

в направлении, перпендикулярном направлению распространения возбуждающего излучения.

Рассмотрим оптический фильтр, основанный на таком растворе бихромофоров. На рис. 3 приведена зависимость пропускания фильтром излучения на частоте ν_2 от интенсивности излучения на частоте ν_1 . При параллельном распространении излучений – на частотах ν_1 и ν_2 (кривая 1) и перпендикулярном направлении (кривая 2). Из рисунка виден резко нелинейный и немонотонный отклик такого оптически управляемого фильтра на световое воздействие. Наблюдаемые по направлению распространения возбуждающего излучения зависимости параметров фильтра от интенсивности возбуждающего излучения менее резкие, чем при зондировании в перпендикулярном направлении.

1. Свинарев Н.В., Копылова Т.Н., Галеева А.И. и др. // *Опт. и спектр.* 1990. Т. 68. Вып. 2. С. 346.
2. Богданова В.Л., Клочков В.П., Корсаков Е.Г. // Там же. 1991. Т. 70. Вып. 1. С. 31.
3. Грузинский В.В., Копылова Л.И. // *ЖПС.* 1991. Т. 55. № 5. С. 754.
4. Katayama H., Maruyama S., Ito S. et al. // *J. Phys. Chem.* 1991. Vol. 95. P. 3480.
5. Gust D., Moore T.A., Moore A.L. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114. P. 3590.
6. Wagner P.J., Gird B.P., Frerking H.W. (Jr.) // *J. Amer. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114. P. 8326.
7. Engel P.S., Horsey D.W., Scholz J.N. et al. // *J. Phys. Chem.* 1992. Vol. 96. P. 7524.
8. Levy S.-T., Rubin M.B., Speiser S. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114. P. 10747.
9. Грузинский В.В., Копылова Т.Н., Левин М.Б., Свинарев Н.В. // *ЖПС.* 1989. Т. 51. № 4. С. 579.
10. Грузинский В.В., Сенюк М.А., Нейра Буэно Оскар Леон, Афанасиади Л.Ш. // *ЖПС.* 1993. Т. 58. № 2. С. 102.
11. Горбачевич С.К., Сахарук С.А. // *ЖПС.* 1994. Т. 60. № 5-6. С. 416.
12. Буров Л.И., Горбачевич С.К., Томин В.И. // *ЖПС.* 1997. Т. 64. № 3. С. 353.
13. Пугачев В.Л., Карякин А.В., Чибисов А.К. // *ЖПС.* 1974. 21. № 3. С. 481.

Поступила в редакцию 30.11.2000

Горбачевич Сергей Константинович – кандидат физико-математических наук.
Михневич Светлана Юрьевна – аспирантка. Научный руководитель С.К. Горбачевич.
Смирнова Ольга Юрьевна – аспирантка. Научный руководитель С.К. Горбачевич.

УДК 535.33-535.36

М.В. БАРАШКОВ, А.И. КОМЯК, С.Н. ШАШКОВ

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛЕ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

Raman spectra of a crystal of sodium sulphate have been obtained experimentally at temperature range from 293 to 460 K. The triple heat bridge method is used to measure heat capacities of sodium sulphate.

Фазовые переходы кристалла сульфата натрия (Na_2SO_4) изучались многими авторами [1–3], но до сих пор имеющиеся в литературе данные о количестве различных фаз в этом соединении и последовательности переходов между ними расходятся. Несмотря на отмеченные расхождения, кристаллы сульфата натрия могут быть использованы как модели для исследования взаимосвязи их микроструктурных особенностей со спектроскопическими параметрами. Важную роль при этом играет колебательная спектроскопия, которая является источником ценной информации о строении исследуемого вещества, силах взаимодействий между частицами, об их движении.

В данной работе методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света исследовался при различных температурах кристалл Na_2SO_4 . Результаты сопоставлялись с калориметрическими исследованиями того же кристалла.

