

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический
университет»

Факультет «Магистратура»

В.П. Шелухостов

**АНАЛИЗ И СИНТЕЗ ТЕХПРОЦЕССОВ
ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ И
МИКРОПРОЦЕССОРОВ**

Утверждено Методическим советом ТГТУ
в качестве лабораторного практикума для студентов
магистратуры, обучающихся по направлению 211000.68
«Конструирование и технология электронных средств»



Тамбов
2013

Рецензент
к.т.н., доцент С.Н. Баршутин

Анализ и синтез техпроцессов интегральных
микросхем и микропроцессоров: Лаб. практ. Сост.: В.П.
Шелухинский, Тамбов: ТГТУ, 2013. – 68 с.

Утверждено Методическим советом ТГТУ
(протокол № ____ от _____)

Анализ технологических процессов интегральных микросхем и микропроцессоров

Цель работы:

- знакомство с технологическим процессом производства полупроводниковых ИМС
- знакомство с методикой анализа технологических процессов;
- приобретение навыков по разработке техпроцессов

Исходные данные:

- общая схема техпроцесса производства ИМС на биполярных транзисторах;
- примерная технологическая карта производства ИМС

Технологический маршрут ИМС на биполярных транзисторах
(изоляция p-n-переходами)

Планарно-эпитаксиальный процесс является наиболее употребительным, хорошо освоенным и используется для изготовления интегральных полупроводниковых микросхем малой и средней степени интеграции. На рис.1 приведена последовательность выполнения биполярного транзистора с изоляцией p-n-переходами. Структура этого транзистора приведена на рис.1-6 и для ее выполнения требуется наибольшее число операций и переходов. Менее сложные элементы (резисторы, емкости и др.) могут создаваться в рамках этого наиболее полного технологического процесса путем исключения для этих элементов каких-либо операций или изменения топологии на фотошаблоне.

Первым этапом технологии является подготовка подложки. Обычно это пластина кремния КДБ 10/0,1 с ориентацией (111). Рабочая поверхность шлифуется, полируется до 14-го класса чистоты, предусматривается травление нарушенного слоя. Чаще пластины с такой подготовкой являются покупными компонентами.

На предприятии-изготовителе ИМС производится очистка и окисление рабочей поверхности, создаваемый оксидный слой имеет толщину порядка 1,0 мкм. Эта операция включена в первый этап техпроцесса.

Ко второму этапу отнесена фотолитография-1, в рамках которой за счет материала оксидного слоя создается высокотемпературная маска с топологией, соответствующей скрытому подколлекторному слою. Фотолитография включает нанесение фоторезиста, например ФП-383, его сушку при 90-1200С; далее производится совмещение фотошаблона и экспонирование слоя фоторезиста в потоке ультрафиолетового света. Последующее проявление в данном случае растворяет с большей скоростью

засвеченный участок фоторезиста и тем самым открывает площадь, отведенную под подколлекторный слой. Дубление представляет нагрев пластины до 120-1500С, выдержку 40 минут для дополнительной полимеризации уже сформированной маски и для увеличения ее кислотостойкости. В последующих литографиях приведенная информация подразумевается, но не указана.

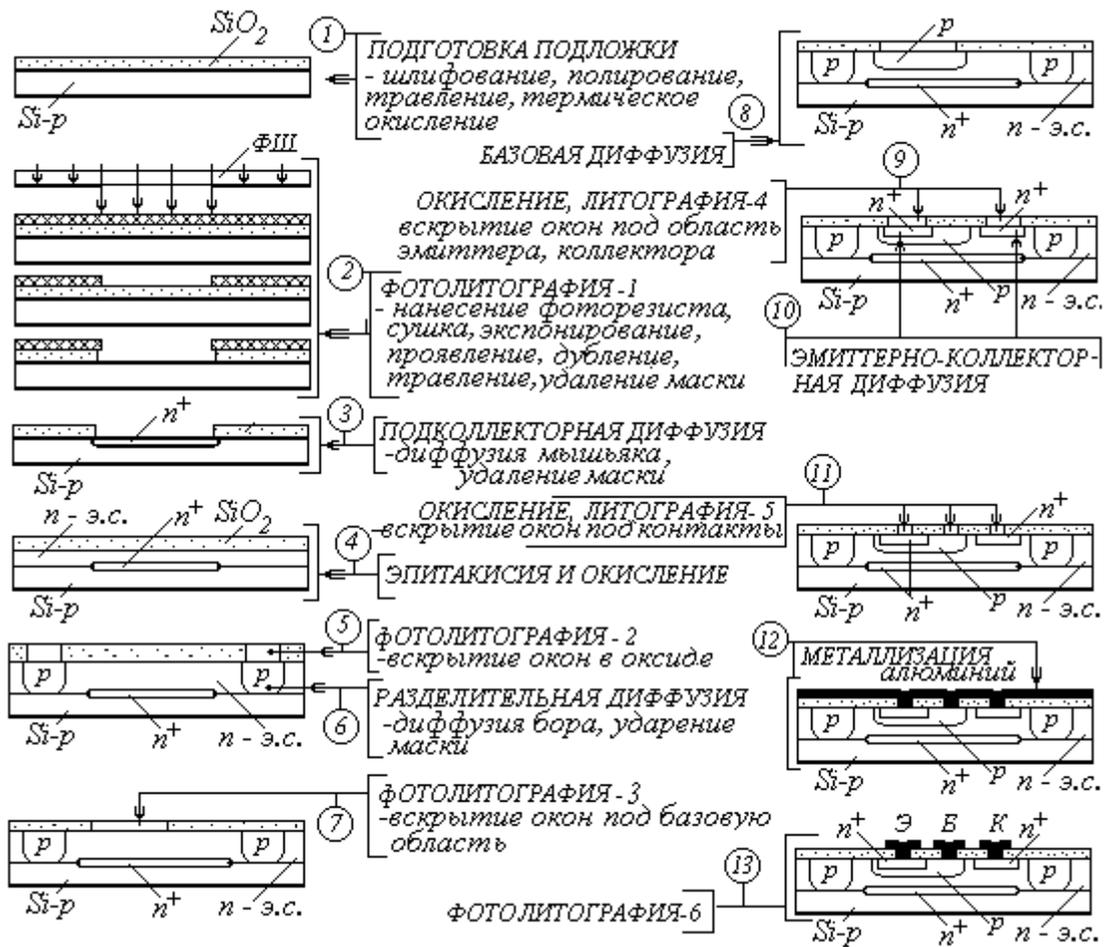


Рис. 1 Последовательность выполнения ИМС на базе биполярного транзистора (планарно-эпитаксиальная технология).

Третий этап технологии – диффузия в приповерхностный слой донорной примеси, изменение за счет этого проводимости с дырочной на электронную. Поскольку в последующем используются неоднократные нагревы до высоких температур, то существует опасность при этом нежелательного расширения по глубине подколлекторного слоя. По этой причине в качестве примеси выбирается донор с малым коэффициентом диффузии. Чаще для этого используют мышьяк.

Четвертая группа операций связана с созданием эпитаксиального слоя. Для описываемого процесса получают слой с электронной проводимостью (n-эпитаксиальный слой), толщина его находится в пределах нескольких мкм. Температура эпитаксиального наращивания находится в районе 1200-13000С. При этом примесь из подколлекторного слоя диффундирует в эпитаксиальный слой.

После эпитаксии производится окисление и проводится вторая фотолитография для создания на поверхности пластины окон в оксиде кремния, соответствующих конфигурации будущего разделительного (электрически изолирующего) слоя р- типа (пятая группа операций).

Разделительная диффузия проводится на всю глубину эпитаксиального слоя, сопровождается диффузией в боковые стороны. На слой электрической изоляции отводится до тридцати процентов площади пластины. Этим шестым этапом завершается процесс получения изолированных областей под каждый из элементов электрической схемы.

Фотолитография-3 с предварительным удалением предыдущей маски и последующим окислением необходима как седьмой этап для вскрытия в пленке оксида окон под базовую диффузию.

Базовая диффузия (восьмая группа операций) связана с внедрением акцепторной примеси, обычно бора, и необходима для создания области базы, проводится при температурах 1260-12700С в газовой среде.

Далее производится удаление с поверхности уже существующей маски и последующее окисление. В созданной пленке оксида кремния вскрываются окна под области эмиттера и коллектора. В схеме техпроцесса это обозначено как девятая группа операций – литография-4.

Десятый блок операций включает диффузию примеси n-типа (фосфор), которая проводится при температурах 1260-12700С таким образом, чтобы между границами области эмиттера и базы по глубине достигался заданный размер. Эта величина и определяет коэффициент усиления. Коллекторная область по глубине соответствует эмиттерной, но это не критично, поскольку назначением области является дополнительное легирование приповерхностного слоя под коллекторным контактом для уменьшения переходного сопротивления (устранения возможности возникновения диода Шоттке).

В одиннадцатую группу операций включены удаление маски от предыдущих операций, окисление и литография-5 для вскрытия окон под контакты к областям эмиттера, базы и коллектора.

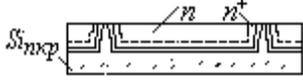
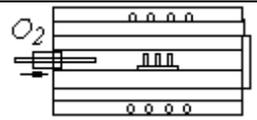
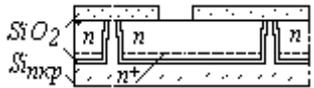
В двенадцатый блок операций включена только металлизация поверхности алюминием, в процесса которой создаются контакты к эмиттерной, базовой и коллекторной областям. Обычно металлизация поверхности проводится напылением в вакууме из резистивного испарителя.

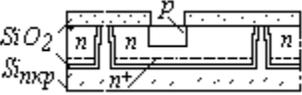
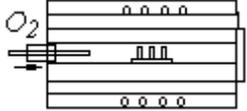
Последующий блок операций содержит фотолитографию-6, в результате которой формируется межэлементная металлическая разводка. Для уменьшения переходного сопротивления на контактах проводится также отжиг пластин (вжигание) при температурах 240-2450С. Кроме того возможно создание защитного слоя поверх металлической разводки.

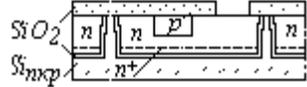
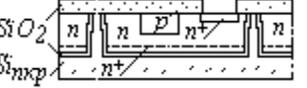
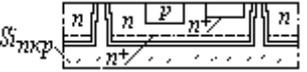
В результате выполнения приведенных выше блоков операций в пластине кремния по сути заканчивается создание микросхемы. Последующие контроль на функционирование, разрезка пластины на кристаллы, монтаж кристаллов в корпус, герметизация, маркировка и упаковка мало отличаются во всех рассматриваемых процессах и в данном случае не показаны.

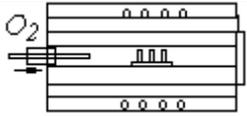
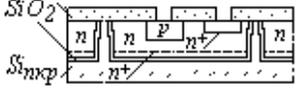
Примерная технологическая карта производства ИМС

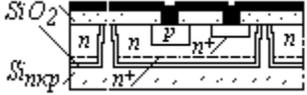
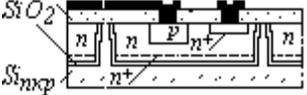
Технологическая карта процесса получения полупроводниковой ИМС диодной матрицы

№№ п/п	Наименование операции и перехода	Операционный эскиз	Оборудовани е	Оснастка	Материала	Режимы
1	Очистка		Установка типа ПВХО	Насадки	Четыреххлористый углерод Диоксан	
2	Окисление		Печь СНД 1.1.12/13	Кварцевая труба, Подставки керамические	Кислород газообразный	Температура 950 ⁰ С
3 01 02 03 04 05 06 07	Фотолитография-1 - нанесение фоторезиста; - сушка фоторезиста; -экспонирование;, -проявление; -дублирование; -травление; -снятие фоторезиста		Центрифуга; Печь ПМ-8;	Фотошаблоны	Фоторезист ФП-383 Раствор КОН-0,5% Раствор HF Раствор КОН5,0%	90-120 ⁰ С

<p>4</p> <p>01</p> <p>02</p>	<p>Базовая диффузия</p> <p>- диффузия бора</p> <p>- снятие маски</p>		<p>Печь</p> <p>СНД</p> <p>1.1.12/13</p>	<p>Кварцевый реактор, насадки керамические;</p>	<p>Газовая смесь с B_2O_3</p> <p>Раствор КОН5,0%</p>	<p>1250-1270 °С</p>
<p>5</p>	<p>Окисление</p>		<p>Печь</p> <p>СНД</p> <p>1.1.12/13</p>	<p>Кварцевая труба, Подставки керамические</p>	<p>Кислород газообразный</p>	<p>Температура 950°С</p>
<p>6</p>	<p>Фотолитография-2</p>					

<p>01</p> <p>02</p> <p>03</p> <p>04</p> <p>05</p> <p>06</p> <p>07</p>	<p>- нанесение фоторезиста;</p> <p>- сушка фоторезиста;</p> <p>-экспонирование;</p> <p>-проявление;</p> <p>-дубление;</p> <p>-травление;</p> <p>-снятие фоторезиста</p>		<p>Центрифуга;</p> <p>Печь ПМ-8;</p>	<p>Фотошаблоны</p>	<p>Фоторезист ФП-383</p> <p>Раствор КОН-0,5%</p> <p>Раствор HF</p> <p>Раствор КОН5,0%</p>	<p>90-120⁰С</p>
<p>7</p> <p>01</p> <p>02</p>	<p>Коллекторная диффузия</p> <p>- диффузия фосфора</p> <p>-снятие оксидной маски</p>	 	<p>Центрифуга;</p> <p>Печь ПМ-8;</p>	<p>Фотошаблоны</p>	<p>Фоторезист ФП-383</p> <p>Раствор КОН-0,5%</p> <p>Раствор HF</p> <p>Раствор КОН5,0%</p>	<p>90-120⁰С</p>

8	Окисление		Печь СНД 1.1.12/13	Кварцевая труба, Подставки керамические	Кислород газообразный	Температура 950 ⁰ С
9	Фотолитография-3					
01	- нанесение фоторезиста;		Центрифуга;		Фоторезист ФП-383	
02	- сушка фоторезиста;		Печь ПМ-8;			
03	-экспонирование;.			Фотошаблоны		
04	-проявление;				Раствор КОН-0,5%	
05	-дубление;					90-120 ⁰ С
06	-травление;					
07	-снятие фоторезиста				Раствор HF Раствор КОН5,0%	

10	Металлизация		УВН-71П-1	Кассеты Испаритель резистивный	Алюминий А000, гранулы 0,5 г Материал испарителя Мо	1200 ⁰ С
11	Фотолитография-4 01 - нанесение фоторезиста; 02 - сушка фоторезиста; 03 -экспонирование;. 04 -проявление; 05 -дублирование; 06 -травление; 07 -снятие фоторезиста		Центрифуга; Печь ПМ-8;	Фотошаблоны	Фоторезист ФП-383 Раствор КОН-0,5% Раствор HF Раствор КОН5,0%	90-120 ⁰ С
12	Пассивация		УВН-71П-1	Свободная маска	Моноксид кремния SiO	1200 ⁰ С

Порядок выполнения работы

- 1 Ознакомиться со схемой технологического процесса полупроводниковой ИМС;
- 2 Ознакомиться с технологической картой примерного техпроцесса
- 3 Определить основные операции ИМС на биполярных транзисторах
- 4 Определить тип изоляции элементов ИМС
- 5 Выбрать оборудование для производства ИМС
- 6 Выбрать оснастку
- 7 Определить режимы операций
- 8 Составить технологическую карту технологического процесса

Контрольные вопросы

- 1 Какие типы изоляции используются в полупроводниковых ИМС
- 2 Какие основные операции полупроводникового техпроцесса
- 3 По каким параметрам выбирается оборудование
- 4 Какая оснастка используется на основных операциях (напыление, фотолитография).

Использованная литература

- 1 Л.А.Коледов. Технология и конструкции микросхем, микропроцессоров и микросборок: Учебник для вузов.- М.: Радио и связь, 1989.- 400 с.
В.Н.Черняев. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров: Учебник для вузов.- М.: Радио и связь, 1987.-464 с

Типы двойных и тройных диаграмм состояний

Цель работы:

- знакомство с фазовыми превращениями в процессах нанесения и удаления материалов;
- получение навыков анализа диаграмм состояний

Исходные данные:

- пример анализа двойной диаграммы состояний;
- задания.

- 1 Проанализировать диаграмму состояний системы Al -Ca, указать фазовый состав каждой из областей (фазовое заполнение); изобразить схему кривой охлаждения сплава с концентрацией 40%Ca-60%Al, используя правило фаз Гиббса указать количество фаз на каждом участке кривой; для температуры 700⁰C заданного сплава с использованием «правила рычага» (отрезков) определить: -фазы, находящиеся в равновесии; -химический состав этих фаз; -количество каждой из фаз; схематически изобразить

В системе «алюминий - кальций» образуется два химических соединения: CaAl_2 и CaAl_4 . Химическое соединение CaAl_2 устойчивое и его можно считать компонентом, а поэтому диаграмму можно рассматривать как состоящую из двух двойных диаграмм: алюминий- CaAl_2 и $\text{CaAl}_2 - \text{Ca}$.

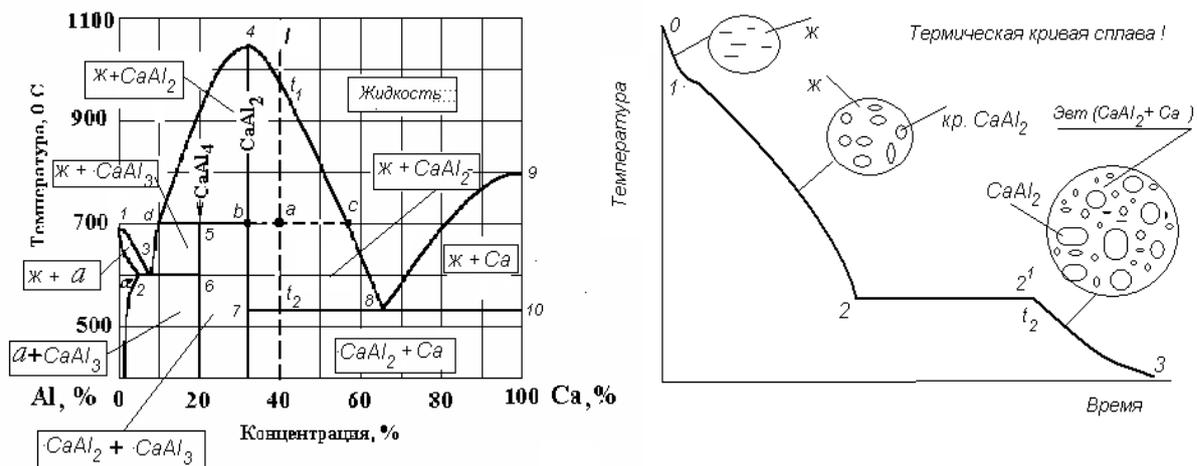


Диаграмма «алюминий- CaAl_2 » имеет неустойчивое химическое соединение CaAl_4 , образующееся на линии d_5b . Это диаграмма четвертого типа с неустойчивым химическим соединением. Вторая диаграмма « $\text{CaAl}_2 - \text{Ca}$ » является диаграммой первого типа с эвтектикой. Эти диаграммы можно рассматривать отдельно.

