химия, 1971. 200 с.

[16] Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И. Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 376 с.

[17] Аткарская А.Б., Киян В.И., Машир Ю.И. Изменение свойств модифицированного стекла при использовании барьерных пленок SiO_2 // Стекло и керамика. 2001. № 4. С. 9–11.

[18] Гладких Н.Т., Крышталь А.П., Богатыренко С.И. Температура плавления наночастиц и энергия образования вакансий в них // Журнал технической физики. 2010. Т. 80. Вып. 11. С. 111–114.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

АТКАРСКАЯ Алла Борисовна – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник Центра высоких технологий Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 308012, Российская Федерация, г. Белгород, ул. Костюкова, 46
atkarsk06@mail.ru

ЕВТУШЕНКО Евгений Иванович – доктор технических наук, заведующий кафедрой технологии стекла и керамики Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 308012, Российская Федерация, г. Белгород, ул. Костюкова, 46
eveviv@intbel.ru

НАРЦЕВ Владимир Михайлович – аспирант кафедры технологии стекла и стеклокристаллических материалов Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 308012, Российская Федерация, г. Белгород, ул. Костюкова, 46

ПРИВАЛОВ Вадим Евгеньевич – доктор физико-математических наук, профессор кафедры экспериментальной физики Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
vaepriv@yandex.ru

ФОТИАДИ Александр Эпаминондович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
fotiadi@rphf.spbstu.ru

ШЕМАНИН Валерий Геннадьевич – доктор физико-математических наук, профессор кафедры общенаучных дисциплин Новороссийского политехнического института.

353900, Российская Федерация, г. Новороссийск, ул. Карла Маркса, 20

vshemanin@nbkstu.org.гуническая ул., 26

andrew@beam.ioffe.ru

Atkarskaya A.B., Yevtushenko E.I., Nartzev V.M., Privalov V.E., Fotiadi A.E., Shemanin V.G. OPTICAL PROPERTIES OF THE GLASS COMPOSITES WITH NANOFILMS: THE RELATIONSHIP TO THE DISPERSED PHASE OF SOL.

It has been found that the particles size, volume fraction of the film-forming sol disperse phase, the pack-density of the particles in the layer, effect on the optical properties of nanodimensional films and composites consisting of a glass substrate coated with the surface film. The threshold energy density of the laser ablation destruction of the films being components of the composites also depends largely on the state of the sol dispersed phase. This value needed for the ablation under the laser radiation with nanosecond pulse duration was found to increase with the dispersed phase particles pack-density in the layer. Moreover, this value increased with the particle size and decreased as the fraction by volume of that phase and particles pack-density rose when using microsecond pulse duration. These relationships are due to low thickness and density of the nanofilm, and as a result the laser beam interacted practically with the dense glass substrate.

FILM-FORMING SOL, GLASS COMPOSITE, NANODIMENSIONAL FILM, OPTICAL PROPERTIES, LIGHT TRANSMISSION, LASER ABLATION DESTRUCTION, BREAKDOWN ENERGY DENSITY.

REFERENCES

- [1] **Tan Tiy Do, L.A. Gubanova, E.S. Putilin, Fam Vam Khoa**, Five layers one fourth wavelength the clarifying films for the infrared spectra, *Optical J.*, 81 (10) (2014) 72–76.
- [2] **A.B. Atkarskaya, Shemanin V.G.**, Study of the light losses in glass composites with nanosize coatings, *Journal of Optical Technology*. 81 (7) (2014) 72–77.
- [3] **S.S. Solntsev, D.V. Grashchenkov, S.A. Evdokimov**, Advanced refractory composite materials and coatings for aviation, *Glass and Ceramics*. 1 (2014) 23–35.
- [4] **M.A. Abdulkadyrov, T.A. Ageeva, N.N. Bushina, et al.**, Sol-gel antireflection coatings obtained by the drawing method on large items made from optical glass, *Journal of Optical Technology*. 80 (4) (2013) 47–80.
- [5] **A.B. Atkarskaya, P.V. Chartij, V.G. Shemanin**, Influence of the technological drawing conditions on the nanofilms properties of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, *Journal of Optical Technology*. 78 (2) (2011) 97–101.
- [6] **A.B. Atkarskaya, S.V. Karatsupa, V.M. Nartsev, et al.**, The glass composites with nanodimensional films properties dependence on its producing technology parameters, *Glass Physics and Chemistry*. 10 (2013) 27–32.
- [7] **A.B. Atkarskaya, V.G. Shemanin**, The film forming solution viscosity fluence on the light losses in the SiO_2 nanodimensional films, *Glass Physics and Chemistry*. 40 (6) (2014) 813–819.
- [8] **S.S. Voyutskij**, *Colloid chemistry*, Moscow, Khimiya, 1975.
- [9] **S.B. Tsyrenova, E.I. Chebunina, F.P. Baldynova**, *Rukovodstvo k resheniyu primerov i zadach po kolloidnoj khimii [Examples and tasks for the colloid chemistry solution handbook]*. Izd-vo VS-GTU, Ulan-Ude, 2000.
- [10] **N.J.A. Sloan**, Balls packing, *Scientific American*. 3 (1984) 72–82.
- [11] **E.I. Voronina, V.P. Efremov, V.E. Privalov, V.G. Shemanin**, Polymer laser ablation strength study, *Technical Physics Letters*. 34 (23) (2008) 59–65.
- [12] **E.I. Voronina, P.V. Chartij, V.G. Shemanin**, Laser ablation study at the polymer target in the pressure range of 0.01–5 atm, *Physics of the extreme states of matter – 2005*. Chernogolovka: IPKhF RAN, 2005. Pp. 36–37.
- [13] **V.P. Efremov, V.E. Privalov, P.V. Skripov, P.V. Charty, V.G. Shemanin**, Polymer material laser destruction threshold studies, *Proc. SPIE*. 5447 (2004) 234–241.
- [14] **V.G. Shemanin, A.B. Atkarskaya, O.V. Mkrtychev, V.E. Privalov**, Laser ablation of the glass nanocomposites studies, *Optical Memory and Neural Networks (Information Optics)*. 23 (4) (2014) 265–270.
- [15] **N.V. Sujkovskaya**, *Khimicheskie metody polucheniya tonkikh prozrachnykh plenok [Chemical methods of creating thin transparency films]*. Khimiya, Moscow, 1971.

[16] **P.G. Cheremskoj, V.V. Slezov, V.I. Betekhtin**, Pory v tverdom tele [Pores in the solid body]. Energoatomizdat, Moscow, 1990.

[17] **A.B. Atkarskaya, V.I. Kiyan, Yu.I. Mashir**, Izmenenie svojstv modifitsirovannogo stekla pri ispol'zovanii bar'ernykh plenok SiO₂ [Changing the modified glass properties using the SiO₂ barrier

films], Glass and ceramics. 4 (2001) 9–11.

[18] **N.T. Gladkikh, A.P. Kryshchal', S.I. Bogatyrenko**, Temperatura plavleniya nanochastits i energiya obrazovaniya vakansij v nikh [The melting temperature and vacancy formation energy in nanoparticles], Technical Physics. 80 (11) (2010) 111–114.

THE AUTHORS

ATKARSKAYA Alla B.

Belgorod State Technological University named after V.G. Shoukhov
46 Kostyukova St., Belgorod, 308012, Russian Federation
atkarsk06@mail.ru

EVTUSHENKO Evgeny I.

Belgorod State Technological University named after V.G. Shoukhov
46 Kostyukova St., Belgorod, 308012, Russian Federation
eveviv@intbel.ru

NARTSEV Vladimir M.

Belgorod State Technological University named after V.G. Shoukhov
46 Kostyukova St., Belgorod, 308012, Russian Federation

PRIVALOV Vadim E.

St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
vaepriv@yandex.ru

FOTIADI Alexander E.

St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
fotiadi@rphf.spbstu.ru

SHEMANIN Valery G.

Novorossiysk Polytechnic Institute
20 Carl Marx St., Novorossiysk, 353900, Russian Federation
vshemanin@nbkstu.org.ru

DOI: 10.5862/JPM.213.15

UDC 537.226:544.163.2

*T.P. Stepanova*¹, *G.I. Nosova*¹, *N.A. Solovskaya*¹,
*V.M. Kapralova*², *A.V. Yakimansky*¹

¹ Institute of Macromolecular Compounds RAS

² St. Petersburg Polytechnic University

THE CONSTANT ELECTRIC FIELD EFFECT ON THE DIPOLE MOMENT OF A COMB-LIKE POLYMER WITH CHROMOPHORE GROUPS IN SIDE CHAINS

The study of conformational properties and tendency to association for chromophore-containing comb-like copolymer of β -(3,4-dicyanophenylazobenzenethiazole) methacrylate (A) and amylmethacrylate (B) (1:1) has been carried out. The copolymer AB is of particular interest because of nonlinear optical properties of its films. Dielectric permittivity and dipole moment temperature dependences in dilute cyclohexanone solutions in the temperature range from 20 to 70 °C, in the electric field $E \leq 10^4$ V/cm were investigated by means of static dielectric polarization. It was shown that temperature and concentration dependences of dielectric permittivity for the solvent, copolymer AB, monomer A and polymer B were linear indicating low molecular interactions at temperatures and fields used. The invariable stoichiometry of components in solution for concentration lower than 10^{-3} mol/mol was proved. The values of dielectric permittivity were extrapolated to infinite dilution and increments $\alpha = (\Delta\epsilon_{12}/\Delta x_2)_{x_2=0}$ were calculated. The solvent dipole moments were calculated in terms of the Onsager theory whereas dipole moments of AB, A and B were calculated in terms of the Buckingham statistical theory of dielectric polarization. Intramacromolecular conformational transition was found to be at ~ 40 °C. Dipole moment of A was shown to increase with both temperature and electric field strength. Copolymer side chains trans-location takes place due to intramacromolecular association resulting in the compensation of dipole moments and Kirkwood factor $g \approx 0.6$. The association of A units increases in the electric field reducing the dipole moment per monomer unit significantly and g values approximately twice.

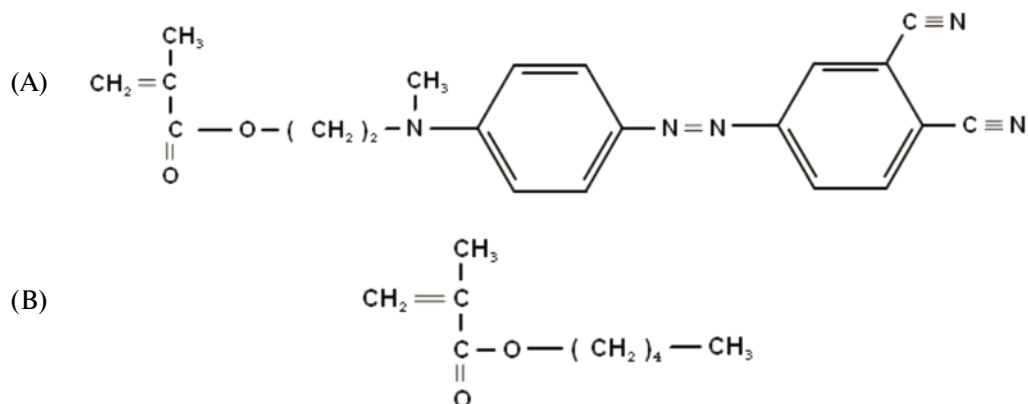
COMB-LIKE POLYMER, DIELECTRIC POLARIZATION, DIPOLE MOMENT, ASSOCIATION.

1. Introduction

Nowadays, the investigation of the correlation between comb-like polymers properties and molecular structure is of great interest for polymer physics. Various functional groups like imine, chromophore, mesogenic ones with specific molecular interactions can be included into the side-chains of macromolecules, so it is possible to synthesize new polymers with liquid-crystalline, nonlinear optical, bioactive properties, etc. for the up-to-date engineering

and medicine [1– 3].

The task of the paper was to investigate the solution of a chromophore-containing comb-like polymer by means of static dielectric polarization method in order to find correlations between the conformation as well as association tendency in a single macromolecule coil and nonlinear optical properties of the polymer material. External orienting electric field was used to gain additional information about orientation dielectric polarization of the polymer.



Scheme 1. Structural formulae of the objects

The comb-like copolymer of (dicyanophenyl) azobenzenethiazolemethacrylate (A) and amylmethacrylate (B) 50 : 50 (see Scheme 1) was studied.