Спектры КР регистрировались на спектрометре ДФС-52 с разрешением 1 см^{-1} . Использовалось излучение аргонового лазера ЛГН-503 с длиной волны $\lambda=488 \text{ нм}$. Спектры снимались при использовании специальной термостатируемой ячейки, температура в которой поддерживалась с точностью $\pm 1 \text{ К}$ в диапазоне $293\text{--}460 \text{ К}$. Калориметрические измерения выполнялись на автоматизированном дифференциальном калориметре, в котором используется принцип тройного теплового моста [4]. Скорость нагрева составляла $0,8\pm 0,05 \text{ К/мин}$. Образец имел массу приблизительно $1,7291 \text{ г}$ и предварительно охлаждался до 270 К .

Результаты измерений приводятся на рис. 1 и 2.

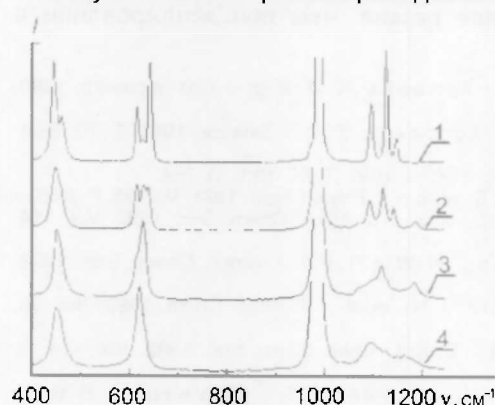


Рис. 1. Неполяризованные спектры КР кристалла Na_2SO_4 при различных температурах: 1 – 293 К, 2 – 435, 3 – 445, 4 – 466 К

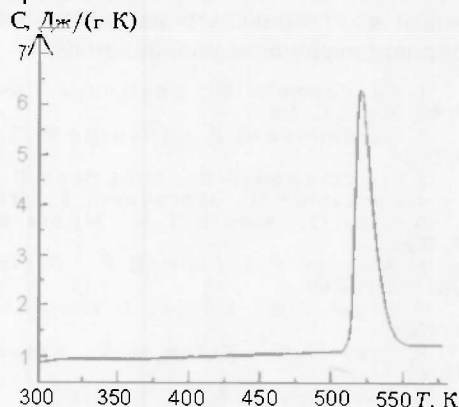
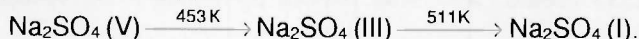


Рис. 2. Калориметрические измерения мелкокристаллического Na_2SO_4

Для корректной интерпретации полученных результатов необходимо учитывать, что в интервале температур $450\text{--}520 \text{ К}$ кристалл Na_2SO_4 претерпевает ряд структурных переходов. Согласно [5] схема этих переходов может быть представлена в виде:



Римскими цифрами указаны различные фазовые состояния Na_2SO_4 . При комнатной температуре сульфат натрия одновременно существует в стабильной фазе (V) и метастабильной (III). Последняя медленно (более чем через год) превращается в (V) при нормальных условиях. По некоторым данным [6–8] существуют еще дополнительно две промежуточные фазы Na_2SO_4 – (II) и (IV).

Перейдем к анализу спектроскопических измерений, учитывая структурные характеристики сульфата натрия. Согласно [2, 3] кристалл Na_2SO_4 в фазах (V) и (III) относится к ромбической сингонии пространственных групп $Fddd (D_{2h}^{14})$ и $Cmcm (D_{2h}^{11})$ соответственно. Элементарная ячейка содержит 8 и 4 формульные единицы. Структура фазы (I) может быть описана в рамках гексагональной пространственной группы $P6_3/mmc (D_{6h})$ с $Z=2$ [1]. Структурные характеристики (II) и (IV) фаз в литературе отсутствуют.

Для свободного сульфатного иона SO_4^{2-} с T_d -симметрией теория и эксперимент предсказывают четыре фундаментальных колебания: $\nu_1(A_1)=981 \text{ см}^{-1}$ (невыврожденное), $\nu_2(E)=451 \text{ см}^{-1}$ (дважды вырожденное), $\nu_3(F_2)=1104 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_4(F_2)=613 \text{ см}^{-1}$ (трижды вырожденное). При понижении симметрии происходит снятие вырождения колебаний и изменение их волновых чисел. Согласно [1–3] локальная симметрия кристаллов сульфатного аниона в разных фазах будет различна: для фазы (V) – D_2 , для (III) – C_{2v} и для (I) – $C_{3v}(C_3)$. Результаты фактор-группового анализа примитивных ячеек кристаллов Na_2SO_4 в разных фазах предсказывают для внутренних колеба-