В этой общей диаграмме линия 1-3-4-8-10 является линией начала кристаллизации и называется ликвидус. Выше этой линии существует только одна фаза – жидкость, что подтверждается правилом фаз Гиббса

$$c = k - \phi + 1,$$

где c – степень свободы, k – число компонентов, ϕ – число фаз

Степень свободы – это число внешних и внутренних факторов, которые можно менять без изменения равновесия.

Выше линии ликвидус можно менять два фактора – концентрацию и температуру-, при этом будет оставаться только одна фаза: $2 = 2 - 1 + 1$.
Области 123; 3d5b; d4b; 478; 8910 двухфазные, здесь степень свободы $c=1$:

$1 = 2 - 2 + 1$. Степень свободы на линиях 236; d5b; 7810 оказывается равной нулю $c=0$ и в соответствии с правилом фаз на этих линиях в равновесии находятся по три фазы.

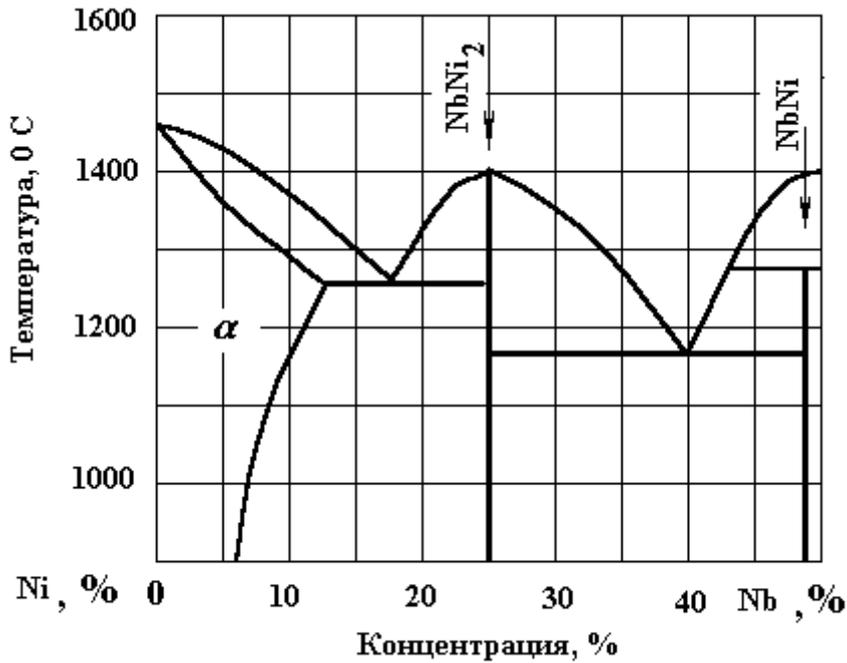
Линия 7810 называется линией эвтектики. Здесь в равновесии находятся

$\text{Ж} \leftrightarrow \text{Ca} + \text{CaAl}_2$. На линии d5b в равновесии находятся также три фазы:

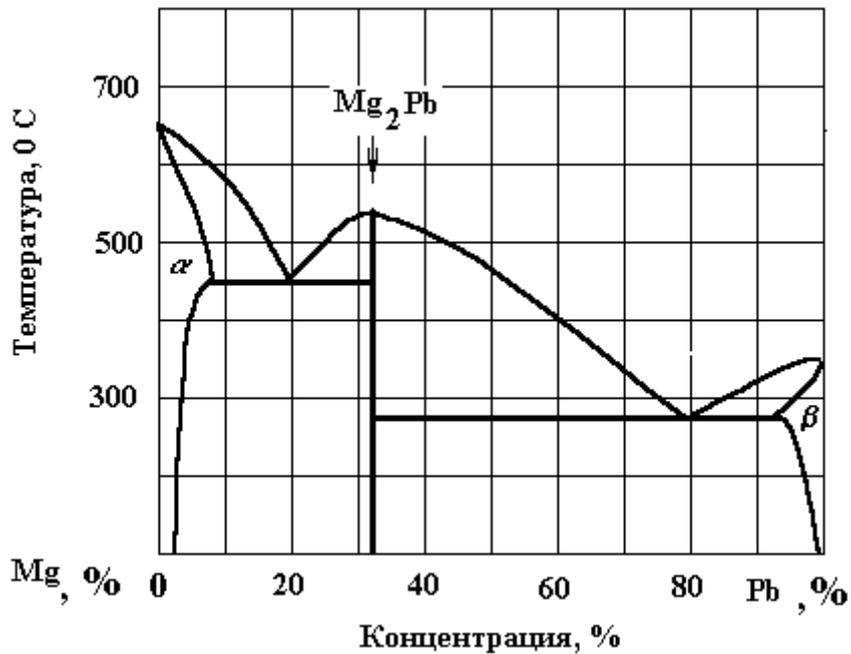
$\text{ж} + \text{CaAl}_2 \leftrightarrow \alpha + \text{CaAl}_4$. Такая реакция называется перитектической. Здесь ранее выпавшие кристаллы CaAl_2 растворяются в Ж и одновременно из жидкости начинают образовываться кристаллы CaAl_4 .

Задания к работе:

1 Проанализировать диаграмму состояний системы Ni - Nb, указать фазовый состав каждой из областей(фазовое заполнение); изобразить схему кривой охлаждения сплава с концентрацией 20%Nb-80%Ni, используя правило фаз Гиббса указать количество фаз на каждом участке кривой; для температуры 1300⁰С заданного сплава с использованием «правила рычага» (отрезков) определить: -фазы, находящиеся в равновесии; -химический состав этих фаз; -количество каждой из фаз; схематически изобразить структуру заданного сплава при комнатной температуре

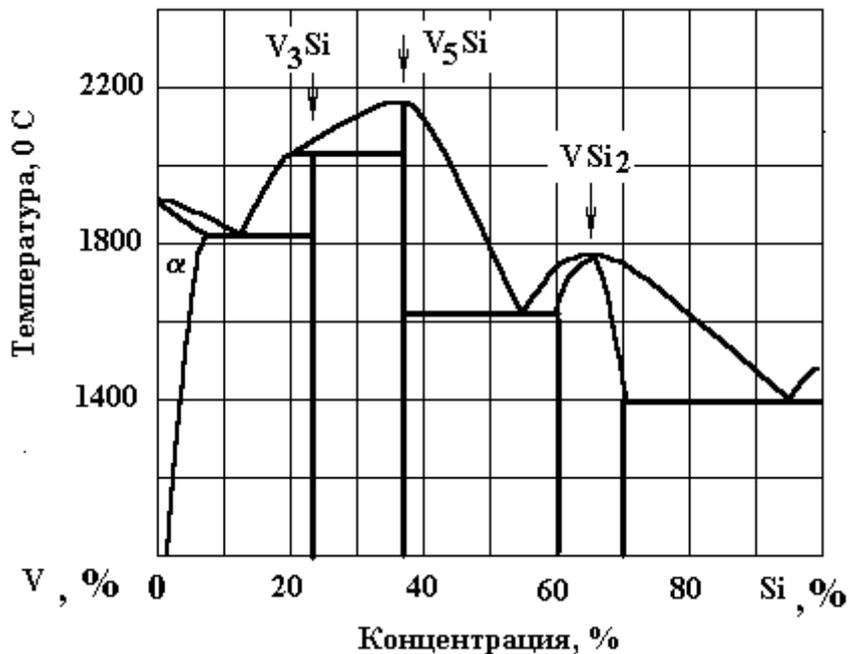


2 Проанализировать диаграмму состояний системы Mg - Pb, указать фазовый состав каждой из областей(фазовое заполнение); изобразить схему кривой охлаждения сплава с концентрацией 10%Mg-90%Pb, используя правило фаз Гиббса указать количество фаз на каждом участке кривой; для температуры 5000C заданного сплава с использованием «правила рычага» (отрезков) определить: -фазы, находящиеся в равновесии; -химический состав



этих фаз; -количество каждой из фаз; схематически изобразить структуру заданного сплава при комнатной температуре

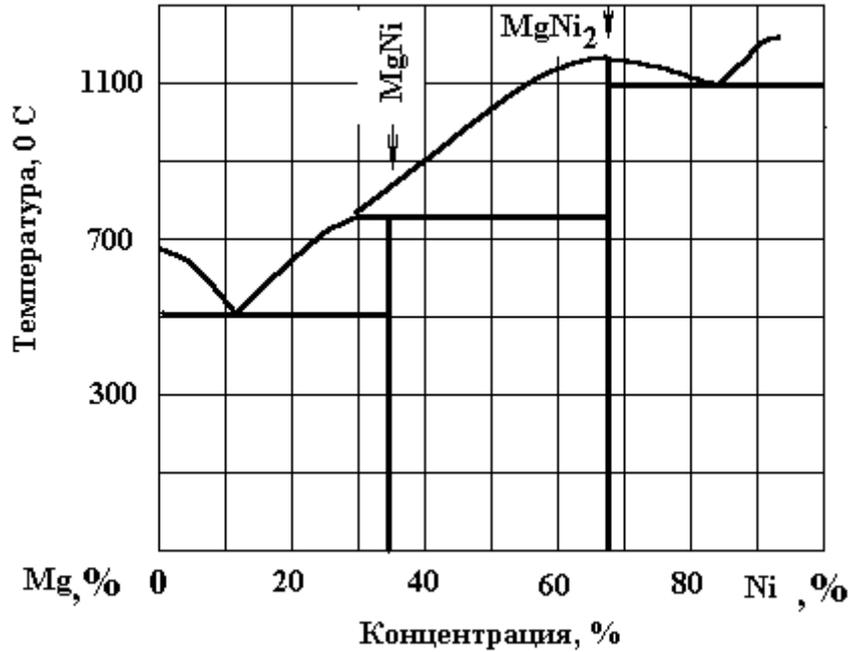
3 Проанализировать диаграмму состояний системы V -Si , указать фазовый состав каждой из областей(фазовое заполнение); изобразить схему кривой охлаждения сплава с концентрацией 40%V-60%Si, используя правило фаз Гиббса указать количество фаз на каждом участке кривой; для температуры 18000C заданного сплава с использованием «правила рычага» (отрезков) определить: -фазы, находящиеся в равновесии; -химический состав этих фаз; -



количество каждой из фаз; схематически изобразить структуру заданного сплава при комнатной температуре.

4 Проанализировать диаграмму состояний системы Mg - Ni , указать фазовый состав каждой из областей(фазовое заполнение); изобразить схему кривой охлаждения сплава с концентрацией 50%Mg-50%Ni, используя правило фаз Гиббса указать количество фаз на каждом участке кривой; для температуры 900 0C заданного сплава с использованием «правила рычага» (отрезков) определить: -фазы, находящиеся в равновесии; -химический состав этих фаз; -количество каждой из фаз; схематически изобразить структуру заданного сплава при комнатной температуре.

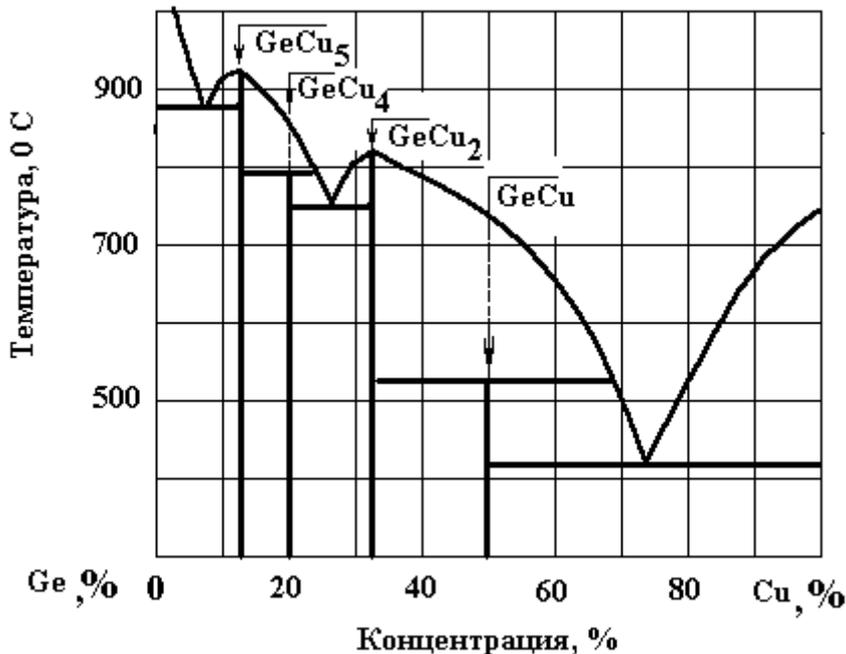
5 Проанализировать диаграмму состояний системы Ge-Cu , указать



фазовый состав каждой из областей(фазовое заполнение); изобразить схему кривой охлаждения сплава с концентрацией 40%Cu-60%Ge, используя правило фаз Гиббса указать количество фаз на каждом участке кривой; для температуры 600 0C заданного сплава с использованием «правила рычага» (отрезков) определить: -фазы, находящиеся в равновесии; -химический состав этих фаз; -количество каждой из фаз; схематически изобразить структуру заданного сплава при комнатной температуре.

Отчет по работе должен включать

- описание фазовых превращений в диаграмме;
- термическую кривую одного из сплавов;



- структуру разобранного сплава при комнатной температуре.

Дериватографический анализ синтеза многокомпонентной системы «

Задание к работе:

- ознакомиться с технологией выбора оптимальных режимов синтеза оксид-марганцевых систем;
- ознакомиться с методикой дериватографического анализа;
- ознакомиться с установкой и методами работы с ней;
- провести дериватографическое исследование оксидмарганцевой дисперсной системы;
- проанализировать полученную дериватограмму

Материалы, оборудование оснастка:

- подготовленные для синтеза порошковые смеси;
- дериватограф типа F.Paulik.

Выбор оптимальных режимов синтеза

Разработка и исследование технологии синтеза ИСМ заключается в поиске состава ИСМ с максимальной чувствительностью и селективностью к контролируемым катионам и высокотемпературным синтезом ИСМ.

Поиск состава ИСМ осуществляют экспериментальным методом. Планирование эксперимента проводят методом чисел Фибоначчи.

При этом необходимо найти состав материала, который обеспечивающий максимальную чувствительность энергии Ферми оксидного полупроводника.

Для выполнения этого метода с оптимальным количеством опытов рассчитывают интервал неопределенности, в котором располагается состав, обеспечивающий максимальную чувствительность энергии Ферми оксидного полупроводника к изменению состава.

Интервал неопределенности находится в несколько этапов.

На первом этапе для контролируемого катиона подбирают базовый элемент оксидного полупроводника со структурой шпинели, которая имеет формулу вида:



где Ae – базовый элемент шпинели. В квадратных скобках располагаются катионы октаэдрических пор шпинели, преимущественно Ae_3+ и Ae_4+ . Перед скобками располагаются катионы тетраэдрических пор

шпинели, преимущественно Ae^{2+} . В качестве базового элемента возможно использование Mn, Co и др.

Известно, что в реальных оксидных полупроводниках со структурой шпинели в отличие от идеальных, в которых наблюдают собственную проводимость, имеются вакансии (недостаток) или избыток по кислороду в зависимости от предрасположенности металла в состоянии равновесия притягивать либо отталкивать кислород. Избыток кислорода дает р-тип проводимости, недостаток кислорода приводит к n-типу проводимости.

С другой стороны известно, что замена в кристаллической решетке шпинели базового катиона на катион меньшей валентности увеличивает количество р-типа носителей заряда. Замена базового катиона на катион большей валентности увеличивает количество носители n-типа.

Исходя из вышеизложенного, подбор базового элемента ведут по следующему принципу. К контролируемому катиону подбирают базовый элемент шпинели таким образом, чтобы добавкой элемента контролируемого катиона скомпенсировать отклонение кислорода в шпинели от равновесного состояния. Так, если контролируемый катион повышает количество носителей заряда р-типа, то в качестве матрицы выбирают шпинель с n-типом проводимости, например Co_3O_4 . Если контролируемый катион повышает количество носителей n-типа, то в качестве матрицы выбирают шпинель с р-типом проводимости, например Mn_3O_4 .

Затем осуществляют синтез матрицы базового материала, в качестве которой используют выбранный тип шпинели. Для этого берут оксид базового элемента шпинели в виде порошка, который содержит в себе двух-, трех- и четырехвалентные катионы. В оксиде по разработанной ранее методике определяют катионный состав, то есть определяют соотношение катионов различной валентности базового элемента (Ae^{2+} , Ae^{3+} , Ae^{4+}).

По формуле (3) рассчитывают необходимое соотношение разновалентных катионов, располагающихся в октаэдрических и тетраэдрических пор шпинели, и после сравнения с экспериментальными данными определяют каких катионов не хватает.

Далее для коррекции состава берут соединения тех катионов, которых не хватает, причем соединения должны быть следующего вида: $Ae(OH)_n$, $Ae(NO_3)_n$ или $Ae(CO_3)_n$. Как правило, в таких соединениях содержатся катионы базового элемента различной валентности, поэтому для этого соединения также определяют катионный состав. После чего рассчитывают необходимое соотношение оксида базового элемента шпинели и соединения недостающего катиона. Для этого в соответствии найденному соотношению разновалентных катионов в оксиде базового элемента ($a_1:b_1$) и корректирующей добавки ($a_2:b_2$), по системе уравнений

$$\begin{cases} l \cdot b_1 \cdot (a_2 + b_2) + m \cdot b_2 \cdot (a_1 + b_1) = \frac{2}{3} \cdot (a_1 + b_1) \cdot (a_2 + b_2) \\ l \cdot a_1 \cdot (a_2 + b_2) + m \cdot a_2 \cdot (a_1 + b_1) = \frac{1}{3} \cdot (a_1 + b_1) \cdot (a_2 + b_2) \end{cases}, \quad (4)$$

определяют необходимое соотношение первого и второго компонента $l:m$, где a_1 и a_2 - количество частей катионов в тетраэдрической поре, b_1 и b_2 - количество частей катионов в октаэдрической поре, l – количество частей оксида базового элемента шпинели, m – количество частей корректирующей добавки. Причем несоблюдение этого соотношения приводит к нестабильности катионного состава во время синтеза и термообработки.

