



БЕЛОРУССКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ЖУРНАЛ
БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ФИЗИКА

JOURNAL
OF THE BELARUSIAN STATE UNIVERSITY

PHYSICS

Издается с января 1969 г.
(до 2017 г. – под названием «Вестник БГУ.
Серия 1, Физика. Математика. Информатика»)

Выходит три раза в год

2

2020

МИНСК
БГУ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

- Главный редактор** АНИЩИК В. М. – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры физики твердого тела физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
E-mail: anishchik@bsu.by
- Заместитель главного редактора** ВОРОПАЙ Е. С. – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
E-mail: voropay@bsu.by
- Ответственный секретарь** КАБАНОВА О. С. – кандидат физико-математических наук; научный сотрудник лаборатории нелинейной оптики и спектроскопии кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
E-mail: kabanovaos@bsu.by
- Бондаренко Г. Г.** Московский институт электроники и математики Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики», Москва, Россия.
- Воеводин В. Н.** Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий Национальной академии наук Украины, Харьков, Украина.
- Жуковский П. В.** Люблинский технический университет, Люблин, Польша.
- Кислицин С. Б.** Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан, Алма-Ата, Казахстан.
- Козлов С. А.** Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия.
- Кучинский П. В.** НИУ «Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко» Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
- Максименко С. А.** НИУ «Институт ядерных проблем» Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
- Малый С. В.** Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
- Маскевич С. А.** Международный государственный экологический институт им. А. Д. Сахарова Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
- Машлан М.** Оломоуцкий университет им. Палацкого, Оломоуц, Чехия.
- Патрин А. А.** Кошалинский технический университет, Кошалин, Польша.
- Погребняк А. Д.** Сумский государственный университет, Сумы, Украина.
- Ремнев Г. Е.** Томский политехнический университет, Томск, Россия.
- Тиванов М. С.** Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
- Толстик А. Л.** Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
- Туроверов К. К.** Институт цитологии Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия.
- Чалов В. Н.** Имперский колледж Лондона, Лондон, Великобритания.
- Шандаров С. М.** Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, Россия.
- Хайнцманн Р.** Институт физической химии Йенского университета, Йена, Германия.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

- Ануфрик С. С.** Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь.
- Гусев О. К.** Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь.
- Казак Н. С.** Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Килин С. Я.** Национальная академия наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Кононов В. А.** СП «ЛОТИС ТИИ», Минск, Беларусь.
- Малаяревич А. М.** Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь.
- Пенязьков О. Г.** Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Пилипенко В. А.** Государственный центр «Белмикрoанализ» филиала НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл» – управляющей компании холдинга «Интеграл», Минск, Беларусь.
- Плетюхов В. А.** Брестский государственный университет им. А. С. Пушкина, Брест, Беларусь.
- Семченко И. В.** Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины, Гомель, Беларусь.
- Федосюк В. М.** ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь.
- Шкадаревич А. П.** Научно-производственное унитарное предприятие «Научно-технический центр “ЛЭМТ” БелОМО», Минск, Беларусь.

EDITORIAL BOARD

- Editor-in-chief** **ANISHCHIK V. M.**, doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of solid-state physics, faculty of physics, Belarusian State University, Minsk, Belarus.
E-mail: anishchik@bsu.by
- Deputy editor-in-chief** **VOROPAY E. S.**, doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics, Belarusian State University, Minsk, Belarus.
E-mail: voropay@bsu.by
- Executive secretary** **KABANOVA O. S.**, PhD (physics and mathematics); researcher at the laboratory of nonlinear optics and spectroscopy, department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics, Belarusian State University, Minsk, Belarus.
E-mail: kabanovaos@bsu.by
- Bondarenko G. G.** Moscow Institute of Electronics and Mathematics of the National Research University «Higher School of Economics», Moscow, Russia.
- Voevodin V. N.** Institute of Solid State Physics, Materials Science and Technologies, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, Ukraine.
- Zhukowski P. V.** Lublin University of Technology, Lublin, Poland.
- Kislitsin S. B.** Institute of Nuclear Physics of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan.
- Kozlov S. A.** Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia.
- Kuchinski P. V.** A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
- Maksimenko S. A.** Institute for Nuclear Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
- Maly S. V.** Belarusian State University, Minsk, Belarus.
- Maskevich S. A.** International Sakharov Environmental Institute of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
- Maslan M.** Palacký University, Olomouc, Czech Republic.
- Patryn A. A.** Politechnika Koszalińska, Koszalin, Poland.
- Pogrebnjak A. D.** Sumy State University, Sumy, Ukraine.
- Remnev G. E.** Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia.
- Tivanov M. S.** Belarusian State University, Minsk, Belarus.
- Tolstik A. L.** Belarusian State University, Minsk, Belarus.
- Turoverov K. K.** Institute of Cytology, Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia.
- Chalov V. N.** Imperial College London, London, United Kingdom.
- Shandarov S. M.** Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, Russia.
- Heintzmann R.** Institute of Physical Chemistry of the Jena University, Jena, Germany.

EDITORIAL COUNCIL

- Anufrik S. S.** Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Belarus.
- Gusev O. K.** Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus.
- Kazak N. S.** B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Kilin S. Y.** National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Kononov V. A.** «LOTIS TII», Minsk, Belarus.
- Malyarevich A. M.** Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus.
- Penyazkov O. G.** A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Pilipenko V. A.** JSC «Integral», Minsk, Belarus.
- Platyukhov V. A.** Brest State University named after A. S. Pushkin, Brest, Belarus.
- Semchenko I. V.** Francisk Scorina Gomel State University, Gomel, Belarus.
- Fedosyuk V. M.** SSPA «Scientific and Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus», Minsk, Belarus.
- Shkadarevich A. P.** Unitary Enterprise «STC “LEMT” of the BelOMO», Minsk, Belarus.

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES

УДК 535.35

ДИНАМИКА ТЕРМОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АБЛЯЦИОННЫХ ФАКЕЛОВ СЕРЕБРА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

К. В. КОЗАДАЕВ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Описан подход к моделированию термодинамических параметров пара в абляционном факеле серебра, распространяющемся при атмосферном давлении. Предлагаемая полуэмпирическая модель основана на модификации модели Анисимова – Лукьянчука с учетом теории динамической конденсации Зельдовича – Райзера. Процесс динамической конденсации сферических (или полусферических) абляционных факелов можно графически представить как прохождение в расширяющемся пароплазменном облаке от периферии к центру трех пространственных концентрических сферических волн. Это волна «насыщения» (соответствующая моменту пересечения пуассоновской адиабаты с адиабатой насыщения на фазовой диаграмме состояний пара), волна «впрыскивания» зародышей будущих капель (момент наибольшего переохлаждения пара в факеле) и волна «закалки» (стабилизация степени конденсации пара в факеле). Благодаря модификации ряда оснований модели Анисимова – Лукьянчука удалось предложить адекватное описание термодинамических процессов, протекающих при нормальном атмосферном давлении.

Ключевые слова: абляционный факел; теория Зельдовича – Райзера; динамическая конденсация; наночастицы металлов.

Образец цитирования:

Козадаев КВ. Динамика термодинамических параметров абляционных факелов серебра при атмосферном давлении. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2020;2: 4–9 (на англ.).
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-4-9>

For citation:

Kozadaev KV. Dynamics of thermophysical parameters of silver ablation jets at atmospheric pressure. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2020;2:4–9.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-4-9>

Автор:

Константин Владимирович Козадаев – доктор физико-математических наук, доцент; проректор по учебной работе и интернационализации образования.

Author:

Konstantin V. Kozadaev, doctor of science (physics and mathematics), docent; vice-rector ofr academic affairs and internationalization of education.
kozadaevkv@bsu.by

DYNAMICS OF THERMOPHYSICAL PARAMETERS OF SILVER ABLATION JETS AT ATMOSPHERIC PRESSURE

K. V. KOZADAEV^a

^a*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*

The paper demonstrates an approach to modeling the thermophysical parameters of vapor in an ablative silver jet propagating at atmospheric pressure. The proposed semi-empirical model is based on the modification of the Anisimov – Luk'yanchuk model taking into account the Zeldovich – Raiser dynamic condensation theory. Such process of dynamic condensation of spherical (or semi-spherical) ablative jets can also be graphically represented as passing in the expanding vapor-plasma cloud of the three spatial concentric spherical waves from the periphery to the center of cloud. There are «saturation» wave (corresponding to the moment of crossing the Poisson adiabat with saturation adiabat at the phase diagram of vapor), wave of nuclear «etching» (the moment of greatest supercooling of vapor in the jet) and the «quenching» wave (stabilization of the condensation degree of the vapor in the jet). Due to the revision of a number of basements of the Anisimov – Luk'yanchuk model, it was possible to offer an adequate description of thermodynamic processes occurring at normal atmospheric gas pressure.

Keywords: ablative jet; the theory of Zeldovich – Raiser; dynamic condensation; nanoparticles of metals.

Introduction

The modes of laser ablation of metals have attracted the attention of researchers since the creation of the first laser sources of optical radiation in the middle of the last century. The description of the laser ablation jet expansion is associated with many fundamental difficulties. We can observe the complex phenomenon of the interaction of high-power pulsed laser radiation with a metal lattice, which leads to inhomogeneity and unsteadiness of resulting plasma jet. Experimental investigation of the laser ablation of metals is further complicated by the interaction of the jet with incident laser radiation and the significant influence of surrounding gases [1; 2]. At the same time, the modes of high-power nanosecond laser pulses are of considerable interest for research, since the duration of the leading edge of such pulses becomes comparable with the characteristic time scale of relaxation processes in a metal lattice, which allows us to develop extreme methods of metal processing [3].

The «hydrodynamic» model or the «explosive ablation» model can be used to describe such ablation processes [4]. The «hydrodynamic» model name follows the assumption that the initial dynamics of a plasma jet can be described by a complete system of hydrodynamic equations. It is assumed that at the initial stages of development of the ablative jet, its vapor exhibits behavior characteristic of a dense incompressible liquid. When modeling such processes, the complete system of hydrodynamic equations underlying the «hydrodynamic» model should be supplemented with the equation of state of the target substance and data on its heat capacity, thermal conductivity and electrical conductivity in a wide area of the phase diagram of states (including the critical point and the two-phase region). A consistent theory that reliably models such phenomena is currently not developed, and the available experimental facts are very limited [4]. This significantly limits the wide application of the «hydrodynamic» model to describe real ablation processes.

Nevertheless, S. I. Anisimov and B. S. Luk'yanchuk proposed a comparatively complete model for describing the processes occurring in such vapor jets after finishing of their formation (i. e., when their interaction with incident radiation stops). The model [4–8] is based on the application of the adiabatic expansion approximation of an axisymmetric or spherically symmetric vapor-plasma cloud with parabolic or rectangular initial internal temperature and density profiles into a vacuum, taking into account the processes of dynamic condensation according to the Zeldovich – Raiser theory [9]. Comparison of simulation results for Si, Ge and C jets (with initial conditions corresponding to laser ablation of these materials by intense nanosecond pulses) with experimental data [10] showed their good agreement even in the absence of fitting parameters.