Films of this copolymer polarized in the corona discharge demonstrate the second order nonlinear optical properties [3].

The comparative study of temperature dependences of dielectric permittivity and dipole moments for copolymer AB, polymer B and monomer A under the electrical field $|\mathbf{E}| = 10^4$ kV/cm and $\mathbf{E} = 0$ in the cyclohexanone dilute solutions was carried out.

2. Experimental

2.1. Copolymer AB synthesis technique

Chromophore-containing monomer A was synthesized in two steps:

(a) synthesis of 4-[4-[methyl(2-hydroxy-ethyl)amino]-phenylazo]-phthalonitrile (MAPN) from N-methyl-N-(2-hydroxyethyl)aniline and 3-aminophthalonitrile using the technique described in Ref. [4]. Some properties of this compound are as follows: melting temperature $T_m = 169 - 171$ °C; wavelength of the absorbance spectra maximum $\lambda_{\text{max}} = 483$ nm;

(b) synthesis of {{4-[4-[methyl(2-hydroxy-ethyl)amino]-phenylazo]-phthalonitrile}}methacrylate from MAPN and methacrylic acid chloride in dimethylacetamide at 0 °C. Reaction yield was as high as 83 %.

Copolymer AB was synthesized by radical polymerization of chromophore-containing monomer A and amylmethacrylate B with the ratio of 50 : 50 in the 30 mass. % dimethylacet-

amide solution using dinitroazoisobutyric acid as initiator (1 mass.%) at 70 °C. Water precipitation was used. After drying the polymer was purified by the precipitation from the cyclohexanone solution into the water-methanol 1 : 3 mixture. The copolymer intrinsic viscosity $[\eta]$ in the cyclohexanone was 0.72 cm³/g. Structure and composition of monomer A and copolymer AB were verified by means of NMR spectroscopy.

The technique of measuring solution dielectric permittivity in the external field as well as specific volume evaluation is described in Refs. [5–8].

2.2. The equations used

The dipole moment of the solvent (cyclohexanone) was calculated in terms of Onsager theory of dielectric polarization [9]:

$$\mu^2 = \frac{9kT}{4\pi N_A} \cdot \frac{M}{\rho} \cdot \frac{(2\varepsilon + n^2)(2\varepsilon - n^2)}{\varepsilon(n^2 + 2)^2}. \quad (1)$$

Copolymer AB was considered regular. Both monomers contain polar side groups joined with the same methacrylate chain. In this case, the summarized dipole moment of the macromolecule (AB)_n is

$$\mu_{ef\ cop} = \sum_{i=1}^n (\mu_{A_i} + \mu_{B_i}), \quad (2)$$

and the mean square dipole moment in the first approximation (the first term of the series) is given by

$$\frac{\mu_{ef\ cop}^2}{n} = (\overline{\mu_A^2} + \overline{\mu_B^2}), \quad (3)$$



where $\overline{\mu_A^2}$ is the mean square of the monomer A dipole moment and $\overline{\mu_B^2}$ is the mean square of the dipole moment of monomer unit B included into the copolymer chain.

The mean square dipole moments of copolymer AB and homopolymer B macromolecules per monomer unit and that of monomer A molecule were calculated in terms of Frochlich – Buckingham theory of statistical polarization [10–13] for a two-component system (dissolved substance – solvent) in the case of infinite dilution:

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \mu_{ef}^2 = \frac{kT}{4\pi N_A} \left\{ \frac{(\varepsilon_1 - 1)(2\varepsilon_1 + 1)}{\varepsilon_1} \times \left[M_1 \left(\frac{dv}{dx_2} \right)_{x_2=0} - M_1 v_1 + M_2 v_2 \right] + V_1 \frac{2\varepsilon_1^2 + 1}{\varepsilon_1^2} \left(\frac{d\varepsilon}{dx_2} \right)_{x_2=0} - 6V_1 \frac{(n_1^2 - 1)^2}{(2\varepsilon_1 + n_1^2)^2} \left(\frac{d\varepsilon}{dx_2} \right)_{x_2=0} + \frac{3(2\varepsilon_1 + 1)(n_1^2 - 1)}{2\varepsilon_1 + n_1^2} V_1 - \frac{3(2\varepsilon_1 + 1)(n_2^2 - 1)}{2\varepsilon_1 + n_2^2} V_2 \right\}. \quad (4)$$

In Eqs. (1) and (4) and below the following symbols are used: ε is a dielectric permittivity; n is a refraction index; V is a molar volume ($V = Mv_{sp}$, v_{sp} is a specific volume; M is a molecular mass);

$\left. \frac{\partial \varepsilon_{12}}{\partial x_2} \right|_{x_2=0}$ and $\left. \frac{\partial v_{12,sp}}{\partial x_2} \right|_{x_2=0}$ are in-

crements of the dielectric permittivity and the specific volume in the case of infinite dilution; x is a mole fraction; T is a temperature; N_A is the Avogadro number; k is the Boltzmann constant; μ is a dipole moment; lower indices 1 and 2 refer to the solvent and the dissolved substance respectively.

Refraction indices were determined from the molar refraction R_D by the Lorentz – Lorence equation:

$$R_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2\rho} \frac{M}{\rho}. \quad (5)$$

The molar refraction R_D for the molecules of cyclohexanone and monomer A as well as monomeric units A and B were calculated as a sum of bond increments and atomic refractions [10].

3. Results and discussion

3.1. The dipole moment of cyclohexanone molecule

Temperature dependences of experimental values for the cyclohexanone dielectric constant, the density, the dipole moment and the Kirkwood factor are presented in Table 1. Dielectric permittivity values are in the close agreement with those given in Ref. [12].

The correlation factor in the orientation of dipolar cyclohexanone molecules

$$g = (\mu_{liquid})^2 / (\mu_{gas})^2$$

was calculated using the tabulated value of the dipole moment μ_{gas} of gaseous cyclohexanone molecules; $\mu_{gas} = 2.8$ D [11].

As indicated in Table 1, the cyclohexanone dipole moment increased from 2.87 to 2.89 D

Table 1

Temperature dependence of cyclohexanone physical properties

T , °C	ε	ρ , g/cm ³	v , cm ³ /g	n^2	μ , D	g
20	15.102	0.94654	1.0521	2.072710	2.87	1.050
25	14.811	0.94209	1.0615	—	2.88	1.060
30	14.520	0.93764	1.0614	2.059060	2.88	1.060
35	14.229	0.93319	1.0716	—	2.89	1.060
40	13.939	0.92874	1.0708	2.045500	2.89	1.065
50	13.357	0.91984	1.0804	2.032039	2.89	1.066
60	12.776	0.91094	1.0902	2.018663	2.89	1.060
70	12.195	0.90204	1.1002	2.005375	2.88	1.060

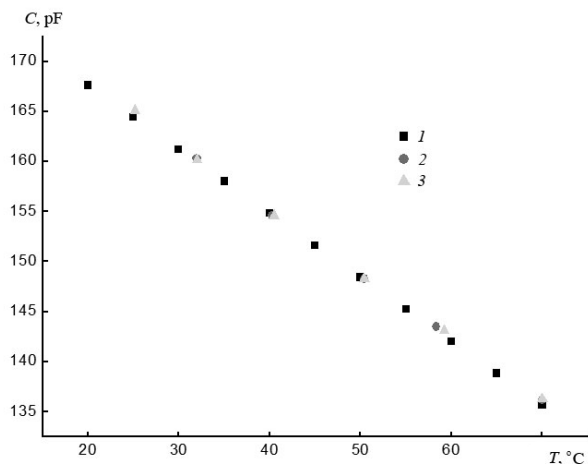


Fig. 1. Plots of the electrical capacitance, C , of the measuring cell filled with cyclohexanone, vs temperature, T , at 500 (1), 750 (2), and 1000 (3) V

with increase in temperature from 25 to 60 °C. This change can be caused by the variation of statistical weights of the “boat” and more polar “chair” conformers. The g value being of the order 1.1 shows a certain correlation in the orientation of dipole moments of cyclohexanone molecules which causes a high value of the dielectric permittivity $\epsilon = 15.1$ at the temperature of 20 °C.

Electrical capacitance C of the measuring cell filled with cyclohexanone under the external orienting constant electric field at the voltage of $U = 500, 750$ and 1000 V in the temperature range from 25 to 60 °C is shown in Fig. 1. It can be seen that the field mentioned above does not affect C values and, therefore, does not change the orientation of the dipole moment vector for the $>C = O$ group in the cyclohexanone molecule and also does not influence on the ratio of the “boat” and “chair” conformers statistical weights in the chosen temperature and voltage range.

3.2. The dipole moment of monomer A. External electric field influence

Temperature and concentration dependences for the electrical capacitance of the measuring cell filled with the solutions of monomer A in cyclohexanone at $E = 10^4$ V/cm are shown in Fig. 2. The identical dependences measured at $E = 0$ are similar. The linearity of these de-

pendences confirms the invariable stoichiometry of the solution composition at the constant temperature, making possible to extrapolate the data to infinite dissolution and to evaluate increments of dielectric permittivity $(\Delta\epsilon)/(\Delta x_2)|_{x_2=0}$. Here $\Delta\epsilon = (\Delta C)/C_0$; $C = \epsilon C_0 + C_{par}$; C_0 is a self-capacitance of the cell determined by the interelectrode gap geometry; C_{par} is a wire capacitance. C_0 and C_{par} values were calculated from the data of capacitance measurements for the cell filled with standard liquids with the tabulated dielectric permittivity.

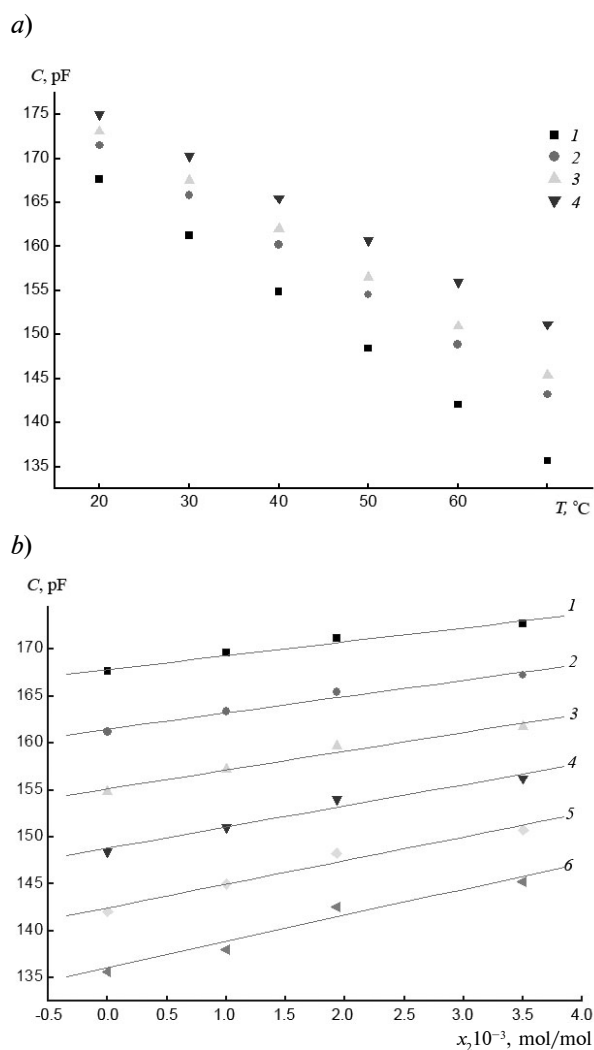


Fig. 2. Plots of the electrical capacitance, C , of the measuring cell filled with cyclohexanone solution of monomer A, at $E = 10^4$ V/cm, vs temperature (a) and concentration (b); the concentration $x_2 = 0$ (1); 1 (2); 2 (3); 3 (4) mol/mol (a); the temperature $T = 20$ (1); 30 (2); 40 (3); 50 (4); 60 (5); 70 (6) °C (b)