Например, было определено для первого компонента соотношение катионов в тетрапоре и в октапоре как 1:6, а для второго это соотношение определено как 7:2, подставляя эти значения в систему уравнений (4) получаем уравнения следующего вида:

$$\begin{cases} 14 \cdot m + 54 \cdot l = 42 \\ 49 \cdot m + 9 \cdot l = 21 \end{cases}, \quad (5)$$

Решение этой системы дает соотношение $l:m = 0,7:0,3$, которое приводят к целым частям, получая 7:3. Таким образом для синтеза шпинели берут оксида 7 частей, а корректирующего соединения 3 части.

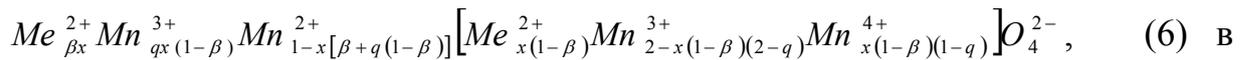
После смешивания в необходимой пропорции обоих компонентов, полученную смесь (шихту) подвергают нагреву до температуры 500 – 700 °С, при которой происходит предварительный синтез с образованием кластеров состава шпинели.

На втором этапе нахождения интервала неопределенности коэффициента x проводят первоначальную оценку отклонения кислорода от стехиометрического состава соответствующего формуле (3), с целью определения количества добавки контролируемого катиона в составленную шихту.

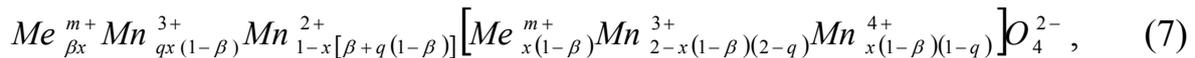
Для этого из предварительно синтезированной шихты отбирают пробный образец и путем взвешивания определяют его массу. Затем в этом образце химическими методами определяют общий вес катионов. Далее определяют количество кислорода в образце, которое равно разнице между общим весом образца и входящих в него катионов.

Далее по известной массе образца в соответствии с формулой (3) определяют отклонение кислорода от стехиометрического состава: определяют полную молярную массу оксидного полупроводника и входящего в него кислорода; по молярному соотношению вычисляют необходимую массу кислорода, которую затем вычитают из экспериментально определенной массы кислорода в образце. Найденная таким образом величина является массой кислорода, на которую отклоняется кислород от стехиометрии формулы (3).

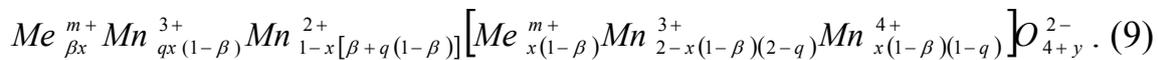
Известно, что структурно-химическая формула оксидмарганцевой шпинели имеет вид:



в которой марганец выступает в роли базового элемента шпинели, а в качестве добавки Me может применяться металл присутствующий в следующем списке: Li, Be, Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Pb, Bi. Список металлов не ограничивается двухвалентными металлами, поэтому формулу можно записать в виде



В отличие от идеальных оксидных полупроводников со структурой шпинели на практике наблюдают избыток или недостаток кислорода. Тогда формула (8) приобретет вид



Причем y может быть как положительной, так и отрицательной величиной. В случае если y положительный, то в материале наблюдают избыток кислорода, если y отрицательный, то в материале наблюдают недостаток кислорода.

Это отклонение кислорода от стехиометрического состава возможно компенсировать добавкой металла. В случае недостатка кислорода проводимость компенсируют катионом металла меньшей валентности, чем у базового катиона. При избытке кислорода проводимость компенсируют катионом металла большей валентности. Из формулы (9) видно, что при отклонении кислорода от стехиометрии формулы (8) на один атом в материале образуются два не скомпенсированных носителя заряда n - или p - типа. Например при избытке кислорода на один атом появляются два не скомпенсированных носителя p -типа заряда, другими словами образуются две дырки. И наоборот при недостатке кислорода образуются два не скомпенсированных n -типа носителя заряда. Однако добавление одного атома металла Me компенсирует z не скомпенсированных носителя заряда, поэтому для полной компенсации одного атома кислорода необходимо $2/z$ атомов металла Me . Отсюда получают соотношение x , y и z для формулы (9)

$$x = y \cdot \frac{2}{z}. \quad (10)$$

После расчета коэффициента x определяют интервал неопределенности, за который не может выйти искомое соотношение катионов. Исходя из экспериментальных данных рис.1, выбирают значение $\Delta x = \pm 0,15$. Тогда минимальное значение коэффициента $x_{\min} = x - \Delta x$, а максимальное $x_{\max} = x + \Delta x$.

Кроме нахождения первоначального интервала неопределенности для выполнения экспериментов устанавливают свойство материала, по которому в каждом последующем опыте определяют, относительно какого опыта выбирают следующий интервал неопределенности. Ранее было установлено, что состав ИСМ с максимальной чувствительностью имеет примесно-скомпенсированный тип проводимости, который в оксидных полупроводниках определяют по методике представленной в п. 3.1.2.3. Образец с искомым составом имеет примесно-скомпенсированный тип проводимости, а значит значение термо-э.д.с. при изменении температуры должно быть неизменным.

После определения физического свойства: характера зависимости термо-э.д.с. от температуры, рассчитывают величину первоначального интервала неопределенности L для метода чисел Фибоначчи формула (11) и задают минимальную разницу между координатами соседних опытов $\epsilon_{\text{доп}}$, которая может быть обнаружена.

Далее по соотношению (12) рассчитывают допустимую относительную погрешность δ локализации искомого значения коэффициента x

Затем по таблице 1 определяют количество опытов N с условием $\delta \geq 1/E$ и по формуле (13) вычисляют наибольшую ϵ , гарантирующую прежде δ и максимальное удаление экспериментальных значений коэффициента x_i друг от друга.

После нахождения начальных параметров, начинают непосредственно выполнять поиск состава ИСМ экспериментальным методом чисел Фибоначчи.

По формуле (15) определяют значение коэффициента x первого опыта.

Затем по формуле (9) определяют соотношение катионов базового и контролируемого элемента. В соответствии с этим ранее составленную матрицу базового элемента, соответствующую формуле (3) смешивают с углекислыми или нитратными соединениями контролируемого катиона. Например $NiCO_3 \cdot aNi(OH)_2 \cdot bH_2O$ – для Ni и $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ – для Cu . Количество соединения контролируемого катиона определяют по ранее описанной методике.

Далее с помощью дериваторграфического анализа, изложенном выше, устанавливают параметры синтеза: отобранную пробу помещают в дериватограф и медленно нагревают до температуры 1220-1280 °С с выдержкой в течение 3 ч; далее проводят охлаждение $\approx 600^\circ\text{C}$ за 1 час до температуры 800 °С; затем охлаждают со скоростью $\approx 400^\circ\text{C}/\text{час}$ до температуры 250 °С, при которой выдерживают до полной стабилизации веса. По времени выдержки при температуре 250 °С определяют длительность проведения операции старения материала в процессе синтеза.

После синтеза образца по ранее описанной методике определяют характер зависимости термо-э.д.с. от температуры, и затем устанавливают очередной интервал неопределенности значений коэффициента x $I_{\min}^{(j)}$ и $I_{\max}^{(j)}$, где $I_{\min}^{(j)}$ и $I_{\max}^{(j)}$ - границы очередного интервала неопределенности, j – номер опыта.

Далее по формуле (16) рассчитывают значение коэффициента x следующего опыта

Опыты повторяют N количество раз, после выполнения которых интервал неопределенности сужается и имеет границы с минимальным значением $I_{\min}^{(N)}$ и максимальным значением $I_{\max}^{(N)}$. Искомый коэффициент x определяют по формуле (17).

Затем по формуле (9) с коэффициентом $x=x_i$ синтезируют ИСМ.

Таким образом, после выполнения этапов поиска состава ИСМ и этапов ее синтеза, получают ИСМ с максимальной чувствительностью и селективностью к контролируемым катионам.

Экспериментальные исследования по определению катионов никеля в растворах проводились для ИСМ на основе оксидмарганцевой шпинели Mn_3O_4 . Исследования по определению катионов меди проводились для ИСМ на основе оксидкобальтовой шпинели Co_3O_4 . Были синтезированы никель-марганцевая и медь-кобальтовая шпинели. Так например, коэффициент нестехиометрии x в случае оксидмарганцевой шпинели для формулы (1) имеет значение 0,475, который был найден по характеру зависимости термо-э.д.с. от температуры. Для состава с $x = 0,475$ материал имел значение термо-э.д.с. близкое к нулю и изменения с ростом температуры не наблюдалось. Также были проверены составы материалов с коэффициентом нестехиометрии $x = 0,4$ и $x = 0,55$. Термо-э.д.с. для $x = 0,4$ определили равным $-12,3$ мкВ/0С с последующим увеличением до нуля при повышении температуры, что показывает наличие n-типа проводимости у полупроводника; для $x = 0,55$ определили равным $21,4$ мкВ/0С с последующим уменьшением при повышении температуры, соответствующее р-типу проводимости.

Полученная таким образом ионоселективная мембрана имеет максимальную чувствительность и селективность к контролируемым ионам.

Порядок выполнения работы:

Описание и моделирование процесса диффузии в полупроводниках

Цель работы: изучить основы процесса термической диффузии, ознакомиться с методами формирования и контроля основных параметров диффузионных слоев на пластине монокристаллического кремния.

Оборудование, материалы, приборы: лабораторная установка диффузии по методу открытой трубы, кварцевые контейнеры (ампулы), диффузенты, полупроводниковые пластины, приборы контроля поверхностного сопротивления, растворы для очистки, материалы и приспособления для подготовки косых шлифов.

Основы теорий процесса диффузии

Диффузия легирующей примеси является одной из основных операций планарной технологии полупроводниковых интегральных микросхем (ИМС). Она используется для формирования р-п переходов, а также областей полупроводниковых приборов и ИМС. Широкое применение диффузии в технологии полупроводниковых ИМС обусловлено возможностью создания полупроводниковых структур с заданными геометрическими размерами (погрешность воспроизведения размеров составляет доли микрометра) и распределением концентрации примеси по глубине.

Диффузией называют перенос вещества, обусловленный хаотическим тепловым движением атомов, возникающий вследствие наличия градиента концентрации данного вещества и направленный в сторону убывания этой концентрации в той среде, где происходит диффузия.

Впервые математическое описание диффузионных процессов было предложено немецким ученым А.Фиком в виде двух законов.

Первый закон Фика определяет скорость проникновения атомов диффундирующего вещества при постоянном во времени потоке атомов и неизменном градиенте их концентрации. Для одномерного случая он имеет вид

$$F(x) = -D \frac{\partial N}{\partial x}, \quad (1)$$

где $F(x)$ - вектор плотности потока атомов диффундирующего вещества;

D - коэффициент диффузии ;

$\frac{\partial N}{\partial x}$ - вектор градиента концентрации.

Коэффициент D (см²/с) определяет скорость выравнивания разности концентраций и зависит от подвижности диффундирующих атомов.

Второй закон Фика определяет скорость, с которой накапливаются атомы диффундирующей примеси. Для случая одномерного процесса уравнение имеет вид

$$\frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial N}{\partial x} \right). \quad (2)$$

В выражении (2) учтена зависимость коэффициента D от концентрации диффундирующей примеси. Если же эту зависимость не учитывать, выражение (2) принимает следующий вид

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}. \quad (3)$$

Для сокращения времени проведения диффузионного процесса необходимо увеличивать коэффициент D , что в первую очередь достигается путем повышения температуры. Температурная зависимость коэффициента D имеет вид

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (4)$$

где D_0 - постоянная, численно равная коэффициенту диффузии при бесконечно большой температуре;

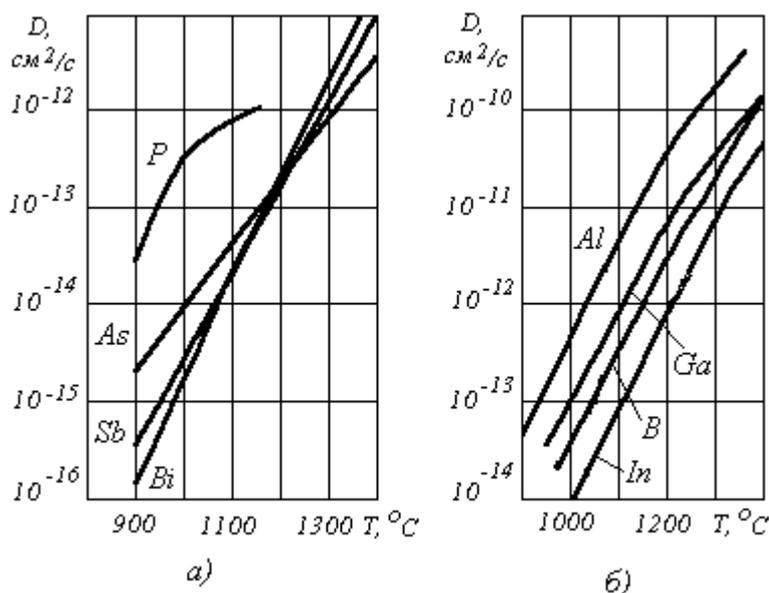
ΔE - энергия активации (в пределах 3,5 – 4,3 эВ в кремнии);

k - постоянная Больцмана ($k = 1,32 \cdot 10^{-23}$ Дж/град);

T - температура проведения диффузии.

При диффузии в кремний для бора коэффициент D_0 равен $10 \text{ см}^2/\text{с}$, для фосфора - $10,5 \text{ см}^2/\text{с}$.

Температурные зависимости коэффициента диффузии для донорных и



акцепторных примесей приведены на графиках рис.1.

Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента диффузии примеси: a – доноры, b – акцепторы.

Уравнение (4) имеет два частных случая решения, зависящих от принятых начальных условий и ограничений и описывающих два варианта распределения концентрации примеси, имеющих место при проведении диффузии в планарной технологии.

Первый частный случай - диффузия из источника бесконечной мощности

("загонка" примеси). Начальное и граничные условия для решения уравнения (4) имеют вид:

$$\begin{aligned} N(x, t) &= 0 && \text{при } t = 0; \\ N(0, t) &= N_0 && \text{при } t > 0, x = 0. \end{aligned}$$

Распределение концентрации примеси по глубине проникновения диффузионного слоя x описывается следующим выражением:

$$N(x, t) = N_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \quad (5)$$

где N_0 - концентрация примеси на поверхности кристалла;

t - время проведения диффузии ;

erfc - функция дополнения интеграла ошибок до единицы.

Значения функции erfc приводятся в таблицах; они содержатся и в рекомендуемой работе [2] и в математическом обеспечении ПК.

Данный случай диффузии реализуется при формировании сильнолегированных разделительных (изолирующих) областей, а также эмиттеров.

Второй случай - диффузия из источника ограниченной мощности ("разгонка" примеси). В этом случае приток диффузанта извне отсутствует, а диффузия ведется из тонкого приповерхностного слоя, содержащего определенное количество заранее введенных атомов примеси Q .

Распределение концентрации примеси описывается функцией Гаусса и имеет вид

$$N(x, t) = N_0 \exp\left(-\frac{x^2}{Dt}\right). \quad (6)$$

В планарной технологии часто диффузию осуществляют в две стадии. Вначале проводят кратковременную диффузию из источника бесконечной мощности ("загонка"), а затем при более высокой температуре - "разгонку". В этом случае распределение примесей описывается выражением

$$N(x, t) = \frac{2N_0}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{D_1 t_1}{D_2 t_2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_2 t_2}\right), \quad (7)$$

где D_1 и t_1 - коэффициент и время диффузии при "загонке".

На рис.2 изображено распределение примеси для двух приведенных выше частных случаев диффузии.

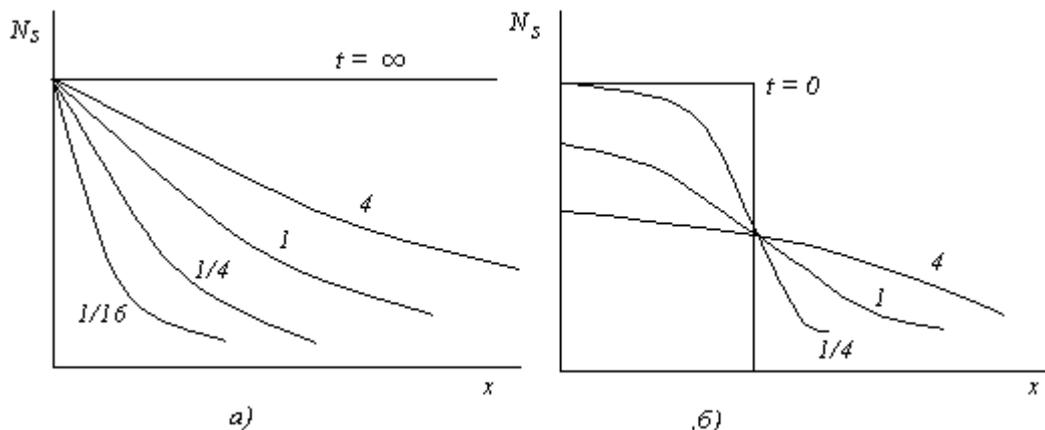


Рис.2. Распределение концентрации примесей: а) диффузия из неограниченного источника; б) диффузия из ограниченного источника; цифры у кривых – время диффузии в условных относительных единицах.

Концентрация примеси N_0 определяется предельной растворимостью примеси в кремнии; данные по предельной растворимости при различных температурах для наиболее часто используемых диффузантов приведены на рис.3.

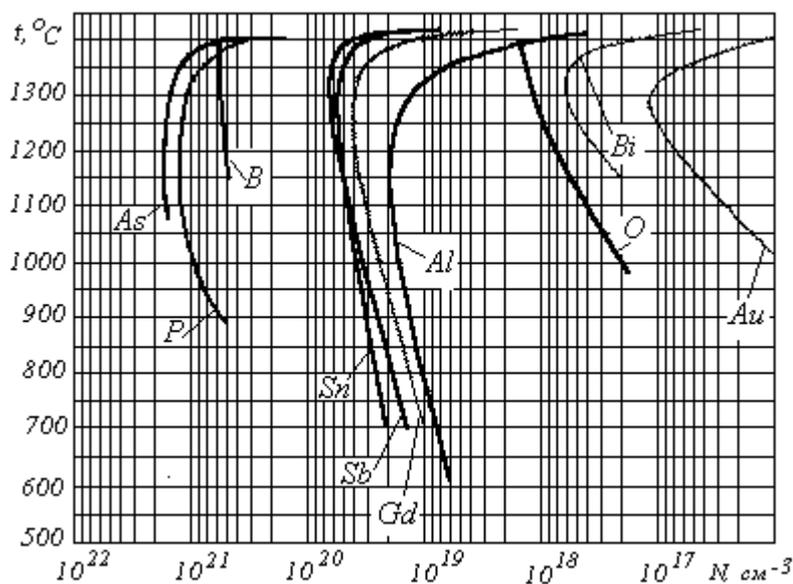


Рис.3. Предельная растворимость примесей в кремнии по температуре.