In earlier papers [11; 12] it was made the adaptation of the main aspects of the Anisimov – Luk'yanchuk model to describe the processes occurring in ablative lead jets at atmospheric pressure. However, the problems of studying ablative jets of precious metals are of much greater practical interest, since they can serve as a source of the nanoscale phase of these metals, suitable for the formation of promising nanostructured materials. This article describes the dynamics of thermophysical parameters of ablative silver jets formed under conditions identical to nanosecond laser action and propagating at atmospheric pressure.

Model of propagation of silver ablation jet after exposure of a nanosecond laser pulse

In the Anisimov – Luk’yanchuk model, the following spherically symmetric model is proposed to describe the dynamics of expansion of an ablative jet into a vacuum [4]:

$$\Psi(t) = \left(\frac{R(t)}{R_0} \right)^2 = 1 + 2 \frac{u_0}{R_0} t + \left[\left(\frac{u_0}{R_0} \right)^2 + \frac{16E}{3MR_0^2} \right] t^2, \quad (1)$$

where $\Psi(t)$ – dimensionless function, describing the magnitude distribution of the leading edge of a spherical jet; $R(t)$ – dependence of the spherical jet radius on time; R_0 – initial radius of the jet; u_0 – initial velocity of jet propagation; E – initial internal energy of the jet vapor; M – mass of jet vapor.

At work [13], processes accompanying the laser ablation of metal (Pb, Zn, Cu, Ni, Ag, Au, Pt) targets at atmospheric pressure were studied. Parameters of laser pulses are: duration 20 ns, energy in pulse 200–300 mJ, power density 10^8 – 10^9 W/cm². Using experimentally determined data [13]: $u_0 = 7.1$ km/s; the average mass removed per pulse, $M = 0,15 \cdot 10^{-8}$ kg. Value $E = 1.5$ mJ is calculated using data [14] on the characteristic value of ablative loading of metals (the share of the energy of the affected radiation converted into the kinetic energy of the jet). At fig. 1, the solid curve corresponds to the substitution of the set initial data for silver ablative jet in (1). However, as it was noted at [12], this approximation gives a highly inflated jet size for lead ablative jet in comparison with experimental data [13] (which is not surprising, given the orientation of this approximation to the expansion of jet in a vacuum).

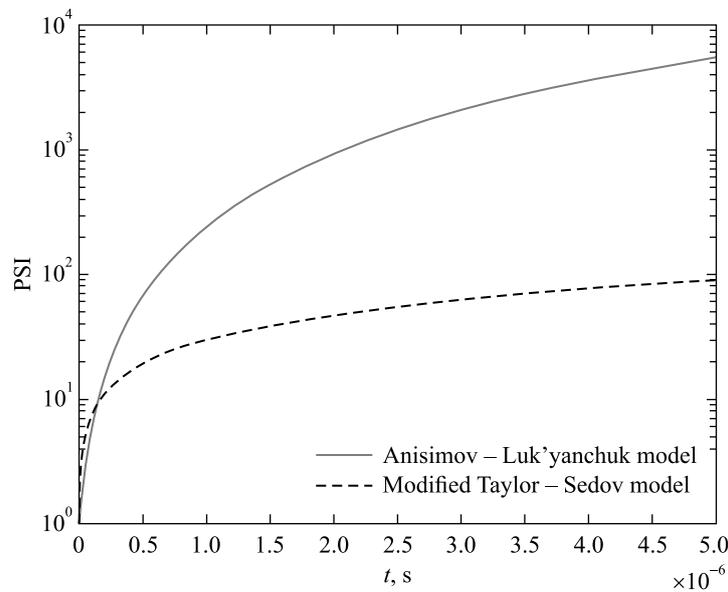


Fig. 1. Silver ablative jet propagation models

The better effect can be obtained by using the spherically symmetric approximation based on a modification [12] of the Taylor – Sedov model [15], which was originally used to describe the movement of the front of an explosive shock wave in buffer gases. The Taylor – Sedov approximation considers the case of propagation of a spherical shock wave in an ideal gas with a constant heat capacity. The source of expansion is a short-term point energy release, and the wave amplitude is so high that the initial (before the explosion) parameters of the buffer gas can be ignored. A characteristic feature of the consideration of the jet propagation process is the existence of an initial spherical cloud, i. e. the initial problem ceases to have a point character of energy input into the system.

This requires a corresponding transformation of the Taylor – Sedov relation to the form (2), where the movement of the shock wave front is determined by two-dimensional parameters: the explosion energy E and the initial density of the buffer gas ρ_g [12]:

$$\Psi(t) = \left(1 + \frac{\xi_0}{R_0} \left(\frac{E}{\rho_g} \right)^{1/5} t^{2/5} \right)^2 = \left(1 + \alpha_0 t^{2/5} \right)^2,$$

$$\alpha_0 = \frac{\xi_0}{R_0} \left(\frac{E}{\rho_g} \right)^{1/5}, \quad \xi_0 = \left\{ \frac{75(\gamma_g - 1)(\gamma_g + 1)^2}{16\pi(3\gamma_g - 1)} \right\}^{1/5}, \quad (2)$$

where γ_g – ratio of specific heat (adiabatic) of the buffer gas ($\gamma_g = \frac{7}{5}$, $\xi_0 = 1.014$).

Approximation (2) allows us to achieve a good correspondence with experimental data even without introducing fitting coefficients [13] (see fig. 1, dashed curve).

Model of spatial-temporal distributions of thermophysical parameters inside the silver ablation jet. The processes of dynamic condensation

In paper [12], it is proposed the model the spatial-temporal distributions of gas density inside the jet ρ and pressure P for the case of atmospheric gases. This model uses the degree of parabola up to 8 (provides a more real size of the transition zone from internal to external parameters) and obtain additional parameters that provide correct boundary conditions (density and pressure of atmospheric gases at the external boundary of the jet). As a result, we have the relations (3):

$$\rho(r, t) = \rho_0 (1 - \xi^8)^{3/2} (1 + \alpha_0 t^{2/5})^{-3} + \rho_g \xi,$$

$$P_P(r, t) = P_0 (1 - \xi^8)^{5/2} (1 + \alpha_0 t^{2/5})^{-5} + P_g \xi, \quad (3)$$

where $\xi = \frac{r}{R(t)}$ – dimensionless Lagrangian coordinate (inside the jet $0 \leq \xi \leq 1$), ρ_0 and P_0 – the density and pressure of vapor in the center of the jet at the initial moment, respectively, ρ_g and P_g – density and pressure of the buffer gas (air atmosphere), respectively.

Three-dimensional surfaces corresponding to the proposed space-time distributions of silver vapor pressure and density inside the jet are shown at the fig. 2.

According to the Zeldovich – Raiser theory [9], condensation must necessarily begin at some point during adiabatic expansion of vapor. This moment can be determined from the following considerations: on the phase diagram of the vapor states, its expansion occurs along the Poisson adiabat until the moment of saturation, i. e. until the intersection of the Poisson adiabat with the saturation adiabat given by the Clausius – Klayperon equation [9]. Further, continuing to follow the adiabat of Poisson, the vapor of the jet becomes supersaturated (supercooled), and conditions are created for the formation of nuclei of future drops. The rate of formation of condensation nuclei is exponentially dependent on the degree of vapor supersaturation, which is defined by

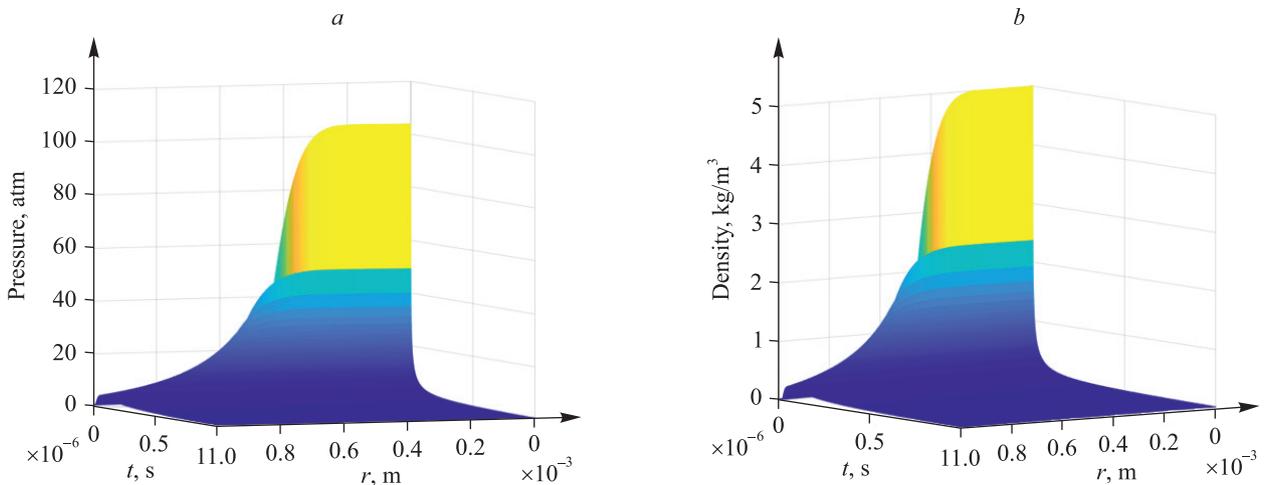


Fig. 2. Spatial-temporal distributions of pressure (a) and density (b) of silver vapor inside the jet

parameter of supercooling $\theta = \frac{T_{eq} - T}{T_{eq}}$, where T_{eq} is the temperature of the thermodynamic equilibrium for the given volume and pressure (temperature along vapor binodal line on the phase diagram separating stable and metastable states [8]).

Further, with a sharp increase in the degree of supersaturation of vapor, there is a bulk formation of condensation centers («etching» of nuclei), which due to the «sticking» of vapor molecules begin to grow in size. Accelerated formation of liquid drops in vapor due to the release of latent condensation energy stops the growth of the supercooling parameter and causes its decline. In this case, the process of nuclei formation, which is extremely sensitive to the degree of supersaturation, stops and in the future only the enlargement of the formed droplets occurs.

Due to the continued rapid expansion of the jet at this stage, gradual decrease in the number of acts of «sticking» of vapor molecules to the nuclei can be obtained, and subsequently we can observe their complete cessation. In this case, the degree of vapor condensation x (the ratio of the number of vapor atoms in the liquid phase to their total number) is stabilized, which corresponds to the so-called «quenching» of droplets [9]. Thus, in contrast to the equilibrium static condensation scenario, when the vapor is in a state of thermodynamic equilibrium at all stages, the maximum achievable degree of condensation in the case of rapid adiabatic expansion of the jet can be significantly less than 1 (in practice, $x = 0.1–0.3$ [4]).

The temperature dynamics in the center of the silver ablation jet ($\xi = 0$) is shown in fig. 3, *a*, where you can see these patterns. Initially, this parameter follows the Poisson adiabat and the value $T_c = 2901$ K corresponds to the moment when the Poisson adiabat intersects with the saturation adiabat. After reaching this value, the vapor becomes supersaturated and conditions for nuclei formation are created. The temperature in the jet center deviates from the Poisson's adiabat at the moment of bulk «etching» of nuclei (at $T_e = 1232$ K), corresponding to the maximum supercooling of vapor.