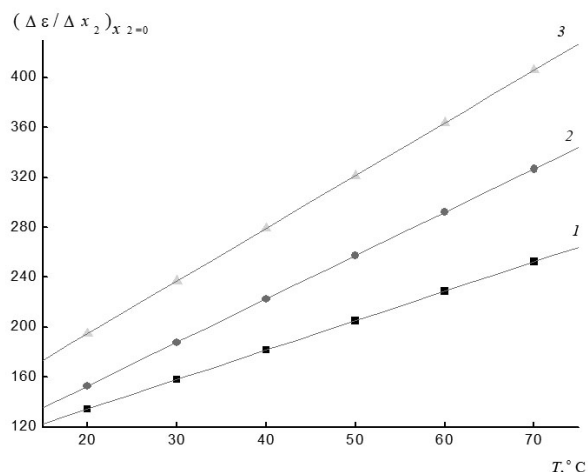


Fig. 3. Plots of the dielectric permittivity increments for cyclohexanone solution of monomer A vs temperature at 0 (1), 750 (2), 1000 (3) V

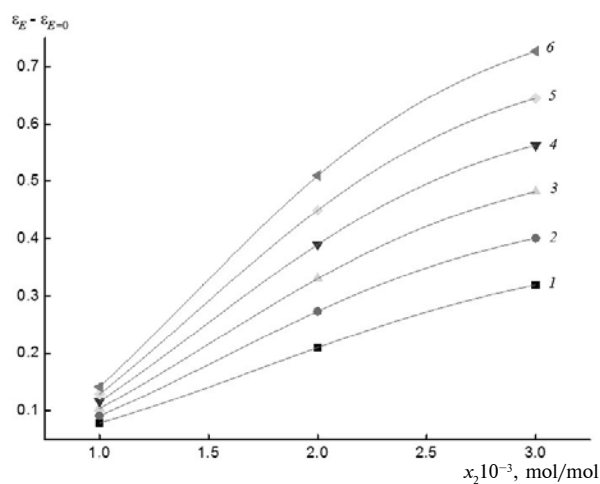


Fig. 4. Plots of the differential static dielectric permittivity of cyclohexanone solution of monomer A at $E = 10^4$ V/cm, vs solution concentration, x_2 , at 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4), 60 (5), and 70 (6) °C

Temperature dependences of dielectric permittivity increments for monomer A at different E values are shown in Fig. 3. It is well-known that the dielectric permittivity increment is in direct proportion to squared dipole moment. Obviously (see Fig. 3), the dipole moment of monomer A increases with temperature at $E = 0$. The tendency remains the same at non-zero field. Increment values also rise when E is increased.

The molecule A structure is rather complicated; it contains several polar groups and axes

of internal rotation. Previous investigations [14 –16] of low molecular liquid crystals with the same polar cyanophenyl end groups both in solution and in condensed state by means of dielectric polarization method showed the formation of associates with antiparallel laying of dipole moments (about 4 D) of cyanophenyl groups.

The increasing temperature gives rise to the disordering the antiparallel orientation of the polar groups. The external electric field has the same effect forcing the orientation of the end cyanophenyl groups along the field. Also, one can suppose that the external electric field forces the appearance of the induced dipole

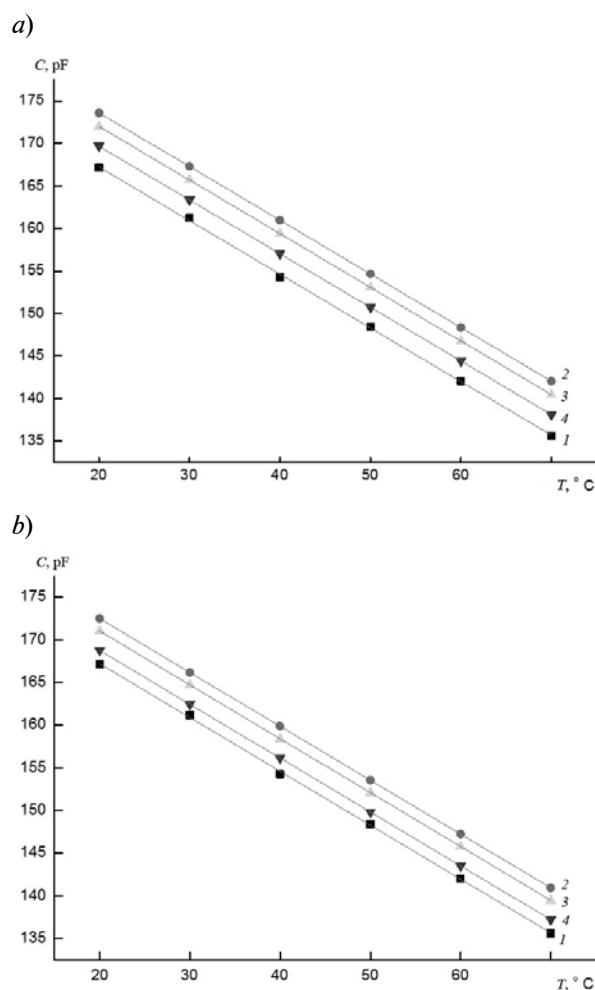


Fig. 5. Plots of the electrical capacitance, C , of the measuring cell filled with cyclohexanone solution of copolymer AB at $E = 0$ (a) and $E = 10^4$ V/cm (b) vs temperature, T ; concentration $x_2 = 0$ (1), 0.00649 (2), 0.00359 (3), 0.00253 (4) mol/mol

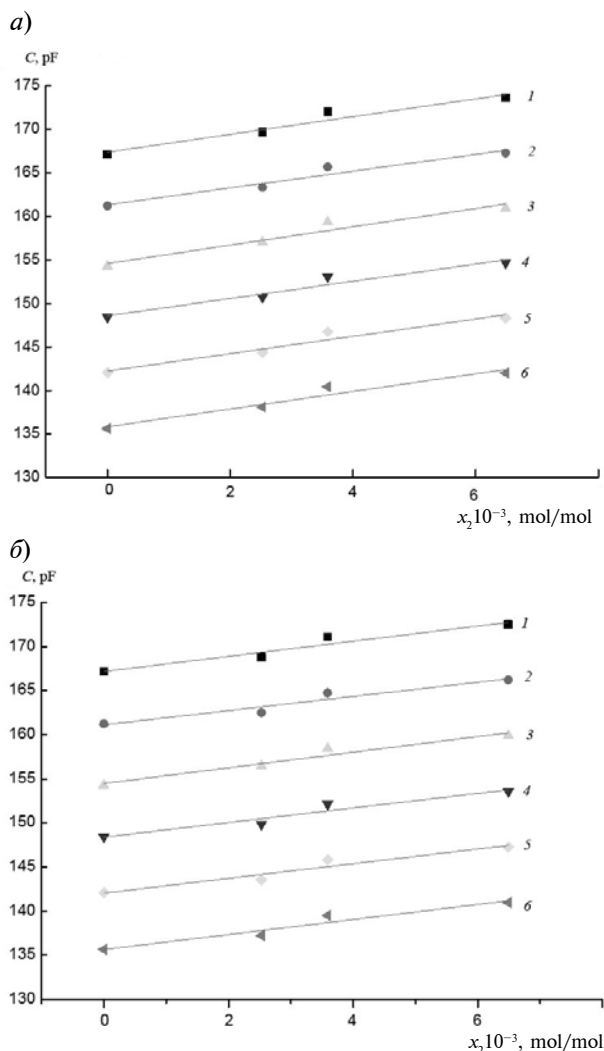


Fig. 6. Plots of the electrical capacitance, C , of the measuring cell filled with cyclohexanone solution of copolymer AB at $E = 0$ (a) and $E = 10^4$ V/cm (b) vs concentration, x_2 . Temperature $T = 20$ (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4), 60 (5), and 70 (6) °C

moment from the chromophore groups which makes the whole dipole moment value of the molecule or associate larger.

Concentration dependences of the static polarization for the monomer A at $E = 10^4$ V/cm are presented in Fig. 4. One can see that the monomer A polarization increases with temperature nonlinearly and tends to have a limit as the monomer concentration in solution rises. This seems to be coupled with the association and partial dipole moments compensation caused by it.

3.3. The effect of the external electric field on the dielectric polarization of the copolymer AB

Temperature and concentration dependences for the electrical capacitance of the measuring cell filled with copolymer AB solutions in cyclohexanone at $E = 0$ and $E = 10^4$ V/cm are shown in Figs. 5 and 6. The dependences are linear, and this makes it possible to calculate the dielectric permittivity increment $(\Delta\epsilon)/(\Delta x_2)|_{x_2=0}$ for the copolymer AB solutions in cyclohexanone.

The temperature dependences of $(\Delta\epsilon)/(\Delta x_2)|_{x_2=0}$ for infinitely diluted solutions of the copolymer AB without external orienting electric field and in the field are presented in Fig. 7. One can see that temperature behavior of the dielectric permittivity increment for the copolymer is quite different from that of the monomer A. The values of $(\Delta\epsilon)/(\Delta x_2)|_{x_2=0}$ decline in the temperature range of 20–40 °C and then increase with temperature. The change of the temperature rate of the $(\Delta\epsilon)/(\Delta x_2)|_{x_2=0}$ dependence at 40 °C is caused by the intramacromolecular conformational transition and reflects the change of the intramolecular structure as well as the ratio of statistical weights of conformers with different dipole moments. This effect is typical for previously investigated comb-like homopolymethacrylates, side chains of

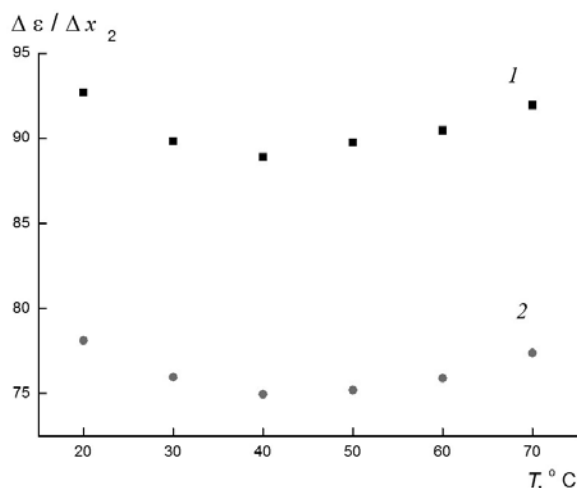


Fig. 7. Plots of the dielectric permittivity increments of the cyclohexanone solution of the copolymer AB at $E = 0$ (1), and 10^4 V/cm (2) vs temperature

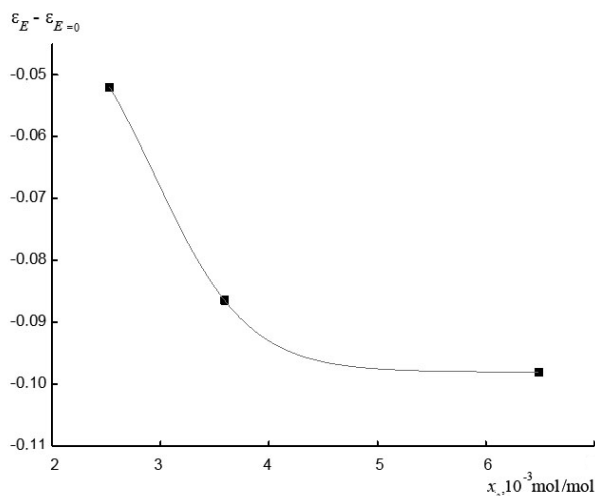


Fig. 8. Plots of the static dielectric permittivity of the cyclohexanone solution of the copolymer AB at $E = 10^4$ V/cm, vs solution concentration

which contain fragments of the same structure as low-molecular liquid crystals do [17–23].

When external electric field is applied, the temperature dependence of $(\Delta\varepsilon)/(\Delta x_2)|_{x_2=0}$ is the same. However, the values of $(\Delta\varepsilon)/(\Delta x_2)|_{x_2=0}$ are less in the whole temperature range. It can be caused by the fact that in electric field the value of projection of the monomer unit effective dipole moment on the field direction decreases. At the same time the ratio of the conformer statistical weights in copolymer is not affected by the applied external electric field.

As it was shown in Refs. [19, 22], side chains intramacromolecular association in comb-like polymers was rather typical because of molecular groups specific interactions inside the polymer coil. Moreover, the intramolecular conformational transitions in comb-like polymers determine further structure formation in dilute solutions on the intermolecular level and lead to the gel formation when the thermodynamic parameters of the solution are changed [24, 25].