В таблице 1 показаны численные значения электрофизических характеристик по кремнию и оксиду кремния, необходимые для расчетов параметров диффузионного процесса.

Таблица 1

Параметры диффузии элементов 3 и 5 групп в кремнии

Примесь	Тип пров-одимости	Коэф-фициент диффузии при бесконечно большой температуре D_0 , $\text{см}^2/\text{с}$	Энергия активации диффузии E , эВ	Максимальная растворимость атомов, см^2	Температура максимальной растворимости, $^{\circ}\text{C}$	Оценочные значения D		
						в интервале температур, $^{\circ}\text{C}$	в кремнии, $\text{см}^2/\text{с}$	в двуокиси кремния, $\text{см}^2/\text{с}$
Бор	n	5.1	3.7	$5 \cdot 10^{20}$	1300	900	10^{-7}	10^{-6}
Алюмин	n	8.0	3.5	$2 \cdot 10^{19}$	1150	1100-12	10^{-7}	10^{-7}
Галлий	n	60.0	3.9	$4 \cdot 10^{19}$	1250	1100-12	10^{-7}	10^{-7}
Индий	n	16.5	3.9	10^{19}	1300	—	—	—
Таллий	n	16.5	3.9	—	—	—	—	—
Фосфор	n	10.5	3.7	$1.5 \cdot 10^{20}$	1150	100-125	10^{-7}	10^{-7}
Мышьяк	n	3.0	3.9	$2 \cdot 10^{21}$	1100	1100-12	10^{-7}	10^{-7}
Сурьма	n	8.0	4.0	$6 \cdot 10^{19}$	1300	1000	10^{-13}	10^{-15}
Висмут	n	$1.0 \cdot 10^3$	4.6	$8 \cdot 10^{17}$	1300	—	—	—

Следует отметить, что приведенные выражения не очень точно описывают реальное распределение примесей в планарной технологии. Причины этого разнообразны: зависимость коэффициента диффузии от концентрациями примеси; образование дефектов (дислокаций в процессе диффузии); образование оксидных пленок на поверхности пластин. Поэтому на производстве при изготовлении полупроводниковых ИМС пользуются эмпирическими кривыми, которые позволяют получить хорошую воспроизводимость электрофизических параметров диффузионных слоев.

Технология проведения процесса

Диффузию примесных атомов проводят, как правило, в диапазоне температур от 1000 до 1300 $^{\circ}\text{C}$. При температуре ниже 1000 $^{\circ}\text{C}$ значения коэффициентов диффузии очень малы (рис. 3) и поэтому глубина проникновения примеси незначительна. Выше 1300 $^{\circ}\text{C}$ параметры диффузионных слоев ухудшаются из-за нарушения поверхности полупроводниковой пластины под действием температуры.

В технологии диффузии наибольшее распространение нашли следующие примеси: бор, фосфор, сурьма и мышьяк. Обычно мышьяк из-за высокой растворимости (рис. 3) и малому коэффициенту диффузии используется при создании скрытого p^+ -слоя. Источниками указанных примесей являются их химические соединения, которые могут быть жидкими, твердыми и газообразными. Наименее опасными в работе и удобными в регулировании

параметров являются жидкие источники. Газообразные источники (фосфин PH_3 , треххлористый бор BCl_3 , диборан B_2H_6) очень токсичны и поэтому их использование затруднено.

Диффузия проводится в закрытой или открытой трубе в печах с термическим нагревом. В первом случае полупроводниковые пластины и источник помещают в ампулу из кварцевого стекла, запаивают ее и устанавливают в печь с окислительной атмосферой.

Во втором случае (рис.4) диффузионная труба I сообщается с атмосферой непосредственно через вытяжную систему 2, чтобы уменьшить загрязнения. Через входное отверстие трубы 3 вводится газ-носитель для подачи диффузанта и кислород. Диффузانت может наноситься и перед загрузкой пластин 4 в трубу путем их окунания в жидкий источник.

На рис.4 изображена диффузионная система с жидким источником диффузанта, содержащемся в барботере 5, расположенном в термостате, обеспечивающем регулировку температуры источника и давление его паров.

Наиболее распространенными жидкими источниками фосфора являются оксихлорид фосфора $POCl_3$ (не гигроскопичен, стабилен по концентрации во времени), трихлорид фосфора PCl_3 и пентафторид фосфора PF_5 , а для бора - трехбромистый бор BBr_3 . Концентрация диффузанта на поверхности пластины управляется путем изменения температуры источника и в печи, состава и расхода газа-носителя, диаметра диффузионной трубы.

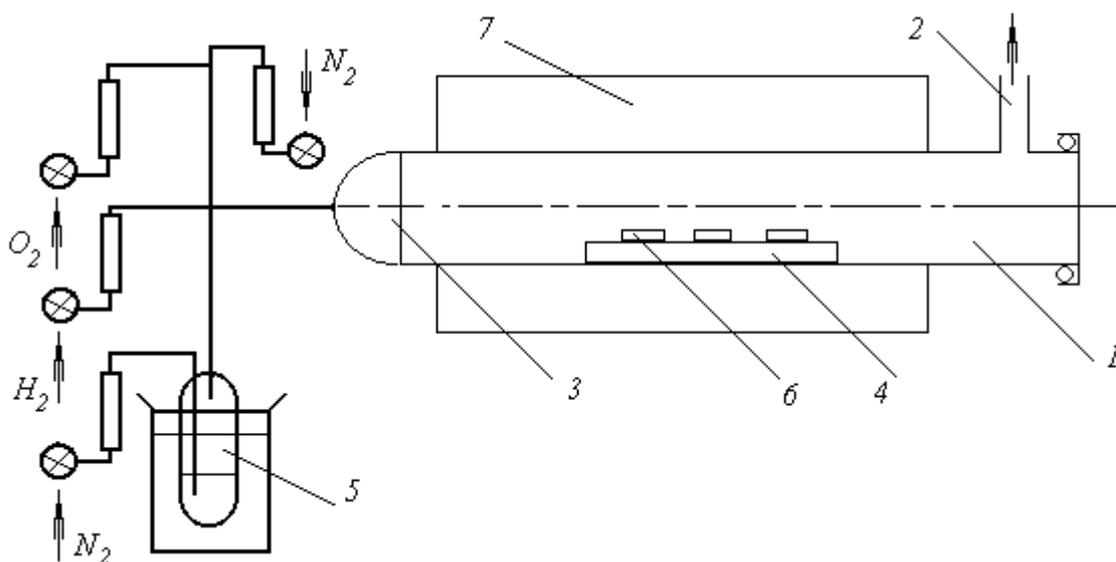


Рис. 4. Установка для проведения диффузии в открытой трубе и в потоке газа-носителя: 1- кварцевая труба; 2- вытяжная система; 3 – входное отверстие трубы; 4 – загрузочная кассета; 5 – источник диффузанта; 6 – полупроводниковые пластины; 7 – печь нагрева.

Технологический процесс диффузии укрупненно можно представить следующей последовательностью операций:

- контроль параметров исходной пластины ;

- определение времени и температуры процесса, обеспечивающих требуемые параметры диффузионного слоя (определяются по температурно-временному графику и эмпирическим зависимостям) ;
- подготовка печи и вывод ее на режим;
- обработка пластин (очистка и выдержка в течение нескольких минут в печи при подаче только азота для установления заданного температурного режима) ;
- проведение диффузии ;
- контроль параметров ;
- отбраковка.

Обычно при изготовлении ИМС диффузия проводится в две стадии, что делает процесс более управляемым, повышает его воспроизводимость и позволяет получить на пластине оксид с хорошими защитными свойствами.

Первая стадия введения примеси ("загонка") проводится при сравнительно низкой температуре (700...1100°C) в течение короткого промежутка времени (1...20 мин). При этом образуется тонкий диффузионный слой с *erfc* - распределением. После "загонки" пластины извлекаются из печи и с их поверхности удаляется слой оксида, содержащий примеси бора или фосфора.

На второй стадии ("разгонке") пластины выдерживают при высокой температуре (900...1200°C) в течение длительного времени (от десятков минут до нескольких часов) до получения требуемого распределения концентрации примеси в диффузионном слое. При этом диффузانت не подается в трубу. Происходит окисление поверхности пластины для создания защитного слоя.

По истечении времени диффузии пластины из печи извлекаются не сразу, а после медленного охлаждения (со скоростью 10...20 град/мин), чтобы не произошла термозакалка пластины и изменение ее параметров.

После проведения каждой стадии диффузии осуществляется контроль параметров диффузионных слоев. Контролируются толщина слоя и его удельное сопротивление. Толщина слоя может быть определена методом косо́го олифа, удельное сопротивление - четырехзондовым методом.

Оборудование и измерительные приборы

В данной лабораторной работе для проведения диффузии используется диффузионная печь типа СДО-125, которая широко используется в электронной промышленности. Эта печь поддерживает температуру с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$ в диапазоне 900 - 1250°C. Труба и кассета для пластин изготовлены из кварцевого стекла.

Для обеспечения воспроизводимости параметров диффузионных слоев необходима тщательная химическая очистка пластин, которая проводится в плавиковой (*HF*) и азотной (*HNO₃*) кислотах. Эти кислоты очень токсичны, а их попадание на кожу человека может привести к несчастным случаям. Поэтому работа с кислотами проводится только в вытяжном шкафу.

Измерение удельного сопротивления осуществляется на специальной установке (измерителе удельного сопротивления ИУС-1 или ИУС-2) четырехзондовым методом. Методика измерения прилагается к описанию

установки.

Емкость р-п перехода измеряется на приборе Е7-9, а напряжение пробоя путём снятия вольтамперной характеристики на приборе для наблюдения характеристик транзистора (ПНХТ-1). Контакт к пластине при измерении параметров р-п перехода осуществляется на зондовой установке.

Содержание работы.

1. Провести диффузию бора в кремниевую пластину с заданной исходной концентрацией донорной примеси.
2. Рассчитать глубину залегания р-п перехода, используя параметры диффузионного процесса, заданные преподавателем.
3. Определить толщину и удельное сопротивление полученного диффузионного слоя.
4. Рассчитать и измерить емкость и напряжение пробоя р-п перехода диффузионных структур, используя технологические параметры, заданные преподавателем.

Порядок выполнения работы

1. Включать диффузионную печь и прогреть ее до заданной температуры.
2. Получить кремниевые пластины и произвести химическую очистку.
 - 2.1. Обработать в азотной кислоте;
 - 2.2. Промыть в дистиллированной воде;
 - 2.3.. Обработать в плавиковой кислоте;
 - 2.4. Промыть в дистиллированной воде.
3. Нанести на пластины диффузант.
 - 3.1. Окунуть в спиртовой раствор борной кислоты.
 - 3.2. Просушить пластины в термостате.
4. Установить пластины в кварцевую кассету.
5. Кассету загрузить в печь.
6. Выполнить индивидуальное задание по расчету параметров диффузионных структур.
7. По истечении времени диффузии извлечь пластины из печи и снять с них оксид путем окунания в плавиковую кислоту.
8. Измерить удельное сопротивление диффузионного слоя, емкость и напряжение пробоя р-п перехода.
9. Изготовить косой шлиф, закрепив пластину в специальном приспособлении с помощью воска. Для получения шлифа использовать абразивный порошок и алмазную пасту.
10. Окунуть пластину в плавиковую кислоту, а затем промыть дистиллированной воде.
11. Измерить толщину диффузионного слоя под микроскопом.

Контрольные вопросы

1. Законы диффузии и их частные решения.
2. Источники диффузанта.
3. Технологическая последовательность проведения диффузии.
4. Взаимосвязь технологических и электрических параметров диффузионных структур.
5. Методы контроля параметров диффузионных структур.

Литература

1. Достанко А.П. Технология интегральных схем. - Мн.:Вышэйшая школа, 1982.-206 с
2. Курносов А.И., Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. - М.: Высшая школа, 1979. - 367 с.
3. Березин А.С., Мочалкина О.Р. Технология и конструирование ИМС. - М.: Радио и связь, 1983. - 232 с.
4. Черняев В.Н. Технология производства интегральных микросхем. Под ред. А.А.Васенкова. - М.: Энергия, 1977. - 376 с.

Лабораторная работа № 5

Лазеры как процесс самоорганизации в системах, далеких от равновесия

Цель работы: - знакомство с физикой лазеров (физический принцип);
- устройство квантового оптического генератора (ОКГ);
- определение спектральных характеристик ОКГ;
- области применения лазеров (лазерные технологии).

Оборудование, приборы, материалы:

- оптический квантовый генератор типа ЛГИ-21, ЛЖИ или ИЛГИ-101;
- спектрофотометр СФ42;
- калориметр ИКТ-1Н.

Физические основы

Понятие 'лазер' обозначает сейчас поток фотонов (луч света), имеющих практически одинаковую частоту (длину волны) и согласованных по фазе. Такой свет называют когерентным. Физическая сущность базируется на квантовом строении атомов.

В простейшем случае строение атома (рис.1) представляется в виде положительного ядра, вокруг которого в устойчивых энергетических состояниях (на стационарных орбитах) располагаются электроны. Такие состояния обозначают буквенным рядом $s, p, d, f \dots$. Энергия электронов может быть обозначена как E_s, E_p, E_d и т.д.

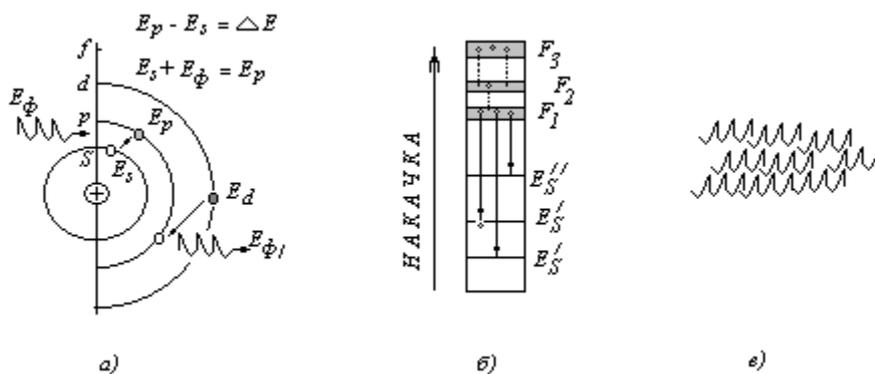


Рис.1 Схема строения атома и энергетические зоны:
а – схема энергетических состояний атома; б – схема энергетических зон; в – когерентный поток света

В атомной структуре электроны стремятся иметь меньшую энергию и располагаться на более низких уровнях. Например, электрон (рис.1а) более устойчив в состоянии с энергией E_S (S- энергетический уровень). Ближайшее более высокое энергетическое состояние для него может быть E_P (соответствует уровню p), однако это состояние может быть достигнуто только в том случае, если он приобретет дополнительную энергию $\Delta E = E_P - E_S$. Такая ситуация может произойти при взаимодействии рассматриваемого электрона с фотоном, имеющим энергию E_Φ . Фотон поглощается электроном и его энергия становится $E_P = E_S + E_\Phi$. В возбужденном состоянии (на уровне p) электрон может находиться вполне определенное (ограниченное) время, которое называется - время жизни (порядка микросекунд). По истечении этого времени электрон вынужден возвратиться на более низкий уровень. Возвращение электрона на более низкий уровень связано с выделением энергии, соответствующей разности энергий рассматриваемых уровней, например, для электрона, находящегося на d уровне и переходящего на уровень p, будет $\Delta E' = E_d - E_p$. Эта энергия будет выделяться в виде фотона $E_{\Phi'} = \Delta E'$ (волновой пакет условно показан на рис 1а). Процессы возбуждения и его снятия поглощением и выделением фотонов происходят постоянно и определяют то, что называют спонтанным излучением.

Рассмотренная структура атома существенно изменяется при объединении группы атомов в коллектив. В этом случае электроны разных атомов должны занимать положение вблизи устойчивого уровня, поскольку в коллективе не может быть одинаковых энергий более чем для двух электронов. Как показано на рис.1б, каждый уровень несколько расширяется («размазывается») и уже называется – зона. Энергетическая структура большого коллектива атомов будет представлять чередование разрешенных и запрещенных зон, как показано на рис.1б.

Лазерное излучение (понятие такого вида излучения) базируется на зонной структуре. Процесс возникновения лазерного излучения можно представить следующим образом.

Если производить быстрый подвод лучевой энергии к выбранному телу (на рис.1б показано стрелкой с надписью накачка), то большая доля электронов окажется в верхних разрешенных зонах – энергии F1, F2, F3, что называется инверсией заселенности. Взаимодействие электронов в этом случае приводит к накоплению электронов в нижней зоне F1. Переход из зоны в зону происходит безизлучательный. К концу времени жизни практически все возбужденные электроны окажутся в этой зоне. Переход электронов в более низкие энергетические состояния (основные уровни) уже не может происходить безизлучательно. Он сопровождается выделением фотонов в очень короткий промежуток времени и таким образом, что все фотоны будут иметь одинаковую фазу электромагнитных колебаний и фиксированную (одну или несколько) частоту. Такое излучение называется вынужденным, а состояние (рис.1в) электромагнитного потока (луча света) называется когерентным.

Устройство оптического квантового генератора (ОКГ)

Формирование когерентного светового потока осуществляется в устройстве, которое называется оптический квантовый генератор. Основные его элементы показаны схематически на рис.2.

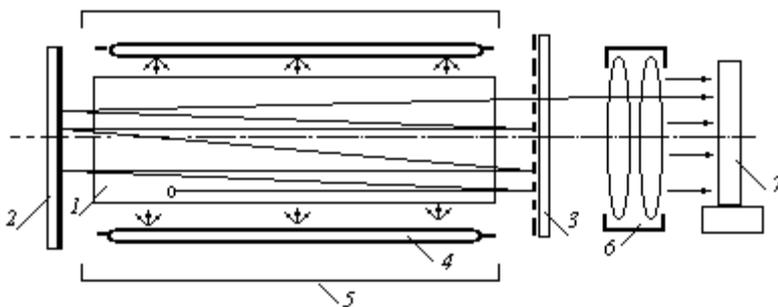


Рис.2 Схема оптического квантового генератора:

1 – рабочее тело (газ, жидкость, твердое тело); 2 – отражательное зеркало; 3 – полупрозрачное зеркало; 4 – лампы накачки; 5 – отражатели; 6 – внешняя оптическая система; 7 – мишень

Основной частью конструкции является рабочее тело 1. Это может быть газ, жидкость и твердое тело. Рабочее тело должно быть прозрачным для излучения и иметь параллельные поверхности (слева-справа). В торцах этого компонента установлены зеркало 2 с высокой отражательной способностью и полупрозрачное зеркало 3 с 50%-ной пропускной способностью. Вокруг рабочего тела 1 располагаются лампы накачки 4 и отражатели 5 для большей концентрации света на рабочем теле. Эта конструкция и может быть названа резонатором. За пределами резонатора установлена внешняя оптическая система 6 для управления выходящим световым потоком и мишень 7, являющаяся объектом воздействия светом.