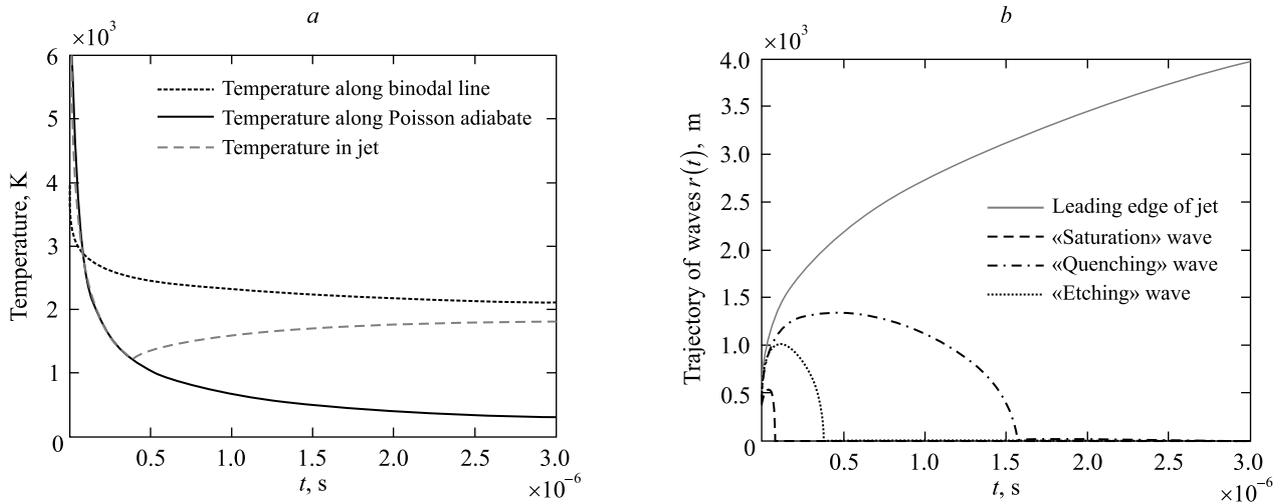


Fig. 3. Dynamic condensation in silver jets:
a – temperature dynamics in the center of the silver ablation jet ($\xi = 0$);
b – wave fronts of dynamic condensation

Described above process of dynamic condensation of silver ablative jets can also be graphically represented as passing of the three spatial concentric spherical waves in the expanding vapor-plasma cloud from the periphery to the center. There are «saturation» wave (corresponding to the moment of crossing the adiabatic Poisson curve with adiabatic saturation curve at the phase diagram of vapor), wave of nuclear «etching» (the moment of greatest supercooling) and the «quenching» wave (stabilization of the degree of condensation of the vapor) [4; 8]. To evaluate the spatial-temporal characteristics of the «saturation», «etching» and «quenching» waves, it is proposed to use the relations [8; 12] taking into account the jet expansion model (2):

$$r_c(t) = R_0(1 + \alpha_0 t^{2/5}) \sqrt{1 - \frac{T_c}{T_0}(1 + \alpha_0 t^{2/5})^2},$$

$$r_e(t) = R_0(1 + \alpha_0 t^{2/5}) \sqrt{1 - \frac{T_e}{T_0}(1 + \alpha_0 t^{2/5})^2},$$

$$r_q(t) = R_0 \left(1 + \alpha_0 t^{2/5}\right) \sqrt{1 - \left(\frac{4}{5} t_k \left(1 + \alpha_0 t^{2/5}\right)^3 \alpha_0 t^{-3/5}\right)^{1/2}}, \quad (4)$$

$$t_k = \frac{mV_0}{2\sigma_g} \sqrt{\frac{3m}{5k_B T_0}},$$

where $r_c(t)$, $r_e(t)$, $r_q(t)$ – radiuses «saturation», «etching» and «quenching» waves, respectively; σ_g – cross section of the collision process; $V_0 = \frac{1}{\rho_0}$ – specific volume of the jet; m – molar mass of Ag; k_B – Boltzmann constant.

Figure 3, *b*, shows the trajectories of «saturation», «etching» and «quenching» waves in the ablation jet of silver, constructed in accordance with (4). It should be noted that the time scale of model waves is in good agreement with experimental data [13] even without introducing fitting coefficients.

Conclusion

This paper demonstrates the possibility of adapting the Anisimov – Luk'yanchuk model to describe the processes of droplet formation in ablative silver jets at atmospheric pressure. Despite some differences due to the presence of buffer gases in the jet propagation zone, the proposed approach gives a good agreement with the experimental data, even in the absence of fitting parameters. It allows you to predict the development of an ablative laser jets when such initial conditions as the initial internal energy of the jet and the pressure of the surrounding gas change. This plays an important role in the development of a new technological direction: controlled laser-induced deposition of surface metal nanostructures at atmospheric pressure [16–18].

References

1. Stafe M, Marcu A, Puscas NN. *Pulsed laser ablation of solids*. Berlin: Springer Verlag Berlin Heidelberg; 2014. 233 p. (Springer Series in Surface Sciences; volume 53).
2. Anisimov SI, Khohlov VA. *Instabilities in laser-matter interaction*. Boca Raton: CRC Press; 1995. 143 p.
3. Goncharov VK, Kozadaev KV, Puzyrev MV, Stetsik VM. Dynamics of parameters of an erosion torch formed under the action of submicrosecond laser radiation on a zinc target. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2009;82(4):630–634. DOI: 10.1007/s10891-009-0243-4.
4. Anisimov SI, Luk'yanchuk BS. Selected problems of laser ablation theory. *Physics-Uspexhi*. 2002;45(3):293–324. DOI: 10.1070/PU2002v045n03ABEH000966.
5. Luk'yanchuk BS, Marine W, Anisimov SI. Condensation of vapor and nanoclusters formation within the vapor plume produced by ns-laser ablation of Si. *Laser Physics*. 1998;8(1/12):291–302.
6. Kuwata M, Luk'yanchuk B, Yabe T. Nanoclusters formation within the vapor plume, produced by ns-laser ablation: Effect of the initial density and pressure distributions. *Proceedings of SPIE*. 2000;4065:441–451. DOI: 10.1117/12.407397.
7. Arnold ND, Luk'yanchuk BS, Bityurin NM, Baeuerle D. Modeling of nanosecond-laser ablation: calculations based on a non-stationary averaging technique (spatial moments). *Proceedings of SPIE*. 1998;3343:484–504. DOI: 10.1117/12.321526.
8. Luk'yanchuk BS, Marine W, Anisimov SI, Simakina GA. Condensation of vapor and nanoclusters formation within the vapor plume, produced by ns-laser ablation of Si, Ge and C. *Proceedings of SPIE*. 1999;3618:434–452. DOI: 10.1117/12.352703.
9. Zel'dovich YaB, Raizer YuP. *Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena*. New York: Academic Press; 1967. 505 p.
10. Marine W, Luk'yanchuk B, Sentsis M. Silicon nanocluster synthesis by conventional laser ablation. *Vide: Science, Technique et Applications*. 1998;288:440–446.
11. Kozadaev KV. Possibility of applying a hydrodynamics model to describe the laser erosion of metals irradiated by high-intensity nanosecond pulses. *Quantum Electronics*. 2014;44(4):325–329. DOI: 10.1070/QE2014v044n04ABEH015345.
12. Kozadaev KV. Condensation of ablation plumes in the irradiation of metals by high-intensity nanosecond laser pulses at atmospheric pressure. *Quantum Electronics*. 2016;46(1):16–22. DOI: 10.1070/QE2016v046n01ABEH015801.
13. Goncharov VK, Kozadaev KV, Makarov VV, Shchegrikovich DV. Occurrence of erosion processes in the near-surface region of metals exposed to intense nanosecond laser pulses. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2013;86(4):798–804. DOI: 10.1007/s10891-013-0897-9.
14. Gus'kov KS, Gus'kov SYu. Efficiency of ablation loading and the limiting destruction depth of material irradiated by a high-power laser pulse. *Quantum Electronics*. 2001;31(4):305–310. DOI: 10.1070/QE2001v031n04ABEH001940.
15. Sedov LI. *Similarity and dimensional methods in mechanics*. New York: Academic Press; 1959. 440 p.
16. Goncharov VK, Kozadaev KV, Shchegrikovich DV. Laser synthesis of optical media with silver nanoparticles by nanosecond pulses at air. *Optical memory & Neural Networks (Information Optics)*. 2011;20(4):255–259. DOI: 10.3103/S1060992X11040023.
17. Goncharov VK, Kozadaev KV, Shchegrikovich DV. Laser synthesis and investigation of the spectral-morphological characteristics of aqueous colloids of noble metals (Ag, Au, Pt). *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2012;85(4):788–793. DOI: 10.1007/s10891-012-0715-9.
18. Mikitchuk AP, Kozadaev KV. Simulation of the electromagnetic properties of silver nanostructures on the solid substrate in the air atmosphere. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2017;1:100–107. Russian.

Received by editorial board 24.03.2020.

УДК 621.373.826:533.9+537.9

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ИТТРИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ В ВАКУУМЕ

Н. А. БОСАК¹⁾, А. Н. ЧУМАКОВ¹⁾, А. А. ШЕВЧЕНОК²⁾, Л. В. БАРАН³⁾,
В. В. МАЛЮТИНА-БРОНСКАЯ⁴⁾, А. Г. КАРОЗА¹⁾, А. А. ИВАНОВ¹⁾

¹⁾Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,
пр. Независимости, 68, 220072, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный аграрный технический университет,
пр. Независимости, 99, 220023, г. Минск, Беларусь

³⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

⁴⁾ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»,
пр. Независимости, 68, 220072, г. Минск, Беларусь

Проведены исследования тонких пленок, осажденных в вакууме ($2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) на кремниевую и стеклянную подложки при многоимпульсном высокочастотном (10–15 кГц) лазерном воздействии (плотность мощности лазерного излучения 100 МВт/см² и расстояние от мишени до подложки 40 мм), на керамику из оксида циркония ZrO₂, легированную оксидом иттрия 5 % Y₂O₃. Изучена морфология полученных пленок с помощью атомно-силовой микроскопии. Выявлены особенности спектров пропускания в видимой, ближней инфракрасной и средней инфракрасной области. Пропускание пленки оксида циркония на кремниевой подложке достигало 12 % в области спектра от 1,0 до 2,5 мкм, а в области от 2,6 до 6,0 мкм составляло 4,7 %. На стеклянной подложке пропускание на длине волны 643 нм равнялось 60 %, а на длине волны 2500 нм достигало 87 %. В средней инфракрасной области пропускание при волновом числе 2548 см⁻¹ составляло 70 % и достигало 75 % при 3566 см⁻¹. Вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики полученных пленок оксида циркония

Образец цитирования:

Босак НА, Чумаков АН, Шевченко АА, Баран ЛВ, Малютина-Бронская ВВ, Кароза АГ, Иванов АА. Структура и свойства пленок оксида циркония, легированных оксидом иттрия, полученных методом лазерного осаждения в вакууме. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2020;2:10–18.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-10-18>

For citation:

Bosak NA, Chumakov AN, Shevchenok AA, Baran LV, Malutina-Bronskaia VV, Karoza AG, Ivanov AA. Structure and properties of zirconium oxide films doped with yttrium oxide obtained by laser deposition in vacuum. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2020;2:10–18. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-10-18>

Авторы:

Николай Александрович Босак – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник центра «Физика плазмы».