Table 2

The temperature dependence of the properties of the investigated compounds in cyclohexanone solutions

$T, ^\circ\text{C}$	$v_2, \text{cm}^3/\text{g}$	n_2^2	$\alpha = (\Delta\varepsilon/\Delta x_2)_{x_2=0}$		$-\beta = (\Delta v/\Delta x_2)_{x_2=0}$	μ^2, D	
			$E = 0$	10^4 V/cm		$E = 0$	10^4 V/cm
Copolymer AB							
20	1.1000	1.979101	92.70	78.11	0.0435	8.54	7.92
30	1.1104	1.967664	89.84	75.96	0.0438	8.61	7.99
40	1.2080	1.955824	88.90	74.95	0.0440	8.77	8.12
50	1.1312	1.944271	89.77	75.19	0.0440	9.00	8.20
60	1.4160	1.932993	90.46	75.89	0.0438	9.26	8.55
70	1.5200	1.921982	91.94	77.37	0.0434	9.51	8.79
Polymer B							
20	0.9493	2.20727	26.06	42.74	0.107	3.54	4.83
30	0.9500	2.20602	26.18	42.94	0.116	3.74	4.96
40	0.9507	2.20478	26.30	43.14	0.126	3.74	5.10
50	0.9515	2.20336	26.43	43.33	0.136	3.88	5.25
60	0.9522	2.20212	26.54	43.53	0.146	3.98	5.40
70	0.9529	2.20088	26.66	43.72	0.156	4.10	5.55
Monomer A							
20	1.0052	2.13289	134.409	194.705	0.0439	10.27	12.05
30	1.0096	2.11889	157.973	236.949	0.0428	11.25	13.48
40	1.0192	2.10489	181.552	279.193	0.0516	12.23	14.88
50	1.0288	2.09089	205.139	321.436	0.0516	13.22	16.27
60	1.0384	2.07689	228.751	363.707	0.0518	14.22	17.67
70	1.0480	2.06289	252.345	405.951	0.0522	15.22	19.06

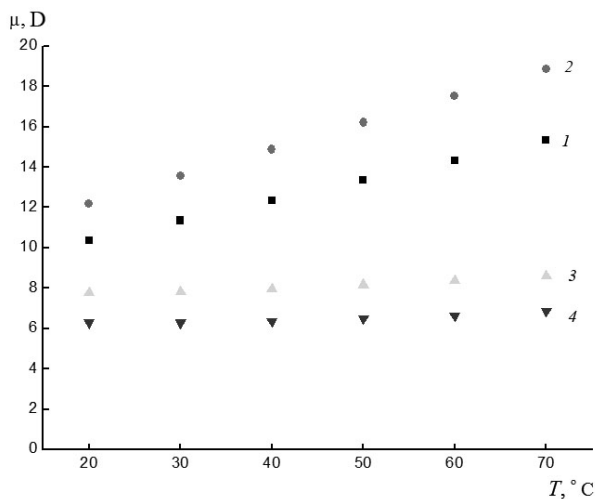


Fig. 9. Plots of the dipole moment of the monomer A (1, 2), and of the partial dipole moment of monomer unit A included into the copolymer AB (3, 4), measured in the cyclohexanone solution $E = 0$ (1, 3), and 10^4 V/cm (2, 4) vs temperature, T .

The intramolecular association is reflected also in the nonlinear effect of dielectric polarization. The concentration dependence of the ϵ_E and $\epsilon_{E=0}$ difference is depicted in Fig. 8. The abrupt decrease of the difference of the dielectric permittivity in the field and without the field as the polymer concentration increases and the plateau at $x_2 > 0.004$ mol/mol is due to the association of the monomeric units A with the compensation of the tangential partial dipole moments on the intramolecular level [6, 22, 23].

3.4. The dipole moment and the internal rotation of monomer units A in the copolymer macromolecule

It is well known [10, 14, 26] that the orientation of the polar monomer units in polymers depends on the internal rotation hindering in the chain and is determined by the macromolecule conformation properties. As a result, the dipole moment per monomer unit is different from the dipole moment of a free monomer molecule.

As it was mentioned above, the presence of monomer units A in the copolymer macromolecules AB gives nonlinear optical properties of the copolymer in the condensed state. Therefore, it is important to know the conditions of monomer units A internal rotation in the copolymer chain, which gives information about structure formation in the single molecular coil and order of the copolymer in the condensed state.

According to Eq. (3), it is possible to calculate molar orientation polarization of the monomer unit A in the copolymer macromolecule by subtracting molar orientation polarization of polymer units B from the copolymer molar orientation polarization (see Table 2). Calculated values of orientation dielectric polarization (dipole moment squared) of monomer unit A in copolymer AB are also given in Table 2.

Dipole moments of isolated monomer A and monomer unit A in the copolymer AB are compared in Fig. 9 in the absence and in the presence of the electric field. The Kirkwood factor

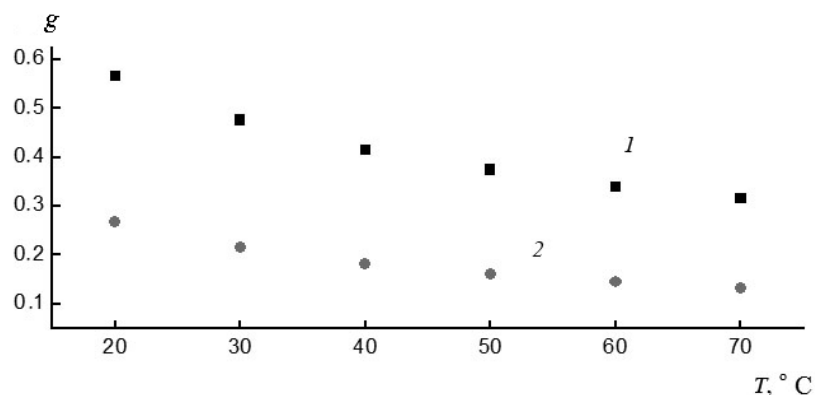


Fig. 10. Plots of the Kirkwood factor of the monomer unit A included into the copolymer AB measured in the cyclohexanone solutions at $E = 0$ (1) and 10^4 V/cm (2) vs temperature



$$g = (\mu_{(A)cop})^2 / (\mu_{(A)isol})^2$$

values are presented in Fig. 10 for the same two cases. It can be seen that the correlation factor values g of polar monomer unit A are typical for the polymethacrylate homologous series being equal to approximately 0.6 at $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ [6, 21–23]. When electric field is applied, the g value decreases to about 0.35 reflecting the larger degree of association in the molecular coil. The received value $g < 1$ characterizes the tendency to antiparallel orientation of the monomer A side chains and the increase of the units A association when the solution is in the electric field.

4. Conclusions

Thus, the analysis of experimental data on comparative study of the dielectric polarization of the copolymer AB, the polymer B and the monomer A leads to the following conclusions.

(1) There are associates of constant stoichiometry at given temperature due to intermolecular interactions in the monomer A solutions, and their dipole moments increase both with temperature and with external electric field.

(2) In the copolymer solution, intramacromolecular association of chromophore-containing side chains in *trans* conformation takes place leading to dipole moment compensation. The Kirkwood factor is less than 1. When external electric field is applied, intramolecular association increases: g values decrease almost twice.

(3) The dipole moment of the copolymer molecule per monomer unit AB decreases under the external electric field.

(4) The intramacromolecular conformational transition takes place at the temperature of about $40\text{ }^\circ\text{C}$.

REFERENCES

- [1] J.K. Moscicki, Liquid crystal polymers: from structure to applications, in Dielectric Relaxation in Macromolecular Liquid Crystals, ed. by Collyer A.A., Elsevier Applied Science, London, 1992, pp. 143–236.
- [2] N.A. Nikonorova, A.V. Yakimansky, N.N. Smirnov, V.V. Kudryavtsev, R. Diaz-Calleja, P. Pissis, Dielectric relaxation in copolymethacrylates containing side-chain nonlinear optical chromophores, *Polymer*. 48 (2007) 556–563.
- [3] N.A. Nikonorova, R. Diaz-Calleja, A.V. Yakimansky, Molecular mobility in comb-like copolymethacrylates with chalcone-containing side-chains, *Polym. Int.* 60 (2011).
- [4] V.B. Lyskov, I.G. Abramov, O.V. Dobrokhoto, G.I. Nosova, A.V. Yakimanskiy, V.V. Kudryavtsev, Khromofory na osnove zameshchennykh 4-fenilazoftalonitrilov dlya polimerov s nelinejnymi opticheskimi svojstvami [Chromophores based on substituted 4-phenylazophthalonitriles for polymers with nonlinear optical properties], *Chemistry and chemical technology*. 51 (8) (2008) 86.
- [5] T.I. Borisova, L.L. Burstein, T.P. Stepanova, N.A. Nikonorova, Influence of the external oriented (electric or mechanic) fields on the dielectric relaxation in LC side-chain polymers, *Intern. J. Polymeric materials*. 22 (1–4) (1993) 103–112.
- [6] T.P. Stepanova, L.L. Burstein, Dipole polarization and molecular structure of main- and side-chain liquid-crystalline polymers in dilute solutions. *Chinese Journal of Polymer Science*. 14 (1) (1996) 1–18.
- [7] T.P. Stepanova, A.N. Pogrebnaya, V.M. Kapralova, S.S. Skorokhodov, External orienting electric field influence on dielectric relaxation of segmented polyesters in diluted solution, *Polymer Science. A*. 49 (2) (2007) 321–328.
- [8] T.P. Stepanova, M.M. Glazdovskaya, V.M. Kapralova, External orienting electric field influence on dipole moment of mesogen-containing polymer, *St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics*. 4(162) (2011) 134–165.
- [9] L. Onsager, Electrical moments of molecules in liquids, *J. Amer. Chem. Soc.* 58 (8) (1936) 1468.
- [10] M.V. Vol'kenshtein, Stroenie i fizicheskie svojstva molekul [Structure and physical properties of molecules], USSR Academy of Sciences Publishing House, Moscow, Leningrad, 1955.
- [11] S.A. Osipov, V.I. Minkin, A.D. Garshevskij, Spravochnik po dipol'nym momentam [Handbook on dipole moments], Vysshaya shkola, Moscow, 1971.
- [12] S.O. Morgan, W.A. Yager, Dielectric Properties of Organic Compounds. Relation to Chemical Composition and Physical Structure, *Industrial & Engineering Chemistry*. 32 (11) (1940) 1519.
- [13] A.D. Buckingham, A Theory of the Dielectric Polarization of Polar Substances, *Proc. Roy. Soc. A., Mathem. Phys. Sci. A* 38 (1213) (1956) 235–244.

[14] **G.P. Mikhailov, L.L. Burstein**, Sovremennye teorii dipol'noj polarizatsii molekulyarnykh kondensirovannykh system [Modern theories of dipole polarization of molecular condensed systems], *Uspekhi fiz.nauk*, 74 (1961) 3.

[15] **T.P. Stepanova, A.E. Bursian, V.M. Denisov**, Molecular Dipole Moment and mobility in Nematic Liquid Crystal of 4-n-butyl ester [4'-n-hexyloxyphenyl]benzoic acid in the absence of external orienting fields, *Solid State Physics*. 44 (10) (2002) 1900–1907.

[16] **J.A. Malecki, J. Novak**, Intermolecular interactions in benzene solutions of 4-heptyl-3'-cyano-biphenyl studied with non-linear dielectric effects, *J. Molecular Liquids*. 81 (1999) 245.

[17] **T.I. Borisova, L.L. Burstein, T.P. Stepanova, V.M. Moiseenko, V.P. Shibaev**, O konformatsionnom perekhode v rastvorakh poli-N-oktadetsilakrilamida [On conformation transition in N-octadecylacrylamide solutions], *Polymer Science*. B. 18 (7) (1976) 550–553.

[18] **T.I. Borisova, L.L. Burstein, T.P. Stepanova, Ya.S. Freidzon, V.P. Shibaev, N.A. Plate**, Dipol'nyj moment i vnutrimolekulyarnyj orientatsionnyj poryadok v makromolekulakh kholesterinovogo efira poli-N-polimetakriloil- ω -aminolaurinovoj kisloty [Dipole moment and intramolecular orientational order in macromolecules of cholesterol ester of poly-N-polymethacryloyl- ω -aminolauric acid], *Polymer Science*. B. 18 (8) (1976) 628–631.