нии сульфатного аниона различные приводимые колебательные представления: $\Gamma_{(V)} = 3A_g + 2B_{1g} + 2B_{2g} + B_{3g} + 3A_u + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u}$, $\Gamma_{(III)} = 4A_g + 2B_{1g} + B_{2g} + 2B_{3g} + A_u + 2B_{1u} + 4B_{2u} + 2B_{3u}$ и т. п.

С целью более корректного отнесения особенностей, проявляющихся в спектрах КР, нами рассматривались тензоры поляризуемости для внутренних нормальных колебаний SO_4^{2-} в кристалле Na_2SO_4 (V). Компоненты тензоров составлялись из относительных интенсивностей линий КР для разных ориентаций монокристалла, положений анализатора и поляризатора. Тензоры поляризуемости имеют следующий вид:

$$\begin{array}{ll}
 994 \text{ см}^{-1} (A_g) & \begin{pmatrix} 39962 & 1768 & 1610 \\ 1768 & 30233 & 1737 \\ 1610 & 1737 & 37712 \end{pmatrix} & 450 \text{ см}^{-1} (A_g) & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2267 & 932 \\ 0 & 932 & 2415 \end{pmatrix} \\
 467 \text{ см}^{-1} (A_g) & \begin{pmatrix} 3305 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 930 \end{pmatrix} & 1103 \text{ см}^{-1} (B_{2g}) & \begin{pmatrix} 0 & 467 & 3941 \\ 467 & 0 & 0 \\ 3941 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 1133 \text{ см}^{-1} (B_{3g}) & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1751 & 2267 \\ 0 & 2267 & 1414 \end{pmatrix} & 1154 \text{ см}^{-1} (B_{1g}) & \begin{pmatrix} 0 & 4386 & 845 \\ 4386 & 0 & 0 \\ 845 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 620 \text{ см}^{-1} (B_{2g}) & \begin{pmatrix} 0 & 592 & 4008 \\ 592 & 0 & 0 \\ 4008 & 0 & 0 \end{pmatrix} & 633 \text{ см}^{-1} (B_{1g}) & \begin{pmatrix} 0 & 2436 & 592 \\ 2436 & 0 & 0 \\ 592 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 648 \text{ см}^{-1} (B_{3g}) & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1398 & 1716 \\ 0 & 1716 & 1144 \end{pmatrix} & &
 \end{array}$$

Отнесение к тому или иному неприводимому представлению проведено по [9], где указывается, что для колебаний A_g , B_{1g} , B_{2g} и B_{3g} характерны тензоры следующих типов:

$$\begin{pmatrix} a & & \\ & b & \\ & & c \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} & d & \\ d & & \\ & & \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} & & e \\ & e & \\ e & & \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} & & f \\ & f & \\ f & & \end{pmatrix}$$

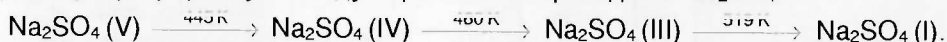
Внутренние колебания сульфатной группы в кристалле Na_2SO_4 , см^{-1}

Соединение	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
Na_2SO_4 (фаза V)	994	450	1103	620
	—	467	1133	633
	—	—	1154	648
Na_2SO_4 (фаза IV)	993	455	1080	621
	—	—	1122	633
	—	—	1192	—
Na_2SO_4 (фаза III)	993	458	1104	628
	—	—	1133	—
	—	—	1178	—

Подобная информация полезна и при рассмотрении спектров КР Na_2SO_4 в других фазах. Мы следили за трансформацией полос, отнесенных к сульфатному иону, при изменении температуры образца (в случае перехода к другим фазам). В спектре КР (см. рис. 1) при температуре 435 К начинаются видоизменения – появляются дополнительные линии, происходит перераспределение интенсивностей полос. Согласно [6–8] такие изменения спектров могут быть объяснены появлением фазы Na_2SO_4 (IV). В интервале температур 435 К < T < 440 К существуют одновременно две фазы сульфата натрия – (V) и (IV). При дальнейшем повышении температуры до 445 К остается только (IV) фаза, которой соответствуют частоты, приведенные в таблице. Еще один фазовый переход в кристалле сульфата натрия, согласно нашим спектроскопическим исследованиям, имеет место при температуре приблизительно 460 К. В спектре наблюдаются дальнейшие изменения (см. рис. 1, таблицу).