Александр Никитич Чумаков – доктор физико-математических наук; заведующий лабораторией радиационной плазмодинамики.

Александр Аркадьевич Шевченко – кандидат технических наук, доцент; доцент кафедры физики агроэнергетического факультета.

Людмила Владимировна Баран – кандидат физико-математических наук; заведующая сектором обслуживания научных исследований кафедры физики твердого тела физического факультета.

Виктория Владимировна Малютина-Бронская – научный сотрудник.

Анатолий Григорьевич Кароза – ведущий инженер центра аналитических и спектральных измерений.

Алексей Александрович Иванов – младший научный сотрудник центра «Физика плазмы».

Authors:

Nikolai A. Bosak, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the center «Plasma physics».

n.bosak@ifanbel.bas-net.by

Aleksandr N. Chumakov, doctor of science (physics and mathematics); head of the laboratory of radiation plasma dynamics.

chumakov@dragon.bas-net.by

Aleksandr A. Shevchenok, PhD (engineering), docent; associate professor at the department of physics, faculty of agro-power.

alexsh56@mail.ru

Liudmila V. Baran, PhD (physics and mathematics); head of the research services sector, department of solid-state physics, faculty of physics.

baran@bsu.by

Victoria V. Malutina-Bronskaia, researcher.

malyutina@oelt.basnet.by

Anatoly G. Karoza, leading engineer at the center for analytical and spectral measurements.

Aliaxei A. Ivanov, junior researcher at the center «Plasma physics».

demaks94@gmail.com

характеризовались нелинейностью, включающей гистерезис, и, вероятно, обусловлены наличием дискретных поверхностных состояний с широким энергетическим спектром, связанных с наночастицами и нанокристаллическими включениями пленки.

Ключевые слова: высокочастотное лазерное воздействие; пассивный затвор; структура тонких пленок; $ZrO_2 + 5\% Y_2O_3$; спектр пропускания; видимая область; ближняя ИК-область; средняя ИК-область; вольт-амперная характеристика; вольт-фарадная характеристика.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF ZIRCONIUM OXIDE FILMS DOPED WITH YTTRIUM OXIDE OBTAINED BY LASER DEPOSITION IN VACUUM

N. A. BOSAK^a, A. N. CHUMAKOV^a, A. A. SHEVCHENOK^b, L. V. BARAN^c,
V. V. MALUTINA-BRONSKAYA^d, A. G. KAROZA^a, A. A. IVANOV^a

^a*B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,
68 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220072, Belarus*

^b*Belarusian State Agrarian Technical University, 99 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220023, Belarus*

^c*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*

^d*SSPA «Optics, Optoelectronics and Laser Technology»,
68 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220072, Belarus*

Corresponding author: A. A. Ivanov (demaks94@gmail.com)

The thin films deposited in vacuum ($2 \cdot 10^{-2}$ mm Hg) on the silicon and glass substrates under the multi-pulse high-frequency (10–15 kHz) laser exposure (laser radiation power density 100 MW/cm^2 and the distance from the target to the substrate 40 mm) for zirconium oxide ZrO_2 ceramics doped with yttrium oxide 5% Y_2O_3 . The morphology of the obtained films was studied using atomic force microscopy. The features of transmission spectra in the visible, near infrared and middle infrared region were revealed. The transmission of the zirconium oxide film on the silicon substrate reached 12% in the spectral region from 1.0 to 2.5 μm , and in the region from 2.6 to 6.0 μm was 4.7%. On a glass substrate, the transmittance at a wavelength of 643 nm was 60%, and at a wavelength of 2500 nm it reached 87%. In the middle infrared region, transmission at a frequency of 2548 cm^{-1} was 70% and reached 75% at a frequency of 3566 cm^{-1} . The volt-ampere and capacitance-voltage characteristics of the obtained zirconium oxide films were characterized by non-linearity, including hysteresis, and are probably due to the presence of discrete surface states with a wide energy spectrum associated with nanoparticles and nanocrystalline film inclusions.

Keywords: high-frequency laser effect; passive shutter; the structure of thin films $ZrO_2 + 5\% Y_2O_3$; transmission spectra; visible region; near infrared region; middle infrared region; volt-ampere characteristic; capacitance-voltage characteristic.

Введение

Материалы на основе диоксида циркония представляют значительный интерес во многих областях науки и техники [1–3]. Изготовление таких материалов с необходимыми эксплуатационными характеристиками основано на легировании ZrO_2 оксидами щелочно-земельных или редкоземельных металлов, что позволяет при относительно низких температурах получать высокотемпературные формы диоксида циркония: тетрагональную или кубическую [3]. Соединения на его основе входят в состав как конструкционных (лопатки турбин, режущий инструмент), так и функциональных материалов (твердотельные источники тока, медицинские изделия, мишени для распыления). Оксид циркония имеет большие перспективы применения в качестве high-k диэлектрика, так как обладает высокой диэлектрической проницаемостью, большой шириной запрещенной зоны (5,1 эВ) и высокой термической стабильностью с кремнием (до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) [4]. Формирование и исследование зависимости диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и ширины запрещенной зоны от содержания кислорода в смеси газов Ar и O_2 в процессе нанесения пленок оксида циркония методом реактивного магнетронного распыления представлены в работе [5]. Высокочастотное лазерное воздействие на керамическую распыляемую мишень [6] способно обеспечить эффективное получение пленок. В [7] показано, что технологическими режимами осаждения нанопленок можно управлять с помощью положительного потенциала на сетке по отношению к подложке, изменяя величину ионного потока на подложку и его длительность.

Цель работы – комплексное исследование лазерно-осажденных пленок оксида циркония, легированных оксидом иттрия.

Экспериментальная установка и методы исследований

Особенности высокочастотного многоимпульсного лазерного воздействия на металлы и композиционные материалы при атмосферном, пониженном и повышенном давлении окружающего их воздуха исследовались с помощью экспериментальной установки и диагностического комплекса (рис. 1), созданных на основе промышленного лазера ГОС-1001 (см. рис. 1, элемент 2). Применение полусферического резонатора с выносными зеркалами (*1* – глухое зеркало с радиусом кривизны 2,5 м; *3* – полупрозрачное плоское зеркало с коэффициентом отражения $\approx 37\%$ на длине волны излучения лазера 1,064 мкм) обеспечивало получение квазинепрерывных лазерных импульсов либо серии повторяющихся лазерных импульсов длительностью ~ 1 мкс в зависимости от юстировки резонатора. Однако режима регулярных импульсов длительностью ~ 85 нс на полувысоте с управляемой частотой повторения таких импульсов от 5 до 50 кГц удалось достичь лишь при использовании крупногабаритного пассивного затвора из радиационно-облученного фторида лития с F_2^- -центрами окраски *1*.

Для инициирования приповерхностной плазмы лазерное излучение (ЛИ) фокусировалось линзой *9* с фокусным расстоянием 62 мм на поверхность облучаемых материалов (*13*) в относительно однородное пятно диаметром 2 мм. Измерение энергии и регистрация формы импульсов воздействующего ЛИ осуществлялись с помощью прибора ИМО-2Н (*26*) и фотоприемников на основе фотоэлементов ФК-19 (*16, 18, 20, 25*) и фотодиодов ФД-10Г (*27*), сигналы с которых подавались на запоминающие осциллографы С8-14 и С8-13 (*28*). Плотность мощности ЛИ на поверхности мишени изменялась путем применения нейтральных светофильтров *5* в диапазоне 10^5 – 10^9 Вт/см².

Динамика формирования лазерных плазменных факелов, образуемых периодическими плазменными сгустками, изучалась высокоскоростными фотографическими и спектроскопическими методами с использованием камеры СФР (*19*), дифракционного либо призменного спектрографа и высокоскоростного киносекторографа (*11*). Установка была снабжена фотоприемной и регистрирующей аппаратурой (*16, 18, 28*), обеспечивающей фиксирование отраженного ЛИ в обратном направлении и под углом 35° ,

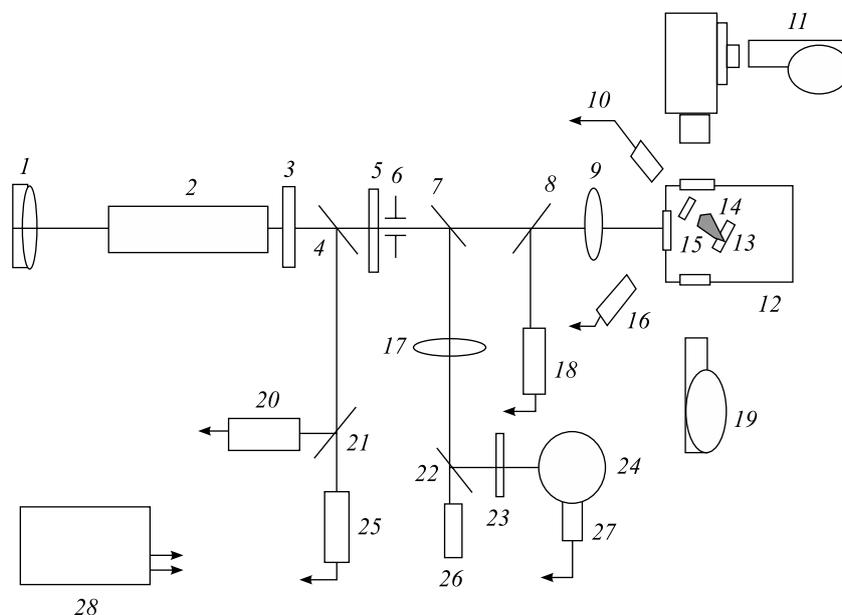


Рис. 1. Схема лазерной установки: *1* – пассивный затвор с LiF : F_2^- -центрами окраски, совмещенный с глухим зеркалом; *2* – активный элемент на неодимовом стекле; *3* – выходное зеркало; *4, 7, 8, 21, 22* – светоделители; *5, 23* – светофильтры; *6* – диафрагма; *9, 17* – фокусирующие линзы; *10* – фотодиод ФД-21КП; *11* – киносекторограф; *12* – вакуумная камера; *13* – мишень; *14* – плазменный факел; *15* – кремниевая подложка; *16, 18, 20, 25* – фотоприемники ФК-19; *19* – фоторегистратор; *24* – интегрирующая сфера; *26* – измеритель энергии ИМО-2Н; *27* – фотодиод ФД-10Г; *28* – блок осциллографов

Fig. 1. Laser circuit: *1* – passive gate with LiF : F_2^- – color centers, combined with a deaf mirror; *2* – active element on neodymium glass; *3* – output mirror; *4, 7, 8, 21, 22* – beam splitters; *5, 23* – light filters; *6* – aperture; *9, 17* – focusing lenses; *10* – photo diode PD-21KP; *11* – spectrograph; *12* – vacuum chamber; *13* – target; *14* – plasma torch; *15* – silicon substrate; *16, 18, 20, 25* – FK-19 photodetectors; *19* – photo recorder; *24* – integrating sphere; *26* – IMO-2H energy meter; *27* – photodiode PD-10G; *28* – oscilloscopes block

что позволяло наблюдать поведение этого излучения в процессе его воздействия на облучаемые материалы с помощью традиционных методик. Для измерения электрических потенциалов на мишенях использовался электрический зонд, согласованный с электронным осциллографом. Для проведения экспериментов в широком диапазоне давления установка оснащена вакуумной камерой (12) с устройством для откачки воздуха до $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., а также камерой высокого давления до 10 бар с необходимой газораспределительной и измерительной аппаратурой. Обе камеры снабжены оптическими окнами для ввода воздействующего ЛИ и вывода оптического излучения, применяемого в диагностических целях. При многоимпульсном высокочастотном лазерном облучении поверхности распыляемой мишени осуществлялось эффективное эрозионное плазмообразование [6]. Для реализации многоимпульсного режима генерации лазера с высокой частотой повторения импульсов внутри резонатора вблизи глухого зеркала установлен пассивный оптический затвор из радиационно-облученного кристаллического фторида лития LiF с F_2^- -центрами окраски. Частота повторения импульсов изменялась за счет варьирования уровня накачки лазера и оптической плотности затвора (рис. 2).