Механизм возникновения светового потока можно представить следующим образом.

При включении ламп накачки происходит облучение рабочего тела интенсивным светом. При этом происходит возбуждение не самого рабочего тела 1, например стекла (стекло прозрачно для широкого диапазона световых частот), а примеси, находящейся в этой среде. В примеси и возникает инверсия заселенностей (накачка), по окончании времени жизни происходит случайный переход одного из возбужденных электронов на основной нижний уровень и выделение фотона в любом направлении. Если фотон выделяется в направлении продольной оси резонатора, то он оказывается «активным», к нему присоединяются фотоны от других электронов, которые лавинно переходят в основной уровень. Выделение фотонов происходит в фазе первого фотона, т.е. все фотоны такого потока имеют одну фазу. Поскольку электроны переходят с одного излучательного уровня на один уровень (или несколько) нижнего состояния, то электромагнитный поток будет иметь и одинаковую длину волны.

Двигающийся поток отражается последовательно от зеркал 2,3, образуя между ними стоячую волну. Энергия этой стоячей волны увеличивается за счет дополнительного подсоединения фотонов от других атомов.

Практически большая часть фотонов от всех возбужденных электронов оказывается в виде переизлучающегося между зеркалами электромагнитного (светового) потока. При смещении стоячей волны по поверхности полупрозрачного зеркала 3 на прозрачное место (отсутствие отражательной пленки) происходит выход излучения за пределы резонатора и далее через оптическую систему 6 на мишень 7.

Задание к работе

Ознакомиться с системой измерения интенсивности и спектральных характеристик лазера.

Порядок выполнения работы

- 1 Ознакомиться по описанию с физикой процесса и устройством оптического квантового генератора.
- 2 Ознакомиться с конструкцией гелий-неонового ОКГ и техникой работы с ним.
- 3 Ознакомиться с калориметром ИКТ-1Н.
- 4 Ознакомиться со спектрофотометром СФ42
- 5 Установить ОКГ на оптическую линейку, выставить в продольном направлении, включить питание лазера, визуально убедиться в наличии излучения и его направления (вдоль оптической линейки), выключить лазер.
- 6 Установить калориметр на оптической линейке таким образом, чтобы приемник примерно находился на уровне лазерного луча.
- 7 Включить калориметр на панели системного блока, проверить его работу.
- 8 Включить ОКГ, точно выставить приемник ИКТ-1Н.
- 9 Включить ИКТ-1Н, произвести измерения интенсивности после включения ОКГ, выключить ОКГ. Повторить измерения 5-6 раз, зарегистрировать показания, усреднить.

10 Определить спектральную характеристику лазерного излучения гелий-неонового ОКГ:

- направить луч лазера в приемник спектрофотометра;
- зарегистрировать интенсивность;
- зарегистрировать интенсивность при различных положениях дифракционной решетки;
- построить распределение длина волны – интенсивность.

11 Закончить работу выключением приборов в порядке обратном относительно включения.

Отчет

Должен содержать схему ОКГ, блок схему установки, результаты измерений, описание областей применения лазеров, выводы.

Лабораторная работа № 6

Метод обнаружения наноконпонентов в мнимых водных растворах

Цель работы: - знакомство с методами обнаружения наноконпонентов по структурным состояниям среды;

- знакомство с методикой формирования структурных состояний среды под воздействием ее наноконпонентов;

Оборудование, приборы, материалы: квантовый генератор на парах меди, спектрофотометр, кюветы, устройство измерения интенсивности светового потока

Физика процесса

Способ обнаружения и идентификации растворяемого объекта (примеси) методом спектроскопии обосновывается на основе модельных представлений структурного состояния растворов высокого разведения.

В качестве предпосылки принято существование в растворе высокого разведения обусловленных технологией приготовления системы квантовых ям, отражающих в наборе (пакете) возбуждений волновые характеристики растворяемого объекта (примеси)

Основой метода является создание условий резонансного прохождения через квантовые ямы тестируемого раствора эталонного электромагнитного когерентного потока с волновыми характеристиками, соответствующими идентифицируемой примеси (объекту). При этом эталонный электромагнитный (световой) поток выступает в качестве

многопараметрического генератора, а тестируемый раствор как усилитель. Получение коэффициента прохождения, близкого к единице (или увеличение прозрачности раствора в сравнении с исходной средой), должно показывать наличие воздействия на среду со стороны примеси, соответствующей эталону.

Энергетическое состояние в окрестности примеси раствора высокого разбавления в соответствии с принятой моделью схематически в виде системы КЯ (яма в яме) представлено схемой (рис.2.3).

По центру располагается область 4, ширину M которой можно принять 1-2 нм и которую можно рассматривать как связанное состояние на базе примеси (в данном случае меди). Величину W отрицательной окружающей области 3 можно считать в пределах 3 – 5 нм. Ширина L квантовой ямы 2 может достигать нескольких десятков нанометров. Она, в свою очередь, граничит с треугольной ямой 1.

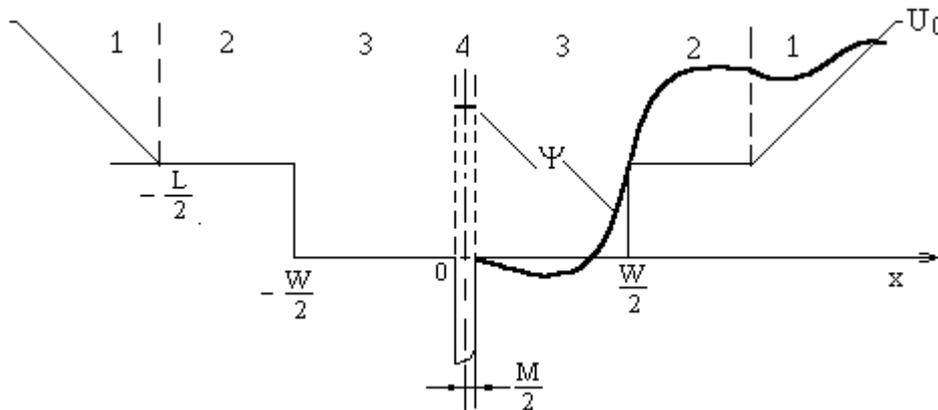


Рисунок 1 Структурное состояние меди в растворе высокого разведения (вода); за нулевой уровень волновой функции принято дно квантовых ям.

В соответствии со знаками в КЯ волновая функция для нижнего состояния в области 2 отрицательна (антисимметричная задача), а для слоя 3 – положительна (симметричная задача). Положительные значения волновой функции оказываются и для области 4, поскольку из-за малых размеров примеси нижние уровни выдавливаются в верхнюю яму 3. Таким образом, нижние и верхние уровни примеси и такие же уровни, созданные под воздействием примеси, сравниваются по диапазону энергии возбужденных состояний, но различаются по другим параметрам. По-другому, волновые функции примеси фактически локализованы в модельной среде (в данном случае – воде).

Это действительно и для предельного случая, когда происходит замена примеси некоторым локализованным связанным состоянием, в котором роль положительной составляющей играет вакансия.

Качественная оценка волновой функции для области 4 показывает малую устойчивость нижнего состояния, что можно определять как диссоциативное состояние. Кроме того, особенностью является так же малое время жизни возбужденных состояний из-за малой ширины ямы и, соответственно, малой эффективной массы частиц в этой области.

Аналогичные возбужденные состояния (уровни) в области 2 в отличие будут иметь большее время жизни (больше эффективная масса частиц). По этой причине устойчивые уровни в этой области будут играть роль второй долины, заполняемой тунелированием и увеличивающей устойчивость верхних уровней примеси. В этих условиях легче создать инверсию заселенностей верхних уровней, а соответственно создать состояние, называемое эксимерами.

При этом при возбуждении среды световым потоком коэффициент поглощения α может быть отрицательным в соотношении (закон линейного поглощения Бугера – Ламберта – Бэра)

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$$

где I_0 интенсивность при $x=0$.

Соотношение примет вид

$$I(\nu, x) = I(\nu, 0) e^{-\alpha(\nu)x},$$

где зависящий от частоты коэффициент поглощения

$$\alpha(\nu_m) = [N_i - (g_i / g_k) N_k] \sigma(\nu_m),$$

здесь N_i, N_k – плотности населенностей на энергетических уровнях E_i, E_k ; $\sigma(\nu_m)$ сечение перехода ($E_i - E_k$) для ν_m ; g_i и g_k – статистические веса населенностей на нижнем и конкретном энергетических уровнях.

Таким образом, совокупность коэффициентов поглощения для каждой из ν_m определяет коэффициент поглощения спектра рассматриваемых частот примеси, причем при близких значениях энергетических уровней E_i, E_k с энергией возбуждающего спектра коэффициент поглощения всего спектра также становится отрицательным и спектр усиливается по всем частотам.

Энергия возбуждающего спектра должна по возможности соответствовать спектру возбужденных состояний. Только такой 39ногопараметрический энергетический (электромагнитный) поток ввиду чрезвычайно малой концентрации примеси может обеспечить полное

переизлучение в квантовых ямах с обеспечением усиления интенсивности потока.

Наиболее близкими свойствами обладает поток когерентного излучения, создаваемый в квантовых оптических генераторах с участием примеси, которая и является растворимым компонентом раствора высокого разбавления (в данном случае – медь), а, соответственно, искомой в данной среде.

В квантовом генераторе, например на парах меди, усиливается наиболее широкий излучательный диапазон (в данном случае 630 нм с шириной полосы 4-5 нм), другие моды (в частности 360-370 нм) обладают меньшей интенсивностью (амплитудой), а начиная с 240-260 нм становятся трудноопределяемыми инструментально. Следует считать, что эти моды соответствуют определенным устойчивым излучательным диапазонам меди, хотя и связаны с конструктивными особенностями и размерами рабочего тела оптического квантового генератора.

Порядок выполнения работы

Предлагаемый способ следует осуществлять следующим образом.

1 Производят подготовку среды - носителя информации для исследуемого образца: - устранить в нем следы предыдущего случайного энергетического воздействия (нагрет до температуры кипения, дистиллированием или воздействием излучения). В качестве жидкой среды – носителя информации использовать воду высокой.

2 Приготовить рабочий образец основе среды-носителя путем переноса энергетических характеристик с исследуемого объекта в среду-носитель. Например, помещением исследуемого объекта непосредственно в среду-носитель, или созданием раствора высокого разбавления путем многократных разбавлений, или расположением исследуемого объекта в непосредственной близости со средой-носителем.

3 Создать поток когерентного излучения со спектральными характеристиками, отражающими определенный ряд устойчивых атомных или кластерных квантовых уровней тестируемого химического вещества или биологического агента, например, лазерный луч, возникающий в резонаторе с использованием паров конкретного объекта, например, медь, золото, как предполагаемого идентифицируемого объекта воздействия на исследуемую среду.

4 Пропустить поток когерентного излучения со спектральными характеристиками предполагаемого объекта воздействия через образец среды-носителя, не подвергавшейся энергетическому воздействию.

5 Регистрировать полосу поглощения спектра лазерного луча веществом-носителем, а в полосе поглощения определить положение максимума интенсивности, пиковую интенсивность, полуширину полосы поглощения.

6 Пропустить поток когерентного излучения со спектральными характеристиками предполагаемого объекта воздействия через рабочий образец (раствор).

7 Регистрировать полосу поглощения рабочим образцом в пределах окрестности частот используемого источника.

8 Определить в полосе поглощения рабочего образца положение максимума интенсивности, пиковую интенсивность, полуширину полосы поглощения.

9 Сравнить частотное положение пиковой интенсивности и ее величину, полуширину полосы поглощения образца без энергетического воздействия и рабочего образца (с энергетическим воздействием).

В случае одновременного увеличения пиковой интенсивности и уменьшения полуширины полосы поглощения в рабочем образце в сравнении со средой без энергетического воздействия фиксируют наличие структурных изменений на исследуемую среду (рабочий образец) со стороны определяемого химического вещества или биологического объекта.

Таким образом, можно считать, что в рассматриваемых средах могут формироваться образования, связанные с примесью, которые могут нести информацию о примеси.

Содержание отчета:

- изложить физическую сущность метода;
- изложить методику подготовки рабочего образца;
- привести схему формирования светового потока;
- привести результаты эксперимента;
- выводы по работе.

Контрольные вопросы:

- понятие ассоциации и кластера в водной среде;
- возможность формирования кластеров под воздействием наноконпонентов;

Лабораторная работа № 7

Исследование процесса синтеза марганцево-никелевых шпинелей

Цель работы:

- знакомство с процессами твердофазного синтеза наноструктурных материалов;

- знакомство с методом определения катионного состава исходных порошковых материалов

Материалы, оборудование, приборы:

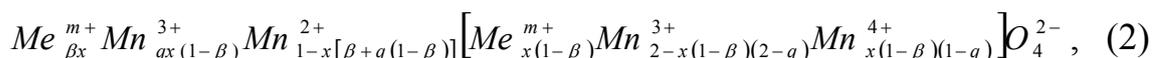
- исходные порошки оксид марганцевой системы;
- печи для синтеза (типа СУОЛ 1.100/12);
- материалы для нанесения контактных слоев;
- приборы для измерения сопротивления.

Физико-химический процесс синтеза

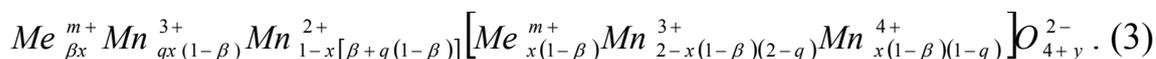
Известно [Шефтель И.Т. Терморезисторы.- «Наука», 1973.-415 с.], что структурно-химическая формула оксидмарганцевой шпинели имеет вид:



в которой марганец выступает в роли базового элемента шпинели, а в качестве добавки Me может применяться металл присутствующий в следующем списке: Li, Be, Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Pb, Bi. Список металлов не ограничивается двухвалентными металлами, поэтому формулу можно записать в виде



В отличие от идеальных оксидных полупроводников со структурой шпинели на практике наблюдают избыток или недостаток кислорода. Тогда формула (2) приобретет вид



Причем y может быть как положительной, так и отрицательной величиной. В случае если y положительный, то в материале наблюдают избыток кислорода, если y отрицательный, то в материале наблюдают недостаток кислорода.

Это отклонение кислорода от стехиометрического состава возможно компенсировать добавкой металла. В случае недостатка кислорода проводимость компенсируют катионом металла меньшей валентности, чем у базового катиона. При избытке кислорода проводимость компенсируют катионом металла большей валентности. Из формулы (3) видно, что при отклонении кислорода от стехиометрии формулы (2) на один атом в материале образуются два не скомпенсированных носителя заряда n - или p - типа. Например при избытке кислорода на один атом появляются два не скомпенсированных носителя p -типа заряда, другими словами образуются две дырки. И наоборот при недостатке кислорода образуются два не скомпенсированных n -типа носителя заряда. Однако добавление одного атома металла Me компенсирует z не скомпенсированных носителя заряда, поэтому для полной компенсации одного атома

кислорода необходимо $2/z$ атомов металла Me . Отсюда получают соотношение x , y и z для формулы (3)

$$x = y \cdot \frac{2}{z}. \quad (4)$$

После расчета коэффициента x определяют интервал неопределенности, за который не может выйти искомое соотношение катионов. Исходя из экспериментальных данных выбирают значение $\Delta x = \pm 0,15$. Тогда минимальное значение коэффициента $x_{\min} = x - \Delta x$, а максимальное $x_{\max} = x + \Delta x$.

Лабораторная работа №8

Исследование спинодального распада при термообработке железо-кобальтовых сплавов

Цель работы:

- знакомство с технологиями, содержащими процессы самоорганизации структуры и свойств металлических систем;
- знакомство с оборудованием, приспособлениями, устройствами и материалами

Оборудование, оснастка, материалы: печь СНО 1.1.3/14 М1, постоянный магнит, приборы измерения температуры, магнитных свойств.

Спинодальный распад — начальная стадия фазового перехода в системе, находящейся вне области термодинамически устойчивых состояний, что происходит в случае достаточно быстрого фазового перехода.

Спинодальный распад состоит в расслоении однородного вещества на различные фазы.

При спинодальном распаде расслоение происходит однородно по всему объему вещества, в отличие от зародышеобразования (нуклеации) для метастабильных состояний. Спинодальный распад определяется диффузией, что позволяет описывать процесс простыми уравнениями.

Спинодальный распад происходит в различных материалах — сплавах, стеклах, гелях, керамиках, жидких растворах и растворах полимеров.

Порядок выполнения работы

1 Спеченные и закаленные порошковые образцы ЮНДК24 подготовить к термообработке: термоизолировать образцы листовым асбестом.

2 Произвести нагрев образцов путем помещения их в нагретую до 900°C , выдержать в течение 20-30 минут.

3 Произвести закалку образцов:

- извлечь образцы из печи;
- разместить пакет с образцами в поле постоянного магнита;
- охлаждать на воздухе в магнитном поле.

4 Произвести первый отпуск при температуре 560°C :

- разместить образцы в нагретую печь;
- выдержать в печи 0,5 часа;
- извлечь пакет с образцами.

5 Произвести второй отжиг при температуре 540°C :

- поместить нагретые образцы в печь;
- выдержать 2 часа;
- извлечь образцы, охладить на воздухе до комнатной температуры

6 Произвести измерение магнитных свойств

Содержание отчета:

- привести схему термообработки магнитов;
- привести результаты измерения магнитных свойств

Контрольные вопросы:

- охарактеризовать понятие спинодальный распад;
- привести основные этапы термообработки;
- на какой стадии термообработки происходит спинодальный распад

Лабораторная работа №9

Геометрические фракталы и фрактальная размерность

Цель работы:

- знакомство с фрактальными структурами;
- знакомство с методикой фрактального анализа

Исходные данные:

- изображение для обработки;
- программа для расчета

Фракталы и их описание

Фркталы представляют собой упорядоченные системы, построенные по принципу самоподобия. Такие системы могут описываться простыми соотношениями с использованием показателя фрактальности D

$$L = A\delta^{1-D},$$

где L – линейный размер, A – коэффициент пропорциональности, δ – масштабная величина (единица измерений), D – показатель фрактальности.