[19] **T.I. Borisova, L.L. Burstein, T.P. Stepanova, Ya.S. Freidzon, V.P. Shibaev**, Vnutrimolekulyarnaya uporyadochennost' kholesterinsoderzhashchikh sopolimerov [Intramolecular ordering of cholesterol-containing copolymers], *Polymer Science*. A. 20 (6) (1978) 1380–1384.

[20] **Ya.S. Freidzon, V.P. Shibaev, I.M. Agronovich, V.D. Pautov, E.V. Anufrieva, N.A. Plate**, Strukturnoobrazovanie v kholesterinsoderzhashchikh

zhidkokristallicheskich polimerakh [Structure formation in cholesterol-containing liquid crystal polymers], *Polymer Science*. A. 20 (11) (1978) 2601.

[21] **T.I. Borisova, L.L. Burstein, T.P. Stepanova, V.P. Shibaev**, O konformatsionnykh perekhodakh v rastvorakh grebneobraznykh polimerov [On conformation transitions in solutions of comb-like polymers], *Polymer Science*. B. 21 (3) (1979) 186–190.

[22] **T.I. Borisova, L.L. Burstein, T.P. Stepanova, S.G. Kostromin, V.P. Shibaev**, Konformatsionnoe sostoyanie grebneobraznogo zhidkokristallicheskogo polimera s tsiandifenil'nyimi bokovymi gruppami [Conformation state of comb-like LC polymer with cyandiphenyl side groups], *Polymer Science*. A. 28 (5) (1986) 1331–1332.

[23] **T.I. Borisova, L.L. Burstein, V.P. Malinovskaya, T.P. Stepanova, B. Kriuke**, Dipol'nyj moment i vzaimnaya orientatsiya polyarnykh mezogennykh fragmentov v grebneobraznykh polimerakh [Dipole moment and orientation of polar mesogenic fragments in comb-like polymers], *Polymer Science*. B. 32 (6) (1990) 406–410.

[24] **T.I. Borisova, L.L. Burstein, T.P. Stepanova, V.P. Shibaev, N.A. Plate**, Issledovanie dielektricheskoy polarizatsii gelej nekotorykh grebneobraznykh polimerov [Investigation of dielectric polarization of some comb-like polymer gels], *Polymer Science*. A. 19 (2) (1977) 286–290.

[25] **T.P. Stepanova, L.L. Burstein**, Dielectric polarization in gelforming liquid-crystalline polymers and their monomers, *Proceedings of the Workshop on non equilibrium phenomena in super cooled fluids, glasses and amorphous materials*. (Pisa. Italy, 25-29 September, 1995). Series in Contemporary Chemical Physics. 12 (1995).

[26] **O.B. Ptitsyn, T.M. Birshtein**, Konformatsii makromolekul [Conformations of macromolecules], Nauka, Moscow, 1960.

THE AUTHORS

STEPANOVA Tamara P.

Institute of Macromolecular Compounds RAS

31 Bolshoy Ave. V.O., St. Petersburg, 199004, Russian Federation
t_stepanova2005@mail.ru

NOSOVA Galina I.

Institute of Macromolecular Compounds RAS

31 Bolshoy Ave. V.O., St. Petersburg, 199004, Russian Federation
nosova@physicist.net

SOLOVSKAYA Nina A.

Institute of Macromolecular Compounds RAS

31 Bolshoy Ave. V.O., St. Petersburg, 199004, Russian Federation

KAPRALOVA Victoriia M.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

kapralova2006@yandex.ru

YAKIMANSKY Alexander V.

Institute of Macromolecular Compounds RAS

31 Bolshoy Ave. V.O., St. Petersburg, 199004, Russian Federation

yak@hq.macro.ru

Степанова Т.П., Носова Г.И., Соловская Н.А., Капралова В.М., Якиманский А.В.
**ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ
 ПОЛИМЕРА ГРЕБНЕОБРАЗНОГО СТРОЕНИЯ С ХРОМОФОРНЫМИ ГРУППАМИ
 В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ.**

Работа посвящена исследованию конформационных свойств и тенденции к ассоциации макромолекул хромофорсодержащего гребнеобразного сополимера дицианфенилазобензтиазолметакрилата (А) и амилметакрилата (В) в соотношении 1 : 1, пленки которого обладают нелинейно-оптическими свойствами. Методом статической диэлектрической поляризации изучены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и дипольных моментов сополимера АВ, полимера В и мономера А в разбавленных растворах в циклогексаноне, в том числе во внешнем постоянном ориентирующем электрическом поле. Показано, что в сополимере происходит внутримолекулярная ассоциация хромофорсодержащих фрагментов с компенсацией их дипольных моментов, которая усиливается при наложении электрического поля. Дипольный момент макромолекулы в расчете на мономерное звено уменьшается под действием поля. При температуре около 40 °С имеет место внутримакромолекулярный конформационный переход.

ГРЕБНЕОБРАЗНЫЙ ПОЛИМЕР, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ, ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ, АССОЦИАЦИЯ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] **Moscicki J.K.** Liquid crystal polymers: from structure to applications, in *Dielectric Relaxation in Macromolecular Liquid Crystals*, ed. By Collyer A.A., Elsevier Applied Science, London, 1992. Pp. 143–236.
- [2] **Nikonorova N.A., Yakimansky A.V., Smirnov N.N., Kudryavtsev V.V., Diaz-Calleja R., Pissis P.** Dielectric relaxation in copolymethacrylates containing side-chain nonlinear optical chromophores // *Polymer*. 2007. Vol. 48. Pp. 556–563.
- [3] **Nikonorova N.A., Diaz-Calleja R., Yakimansky A.V.** Molecular mobility in comb-like copolymethacrylates with chalcone-containing side-chains // *Polym. Int.* 2011. Vol. 60.
- [4] **Лысков В.Б., Абрамов И.Г., Доброхотов О.В., Носова Г.И., Якиманский А.В., Кудрявцев В.В.** Хромофоры на основе замещенных 4-фенилазофталоитрилов для полимеров с нелинейными оптическими свойствами // *Химия и химическая технология*. 2008. Т. 51. Вып. 8. С. 86.
- [5] **Borisova T.I., Burstein L.L., Stepanova T.P., Nikonorova N.A.** Influence of the external oriented (electric or mechanic) fields on the dielectric relaxation in LC side-chain polymers // *Intern. J. Polymeric materials*. 1993. Vol. 22. No. 1–4. Pp. 103–112.
- [6] **Stepanova T.P., Burshtein L.L.** Dipole polarization and molecular structure of main- and side-chain liquid-crystalline polymers in dilute solutions. *Chinese Journal of Polymer Science*. 1996. Vol. 14. No. 1. Pp. 1–18.
- [7] **Степанова Т.П., Погребная А.Н., Капралова В.М., Скороходов С.С.** Влияние внешнего ориентирующего электрического поля на диэлектрическую релаксацию сегментированных полиэфиров в разбавленном растворе // *Высокомолек. соед. А*. 2007. Т. 49. № 2. С. 321–328.
- [8] **Степанова Т.П., Глаздовская М.М., Капралова В.М.** Влияние внешнего постоянного ориентирующего электрического поля на дипольный момент мезогенсодержащего полимера // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2011. № 4(162). С. 162–165.
- [9] **Onsager L.** Electrical moments of molecules

in liquids // J. Amer. Chem. Soc. 1936. Vol. 58. No. 8. P. 1468.

[10] **Волькенштейн М.В.** Строение и физические свойства молекул. М.-Л: Изд-во АН СССР. 1955.

[11] **Осипов С.А., Минкин В.И., Гаршевский А.Д.** Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1971.

[12] **Morgan S.O., Yager W.A.** Dielectric properties of organic compounds. Relation to chemical composition and physical structure // Industrial & Engineering Chemistry. 1940. Vol. 32. No. 11. P. 1519.

[13] **Buckingham A.D.** A Theory of the dielectric polarization of polar substances // Proc. Roy. Soc. A., Mathem.a. Phys. Sci. 1956. Vol. A 38. No. 1213. Pp. 235–244.

[14] **Михайлов Г.П., Бурштейн Л.Л.** Современные теории дипольной поляризации молекулярных конденсированных систем // Успехи физ. наук, 1961. Т. 74. С. 3.

[15] **Степанова Т.П., Бурсиан А.Э., Денисов В.М.** Дипольный момент и подвижность молекул в нематическом жидком кристалле 4-*n*-бутилового эфира [4'-*n*-гексилорифенил] бензойной кислоты в отсутствие внешних ориентирующих полей // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. Вып. 10. С. 1900–1907.

[16] **Malecki J.A., Novak J.** Intermolecular interactions in benzene solutions of 4-heptyl-3'-cyano-biphenyl studied with nonlinear dielectric effects // J. Molecular Liquids. 1999. Vol. 81. P. 245.

[17] **Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Степанова Т.П., Моисеенко В.М., Шibaев В.П.** О конформационном переходе в растворах поли-N-октадецилакриламида // Высокомолек.соед. Б. 1976. Т. 18. № 7. С. 550–553.

[18] **Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Степанова Т.П., Фрейдзон Я.С., Шibaев В.П., Платэ Н.А.** Дипольный момент и внутримолекулярный ориентационный порядок в макромолекулах холестеринового эфира поли-N-полиметакрилоил-

ω-аминолауриновой кислоты // Высокомолек.соед. Б. 1976. Т. 18. № 8. С. 628–631.

[19] **Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Степанова Т.П., Фрейдзон Я.С., Шibaев В.П.** Внутримолекулярная упорядоченность холестеринсодержащих сополимеров // Высокомолек.соед. А. 1978. Т. 20. № 6. С. 1380–1384.

[20] **Фрейдзон Я.С., Шibaев В.П., Агранович И.М., Паутов В.Д., Ануфриева Е.В., Платэ Н.А.** Структурообразование в холестеринсодержащих жидкокристаллических полимерах // Высокомолек.соед. А. 1978. Т. 20. № 11. С. 2601.

[21] **Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Степанова Т.П., Шibaев В.П.** О конформационных переходах в растворах гребнеобразных полимеров // Высокомолек.соед. Б. 1979. Т. 21. № 3. С. 186–190.

[22] **Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Степанова Т.П., Костромин С.Г., Шibaев В.П.** Конформационное состояние гребнеобразного жидкокристаллического полимера с циандифенильными боковыми группами // Высокомолек.соед. А. 1986. Т. 28. №5. С. 1331–1332.

[23] **Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П., Степанова Т.П., Крюке Б.** Дипольный момент и взаимная ориентация полярных мезогенных фрагментов в гребнеобразных полимерах // Высокомолек.соед. Б. 1990. Т. 32. № 6. С. 406–410.

[24] **Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Степанова Т.П., Шibaев В.П., Платэ Н.А.** Исследование диэлектрической поляризации гелей некоторых гребнеобразных полимеров // Высокомолек.соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 286–290.

[25] **Stepanova T.P., Burstein L.L.** Dielectric polarization in gelforming liquid-crystalline polymers and their monomers // Proceedings of the Workshop on non equilibrium phenomena in super cooled fluids, glasses and amorphous materials. (Pisa. Italy, 25-29 September, 1995). Series in Contemporary Chemical Physics. 1995. Vol. 12.

[26] **Птицын О.Б., Бирштейн Т.М.** Конформации макромолекул. М.: Наука. 1960.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

СТЕПАНОВА Тамара Павловна — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории люминесценции, релаксационных и электрических свойств полимерных систем Института высокомолекулярных соединений РАН.

199004, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31
t_stepanova2005@mail.ru

НОСОВА Галина Ивановна — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории люминесценции, релаксационных и электрических свойств полимерных систем Института высокомолекулярных соединений РАН.

199004, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31
nosova@physicist.net



СОЛОВСКАЯ Нина Аркадьевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории синтеза полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред Института высокомолекулярных соединений РАН.

199004, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31

КАПРАЛОВА Виктория Маратовна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры интегральной электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
kapralova2006@yandex.ru

ЯКИМАНСКИЙ Александр Вадимович – заведующий лабораторией синтеза полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред Института высокомолекулярных соединений РАН.