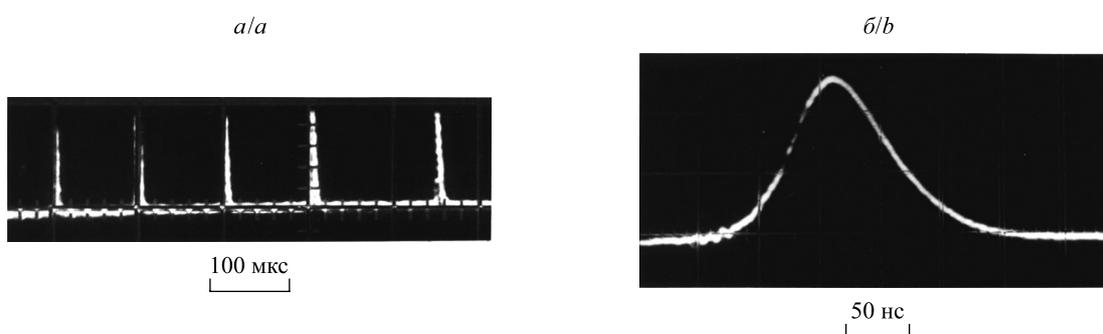


Рис. 2. Серия импульсов, генерируемая лазером с пассивным затвором (а), и форма отдельного импульса (б)

Fig. 2. A series of pulses generated by a laser with a passive shutter (a) and the shape of a separate laser pulse (b)

В качестве исходных материалов для получения распыляемых мишеней использованы промышленные микроразмерные порошки на основе диоксида циркония ДЦИ-5 по ТУ-344–2000 (ОАО «Чепецкий механический завод», Россия) квалификации «ч.», содержащего 99,3 % основного компонента ZrO_2 , легированного 5 мас. % Y_2O_3 , средней дисперсностью 5 мкм, насыпной плотностью $2,55 \text{ г/см}^3$. Распыляемые керамические мишени получали методом статического формования при давлении 500 МПа, спекание выполняли в камерной лабораторной электропечи в воздушной среде при температуре $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. В мишени содержалось около 80 % моноклинной фазы и 20 % тетрагональной фазы. Плотность мишени $5,94 \text{ г/см}^3$. Микроструктура исходной мишени представлена на рис. 3.

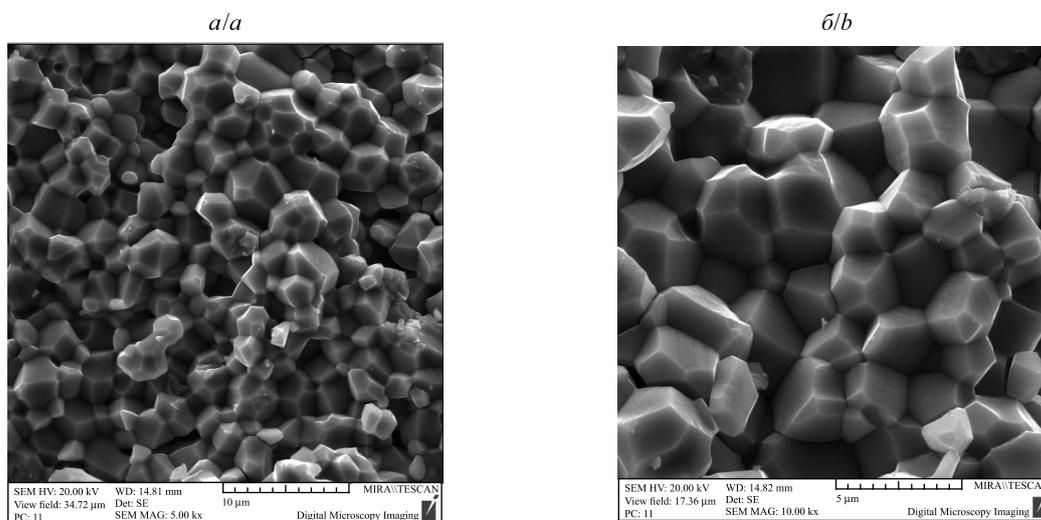


Рис. 3. Микроструктура керамики (спекание: $1700 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 ч 20 мин) на основе диоксида циркония (ДЦИ-5) при увеличении $\times 5000$ (а) и $\times 10\,000$ (б)

Fig. 3. Microstructure of zirconia-based ceramics (DTSI-5) (sintering $1700 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 h 20 min) at magnifications $\times 5000$ (a) and $\times 10\,000$ (b)

Морфология поверхности и шероховатость тонких пленок легированного оксида циркония, полученных на стеклянной и кремниевой подложках КДБ-12 (100), изучались методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 PRO (ЗАО «НТ-МДТ», Россия). Использовались бесконтактные кремниевые кантилеверы с коэффициентом жесткости 2,5–10,0 Н/м, резонансной частотой 115–190 кГц и радиусом кривизны острия 10 нм. Исследование морфологии поверхности проводилось методом постоянной силы в амплитудно-модуляционном режиме [8]. Для нахождения основных параметров шероховатости образцы сканировались в пяти различных точках и рассчитывалось среднее значение определяемой величины с помощью программного пакета обработки АСМ-изображений. Размер области сканирования для всех точек составлял 20×20 мкм.

Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) и вольт-фарадных характеристик (ВФХ) на частоте 100 кГц и 1 МГц выполнялось с использованием лабораторного стенда на основе измерителя иммитанса E7-20 при комнатной температуре. Указанные характеристики регистрировались при изменении напряжения прямого и обратного смещения в диапазоне от -12 до $+12$ В. Пропускание оптического излучения тонкими пленками в видимой области и ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне спектра измерялось на спектрофотометре Cary 500 Scan. Спектры пропускания в средней ИК-области регистрировались с помощью ИК-фурье-спектрометра NEXUS (*Thermo Nicolet*, США) в диапазоне волновых чисел $400\text{--}4000$ см⁻¹.

Методом многоимпульсного высокочастотного лазерного воздействия на поверхность распыляемой мишени получены пленки оксида циркония, легированного оксидом иттрия, на подложках из кремния КДБ-12 (100) и стекла. Осаждение макроскопически однородных тонких пленок ZrO_2 с легирующими добавками 5 % Y_2O_3 достигалось при плотности мощности ЛИ 100 МВт/см², частоте повторения импульсов 10–15 кГц, давлении в вакуумной камере $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. и расстоянии 40 мм от мишени до подложки.

На рис. 4, а, б, представлена морфология поверхности подложек, на которые наносились пленки. При сканировании области 20×20 мкм находилась средняя шероховатость поверхности – перепад высот, размер по оси z (разрешающая способность по оси z определяется характеристиками пьезосканера и составляет доли нанометра). При сканировании большого участка попадаются крупные образования, латеральный размер которых достигает 1 мкм (размер по оси x). Маленькие частицы с латеральным размером менее 10 нм при сканировании области 20×20 мкм не определяются. Участок сканирования 5×5 мкм выбирался на однородной поверхности между крупными образованиями, с тем чтобы крупные частицы в него не попадали. При описании АСМ-изображений размером 5×5 мкм используется латеральный размер структурных элементов, т. е. в плоскости xy . И если радиус кривизны кончика иглы превышает указанный размер структурных элементов, то их невозможно визуализировать.

Методом АСМ на кремниевых подложках обнаружены протяженные линейные дефекты поверхности с максимальной высотой неровностей 60 нм, при этом средняя шероховатость такой подложки не превышала 6 нм. Поверхность стеклянной подложки однородная, без структурных особенностей, средняя шероховатость 14 нм, а максимальная высота неровностей не более 40 нм.

При осаждении на кремний легированные пленки оксида циркония повторяют рельеф подложки, а средняя шероховатость поверхности составляет 38 нм. Так, на АСМ-изображениях (рис. 4, в) наблюдаются цепочки частиц легированного оксида циркония, сформировавшихся на дефектах подложки, со средним латеральным размером 200 нм и высотой 30 нм (рис. 4, д). При уменьшении области сканирования до 5×5 мкм методом АСМ выявить структурные особенности полученной пленки не удалось (рис. 5, а). Вероятно, размер структурных элементов меньше 10 нм, поэтому различить их с помощью кантилевера с радиусом кривизны кончика зонда 10 нм не представляется возможным. В промежутках между цепочками на ровной, гладкой поверхности с шероховатостью 5 нм встречаются отдельные крупные образования с латеральным размером 0,5–1,0 мкм и высотой до 160 нм (рис. 5, в).

При осаждении пленок $ZrO_2 + 5\% Y_2O_3$ на стеклянную подложку формируются наночастицы примерно таких же размеров, как и в пленке на кремниевой подложке (рис. 4, з, е; 5, б, з), но они расположены хаотично. Средняя шероховатость пленки также составляет 38 нм.

Спектр пропускания пленки оксида циркония $ZrO_2 + 5\% Y_2O_3$ на кремниевой подложке в видимой области и ближней ИК-области приведен на рис. 6, а, а в средней ИК-области – на рис. 6, б. В части спектра от 1,0 до 2,5 мкм пропускание достигает 12 %, а в средней ИК-области от 2,6 до 6,0 мкм составляет 4,7 %.

Спектр пропускания пленки оксида циркония $ZrO_2 + 5\% Y_2O_3$ на стеклянной подложке в видимой области и ближней ИК-области приведен на рис. 7, а, а в средней ИК-области – на рис. 7, б. Пропускание на длине волны 643 нм составляет 60 %, а на длине волны 2500 нм достигает 87 %. В средней ИК-области пропускание при волновом числе 2548 см⁻¹ равняется 70 % и достигает 75 % при 3566 см⁻¹.