При этом линейным размером может быть длина окружности, произвольной линии и т.д. Масштабная единица δ предполагается изменяемой, стремящейся $\delta \rightarrow 0$, а линейный размер $L \rightarrow \infty$. Парадокс устраняется поправкой в виде показателя фрактальности

$$D = 1 - \lg(L(\delta)) / \lg(\delta) = 1 - \text{tg}\alpha.$$

Показатель фрактальности определяется экспериментально из графика, построенного в дважды логарифмированных координатах (рисунок 1)

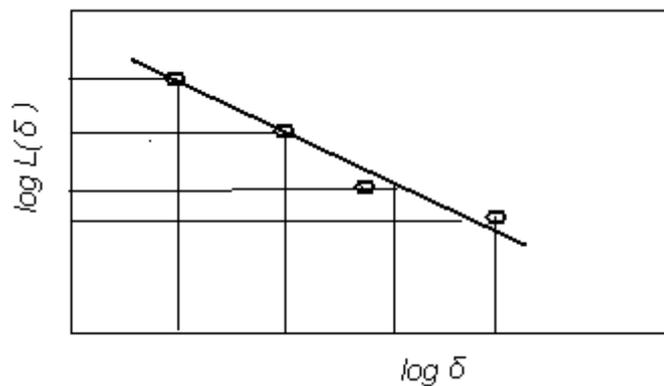


Рисунок 1 График определения показателя фрактальности

Получаемая фрактальная размерность является удобным инструментом при обработке изображений и динамических картин.

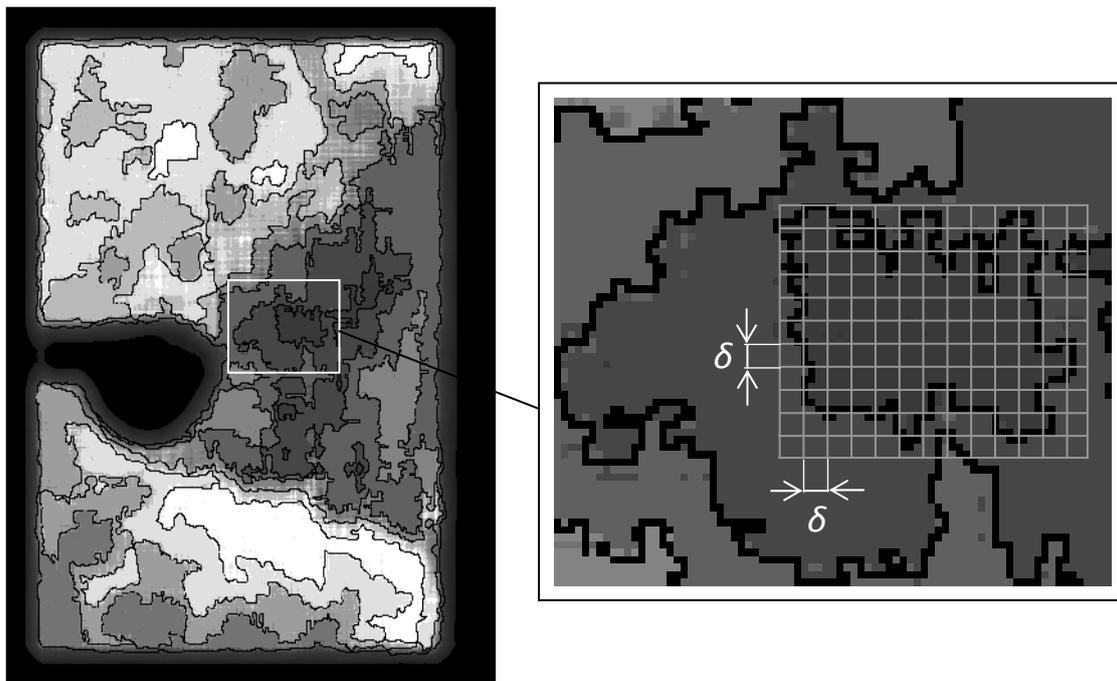
При фрактальном анализе наиболее часто применяются три метода обработки:

1. Метод островов среза.
2. Фурье-анализ профилей.
3. Метод вертикальных сечений

Каждый из методов приемлем и удобен в каждом конкретном случае.

Так, для энергетического рельефа, приведенного на рисунке 2, для обработки удобно использовать метод островов среза.

Рисунок 2 Энергетический рельеф электронно-оптического изображения электрического поля вокруг электрода: участки различной плотности



определяют уровень энергии или высоту энергетического рельефа.

В процессе обработки изображение разбивается на множество квадратов, происходит их масштабирование для получения максимально возможного количества информации об объекте исследования. Для определения фрактальной размерности подсчитывается периметр и площадь замкнутых фигур заданной интенсивности изображения (рисунок 2). Для расчета площади заданной фигуры различной плотности необходимо просто узнать количество пикселей, образующих данную фигуру. Расчет периметра представляется более сложной задачей. Для ее решения контур сканируется сначала в горизонтальном направлении, а затем в вертикальном. При этом сравнивается интенсивность соседних пикселей. Если они различаются хотя бы на одну условную единицу, к начальному значению периметра прибавляется единица длины. Далее при сложении периметров по вертикали и горизонтали, получим значение полного периметра фигуры выделенной интенсивности. Причем эта операция производится при разных выбранных значениях эталона δ .

Затем строится график в логарифмическом масштабе. По оси абсцисс откладывается значение $\lg(\delta)$, а по оси ординат $\lg(P(\delta))$ (рисунок 3).

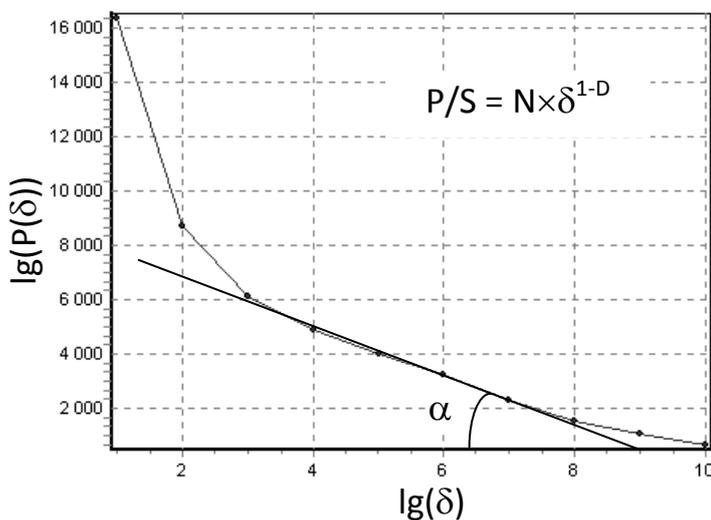


Рисунок 3. Зависимость для расчета фрактальной размерности приведенного изображения.

В результате получим прямую линию в дважды логарифмических координатах, построенную по результатам измерений. Она будет иметь определенный угол наклона к оси абсцисс. Измерив угловой коэффициент (наклон) графика, можно вычислить фрактальную размерность изображения по зависимости

$$D = 1 - \lg(P(\delta)) / \lg(\delta) = 1 - \operatorname{tg} \alpha .$$

Рассчитанная с помощью разработанной методики фрактальная размерность для приведенного изображения составляет $D = 1,364$.

Порядок выполнения работы

- 1 Проанализировать полученное изображение и выбрать метод его обработки
- 2 Разбить изображение на множество квадратов
- 3 Подсчитать с их помощью площадь и периметр всех визуально различаемых плотностей.
- 4 Определить площадь каждой фигуры по количеству квадратов или пикселей.
- 5 Определить периметр каждой их фигур; для определения периметра контур сканировать сначала в горизонтальном направлении, затем в вертикальном.
- 6 Сложить периметры по вертикали и горизонтали, получить значение полного периметра фигуры выделенной интенсивности.
- 7 Построить зависимость периметра от величины эталона в логарифмическом масштабе и получить график в дважды логарифмических координатах.
- 8 Выделить линейный участок зависимости, характеризующий фрактальность исследуемого объекта, нелинейная часть, характеризующая лишь издержки метода, не учитывать.

9 По углу наклона линейного участка к оси абсцисс определить угловой коэффициент графика

10 Используя определенный из графика угол наклона вычислить фрактальную размерность изображения.

Отчет должен содержать:

- описание метода фрактального анализа
- технику определения показателя фрактальности
- показатель фрактальности обработанного изображения

Контрольные вопросы:

- определение понятия фрактала;
- методы определения фрактальной зависимости;
- сущность метода островов среза

Лабораторная работа №10

Фрактография пористых полупроводниковых структур

Цель работы:

- знакомство со структурой пористых полупроводниковых материалов;
- знакомство с методикой фрактографии

Исходные данные:

- электронномикроскопические изображения пористых структур;
- программа обработки изображений

Общие положения

Фрактография - описание поверхности металлических изломов с целью анализа причин и протекания процесса разрушения. Фрактографическое исследование проводят невооружённым глазом, а также с помощью лупы, светового и электронного микроскопов. В просвечивающем электронном микроскопе изучают не поверхность излома, а отпечаток (реплику) с неё, отненённый слоем металла, в растровом (сканирующем) электронном микроскопе – саму поверхность разрушения. Вид излома зависит от способа нагружения (статическое, ударное, переменное) и условий нагружения (температура, среда и т.п.), а также от характера распространения трещины (внутризёренный или межзёренный излом) и от степени развития пластической деформации при разрушении (хрупкий или вязкий излом).

В более общем смысле под фрактографией понимают изучение строения поверхности после какой-либо обработки: синтеза, травления и др.

Пористые полупроводниковые материалы получают в виде пленок при ионно-плазменном или магнетронном напылении, травлением поверхности полупроводниковых подложек.

Фрактография используется также при изучении поверхностей порошковых катализаторов, полученных осаждением или распадом химических соединений.

Катализаторы одинакового состава, но полученные различным образом имеют отличающуюся по некоторым признакам структуру. Данные по размеру зерен и пор для четырех отличающихся структур катализатора приведены в таблицах 1, 2.

Катализатор 1 получен распылением и характеризуется неоднородным составом зерен, хорошо сыпуч, более половины объема катализатора составляют округлые зерна. Катализатор 2 более однороден, хорошо сыпуч. Катализатор 3 очень мелкий, обладает хорошей однородностью зерен, однако плохо сыпуч, слипается в легко разбиваемые конгломераты, имеет высокоразвитую поверхностную структуру. Катализатор 4 неоднороден, хорошо сыпучий как и образец 1.

Анализ гистограмм исследованных образцов катализатора показывает, что с точки зрения данных по микроанализу в отношении размеров пор предпочтительнее третий образец (рис.1а). Максимумы гистограмм сдвинуты в сторону малых размеров. Соответственно следует ожидать большой объем пор с размерами менее 0,01мм.

Таблица 1

№№ образцов катализатора	Количество пор по размерам (мм) в %		
	< 0.001	0.001-0.003	0.003-0.005
1	60	30	10
2	50	40	10
3	45	40	15
4	55	35	10

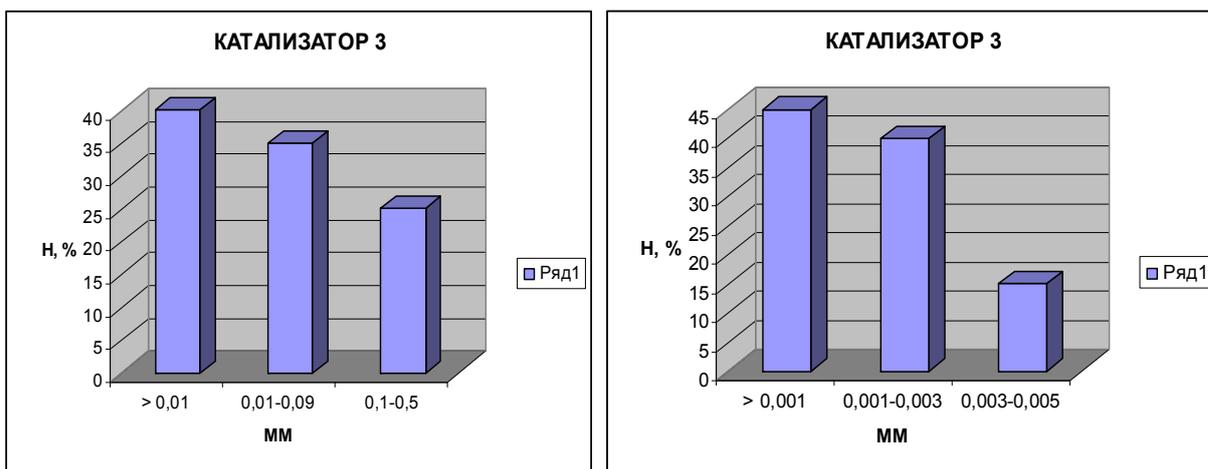
Распределение пор по объему и размерам

Таблица 2

Распределение по размерам зерен

№№ образцов катализатора	Количество зёрен по размерам (мм) в %			
	< 0.01	0.01-0.09	0.1-0.5	0.5-1.5
1	5	25	40	30
2	15	25	60	-
3	40	35	25	-
4	20	25	-	-

Примечание к таблице 2: катализатор №4 имеет отличные от других размеры зёрен и, соответственно, их процентное содержание (для 0,01-0,49 – 30%, 0,5-0,9 – 15%, 1,0-2,0 – 10%).



а)

б)

Рис.1 Гистограммы по результатам измерения параметров катализатора № 3:
а) распределение пор по объему; б) размеры зерен

Следует отметить также необходимость микроскопии больших разрешений для построения полной гистограммы со стороны малых размеров пор, если исходить из связи размеров пор с размерами нанообъектов, формирующихся при синтезе.

Порядок выполнения работы

- 1 Ознакомиться с методикой построения гистограмм
- 2 Провести подсчеты по предложенным фотографиям и построить гистограммы распределения пор в оксид никелевом катализаторе
- 3 Провести подсчеты и построить гистограммы распределения зерен катализатора
- 4 Анализировать полученные результаты, сделать выводы

Содержание отчета:

отчет должен содержать описание методик и результаты фрактографического анализа

Контрольные вопросы:

- дать определение фрактального анализа
- изложить методику фрактального анализа поверхности

Определение нанобъектов методом электроннооптического муара по показателю фрактальности

Цель работы:

- знакомство с методом электронно-оптического муара

Оборудование и приборы:

- электронограф ЭГ-100,

- устройство формирования электронно-оптического муара

Физическая сущность

Электронно-оптический муар представляет собой методику визуализации электромагнитных полей наноструктурных материалов вблизи их поверхности, реализуемую с использованием потока ускоренных электронов

Методика электронно-оптического муара разработана и осуществляется в электронографе ЭГ-100А (рисунок 1). С помощью катода 1 и электромагнитной линзы 2 создается расходящийся поток электронов, на пути которого устанавливается медная предметная сетка 3 с размером ячейки 100x100 мкм. На экране получается увеличенное ее теневое изображение А, которое экспонируется на фотопластину. Далее производится включение возмущающего поля (электрод 4) от полевого транзистора с записью аналогового сигнала от одного из выбранных объектов и производится вторичное экспонирование фотопластины (искаженное теневое изображение В). В результате этого на пластине экспонировано суммарное изображение А+В за счет суммарного теневого изображения А от сетки 3 без наложения электрического поля к электродам 4 и теневого изображения В от сетки 3 с приложением к электродам 4 электрического потенциала от объекта (раствора высокого разбавления выбранного объекта). При таком совмещении искаженного и неискаженного изображений сетки получается сложный муаровый узор, в котором есть как элементы вращения, так и элементы смещения (рисунок 2).

Визуально обнаружить отличия между полученными снимками довольно сложно, поэтому необходима математическая обработка полученных муаровых картин при помощи вейвлет – анализа.

Снимки сканируются, оцифровываются, затем при помощи специально подобранной функции (в виде «сомбреро») “капельным” методом с изменением масштаба и площади, по шагам, проводится их математическая обработка. Результаты обработки муаровых изображений с помощью

вейвлет-анализа могут быть представлены в виде картин (рисунок 3) или в виде графиков (рисунок 4).

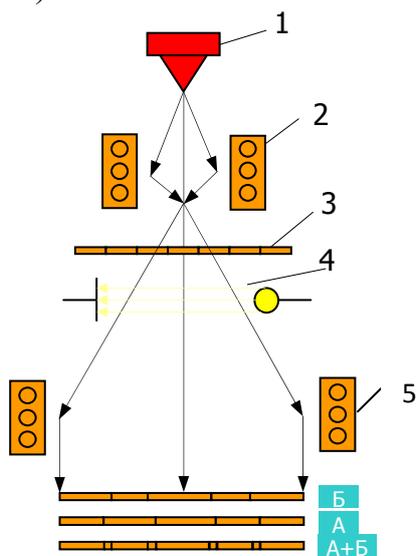


Рис. 1. Принципиальная схема теневого метода: 1 - электронная пушка; 2 - фокусирующая магнитная линза; 3 - металлическая сетка 100x100 мкм; 4 - источник поля; 5 - проекционная линза; А - проекционное изображение сетки; Б - проекционное изображение сетки при включенном источнике; А+Б - наблюдение муара в результате наложения двух изображений; ее.

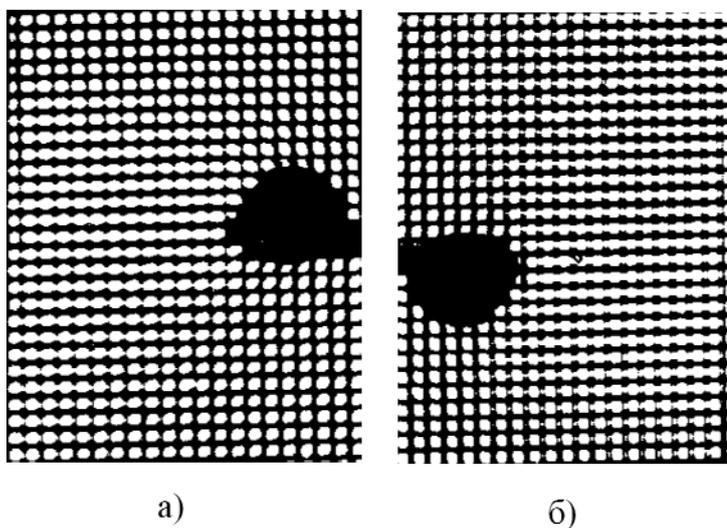
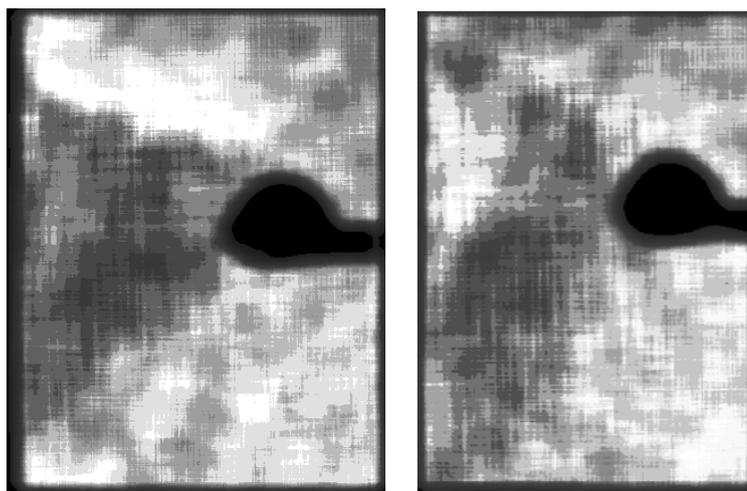


Рисунок 2 Муаровые картины полей биологических объектов: а, б – с подачей возмущающего поля от нозодов (раствор высокой степени разведения или гомеопатический препарат) холеры и стафилококка соответственно.