На основании представленных на рис. 2 калориметрических измерений мелкокристаллического порошка сульфата натрия можно сделать заключение о существовании фазового перехода при температуре 519 К. Согласно обозначениям [5] это является переходом из (III) в (I). Можно вычислить удельную энтальпию данного фазового превращения: $\Delta H_{[509,5; 565]} = 76,2$ Дж/г. На калориметрической кривой $C=C(T)$ отсутствуют пики, соответствующие иным переходам. По-видимому, это объясняется малостью энтальпий соответствующих процессов.

Таким образом, согласно нашим исследованиям (спектроскопия и калориметрия), существует следующая схема переходов в Na_2SO_4 :



Следует заметить, что спектральные исследования кристалла Na_2SO_4 при различных температурах более чувствительны к микроструктурным изменениям и позволяют изучать фазовые превращения in-situ.

1. Naruse H., Tanaka K., Morikawa H. et al. // Acta Cryst. 1987. Vol. B43. P. 143
2. Mehrotra B.N. // Z. Kristallographie. 1981. Bd. 155. S. 159.
3. Nord A.G. // Acta Chem. Scandinavica. 1973. Vol. 27. P. 814
4. Kabo A.G., Diky V.V. // Termochimica Acta. 2000. Vol. 347. P. 79.
5. Bin Xu // In-situ Raman Spectroscopic Study of Phases and its Transitions on Single levitated Na_2SO_4 Microparticle. Bochum, 1999.
6. Choi B.K., Lockwood D.J. // Solid State Communications. 1989. Vol. 72. № 1. P. 133.
7. Choi B.K., Labbe H.J., Lockwood D.J. // Solid State Communications. 1990. Vol. 74. № 2. P. 109.
8. Choi B.K., Lockwood D.J. // Solid State Communications. 1990. Vol. 76. № 6. P. 863.
9. Пуле А., Матье Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. М., 1973.

Поступила в редакцию 07.10.2000

Барашков Михаил Валерьевич – аспирант. Научный руководитель А.И. Комяк.
Комяк Анатолий Иванович – доктор физико-математических наук.
Шашков Сергей Николаевич – кандидат физико-математических наук.

УДК 537.311

А.Н. ДЕРКАЧ, С.В. ГРАНЬКО, Ф.Ф. КОМАРОВ, А.В. ЛЕОНТЬЕВ, Т.Е. СУГАКОВА

ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ ФОТОРЕЗИСТИВНЫХ МАСОК В ТЕХНОЛОГИИ КМОП-ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ

The problem questions of the ion beam masking in microelectronics are considered. It shown, that the decision of the put task consists of two parts: a choice of optimum thickness of a protective mask and control of the technological defect.

В последнее время развитие микроэлектроники определялось прогрессом в конструировании и развитием физических основ функционирования приборов. В настоящее время, когда основные принципы создания микроэлектронных приборов достаточно известны, массовое производство схем с большой плотностью элементов предъявляет высокие требования к технологическим процессам формирования элементной базы, в частности, возрастает роль ионной имплантации. Повышение степени интеграции предъявляет высокие требования к блоку операций, обеспечивающих маскирование ионного пучка. Учитывая, что одним из основных материалов маскирующего покрытия являются фоторезисты (ф/р), то их влияние на образование технологических дефектов имеет чрезвычайно важное значение. Так, если при формировании элементной базы по n -МОП-технологии применяется до 10 операций фотолитографии, из которых маскирование ионного легирования обеспечивают три (изделие K565PY11), то при формировании элементной базы по БИКМОП-технологии применяется до 22 операций фотолитографии, из которых маскирование обеспечивают около 12 (изделие ILA8362A).