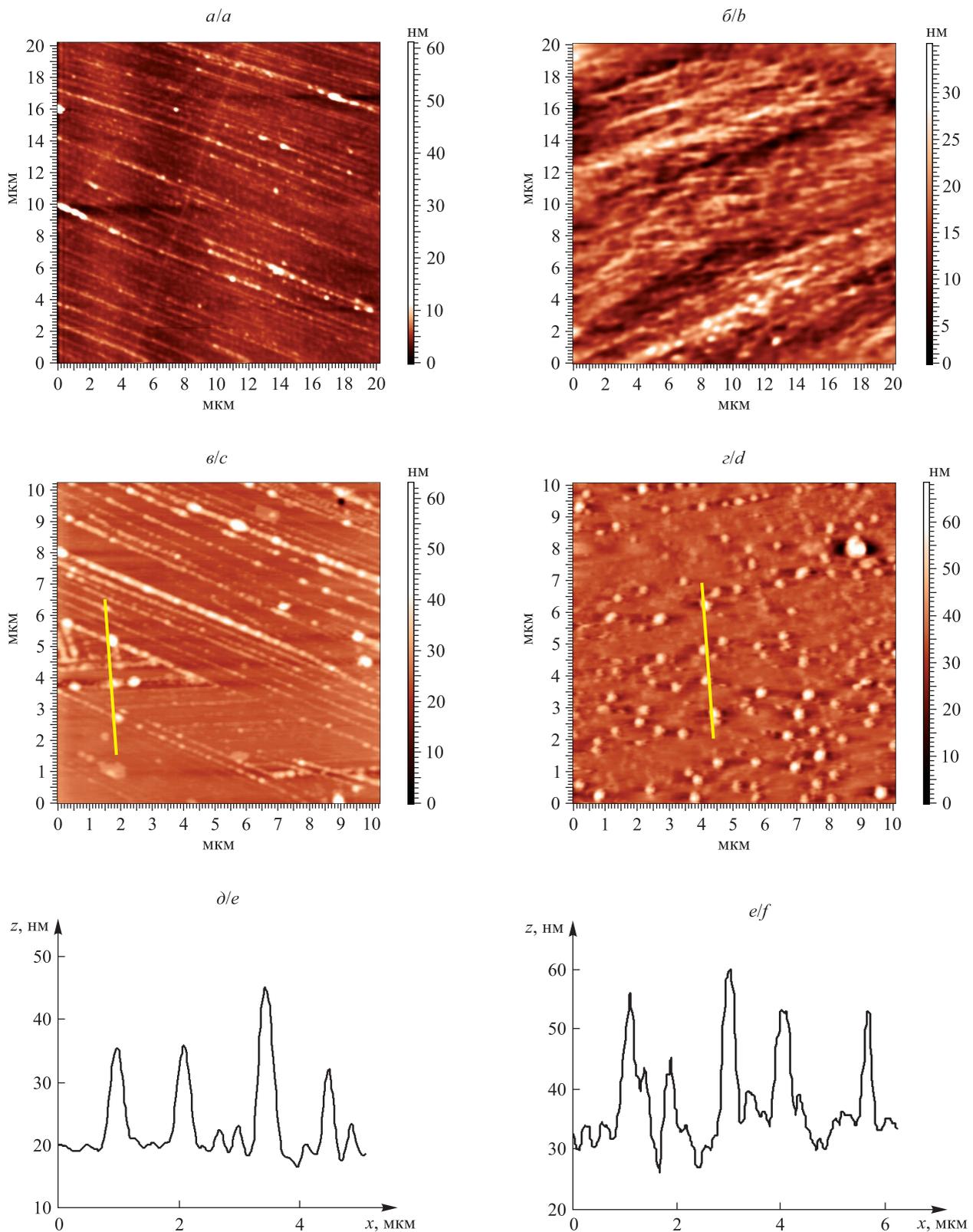


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности кремниевой (а) и стеклянной (б) подложек, пленок оксида циркония, легированного оксидом иттрия, осажденных на кремниевую (в) и стеклянную (г) подложки. Профили сечения рельефа поверхности пленок вдоль выделенной линии, осажденных на кремниевую (д) и стеклянную (е) подложки

Fig. 4. AFM images of the surface silicon substrate (a), glass substrate (b), yttrium oxide doped zirconia film deposited on the silicon (c) and glass (d) substrates. Profiles of the cross section of the surface relief of the films along the selected line deposited on a silicon (e) and glass (f) substrates

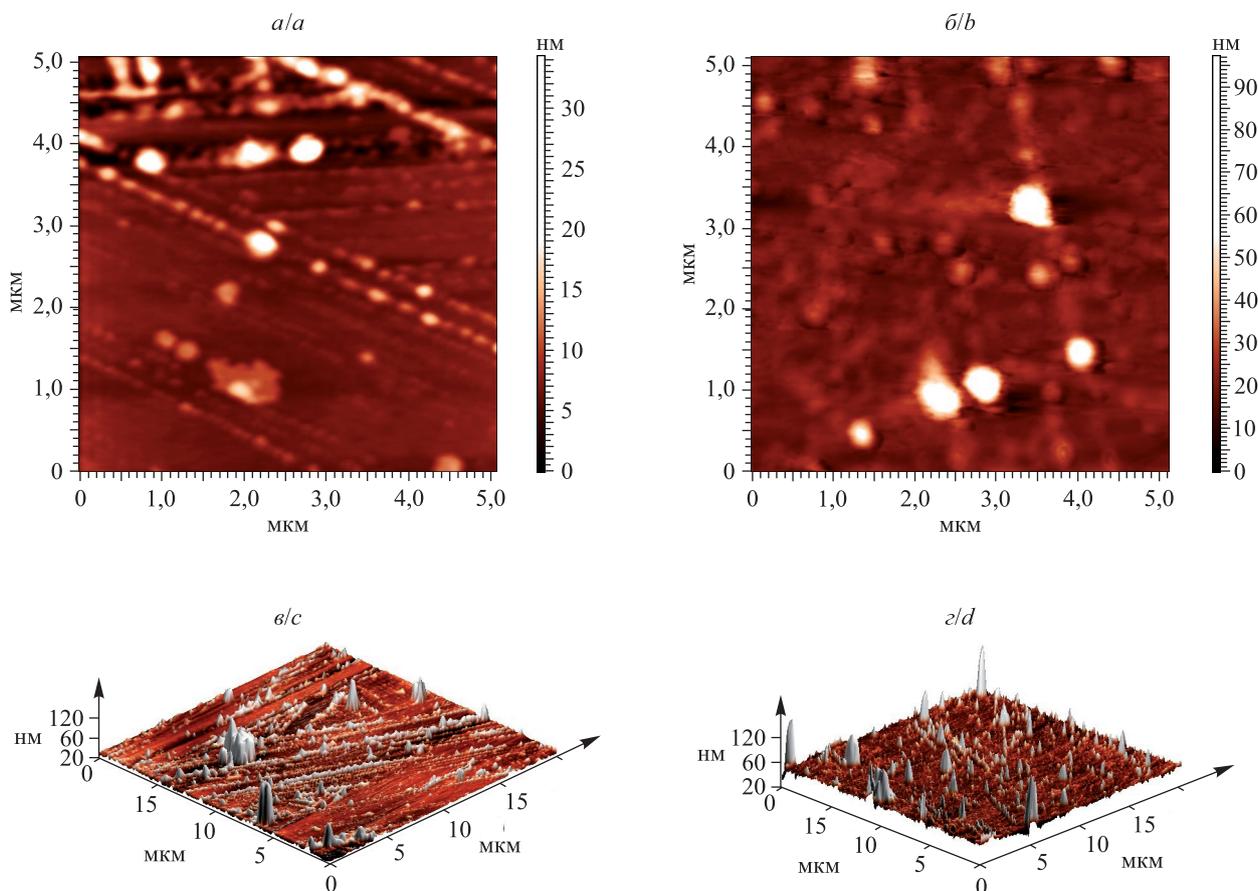


Рис. 5. АСМ-изображения поверхности лазерно-осажденной тонкой пленки оксида циркония $ZrO_2 + 5\% Y_2O_3$ на кремнии (а, в) и на стекле (б, г)

Fig. 5. AFM images of the surface of a laser-deposited thin film of zirconium oxide $ZrO_2 + 5\% Y_2O_3$ on silicon (a, c) and glass substrates (b, d)

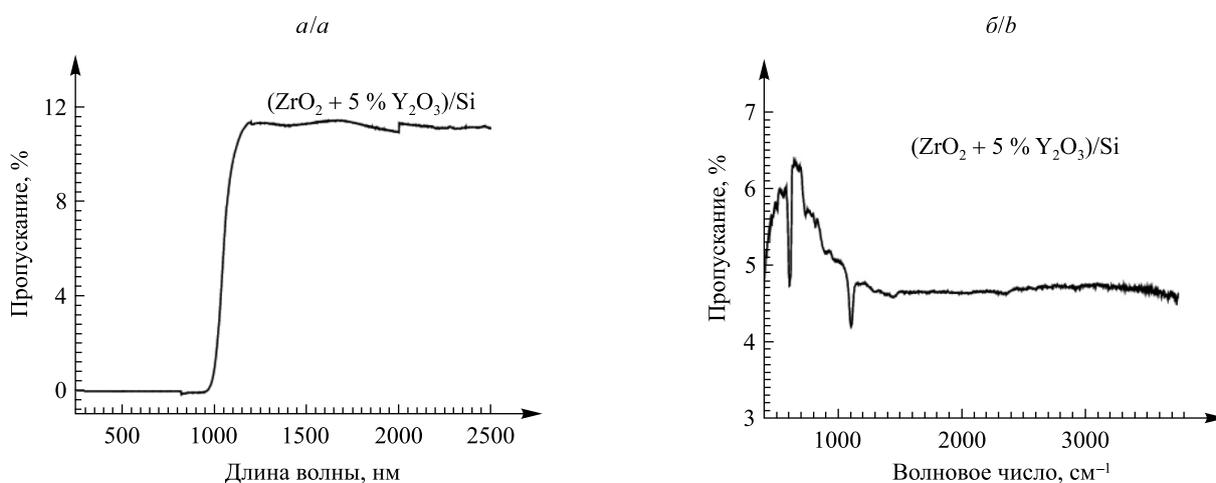


Рис. 6. Спектр пропускания пленки оксида циркония $ZrO_2 + 5\% Y_2O_3$ на кремниевой подложке в видимой, ближней ИК (а) и средней ИК (б) области

Fig. 6. Transmission spectrum of a laser-deposited $ZrO_2 + 5\% Y_2O_3$ film on a silicon substrate in the visible region and near infrared region (a), middle infrared region (b)