Полученные картины представляют собой промежуточный вариант математической обработки. Степень черноты на них определяется величиной энергии поля в каждой его точке. Далее происходит пошаговая обработка полученных картин, результатом которой являются графики зависимости энергии или степени черноты от площади.

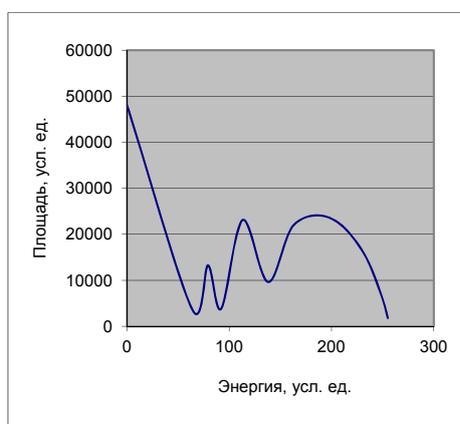


а)

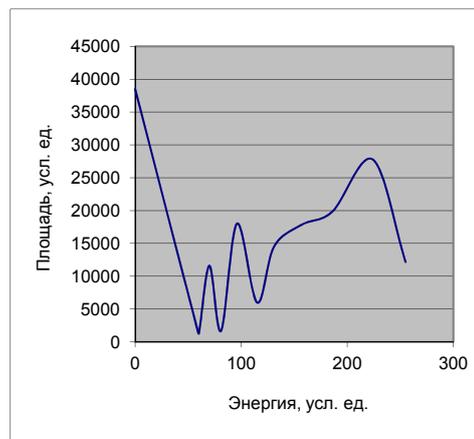
б)

Рисунок 3 Результаты математической обработки муаровых картин, представленных выше.

Разбивается степень почернения (величину энергии) на несколько интервалов, для каждой градации вычисляется площадь. Полученные результаты представлены на рисунке 4.



а)



б)

Рисунок 4 Результаты вейвлет-анализа муаровых картин полей от:
а) холеры; б) стафилококков

Результаты обработки показывают, что каждому полевому аналогу соответствует свой график, отличный от других. Последующий фрактальный анализ дает количественную оценку изображения в виде дробного показателя фрактальности.

Все вышеизложенное доказывает возможность применения данного метода для визуализации, идентификации и анализа растворов высокой степени разведения или их записи в виде аналогового сигнала в структурах полевого транзистора.

Порядок выполнения работы

- 1 Ознакомиться с физической сущностью метода электронно-оптического муара;
- 2 Ознакомиться с электрической схемой и устройствами для создания электромагнитных полей вблизи поверхности наноструктурных объектов.
- 3 Ознакомиться с установкой ЭГ-100А
- 4 Установить исследуемый объект (выполняет оператор)
- 5 Получить изображение предметной сетки на экране и сфотографировать его.
- 6 Создать электрическое поле вокруг исследуемого объекта (подать потенциал).
- 7 Вторичное фотографирование изображения на первичное изображение сетки (получение муарового изображения).
- 8 Произвести математическую обработка полученной картины (используется готовая программа)
- 9 Получить муаровую картину
- 10 Произвести обработку муарового изображения с получением энергетических диаграмм
- 11 Вычислить показатель фрактальности для исследуемого объекта

Отчет должен содержать:

- схему установки;
- схему приспособлений и оснастки;
- электронно-оптические изображения полей исследуемого объекта;
- результаты расчета энергетической картины электромагнитных полей;
- расчет показателя фрактальности

Контрольные вопросы

- 1 Сущность метода электронно-оптического муара
- 2 Показатель фрактальности и его определение
- 3 Методы обработки изображений

Литература

1 Шелохвостов, В.П. Методы и средства контроля параметров конденсированных сред, содержащих наноструктурные компоненты/
В.П.Шелохвостов, В.Н.Чернышов//Вестник ТГТУ.- 2007.- Т.13, №3, Рубрика 01, Препринт № 21.- 60

с. Лабораторная работа № 12

Электронная микроскопия наноструктурных материалов и гетероструктур

- Цель работы: - знакомство с методом электронной микроскопии;
- знакомство с методикой получения образцов (метод реплик);
 - области применения.

Приборы, оборудование, материалы:

- электронный микроскоп ЭМВ-100А;
- универсальный вакуумный распылитель ВУП-5;
- объекты (образцы) углеродных нановолокон, фотографии.

Физические основы электронной микроскопии

Световой микроскоп имеет вполне определенные границы использования, что связано с его ограниченной разрешающей способностью.

Как известно, разрешающая способность d светового микроскопа определяется соотношением

$$d = \frac{\lambda}{2n\sin\varphi},$$

где λ - длина волны используемого в микроскопе света (0,2-0,3 мкм – фиолетовый-синий, 0,6 мкм – зеленый, 0,7-0,9 мкм – красный свет), n – показатель преломления среды (для воздуха $n = 1$), φ - апертурный угол (обычно 90°).

Исходя из приведенных данных предельная разрешающая способность соответствует $d \approx 0,1-0,2$ мкм. Более коротковолновое, например рентгеновское излучение, не может использоваться из-за практически отсутствия преломления в стекле и невозможности использования таких действий как фокусировка электромагнитного потока с использованием линз.

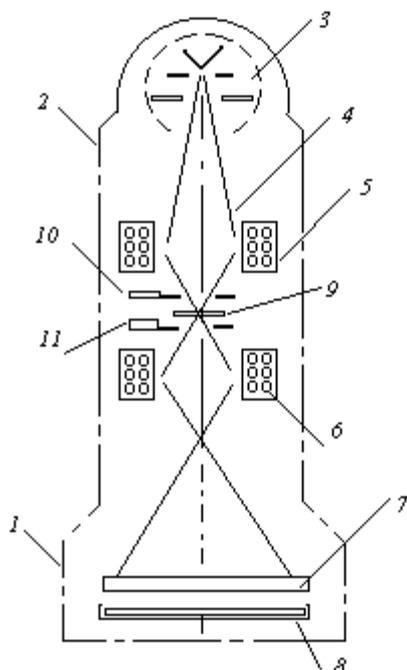
В электронном микроскопе используются волновые свойства электронов. Длина волны электронов определяется их скоростью. Чем больше скорость, тем короче длина волны. Скорость увеличивают созданием электрических статических полей высокой напряженности.

Длина волны электронов λ в зависимости от ускоряющего напряжения U определяется выражением

$$\lambda \cong \frac{12,24}{\sqrt{U}},$$

Современный электронный микроскоп имеет ускоряющее напряжение 100-200 кэВ. При этом достигается длина волны электронов порядка сотых долей нанометра (0,02-0,04 нм). Практическая разрешающая способность обычно соответствует 1,0 – 2,0 нм. Расстояния между атомами соответствуют 0,05-0,5 нм, так что наиболее распространенные микроскопы имеют разрешающую способность на грани разрешения отдельных атомов.

Схема электронного микроскопа с изображением траекторий электронов приведена на рис.1.



- 1 - РАБОЧАЯ КАМЕРА МИКРОСКОПА
- 2 КОЛОНА МИКРОСКОПА
- 3 ЭЛЕКТРОННАЯ ПУШКА
- 4 ЭЛЕКТРОННЫЙ ПОТОК
- 5 ЭЛЕКТРОМАГНИТНАЯ ЛИНЗА
- 6 ПРОМЕЖУТОЧНАЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНАЯ ЛИНЗА
- 7 ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ ЭКРАН
- 8 ФОТОКАМЕРА
- 9 ИССЛЕДУЕМЫЙ ОБРАЗЕЦ (ОБЪЕКТ)
- 10 ПОЛЕВАЯ ДИАФРАГМА
- 11 АПЕРТУРНАЯ ДИАФРАГМА

Рис. 1 Схема электронного микроскопа.

Конструктивно микроскоп выполнен в виде рабочей камеры 1 и колоны 2, в которых предварительно создается высокий вакуум. В электронной пушке 3 создается расширяющийся электронный поток 4.

На пути потока установлена электромагнитная линза 5, позволяющая производить фокусировку электронного потока на исследуемом образце (объекте) 9.

Электромагнитная линза представляет собой катушку, имеющую большое количество витков медной проволоки. При подаче тока в обмотку этой катушки или соленоида внутри нее создается магнитное поле. В этом поле электроны двигаются по траекториям, похожим на путь света в стеклянной линзе, т.е. катушка выполняет роль линзы.

Периферийный поток электронов сепарируется диафрагмой 10 (отсекаются электроны с меньшими скоростями), что улучшает резкость формирующегося изображения. Диафрагма называется апертурной.

Поле изображения ограничивается другой диафрагмой 11, называемой – полевая диафрагма.

Далее прошедший через образец поток расширяется и перефокусируется для получения нужного по масштабу изображения на люминесцентном экране 7. При необходимости изображение фиксируется фоточувствительным материалом в фотокамере 8.

Особенностью микроскопа является то, что он может работать только “на просвет”. Поэтому образцы должны быть такими тонкими, чтобы они были прозрачны для электронов. Толщина просвечиваемых пленок находится в пределах 20-30 нм (200-300Å).

Формирование изображения можно пояснить с использованием рис.2. При движении электронного потока в теле образца происходит его рассеяние и поглощение.

Если образец имеет двухфазную структуру (к примеру участки алюминия и свинца на рис. 2а), то происходит неодинаковое поглощение электронов этими фазами. В приведенном случае свинец поглощает электроны больше и поток в этих местах больше ослабляется, на экране эти участки будут более темными. Участки изображения, сформированные проходящими через алюминий электронами, будут более светлыми.

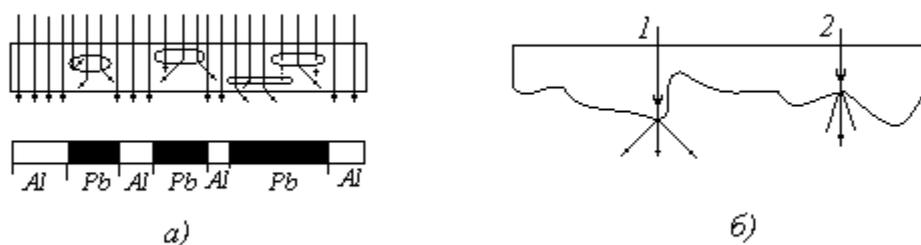


Рис.2 Формирование изображения в электронном микроскопе для различных объектов: а - двухфазные, б - однородные (однофазные).

После прохождения электронов через однородные (однофазные) объекты (рис.2 б) изображение формируется за счет разницы в толщине. При большей толщине на участке 1 происходит большее рассеяние в толще образца и это место будет более темным в сравнении с участком 2. Получающееся изображение похоже на изображение структуры, которое получается в световом микроскопе. Однако отличается оно более высоким разрешением.

Методика получения образцов (объектов) для исследования

Методика подготовки образца для исследования является достаточно тонким делом. Существует большое количество самых разнообразных способов. Выбор методики определяется как характером исследуемого объекта, его размерами, так и конечной целью.

Если исследуемый объект находится в виде порошка и следует выяснить только его размеры, то используется так называемый метод реплик.

В этом случае предварительно получают тонкую прозрачную для электронов пленку толщиной 20-22 нм. Потом на нее наносят исследуемый порошок и все это располагают на жесткой несущей основе (обычно металлическая сетка). Стандартной сеткой является медная сетка с квадратными ячейками размером 0,1-0,2 мм диаметром 3,0 мм.

В качестве основы чаще используют угольную пленку которая получается в установке вакуумного напыления ВУП-5 в вакууме распылением угольных электродов в электрической дуге и сублимацией на двухслойной подложке (пластина стекла с нанесенной медной пленкой).

Контроль толщины угольной пленки контролируется визуально по цвету (желто-коричневый цвет соответствует толщине 20-22 нм). Затем полученную двухслойную пленку подвергают травлению в растворе азотной кислоты или в ванне аммиак с перекисью водорода. При этом растворяется только медная пленка, а угольная чаще всплывает на поверхность раствора. Она подлавливается петлей (типа игольного ушка) и переносится в ванну для промывки от кислотного раствора. После этого таким же образом пленка переносится в предварительно приготовленную суспензию с исследуемым порошком. Суспензия обрабатывается ультразвуком. Теперь производят подлавливание угольных пленок сеткой диаметром 3,0 мм. Вместе с пленкой извлекается и исследуемый порошок, который располагается непосредственно на угольной пленке. После естественной сушки образец (объект) готов для просмотра в микроскопе.

Порядок выполнения работы

- 1 Ознакомиться с физическими основами электронной микроскопии и схемой электронного микроскопа
- 2 Ознакомиться с методикой получения образцов для исследования
- 3 Поместить (действия выполняет оператор или преподаватель) предложенный объект исследования в электронный микроскоп, выбрать интересующую область перемещением стола с объектодержателем относительно центра экрана, изменением тока объективной линзы установить такой масштаб изображения на экране, чтобы хорошо различались наименьшие по размеру детали выбранного фрагмента (следует следить за резкостью изображения, производить дополнительную корректировку), при резком изображении фрагмента, равномерном освещении поля измерить ток промежуточной линзы, с помощью оператора произвести фотографирование, получить изображение на фотопластинке (фотопленке), произвести (выполняет студент) сканирование фотопластинки, распечатать изображение.
- 4 Используя полученное изображение произвести определение размеров углеродных нановолокон. На рис. 3 в качестве примера приведена фотография конгломерата волокнистых объектов. По такой фотографии выполнить следующее:
 - а) визуально определить группы волокон со значительно отличающимися размерами (на данной фотографии отмечено два типа волокон с явно различающимися размерами);
 - б) для каждой выбранной группы произвести несколько измерений (не менее трех) с помощью лупы с масштабной шкалой (измерительного циркуля и линейки или другого измерительного инструмента);

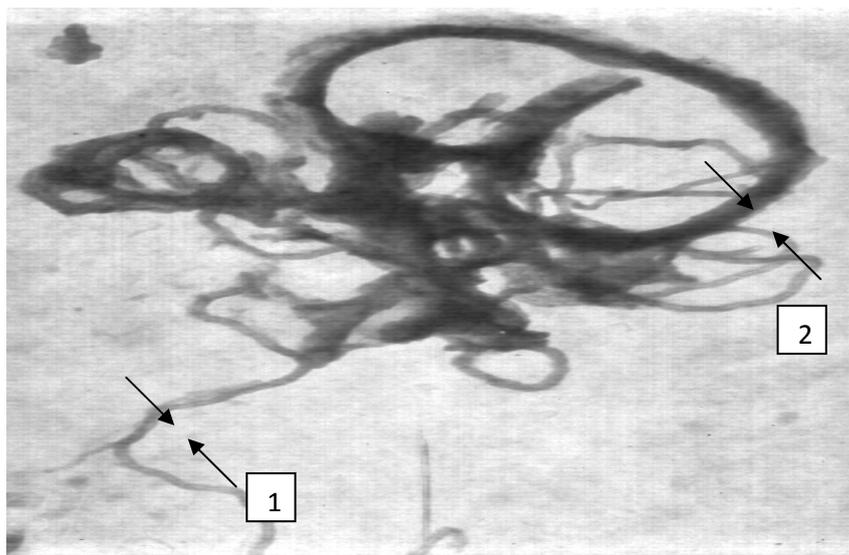


Рис.3. Электронно-микроскопическая фотография наноуглеродных объектов (нановолокна): ток промежуточной линзы 140 мА.

б) Записать измеренные значения в миллиметрах:

Диаметр для №1 $D_1 = 1,5 \text{ мкм}$

Диаметр для №2 $D_2 = 4,3 \text{ мкм}$

в) с помощью градуировочного графика (Приложение 1) найти увеличение, с которым была получена данная фотография; на рис.4 приведена последовательность определения увеличения по градуировочному графику. Например по рис.4, при токе промежуточной линзы равным $I=140 \text{ мА}$ увеличение объекта на фотографии составляет ($W=160000$)

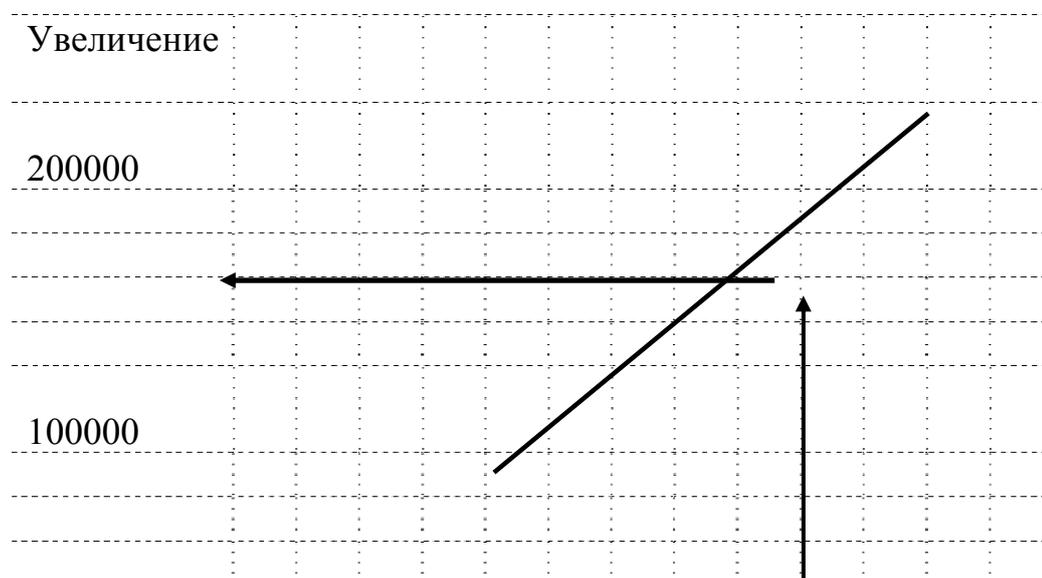




Рис.4 Градуировочный график и последовательность определения увеличения

г) Найти реальные размеры углеродных нановолокон в нм (10^{-9} м)

$$d_n = \frac{D}{W} * 10^{-9} \text{ (нм)},$$

где d_n – реальный размер (диаметр) исследуемого объекта; $D \cdot 10^9$ - величина измеряемого участка (диаметра) на фотографии, W – увеличение x .