199004, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31
yak@hq.macro.ru

ИТОГИ XXVI ВСЕРОССИЙСКОЙ МОЛОДЕЖНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ФИЗИКЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И НАНОСТРУКТУР, ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ОПТО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ

Подведению итогов конференции предшествует перечисление организаторов и спонсоров конференции. Высокий тон подачи материалов студентами и аспирантами был задан двумя приглашенными докладами сотрудников ФТИ им. А.Ф.Иоффе. Приведен аналитический обзор работ, представленных на всех шести секциях конференции. Поименно названы работы, отмеченные Программным комитетом конференции дипломами и денежными премиями. Представлен список докладов, рекомендованных для участия в конкурсе по Программе «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («УМНИК») в номинации «Научные результаты, обладающие существенной новизной и перспективой их коммерциализации» с последующим их финансированием Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ, НАНОСТРУКТУРА, ОПТОЭЛЕКТРОНИКА, НАНОЭЛЕКТРОНИКА.

В Санкт-Петербурге, в конференц-зале Академического университета РАН с 24 по 28 ноября 2014 года прошла XXVI Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике. Организаторами этого традиционного форума выступили Санкт-Петербургский государственный политехнический университет (СПбПУ), Санкт-Петербургский академический университет – научно-образовательный центр нанотехнологий РАН (СПб АУ НОЦНТ РАН), Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН), Санкт-Петербургский государственный университет (СПбГУ).

Конференция была проведена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ, проект 14-32-10042 мол_г), Фонда некоммерческих программ «Династия» и ЗАО «Полупроводниковые приборы».

Большую работу по организации кон-

ференции провели Программный комитет (председатель – академик РАН, доктор физико-математических наук Р.А. Сурис, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН) и Организационный комитет (председатель – доктор физико-математических наук, профессор Л.Е. Воробьев, СПбПУ).

Опубликовано 92 доклада, представленных студентами и аспирантами более чем двадцати вузов и научных центров из тринадцати городов России, в том числе из Москвы, Санкт-Петербурга, Екатеринбурга, Нижнего Новгорода, Воронежа, Пензы, Волгограда, Тулы, Таганрога.

В программу были включены два доклада приглашенных ведущих российских ученых (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН): член-корреспондента РАН, доктора физико-математических наук П.С. Копьёва «Нитриды. Четвертая нобелевская премия в области полупроводниковых наногетероструктур», а также доктора физико-математических наук А.В. Иванчика «XXI век – эра пре-

цизионной космологии».

На девяти пленарных заседаниях студентами и аспирантами был сделан 41 устный доклад. Состоялась также стендовая сессия (43 доклада) по разделам: «Объемные свойства полупроводников», «Процессы роста, поверхность, границы раздела», «Гетероструктуры, сверхрешетки, квантовые ямы», «Квантовые точки, квантовые нити и другие низкоразмерные системы», «Приборы опто- и нанoeлектроники», «Новые материалы».

Аналитический обзор

В программе данной конференции были представлены основные научные направления развития современной физики полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и нанoeлектроники в России. Это исследования объемных свойств (электрических, магнитных, оптических, люминесцентных, фотоэлектрических) новых и традиционных материалов, а также всестороннее изучение поверхности и границ раздела полупроводников. Широким фронтом исследуются гетероструктуры и низкоразмерные структуры. В частности, на конференции были представлены доклады по структурам с квантовыми ямами, по квантовым нитям, по структурам с квантовыми точками и нанокластерами, по наноккомпозитам и другим новым материалам и структурам. Отмечен повышенный интерес к структурам на основе углеродных материалов (фуллерены, углеродные трубки, графен), а также к нанопористым материалам. Обсуждались также проблемы технологии изготовления полупроводниковых структур и приборов на их основе. В ходе работы конференции ведущие ученые России ознакомили молодых исследователей с современными проблемами физики, состоянием исследований в областях физики полупроводников и наноструктур, проводниковой опто- и нанoeлектроники. Эти доклады задали высокий уровень каждому рабочему дню конференции.

Среди работ, представленных на секции «Объемные свойства полупроводников», в первую очередь заслуживают внимания результаты работ, посвященных изучению физических свойств и технологии матери-

алов и структур на основе нитридов элементов (III V)-подгруппы периодической системы химических элементов. Это теоретическое и экспериментальное исследование оптических свойств микроструктур *n*-GaN/сапфир в инфракрасном и терагерцовом диапазонах, актуальные для создания источников терагерцового излучения; анализ спектров фотопроводимости (зарегистрированы впервые) и кинетики фотовозбуждения нитрида индия для межзонных переходов при комнатной и гелиевой температурах. Отмечено, что важное практическое значение имеют результаты исследования дислокационной структуры объемных слоев нитрида галлия, выращенных на паттернированных подложках сапфира. Заслуживают также внимания результаты исследования электрических свойств многокомпонентных халькогенидов в системе Cu-In-As-Se, обладающих отрицательным магнитосопротивлением при высоких давлениях и низких температурах; представляют интерес изучение релаксации тока в разупорядоченном полупроводнике Pb₃O₄, теоретические исследования осцилляций намагниченности и экситонного спектра при облучении ферромагнитных полупроводников, а также энергообмена фазомодулированных пучков в гиротропных фото-рефрактивных кристаллах.

Работы, представленные на секции «Процессы роста, поверхность, границы раздела», охватывают широкий круг исследований, посвященных изучению морфологии поверхности, рельефа и распределения поверхностного потенциала, образования нанокластеров, а также изучению на атомном уровне начальных стадий роста, формированию границ раздела в гетероструктурах. В работах были использованы самые современные технологические методы: молекулярно-пучковая и газофазная эпитаксии, ионно-плазменное распыление, электрохимическое анодное окисление и другие.

Наиболее яркие экспериментальные исследования в этом направлении имели цель выяснить возможности технологии плазменной обработки в хлориде бора для создания омических контактов к структурам на основе GaN/AlGaN. Представляли интерес доклады, посвященные разработке метода

анализа напряженных и деформированных состояний материалов путем диагностики шероховатости поверхности образцов с использованием атомно-силовой микроскопии. Интересны также исследования взаимодействия водорода с дислокациями в кремнии; их результаты актуальны для улучшения рабочих параметров кремниевых солнечных элементов ввиду совершенствования процесса гидрогенизации.

Были также представлены результаты изучения вопроса, как влияет микроструктура на характер неравновесных процессов в пленках селенида свинца. Рассмотрено исследование эпитаксиального роста гексагональной модификации кремния на сапфире. Кроме того, были представлены доклады, посвященные разработке методики оценки толщины слоев в структуре 3C/6H SiC; доклады об изучении адсорбции водорода и образования вакансии на поверхности двумерного бора. Докладывалось об исследованиях процессов роста ультратонких пленок кобальта и силицида кобальта на поверхности Si(111), а также о возможностях методики инконгруэнтного испарения для выращивания многокомпонентных наногетероструктур типа A_3B_5/A_2B_6 .

Представляли интерес работы по получению низкоразмерных пленок Al_2O_3 на подложках пористого кремния, а также посвященные особенностям исследования нанометровых областей с использованием микроскопии сопротивления растекания.

Программным комитетом были отмечены работы по исследованию отражения и эмиссии терагерцового излучения, связанных с неравновесными поверхностными плазмон-поляритонами в *n*-GaN, а также по исследованию процессов ионной имплантации в фоточувствительных структурах с обратной засветкой методом электрохимического вольт-фарадного профилирования.

Наибольшее количество докладов было представлено на секции «Гетероструктуры, сверхрешетки, квантовые ямы». Первостепенное внимание уделяется получению и исследованию структур на основе кремния, а также полупроводниковых соединений A_3B_5 и A_2B_6 и твердых растворов на их основе, изучению их энергетического спектра. Приводятся результаты теоретических и

экспериментальных исследований графита, графена, силицена.

Экспериментально и теоретически изучены поглощение, отражение и эмиссия излучения, фотоэлектрические свойства, электронный транспорт, магнитооптические явления. Ряд работ посвящен оптимизации параметров наноструктур для различных приборных приложений. Среди экспериментальных работ следует отметить исследования фотолюминесценции и внутризонного поглощения света электронами в двойных квантовых ямах, пространственной дисперсии в отражении света от одиночной симметричной квантовой ямы ZnSe/ZnSSeMg, модуляции межподзонного поглощения в двойных туннельно-связанных квантовых ямах GaAs/AlGaAs, резонансной фотолюминесценции в магнитном поле в тонкой квантовой яме GaAs/AlGaAs, транспортных свойств гетероструктур с квантовыми ямами на основе ZnCdSe и сверхрешетками ZnSe/ZnSSe, динамики релаксации в поляритонных лазерах методом двухимпульсной накачки, структур арсенида галлия с дельта-слоями углерода методом фотоотражения. Было представлено экспериментальное изучение фотолюминесценции среднего инфракрасного диапазона из структур с квантовыми ямами второго типа InAs/GaSb, исследование электрического сопротивления и магнетосопротивления графита и графена при холодном сжатии.

Следует особо выделить работу, посвященную экспериментальному исследованию спектров отражения и керровского вращения от микрорезонатора с параболической квантовой ямой, целями которой являлись наблюдение и последующий анализ осцилляций Раби в кинетике сигнала керровского вращения (этот доклад был отмечен премией им. Е.Ф. Гросса).

Практический интерес представляют результаты исследования фотолюминесценции гетероструктур со слоями GaP(As)N, выращенных на подложках кремния и фосфида галлия, а также исследования влияния времени прерывания роста на структуру сверхрешеток AlGaAs/GaAs.

Перспективными для солнечной энергетики представляются разработка техно-



логии изготовления и результаты исследования электрических и фотоэлектрических свойств анизотипных гетеропереходов n -Si/ p -CdTe.

Среди теоретических работ следует выделить исследование вкладов полярных оптических фононов в спектры комбинационного рассеяния света для напряженных короткопериодных сверхрешеток GaN/AlN, изучение электронного транспорта в неупорядоченных мультислойных структурах на основе графена с пространственно-неоднородной дираковской щелью, изучение чисто спиновых токов при оже-рекомбинации в квантовых ямах с расщеплением Рашбы – Дрессельхауза, температурного управления оптическими свойствами гиперболических метаматериалов, построения эффективного гамильтониана силицена, изучение экситонных состояний в наноразмерных гетеросистемах EuO–SrO, а также транспорта двумерного электронного газа в бесконечном волноводе, имеющем конечную неоднородность – область конечной длины со спин-орбитальным взаимодействием Рашбы – Дрессельхауза.

Значительное число работ, представленных на секции «Квантовые точки, квантовые нити и другие низкоразмерные системы», было посвящено исследованию электрических, оптических и фотоэлектрических свойств наноструктур различной размерности, а также методам и условиям их приготовления. Цикл работ по экспериментальному и теоретическому исследованию гетероэпитаксиальных структур с квантовыми точками включает изучение условий образования и роста квантовых точек, наряду с традиционными (Ge/Si, InAs/GaAs), в новых системах, например, квантовые точки InSb в системе InSb/InAs, InAs в системах InAs/GaSb, InAs/AlGaAsSb; исследование процессов переноса носителей заряда из одиночного слоя и массивов вертикально связанных квантовых точек InAs в матрицу n -GaAs; исследование локальных механических напряжений, деформаций и компонентного состава единичной квантовой точки InGaAs/GaAs; изучение фотоэлектрических и оптических свойств тонких наноструктурированных пленок оксида

индия с квантовыми точками теллурида кадмия; динамического эффекта Бурштейна – Мосса в квантовых точках Ge/Si; теоретический расчет электронных состояний в квантовой точке, образованной на краю 2D-топологического изолятора.

Другое направление – исследование коллоидных квантовых точек или структур типа «ядро-оболочка». В связи с этим следует упомянуть экспериментальные исследования люминесценции в структурах «коллоидные квантовые точки сульфид свинца – пористый кремний»; теоретический анализ энергетического спектра электронов в квантовой точке «ядро-оболочка» II типа; исследование дислокаций несоответствия в сплошных и полых композитных наночастицах типа «ядро-оболочка».

Среди работ, посвященных исследованию квантовых нитей, следует отметить изучение энергетического спектра электронов в InAs-нанопроволоках с собственным типом проводимости, экспериментальную проверку возможности позиционирования квазиодномерных квантовых объектов (нитевидные кристаллы, углеродные нанотрубки) с помощью переменного электрического поля, исследования бороуглеродных нанотрубок, модифицированных атомами щелочных металлов. Были представлены разработки химических и биологических сенсоров на основе углеродных нанотрубок, модифицированных карбоксильными группами.