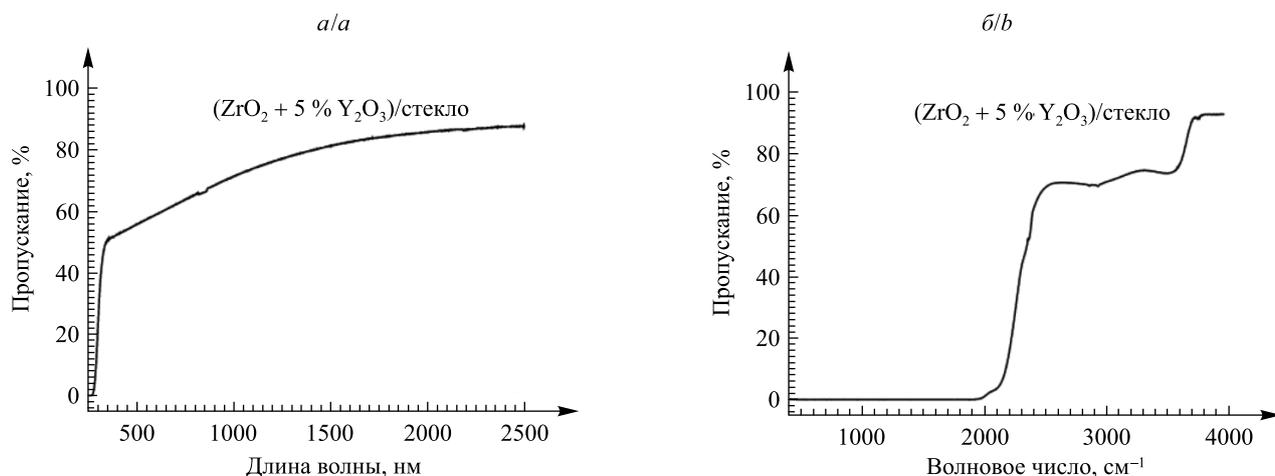


Рис. 7. Спектр пропускания пленки оксида циркония $ZrO_2 + 5\% Y_2O_3$ на стеклянной подложке в видимой, ближней ИК (а) и средней ИК (б) области

Fig. 7. Transmission spectrum of a laser-deposited $ZrO_2 + 5\% Y_2O_3$ film on a glass substrate in the visible region and near infrared region (а), middle infrared region (б)

На рис. 8 представлены ВАХ и ВФХ исследуемой пленки на кремниевой подложке. Анализ ВАХ показал, что механизм протекания тока в значительной мере обусловлен строением пленки, в частности наличием наноразмерных частиц, и имеет прыжковый и туннельный характер. На ВАХ видны участки с отрицательным дифференциальным сопротивлением (см. рис. 8, а), которые воспроизводятся при повторном измерении. Наличие таких участков говорит о возможном блокировании проводимости, которое обусловлено процессами перезарядки дискретных поверхностных состояний, связанных с наночастицами и нанокристаллическими включениями.

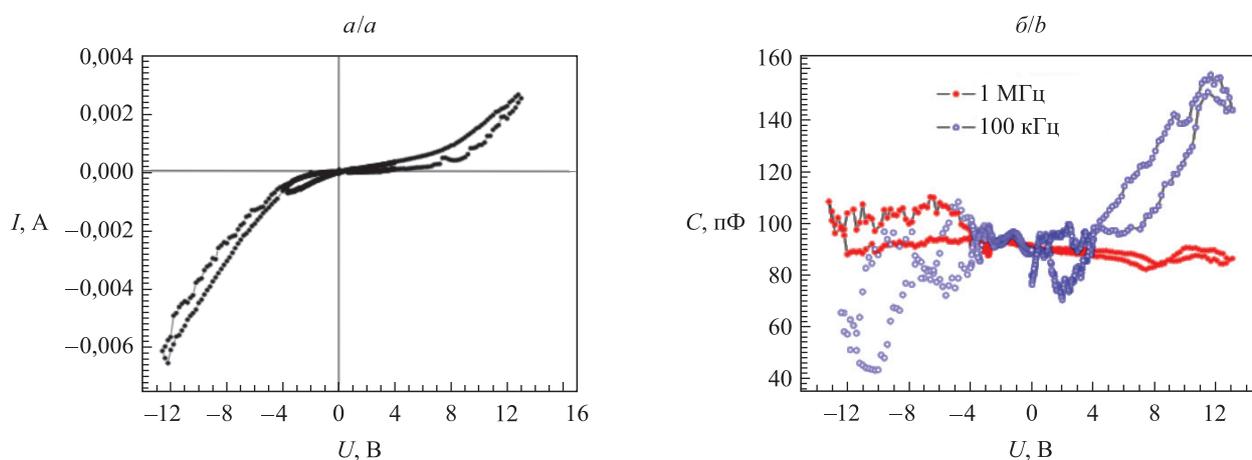


Рис. 8. Вольт-амперная (а) и вольт-фарадная (б) характеристики тонкой пленки оксида циркония, легированного оксидом иттрия, на кремнии

Fig. 8. Volt-ampere (а) and voltage-farad (б) characteristics of thin film of yttria doped zirconium oxide on silicon substrate

Следует также отметить, что в матрице, окружающей нанокристаллические включения, могут существовать дополнительные энергетические состояния, которые связаны с отдельными наночастицами, не входящими в указанные включения. Оксид циркония ZrO_2 – это диэлектрик с высокой диэлектрической проницаемостью (≈ 23). ВФХ исследуемой системы отличается от классической высокочастотной ВФХ МОП-структур. На ней наблюдаются множество максимумов и гистерезис, а также отсутствие участков, описывающих емкость диэлектрика и полупроводника, причем на частоте сигнала 100 кГц при положительных напряжениях смещения емкость структуры выше, чем на частоте сигнала 1 МГц. Такое поведение ВФХ может быть обусловлено наличием дискретных состояний с широким энергетическим спектром, связанных с морфологией и нестехиометричностью пленки [9–11].

Заклучение

Методами высокочастотного импульсного лазерного осаждения получены и исследованы пленки оксида циркония на кремниевой и стеклянной подложках, легированные оксидом иттрия с массовой долей 5 %. Данные пленки характеризуются нанокристаллической структурой, при этом на поверхности формируются частицы со средним латеральным размером 200 нм и высотой 30 нм, хаотично расположенные в случае осаждения на стеклянную подложку, и в виде протяженных линейных цепочек при осаждении на кремниевую подложку. Встречаются также отдельные крупные включения с латеральным размером 0,5–1,0 мкм и высотой до 160 нм. Пропускание пленки оксида циркония на кремниевой подложке в области спектра от 1,0 до 2,5 мкм достигает 12 %, а в области от 2,6 до 6,0 мкм составляет 4,7 %. ВАХ и ВФХ пленок оксида циркония характеризуются нелинейностью, включающей гистерезис, и обусловлены наличием дискретных поверхностных состояний с широким энергетическим спектром, связанных с наночастицами и нанокристаллическими включениями пленки.

Библиографические ссылки

1. Суздаев ИП. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства. *Успехи химии*. 2001;70(3):203–240.
2. Петрунин ВФ, Попов ВВ, Чжу Хунчжи, Тимофеев АА. Синтез нанокристаллических высокотемпературных фаз диоксида циркония. *Неорганические материалы*. 2004;40(3):303–311.
3. Шевченко ВЯ, Баринов СМ. *Техническая керамика*. Москва: Наука; 1993. 187 с.
4. Neubrand A, Schafer R, Thielicke B, Westerheide R, Schäuble R. Materials design studies for creep and thermal shock resistant oxide ceramic matrix composites. In: Singh M, Kerans RJ, Lara-Curzio E, Naslain R, editors. *HT-CMC5. Proceedings of the 5th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites; 2004 September 12–16; Seattle, USA*. Westerville: American Ceramic Society; 2005. p. 253–258.
5. Вилья Н, Голосов ДА, Завадский СМ, Мельников СН, Окоджи ДЭ. Формирование пленок оксида циркония методом реактивного магнетронного распыления. В: Углов ВВ, редактор. *Взаимодействие излучений с твердым телом. Материалы 12-й Международной конференции; 19–22 сентября 2017 г.; Минск, Беларусь*. Минск: Издательский центр БГУ; 2017. с. 438–440.
6. Минько ЛЯ, Чумаков АН, Босак НА. Об эффективном режиме эрозивного приповерхностного плазмообразования в воздухе при импульсно-периодическом лазерном воздействии. *Квантовая электроника*. 1990;17(11):1480–1484.
7. Гончаров ВК, Пузырев МВ, Ступакевич ВЮ. Физические процессы в лазерном источнике ионов алюминия с управляемой энергией для нанесения нанопленок. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2017;3:79–87.
8. Миронов ВЛ. *Основы сканирующей зондовой микроскопии*. Москва: Техносфера; 2004. 144 с.
9. Ефремов МД, Камаев ГН, Володин ВА, Аржанникова СА, Качурин ГА, Черкова СГ и др. Кулоновское блокирование проводимости пленок SiO₂ при одноэлектронной зарядке кремниевой квантовой точки в составе цепочки электронных состояний. *Физика и техника полупроводников*. 2005;39(8):945–951.
10. Малютина-Бронская ВВ, Залесский ВБ, Леонова ТР. Электрические свойства пленок оксида цинка, легированных редкоземельными элементами. *Доклады БГУИР*. 2011;6:39–43.
11. Малютина-Бронская ВВ, Залесский ВБ, Леонова ТР, Белоус АИ, Плебанович ВИ. Емкостные характеристики структур оксикарибид кремния – кремний. *Доклады БГУИР*. 2006;5:99.

References

1. Suzdalev IP. Nanoclusters and nanocluster systems. Organization, interaction, properties. *Uspekhi khimii*. 2001;70(3):203–240. Russian.
2. Petrunin VF, Popov VV, Zhu Hongzhi, Timofeev AA. Synthesis of nanocrystalline high-temperature phases of zirconium dioxide. *Neorganicheskie materialy*. 2004;40(3):303–311. Russian.
3. Shevchenko VYA, Barinov SM. *Tekhnicheskaya keramika* [Technical ceramics]. Moscow: Nauka; 1993. 187 p. Russian.
4. Neubrand A, Schafer R, Thielicke B, Westerheide R, Schäuble R. Materials design studies for creep and thermal shock resistant oxide ceramic matrix composites. In: Singh M, Kerans RJ, Lara-Curzio E, Naslain R, editors. *HT-CMC5. Proceedings of the 5th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites; 2004 September 12–16; Seattle, USA*. Westerville: American Ceramic Society; 2005. p. 253–258.
5. Villa N, Golosov DA, Zavatsky SM, Melnikov SN, Okoji DE. The formation of zirconium oxide films by reactive magnetron sputtering. In: Uglov VV, editor. *Interaction of Radiation with Solids. Proceedings of the 12th International Conference; 2017 September 19–22; Minsk, Belarus*. Minsk: Publisher Center of the Belarusian State University; 2017. p. 438–440. Russian.
6. Min'ko LYa, Chumakov AN, Bosak NA. [On the effective conditions of erosion surface plasma formation in air upon exposure to the repetitively pulsed laser radiation]. *Quantum Electronics*. 1990;17(11):1480–1484. Russian.
7. Goncharov VK, Puzyrev MV, Stupakevich VU. Physical processes in a laser source of aluminum ions with controlled energy for applying nanofilms. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2017;3:79–87. Russian.
8. Mironov VL. *Osnovy skaniruyushchei zondovoi mikroskopii* [The basics of scanning probe microscopy]. Moscow: Tekhnosfera; 2004. 144 p. Russian.
9. Efremov MD, Kamaev GN, Volodin VA, Arzhannikova SA, Kachurin GA, Cherkova SG, et al. [Coulomb blockade of the conductivity of SiO₂ films due to one-electron charging of a silicon quantum dot in a chain of electronic states]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 2005;39(8):945–951. Russian.
10. Malyutina-Bronskaya VV, Zalessky VB, Leonova TR. [Electrical properties of zinc oxide films doped with rare-earth elements]. *Doklady BSUIR*. 2011;6:39–43. Russian.
11. Malyutina-Bronskaya VV, Zalessky VB, Leonova TR, Belous AI, Plebanovich VI. [Capacitive characteristics of silicon oxycarbide – silicon structures]. *Doklady BSUIR*. 2006;5:99. Russian.