Пример 1.

$$d_{n1} = \frac{D_1}{W} * 10^{-9} = ((1,5 * 10^{-3}) / 160000) * 10^9 = 9,375 \text{ (нм)};$$

Пример 2

$$d_{n2} = \frac{D_2}{W} * 10^{-9} = ((4,3 * 10^{-3}) / 160000) * 10^9 = 26,875 \text{ (нм)}$$

5 Привести несколько примеров использования электронно-микроскопических исследований (самостоятельно по дополнительной или др. литературе)

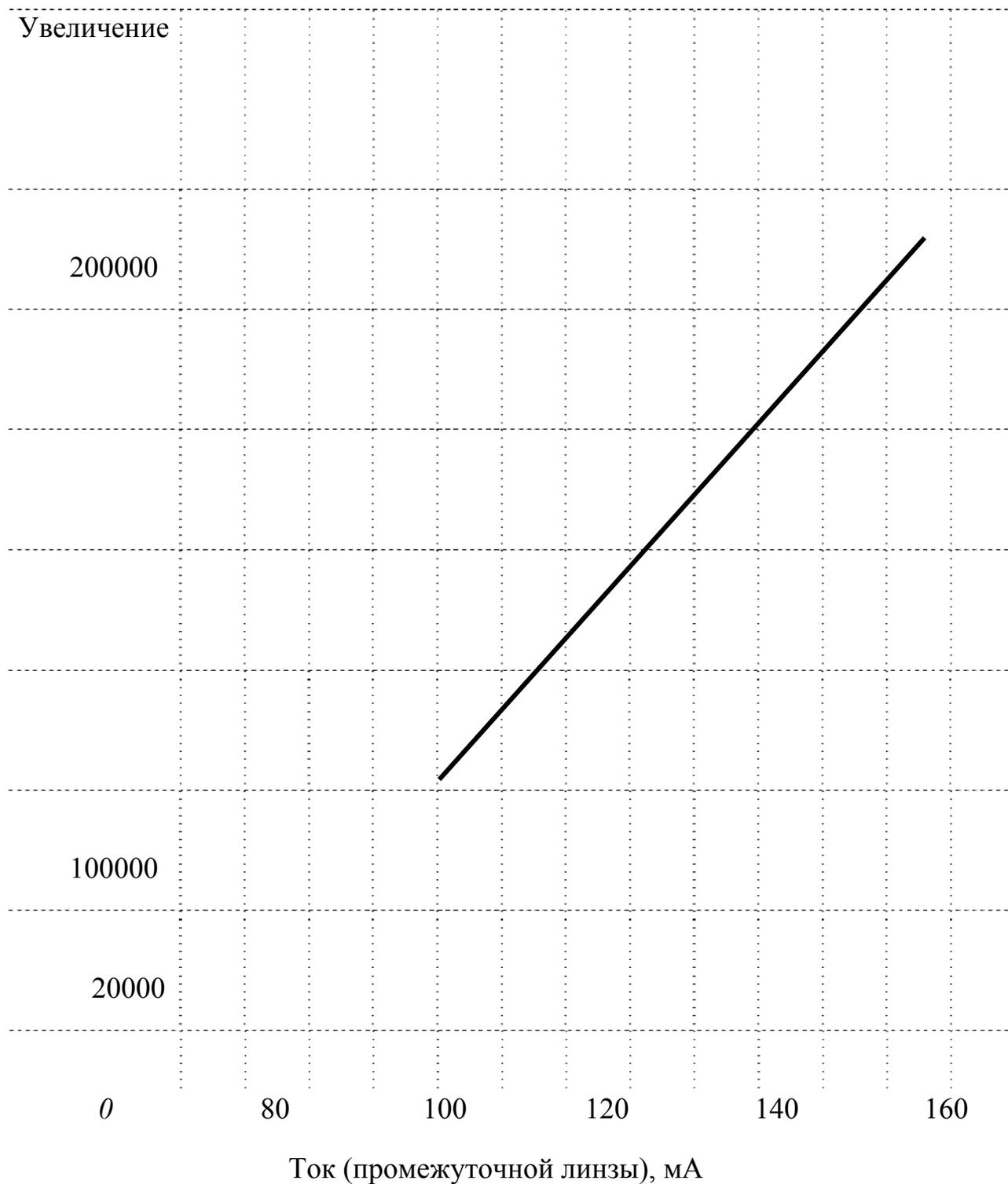
Отчет по работе

Должен включать: название лабораторной работы, цель, приборы, оборудования, материалы, краткое описание физических основ электронной микроскопии, схема электронного микроскопа, измеренные значения диаметров нановолокона, расчет истинных размеров и результаты измерения..

Дополнительная литература

- 1 Е.В.Панченко, Ю.А.Скаков, Б.И.Кример и др. Лаборатория металлографии. М.: Металлургия, 1965.- с.172 – 243.

Градуировочный график



Молекулярно-лучевая эпитаксия: методики, оборудование, технология, фрактальная размерность

Цель работы:

- знакомство с методом молекулярно-лучевой эпитаксии;
- знакомство с оборудованием и элементами технологии

Оборудование, оснастка, материалы:

- универсальная напылительная установка типа УВН 71П-1;
- резистивный (молибден) и дуговой (угольная дуга) испарители
- медь, угольные электроды

Физические особенности молекулярно-лучевой эпитаксии с формированием нанобъектов

В ряде работ показано, что углеродные нанотрубки (НТ) с малым числом слоев и плоские угольные образования (графены) представляют собой материал с высокими потенциальными возможностями. Наиболее распространено получение НТ испарением и сублимацией графита, каталитическим разложением или пиролизом углеродсодержащих реагентов. Среди этих методов синтез углеродных нанобъектов (УНО) и графенов в низкотемпературной плазме относится к наиболее перспективным. Эффективность его можно увеличить путем создания совместного парообразного потока катализатора и потока ионов углерода и последующего совместного осаждения на подложку, путем поддержания оптимального соотношения катализатор-углерод за счет регулирования электрофизических параметров процесса испарения. При этом в качестве слоя, на котором осуществляется эпитаксия, используются для углеродной системы слои некарбидообразующих элементов. К ним можно отнести медь, никель, углерод, магний и др. Эти элементы являются катализаторами формирования на их поверхности закономерных ассоциаций в виде углеродных нанотрубок, графенов и т.д.

Механизм формирования углеродных образований на поверхности катализатора можно представить в виде физической модели, схематически представленной на рисунке 2.

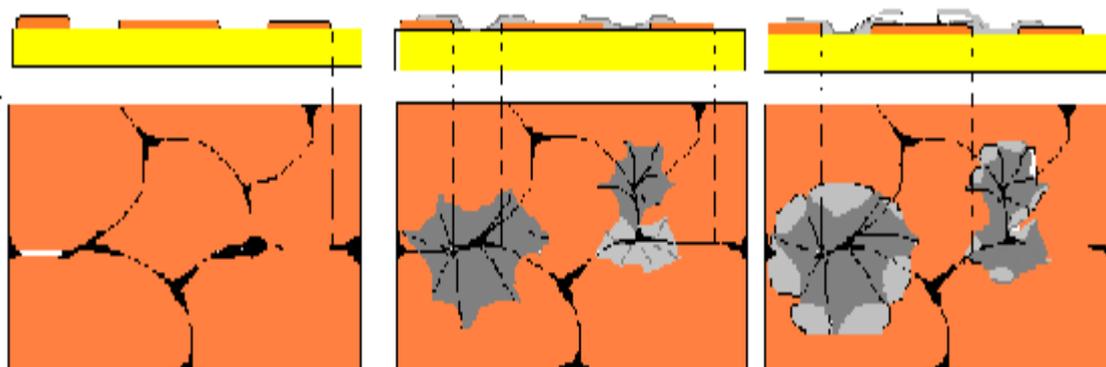


Рисунок 2 Физическая модель механизма эпитаксии углеродных нанобъектов: а – центры формирования углеродных нанобъектов; б – формирование плоских нанобъектов; в – образование объемных нанотрубок

В случае необходимости синтеза углеродных однослойных нанотрубок может использоваться медь. В качестве примера на рисунке 2 приведена электронная структура углеродных нанобразований на поверхности напыленной меди. Здесь приведена оптическая фотография подложки с 50^{\times} -кратным увеличением (изображение А). При таком увеличении обнаруживается островковая структура меди, на которой просматриваются темные включения, предположительно углеродные образования в виде углеродных нанотрубок с общим центром. Такие объекты формируются из плоских углеродных структур, растущих во всех направлениях из активных центров меди, за счет возникновения внутренних напряжений между медным и угольным слоем. В результате достижения определенных критических значений напряжений между ними происходит отслоение углеродного слоя и свертывание его в трубчатую структуру. Средний размер показанных структур в пределах 120 – 150 нм, Размер отдельных трубчатых образований можно определить в пределах 20 – 40 нм. Неконтрастные изображения структур на 2, 4, 5 фотографиях связаны с тем, что данные объекты располагаются на обратной стороне угольной пленки.

Следует также отметить то, что медь просматривается в виде участков (или зерен), разъединенных темными границами. Именно эти границы, по-видимому, более активны и чаще находятся в центре углеродных образований (см. рис. 2).

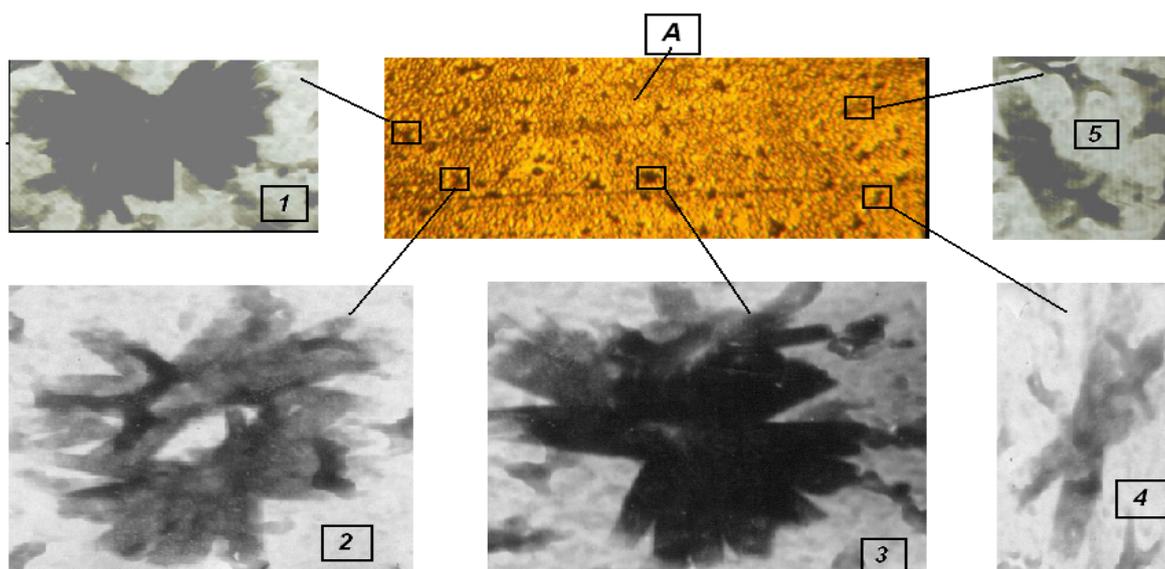


Рисунок 1 Оптическая и электронная структуры продуктов синтеза: А – оптическая микрофотография поверхности, 50^{\times} ; 1-5 – электронные фотографии углеродных нанообъектов при увеличении $22\,000^{\times}$.

Технологический процесс синтеза приведенных углеродных объектов включает несколько операций, последовательность которых приведена на рисунке 2.

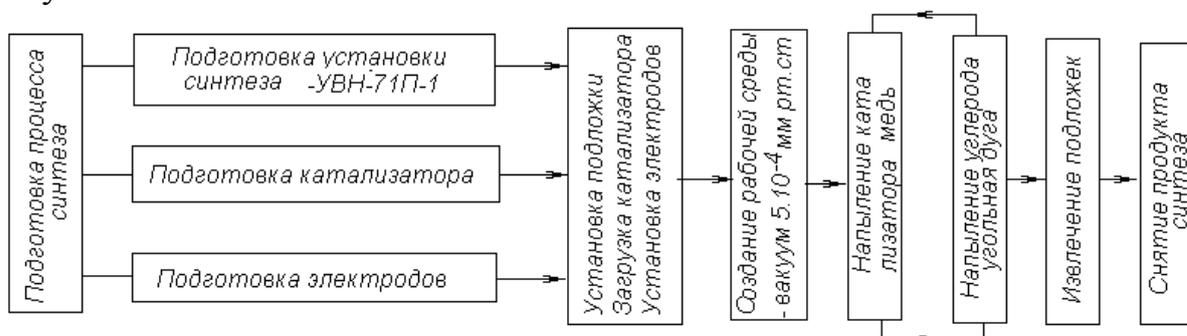


Рисунок 2 Схема технологического процесса синтеза УОНТ в плазме

В технологическом процессе укрупненно можно выделить четыре стадии.

1 Начальный блок операций (*заготовительно-наладочные работы*) состоит из подготовки катализатора и угольных электродов, изготовления резистивного испарителя, подготовки установки.

2 Следующий блок (*подготовка процесса эпитаксии*) включает установку электродов, резистивного испарителя, установку подложек, загрузку катализатора. Этот блок операций заканчивается созданием рабочей среды – вакуума.

3 Основная операция (*процесс синтеза*) – это последовательное напыление катализатора и напыление углерода.

4 Технологический процесс заканчивается (*окончание процесса и контроль продуктов синтеза*) извлечением из рабочего пространства подложек с последующим снятием продуктов синтеза с поверхности.

Порядок выполнения работы

- 1 Ознакомиться с установкой для процесса эпитаксии
- 2 Ознакомиться с внутрикамерными устройствами, схема которых представлена на рисунке 2

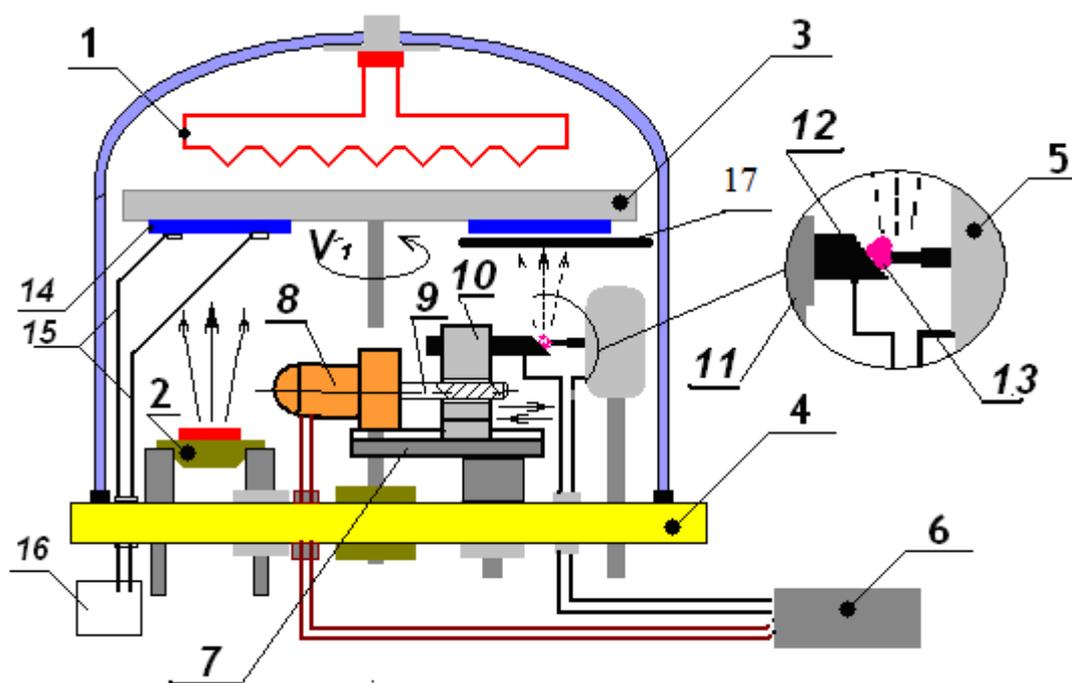


Рисунок 2 Внутрикамерные устройства в рабочем пространстве эпитаксиальной установки: 1-инфракрасный нагреватель подложек, 2-резистивный лодочный испаритель металлов, 3- держатель подложек (карусель), 4-основание вакуумного колпака, 5-электро-механическое устройство задания положения графитовых стержней, 6-блок управления электрическим приводом, 7 – основание. 8 – электромотор с редуктором, 9, 10 – винтовая пара, 11 - держатель электрода, 12 – подвижный электрод, 13 – электрическая дуга, 14 – подложка, 15 – внешние гибкие выводы, 16 – измерительное устройство, 17 – заслонка

- 3 Установить подложки, угольные электроды и разместить навеску меди в испаритель.

4 Опустить колпак, произвести откачку рабочего пространства (выполняет оператор).

5 Закрывать заслонку, включить испаритель, довести температуру до 1200°C , открыть заслонку, произвести напыление островковой структуры меди на ситаловую подложку (10-12 сек), закрыть заслонку.

6 Поворотом карусели установить подложку в положение над дуговым испарителем, создать угольную дугу, после ее стабилизации открыть заслонку на 5-10 секунд, закрыть заслонку.

7 Произвести напуск воздуха в рабочее пространство, поднять колпак, снять подложки.

8 Просмотреть полученные покрытия при оптическом увеличении, передать в лабораторию полученные образцы

9 Анализировать электронно-оптические фотографии, сделать выводы.

Отчет должен содержать: - описание физика процесса;

- схему процесса эпитаксии;

- схематическое изображение внутривамерных устройств;

- фотографии полученных структур;

- расчет показателя фрактальности

Контрольные вопросы

1 Определение термина и процесса эпитаксии

2 Роль подложки в процессе эпитаксии

3 Механизм формирования нанобъектов

4 С какой целью получают эпитаксиальные структуры