Отмечается повышенный интерес к пористым материалам: представлены результаты исследований порошков пористого кремния методом капиллярной конденсации, разработаны методы получения пористых матриц в системе $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$, выполнено исследование Pb-центров в пористом кремнии методом ЭПР, исследованы процессы формирования упорядоченных микро- и наноразмерных капиллярных мембран на основе анодного оксида алюминия Al_2O_3 .

Среди экспериментальных работ Программным комитетом отмечены исследования экситонных состояний и релаксации энергии в квантоворазмерных структурах ZnCdSe с самоорганизованными квантовыми точками; среди теоретических – исследования возможности применения метал-

лических и диэлектрических наноантенн для усиления эффективности фотовольтаических систем.

В докладах, представленных на секции «Приборы опто- и наноэлектроники», отражен широкий спектр прикладных направлений современной опто- и наноэлектроники. С точки зрения практического применения наиболее значимыми представляются работы по исследованию приборных светоизлучающих структур на основе широкозонных полупроводниковых нитридов третьей группы периодической системы химических элементов Менделеева. Обсуждаются проблемы вывода излучения из нитридных светодиодных структур с текстурированными интерфейсами, технология создания невжигаемых омических контактов к структурам AlGaIn/GaN, определены оптимальные режимы работы ультрафиолетового светодиода на основе гетероструктуры AlGaIn/GaN, обеспечивающие его максимальную эффективность.

По-прежнему не ослабевает интерес к проблемам преобразования солнечной энергии. На конференции были представлены результаты комплексного исследования влияния постростовой технологии на фотоэлектрические характеристики солнечных элементов на основе многопереходных эпитаксиальных гетероструктур InGaP/Ga(In)As/Ge; разработана экспериментальная модель многопереходного солнечного элемента, позволяющая определять характеристики $p-n$ -перехода каждого из субэлементов в отдельности.

Отмечены работы, направленные на разработку источников излучения для интегральных оптоэлектронных схем и систем квантовой криптографии. Это и исследование лазерной генерации в кольцевых и дисковых микрорезонаторах сверхмалого размера с активной областью на основе квантовых точек InAs/InGaAs, и разработка метода подавления нежелательных мод в спектрах излучения микродисковых резонаторов с активной областью на основе квантовых точек.

Ряд работ был направлен на решение конкретных прикладных задач: разработка и обоснование состава микролинз из легкоплавкого высокопреломляющего стекла из материалов в системе As-Sb-S-Se-I и техно-

логии их нанесения на светодиоды инфракрасного диапазона; разработка омических контактов к гетероструктурам m -HEMT на подложках арсенида галлия; получение и исследование тонких пленок BaTiO_3 для использования в охлаждающих устройствах элементов наноэлектроники; технологии изготовления сцинтилляционных детекторов на основе $p-n$ -структур арсенида галлия, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии.

Интересны разработки технологии изготовления полевого транзистора с неравномерно легированным каналом-нанопроводом, показавшим высокую полевую/зарядовую чувствительность (полевые и зарядовые сенсоры).

Впервые на конференции были представлены разработки, рекомендуемые для реализации в учебном лабораторном практикуме высших учебных заведений: лабораторная установка для изучения спиновых явлений в материалах, перспективных для нанотехнологий, – спектрометр оптического детектирования магнитного резонанса; рабочий макет установки для экспериментального исследования характеристик $p-n$ -переходов в одно- и многопереходных солнечных элементах, адаптированный к учебной лаборатории.

Следует отметить высокое качество и практическую перспективность работ, представленных на секции: четыре работы поддержаны грантами по результатам конкурса в рамках программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («УМНИК») в номинации «Научные результаты, обладающие существенной новизной и сверхсрочной перспективой их коммерциализации».

На секции «Новые материалы» представлены работы, посвященные исследованию фотолюминесценции и динамики возбужденных электронных состояний органических и органо-неорганических композитных материалов на основе фуллерена, с перспективой использования в солнечных элементах, светоизлучающих структурах, мемристорах и других компонентах органической электроники; разработке оптической методики определения химического и элементного состава оксида графита; изу-



чению электрических свойств аморфных халькогенидов Ag-Ge-As-S, содержащих углеродные нанотрубки; технологии изготовления магнитных композитов на основе наноразмерных частиц ферритов, интегрированных в матрицу диоксида кремния, и коллоидных кластеров на основе диоксида кремния с оболочкой из наночастиц оксида железа Fe_2O_3 .

Большой интерес вызвали результаты исследований в области синтеза нанокристаллических пленок оксидов никеля, кобальта и марганца и их использования в качестве материалов электродов суперконденсаторов.

Проблемы, которым была посвящена конференция, охватывают основные области физики полупроводников, полупроводниковой опто- и наноэлектроники. В настоящее время наибольшее внимание уделяется квантоворазмерным структурам, гетеропереходам и приборам на их основе. Эти же вопросы являются сейчас приоритетными и в мировой науке в области физики полупроводников. Наибольшие успехи достигнуты в сфере оптоэлектроники, в частности в вопросах, относящихся к физике лазеров на квантовых ямах и квантовых точках. Наряду с этим представлены работы, отражающие тенденции развития современной опто- и наноэлектроники. Во-первых, это создание и исследование новых материалов, таких как органические полупроводники, графен и его производные, нанопористые материалы. Во-вторых, это разработка и создание новых приборов. Проблематика проектов, поддержанных РФФИ, по которым представлены на конференцию доклады, соответствует перечню актуальных проблем современной физики полупроводников.

Из докладов, представленных на конференции, 20 работ были поддержаны РФФИ (23 гранта), 3 работы — грантами Президента Российской Федерации для молодых ученых, 8 работ — грантами Минобрнауки РФ. Ряд участников конференции получали финансовую поддержку за счет других фондов, правительственных и ведомственных программ (3 работы). Одна работа была выполнена в рамках программы по международному сотрудничеству (М.Я. Винниченко, кандидат физико-математических наук,

старший преподаватель СПбПУ).

Доклады, отмеченные Программным комитетом

Программный комитет отметил дипломами и премиями следующие работы аспирантов и студентов.

Премией (5000 руб.) имени Е.Ф. Гросса за лучшую работу в области оптики полупроводников награждены:

Еременко Максим Викторович, аспирант ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН (г. Санкт-Петербург), за доклад «Экситонные состояния и релаксация энергии в квантоворазмерных структурах ZnCdSe с самоорганизованными квантовыми точками»;

Коптева Наталия Евгеньевна, студентка СПбГУ, соавтор — А.В. Михайлов, аспирант СПбГУ, за доклад «Осцилляции Раби в микрорезонаторе с параболической квантовой ямой».

Дипломом I степени и премией (4500 руб.) награждена

Барышникова Ксения Владимировна, аспирантка Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики «ИТМО», за доклад «Кремниевые наночастицы для тонкопленочных фотовольтаических элементов» (см. фотографию).

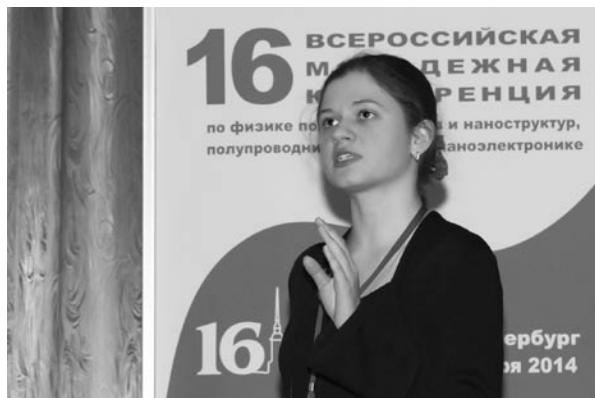
Дипломами II степени и премиями (3500 руб.) награждены

Азарова Екатерина Сергеевна, аспирантка Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, за доклад «Электронный транспорт в неупорядоченных мультибарьерных структурах на основе графена с пространственно-неоднородной дираковской щелью»;

Трифонов Артур Валерьевич, аспирант СПбГУ, за доклад «Изучение динамики релаксации в поляритонных лазерах методом двухимпульсной накачки»;

Божьев Иван Вячеславович, студент Московского государственного университета, соавтор — А.В. Ржевский, студент того же университета, за доклад «Полевой транзистор с неравномерно-легированным каналом-нанопроводом»;

Котова Любовь Викторовна, студентка Балтийского государственного техниче-



К.В. Барышникова, аспирантка Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики «ИТМО», выступает с докладом

ского университета «Военмех» (г. Санкт-Петербург), за доклад «Эффекты пространственной дисперсии в отражении света от квантовых ям»;

Кошелев Кирилл Леонидович, студент СПбПУ, за доклад «Температурное управление оптическими свойствами гиперболических метаматериалов».

Дипломами III степени и премиями (2500 руб.) награждены

Мелентьев Григорий Александрович, аспирант СПбПУ, соавтор – А.Н. Софронов, кандидат физико-математических наук, доцент СПбПУ, за доклад «Отражение и эмиссия терагерцового излучения, связанные с неравновесными поверхностными плазмон-поляритонами в n -GaN»;

Панькин Дмитрий Васильевич, аспирант СПбГУ, за доклад «Исследование вкладов полярных оптических фононов в спектры комбинационного рассеяния света для напряженных короткопериодных сверхрешеток GaN/AlN»;

Моисеев Эдуард Ильмирович, студент Санкт-Петербургского академического университета, за доклад «Лазерная генерация в кольцевых и дисковых микрорезонаторах сверхмалого диаметра с активной областью на основе квантовых точек InAs/InGaAs»;

Рыбалко Дмитрий Александрович, студент СПбПУ, соавтор – Р.М. Балагула,

аспирант СПбПУ, за доклад «Исследование модуляции межподзонного поглощения в двойных туннельно-связанных квантовых ямах GaAs/AlGaAs».

Дипломами награждены аспиранты:

Абросимов Александр Сергеевич, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, за доклад «Исследование температурной зависимости ЭПР Рb-центров в пористом кремнии»;

Герт Антон Владимирович, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, за доклад «Эффективный гамильтониан силицена»;

Дегтярев Владимир Евгеньевич, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, за доклад «Влияние параметров поперечного сечения на энергетический спектр в InAs квантовых нитях»;

Крылов Иван Владимирович, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, соавторы – Е.А. Костинова, студентка, и К.А. Дроздов, младший научный сотрудник (оба из того же университета), за доклад «Энергетический спектр и оптические свойства тонких наноструктурированных пленок оксида индия (III) с квантовыми точками теллурида кадмия»;

Полухин Иван Сергеевич, СПбПУ, за доклад «Получение и исследование электрических и фотоэлектрических свойств анизотипных гетеропереходов n -Si/ p -CdTe».

Дипломами награждены студенты:

Афанасьев Александр Николаевич, СПбПУ, за доклад «Генерация чисто спиновых токов при оже-рекомбинации в квантовых ямах с расщеплением Рашбы и Дрессельхауса»;

Кириленко Олег Игоревич, СПбПУ, соавтор – Р.М. Балагула, аспирант СПбГПУ, за доклад «Динамический эффект Бурштейна – Мосса в квантовых точках Ge/Si»;

Соколов Павел Сергеевич, СПбГУ, за доклад «Влияние компонентного состава и механических напряжений на расщепление ядерных спиновых состояний в InGaAs/GaAs квантовых точках»;

Цзян Цзян, студент СПбПУ, соавтор – И.С. Махов, студент СПбПУ, за доклад «Фотолюминесценция среднего ИК-диапазона из структур с квантовыми ямами второго типа InAs/GaSb»;

Школкин Виталий Алексеевич, СПбПУ,



за доклад «Исследование по глубине структуры 3С/6Н-SiC методом катодolumинесценции»;

Шостак Иван Игоревич, Санкт-Петербургский академический университет, за доклад «Управление модовым составом микродисковых лазеров»;

Ячников Денис Юрьевич, СПбПУ, соавтор – Г.А. Мелентьев, научный сотрудник СПбПУ, за доклад «Оптические свойства микроструктур *n*-GaN/сапфир».

Двенадцать докладов рекомендовано для участия в конкурсе по Программе «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («УМНИК») в номинации «Научные результаты, обладающие существенной новизной и перспективой их коммерциализации» с последующим их финансированием Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере. Далее представлен перечень этих докладов.

Анисимов Андрей Николаевич, аспирант ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН (г. Санкт-Петербург) «ОДМР-спектрометр для физических лабораторий вузов»;

Белорус Антон Орестович, студент Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» «Исследование порошков пористого кремния методом капиллярной конденсации»;

Кожуховская Светлана Андреевна, студентка Балтийского государственного технического университета «Военмех» им. Д.Ф. Устинова (г. Санкт-Петербург), соавтор – Е.Д. Филимонов, студент того же университета, «Экспериментальная модель многопереходного солнечного элемента: построение вольт-амперных характеристик и моделирование "аномальной" фоточувствительности»;

Контрош Евгений Владимирович, аспирант ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН (г. Санкт-Петербург), соавтор – А.В. Малевская, соискатель ученой степени того же института, «Влияние постростовой технологии на фотоэлектрические характеристики InGaP/Ga(In)As/Ge солнечных элементов»;

Кремлева Арина Валерьевна, студентка Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ», «Исследование дефектной структуры объемных слоев GaN, выращенных на

паттернированных подложках сапфира»;

Крюков Антон Сергеевич, аспирант ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН (г. Санкт-Петербург), «Оже-электронная диагностика оксида графита»;

Лазаренко Александра Анатольевна, аспирантка Санкт-Петербургского академического университета, «Фотolumинесценция гетероструктур со слоями GaP(As)N, выращенные на подложках GaP и Si»;

Лашкова Наталья Алексеевна, студентка Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ», «Особенности исследований нанометровых областей с использованием микроскопии сопротивления растекания»;

Лобинский Артем Анатольевич, аспирант СПбГУ, «Послойный синтез нанокристаллов полупроводниковых оксидов никеля, кобальта и марганца и их применение в качестве материалов для электродов суперконденсаторов»;

Марков Виктор Андреевич, аспирант СПбПУ, «Разработка состава и технологии нанесения микролинз из легкоплавкого высокопреломляющего стекла на светодиоды ИК-диапазона»;

Сокура Лилия Александровна, аспирантка ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН (г. Санкт-Петербург), «Особенности микроструктуры узкозонных квантовых точек InSb на подложке InAs»;

Яковлев Георгий Евгеньевич, аспирант Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ», соавтор – Д.С. Фролов, аспирант того же университета, «Исследование процессов ионной имплантации в фоточувствительных структурах с обратной засветкой методом электрохимического вольт-фарадного профилирования».

Благодарности

Организаторы конференции выражают благодарность сотрудникам Научно-образовательного комплекса «СПбФТНОЦ РАН» за создание всех условий для работы конференции.

В предыдущих статьях об итогах молодежных конференций список авторов статей неизменно открывался фамилией Васильевой М.А., которая вкладывала много

сил и энергии в подготовку и проведение каждой конференции. К сожалению, с сентября 2014 года Мария Александровна ушла из СПбПУ на заслуженный отдых. Руководство кафедры физики полупроводников и наноэлектроники выражает М.А. Василье-

вой глубокую благодарность за ее многолетний вклад в организацию конференций и желает ей благополучия и здоровья.

Информация о следующей конференции будет помещена в сентябре 2015 г. на сайте: <http://www.spbstu.ru/rphf/conf2015.html>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ГАВРИКОВА Татьяна Андреевна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики полупроводников и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
zykov@rphf.spbstu.ru

ЗЫКОВ Валерий Андреевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики полупроводников и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
zykov@rphf.spbstu.ru

ИЛЬИН Владимир Иванович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики полупроводников и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
vilyin@rphf.spbstu.ru

Gavricova T.A., Zykov V.A., Ilyin V.I. THE RESULTS OF THE 16-TH ALL-RUSSIAN YOUTH CONFERENCE ON SEMICONDUCTOR AND NANOSTRUCTURE PHYSICS AND SEMICONDUCTOR OPTO- AND NANOELECTRONICS.

The paper briefly summarizes the results of the 16th All-Russian Youth Conference of Semiconductor and Nanostructure Physics and Semiconductor Opto- and Nanoelectronics (St.Petersburg, on November 24 – 28, 2014) . The titles of students' and post-graduate students' reports diplomaed and awarded by prizes are presented.

PHYSICS OF SEMICONDUCTORS, NANOSTRUCTURE, OPTOELECTRONICS, NANOELECTRONICS.

THE AUTHORS

Gavricova Tatiana A.

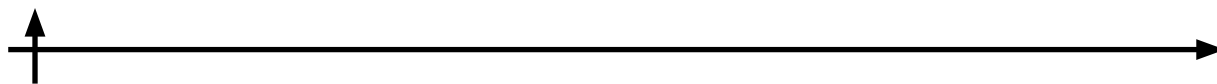
St. Petersburg Polytechnic University.
29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

Zykov Valery A.

St. Petersburg Polytechnic University.
29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
zykov@rphf.spbstu.ru

Ilyin Vladimir I.

St. Petersburg Polytechnic University.
29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
vilyin@rphf.spbstu.ru



АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аладов А.В.....	50	Лашкова Н.А.....	31
Архипов А.В.....	77, 102, 109	Логинов Б.А.....	77
Аткарская А.Б.....	136	Максимов А.И.....	31
Барышников С.В.....	21	Милинский А.Ю.....	21
Валюхов В.П.....	50	Мишин М.В.....	102, 109
Вейс А.Н.....	9	Мкртычев О.В.....	128
Величко Е.Н.....	61	Мошников В.А.....	31
Габдуллин П.Г.....	77, 102	Нарцев В.М.....	136
Гаврикова Т.А.....	158	Носова Г.И.....	145
Гнучев Н.М.....	77	Павлов В.В.....	121
Головицкий А.П.....	69	Пермяков Н.В.....	31
Давыдов В.В.....	61	Петренко М.В.....	61
Давыдов С.Н.....	77	Привалов В.Е.....	128, 136
Демин С.В.....	50	Пуро А.Э.....	43
Евтушенко Е.И.....	136	Пятышев Е.Н.....	61
Ермак С.В.....	61	Семёнов В.В.....	61
Закгейм А.Л.....	50	Соловская Н.А.....	145
Зыков В.А.....	158	Соловьев К.В.....	121
Ильин В.И.....	158	Соминский Г.Г.....	109
Казакин А.Н.....	61	Спивак Ю.М.....	31
Капралова В.М.....	145	Степанова Т.П.....	145
Каров Д.Д.....	43	Стукова Е.В.....	21
Комаревцев И.М.....	61	Фотиади А.Э.....	128, 136
Королева Е.Ю.....	21	Цацульников А.Ф.....	50
Краснова Н.К.....	93, 121	Шеманин В.Г.....	128, 136
Крель С.И.....	77	Якиманский А.В.....	145

Научное издание

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ВЕДОМОСТИ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА.
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ
«ST. PETERSBURG STATE POLYTECHNICAL UNIVERSITY JOURNAL.
PHYSICS AND MATHEMATICS»
№ 1 (213) 2015

Учредитель – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор).
Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-51457 от 19.10.2012 г.

Редакция

д-р физ.-мат. наук, профессор *В.К. Иванов* – председатель ред. коллегии
д-р физ.-мат. наук, профессор *А.Э. Фотиади* – зам. председателя ред. коллегии
канд. физ.-мат. наук, доцент *В.М. Капралова* – ответственный секретарь
канд. физ.-мат. наук *О.А. Ящуржинская* – научный редактор, корректор
канд. физ.-мат. наук, доцент *С.Н. Давыдов* – редактор
А.С. Колгатина – технический секретарь

Телефон редакции 294-22-85

E-mail: physics@spbstu.ru

Компьютерная верстка *А.Н. Смирнова*

Директор Издательства Политехнического университета *А.В. Иванов*

Лицензия ЛР № 020593 от 07.08.97

Подписано в печать 25.03.2015. Формат 60×84 1/8. Бум. тип. № 1.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 21,00. Уч.-изд. л. 21,00. Тираж 1000. Заказ

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
Издательство Политехнического университета
член Издательско-полиграфической ассоциации университетов России
Адрес университета и издательства: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29.

УСЛОВИЯ ПУБЛИКАЦИИ СТАТЕЙ

в журнале «Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки»

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Журнал «Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки» является периодическим печатным научным рецензируемым изданием. Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере информационных технологий и массовых коммуникаций (Свидетельство ПИ №ФС77-52144 от 11 декабря 2012 г.) и распространяется по подписке агентства «Роспечать» (индекс издания 71823).

С 2008 г. выпускается в составе сериального периодического издания «Научно-технические ведомости СПбГПУ» (ISSN 1994-2354). Сохраняя преемственность и продолжая научные и публикационные традиции сериального издания «Научно-технические ведомости СПбГПУ», издается под сдвоенными международными стандартными сериальными номерами **ISSN 1994-2354, (сериальный) ISSN 2304-9782**. С 2012 г. начат выпуск журнала в двуязычном оформлении.

Издание входит в Перечень ведущих научных рецензируемых журналов и изданий (перечень ВАК) и принимает для печати материалы научных исследований, а также статьи для опубликования основных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук и кандидата наук по следующим основным научным направлениям: **Физика, Математика, Механика, Астрономия**. Научные направления журнала учитываются ВАК Минобрнауки РФ при защите докторских и кандидатских диссертаций в соответствии с Номенклатурой специальностей научных работников.

Журнал представлен в Реферативном журнале ВИНИТИ РАН и включен в фонд научно-технической литературы (НТЛ) ВИНИТИ РАН, а также в международной системе по периодическим изданиям «Ulrich's Periodicals Directory». Индексирован в базе данных «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ).

Периодичность выхода журнала – 4 номера в год.

Редакция журнала соблюдает права интеллектуальной собственности и со всеми авторами научных статей заключает издательский лицензионный договор.

2. ТРЕБОВАНИЯ К ПРЕДСТАВЛЯЕМЫМ МАТЕРИАЛАМ

2.1. Оформление материалов

1. Рекомендуемый объем статей – 12-20 страниц формата А-4 с учетом графических вложений. Количество графических вложений (диаграмм, графиков, рисунков, фотографий и т.п.) не должно превышать шести.

2. Число авторов статьи, как правило, не должно превышать пяти человек.

3. Авторы должны придерживаться следующей обобщенной структуры статьи: вводная часть (актуальность, существующие проблемы – объем 0,5 – 1 стр.); основная часть (постановка и описание задачи, методика исследования, изложение и обсуждение основных результатов); заключительная часть (предложения, выводы – объем 0,5 – 1 стр.); список литературы (оформление по ГОСТ 7.0.5-2008).

4. УДК (UDC) оформляется и формируется в соответствии с ГОСТ 7.90-2007.

5. Набор текста осуществляется в редакторе MS Word 2007 – 2010, формул – в редакторе MS Equation или MathType. Таблицы набираются в том же формате, что и основной текст.

Шрифт – Times New Roman, размер шрифта основного текста – 14, интервал – 1,5. Таблицы большого размера могут быть набраны кеглем 12. Параметры страницы: поля слева – 3 см, сверху и снизу – 2 см, справа – 1,5 см. Текст размещается без переносов. Абзацный отступ – 1 см.

2.2. Представление материалов

1. Представление всех материалов осуществляется в электронном виде через электронную редакцию (<http://journals.spbstu.ru>). После регистрации в системе электронной редакции автоматически формируется персональный профиль автора, позволяющий взаимодействовать как с редакцией, так и с рецензентом.

2. Вместе с материалами статьи должно быть представлено экспертное заключение о возможности опубликования материалов в открытой печати.

3. Файл статьи, подаваемый через электронную редакцию, должен содержать только сам текст без названия, списка литературы, аннотации и ключевых слов, фамилий и сведений об авторах. Все эти поля заполняются отдельно через электронную редакцию.

2.3. Рассмотрение материалов

Предоставленные материалы (п. 2.2) первоначально рассматриваются редакционной коллегией и передаются для рецензирования. После одобрения материалов, согласования различных вопросов с автором (при необходимости) редакционная коллегия сообщает автору решение об опубликовании статьи. В случае отказа в публикации статьи редакция направляет автору мотивированный отказ.

При отклонении материалов из-за нарушения сроков подачи, требований по оформлению или как не отвечающих тематике журнала материалы не публикуются и не возвращаются.

Редакционная коллегия не вступает в дискуссию с авторами отклоненных материалов.

При поступлении в редакцию значительного количества статей их прием в очередной номер может закончиться ДОСРОЧНО.

**Более подробную информацию можно получить по телефону редакции:
(812) 294-22-85 с 10.00 до 18.00 – Александра Сергеевна
или по e-mail: physics@spbstu.ru**