УДК 535.33

УПРАВЛЕНИЕ H^* - И J-АГРЕГАЦИЕЙ ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

Н. В. БЕЛЬКО¹⁾, М. П. САМЦОВ²⁾, А. П. ЛУГОВСКИЙ²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко
Белорусского государственного университета, ул. Курчатова, 7, 220045, г. Минск, Беларусь

Исследован процесс агрегации симметричного катионного индотрикарбоцианинового красителя в водной среде. Установлена возможность самоорганизации H^* -агрегатов с максимумом поглощения при 514 нм, а также J-агрегатов с максимумом поглощения при 777 нм. Оба типа агрегатов не обладают флуоресценцией. Показано, что путем изменения ионной силы и рН раствора можно получать стабильные агрегаты желаемого типа в высокой концентрации. При ионной силе 170 ммоль/л и рН 7,4 наблюдается стабилизация J-агрегатов. Уменьшение указанных параметров ведет к распаду J-агрегатов и одновременному формированию H^* -агрегатов. Повышение температуры сокращает время образования H^* -агрегатов. Изменение типа агрегации может быть достигнуто путем нагревания и последующего охлаждения растворов. Красители, способные как к H^* -агрегации, так и к J-агрегации, ранее не были известны. Малая полуширина полос поглощения H^* - и J-агрегатов, большой спектральный сдвиг между их максимумами, расположение полосы J-агрегатов в дальней красной области, а также возможность контролируемого изменения типа агрегации делают их перспективными для практических применений.

Образец цитирования:

Белько НВ, Самцов МП, Луговский АП. Управление H^* - и J-агрегацией индотрикарбоцианинового красителя в водных растворах неорганических солей. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2020;2:19–27. <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-19-27>

For citation:

Belko NV, Samtsov MP, Lugovski AP. Controlling H^* - and J-aggregation of an indotricarbocyanine dye in aqueous solutions of inorganic salts. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2020;2:19–27. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-19-27>

Авторы:

Никита Викторович Белько – аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета. Научный руководитель – М. П. Самцов.

Михаил Петрович Самцов – доктор физико-математических наук, доцент; заведующий лабораторией спектроскопии.

Анатолий Петрович Луговский – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории спектроскопии.

Authors:

Nikita V. Belko, postgraduate student at the department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics.

nikita.belko@gmail.com

<http://orcid.org/0000-0002-9926-3462>

Michael P. Samtsov, doctor of science (physics and mathematics), docent; head of the laboratory of spectroscopy.

samtsov@mail.ru

<http://orcid.org/0000-0002-8392-7463>

Anatoly P. Lugovski, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of spectroscopy.

an.lugovski@yandex.ru

Ключевые слова: цианиновые красители; H^{*}-агрегаты; J-агрегаты; абсорбционная спектроскопия; самоорганизация.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке государственных программ научных исследований «Химические технологии и материалы» (задание 5.23), «Фотоника, опто- и микроэлектроника» (задание 1.2.10).

CONTROLLING H^{*}- AND J-AGGREGATION OF AN INDOTRICARBOCYANINE DYE IN AQUEOUS SOLUTIONS OF INORGANIC SALTS

N. V. BELKO^a, M. P. SAMTSOV^b, A. P. LUGOVSKI^b

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bA. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Belarusian State University,
7 Kurčatava Street, Minsk 220045, Belarus

Corresponding author: N. V. Belko (nikita.belko@gmail.com)

Aggregation process of a symmetrical cationic indotricarboyanine dye in aqueous medium was studied. It was shown that self-assembled H^{*}-aggregates with an absorption peak at 514 nm as well as J-aggregates with an absorption peak at 777 nm can be obtained. Both of the aggregate types are non-fluorescent. High concentration of a desired aggregate type can be obtained and stabilized by changing ionic strength and pH of the solution. At ionic strength of 170 mmol/L and pH 7.4 J-aggregates are stable. Decreasing pH as well as ionic strength leads to demise of J-aggregates and concomitant formation of H^{*}-aggregates. Increasing temperature leads to a faster H^{*}-aggregate formation. The type of aggregates can be changed by heating and subsequent cooling of the solution. An organic compound forming both H^{*}- and J-aggregates has never been observed before. The fact that the H^{*}- and J-bands are narrow, the shift between them is significant, the J-band is located in the far-red spectral region, and the type of aggregates can be controlled makes these objects promising for future applications.

Keywords: cyanine dyes; H^{*}-aggregates; J-aggregates; absorption spectroscopy; self-assembly.

Acknowledgements. This research has been financially supported by the State Program of Scientific Research of the Republic of Belarus «Chemical technologies and materials» (assignment 5.23), State Program of Scientific Research of the Republic of Belarus «Photonics, opto- and microelectronics» (assignment 1.2.10).

Введение

Цианиновые красители представляют собой класс соединений, которые широко используются в науке и технике. Они обладают потенциалом для применений в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии [1; 2], биологических флуоресцентных меток [3; 4], спектральных сенсбилизаторов [5; 6] и др. [7; 8]. Многие из цианиновых красителей проявляют склонность к агрегации в водных растворах [9]. Молекулярные агрегаты цианиновых красителей имеют практическую значимость в солнечной энергетике [10], нанофотонике [11], наноплазматике [12].

Как правило, молекулярные агрегаты классифицируют на два типа – H и J [5; 7]. Для H-агрегатов характерна полоса поглощения, гипсохромно смещенная относительно максимума поглощения мономеров [5; 13]. H-агрегаты редко обладают флуоресценцией [5; 13; 14]. В большинстве случаев их полоса поглощения сравнима по полуширине с полосой мономеров [5]. Для некоторых соединений (наряду с H-агрегатами) проявляется полоса поглощения, которая имеет значительно меньшую полуширину в сравнении с полушириной полосы мономеров. Такие особые H-агрегаты называют H^{*}-агрегатами, в литературе упоминается лишь несколько случаев их наблюдения [5; 14–17]. В свою очередь, у J-агрегатов полоса поглощения узкая, смещенная в длинноволновую область относительно полосы мономеров [18]. J-агрегаты многих цианиновых красителей отличаются интенсивной флуоресценцией [19–21]. Направление спектрального сдвига определяется взаимным расположением молекул в составе агрегатов [7]. Если угол между длинными осями молекул и линией, соединяющей их центры, мал (менее 32°), то имеет место J-агрегация. В противном случае проявляется H-агрегация. Часто агрегаты обоих типов представляют собой наноструктурированные объекты [11; 14; 17; 22].

Поскольку молекулярные агрегаты цианиновых красителей важны с точки зрения практических применений, необходимо иметь возможность получения агрегатов заданного типа. Процессом агрегации ионных цианиновых красителей в водных растворах можно управлять с помощью неорганических солей [19; 20; 22].

Ранее нами изучены спектрально-люминесцентные свойства и морфология H^* -агрегатов индотрикарбоцианинового красителя 1 в водном растворе [17]. В процессе дальнейших исследований установлено, что в слабощелочном фосфатно-солевом буфере краситель 1 образует J-агрегаты [23]. Известно, что некоторые соединения при разных условиях могут образовывать H- или J-агрегаты [24]. H^* -агрегаты встречаются редко, а о красителях, способных как к H^* -, так и к J-агрегации, нам неизвестно. В связи с этим данное исследование посвящено изучению процесса самоорганизации H^* - и J-агрегатов красителя 1 в присутствии неорганических солей.

Материалы и методы

Симметричный индотрикарбоцианиновый краситель 1 синтезирован в Институте прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко БГУ (структурная формула показана на вставке рис. 1, а). Состав соединения контролировали с помощью хромато-масс-спектрометрии на масс-детекторе Agilent 6410 Triple Quadruple LC/MS системы Agilent 1200 Rapid Resolution LC (Agilent, США). Молекулярный вес соответствовал структурной формуле, чистота составляла не менее 99 %. Приготовление водных растворов гидрофобного красителя 1 осуществлялось путем введения 5 об. % стокового этанольного раствора в водную среду. Растворы поддерживали при температуре 20 °С, если не оговорено иное.

Известно, что процесс агрегации ионных цианиновых красителей в водной среде существенно зависит от рН и ионной силы [19; 21]. Особенно значительное влияние оказывают ионы с валентностью более 1, заряд которых противоположен заряду иона красителя [20]. Неорганические анионы валентности более 1 могут вызывать изменение рН, поэтому изучение влияния таких ионов целесообразно проводить в буферных средах. В качестве среды для исследований выбран фосфатно-солевой буфер (ФСБ). Значения рН буферных сред измеряли рН-метром HI 83141 (HANNA Instruments, Германия).

Регистрация спектров поглощения растворов производилась с помощью спектрофотометров SOLAR PV1251 (ЗАО «СОЛАР», Беларусь) и PHOTON RT (ООО «ЭссентОптикс», Беларусь) в кварцевых кюветах с толщиной образца от 0,1 до 50,0 мм.

Возбуждение флуоресценции осуществлялось полупроводниковым лазером с длиной волны 750 нм. Сигнал флуоресценции регистрировали оригинальным спектрометром [25].

Гексаметилиндотрикарбоцианиновый краситель НТС в этаноле выступал в качестве эталона при определении квантового выхода флуоресценции красителя 1 в водном растворе относительным методом. Квантовый выход флуоресценции красителя НТС в этанольном растворе составляет 28 % [26].

Для количественного описания временных характеристик процесса H^* -агрегации использовали величину $\Delta t_{1/2}(H^*)$ – время, за которое оптическая плотность в максимуме полосы поглощения H^* -агрегатов достигает 50 % от наибольшего значения.

Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения водных растворов красителя 1 с концентрацией выше 2 мкмоль/л, в отсутствие неорганических солей, характеризуются полосами поглощения при 514 и 706 нм (см. рис. 1, а). Установлено, что коротковолновая полоса поглощения с полушириной 22 нм принадлежит H^* -агрегатам красителя [17]. В длинноволновой полосе проявляются максимумы при 658 и 706 нм, соответствующие димерам и мономерам красителя. С течением времени наблюдается рост оптической плотности в полосе при 514 нм и падение поглощения в максимумах при 658 и 706 нм (см. рис. 1, б). Форма спектра поглощения перестает варьировать через 60–100 мин после приготовления раствора. Изменение оптической плотности в основных максимумах поглощения следует кинетике без точек перегиба.

Использование вместо дистиллированной воды ФСБ с рН 7,0 и ионной силой 170 ммоль/л приводит к существенному изменению спектральных свойств красителя 1. Сразу после приготовления раствора в спектре поглощения наряду с полосами мономеров, димеров и H^* -агрегатов проявляется интенсивная J-полоса с максимумом при 777 нм с полушириной 34 нм (рис. 2, а). Концентрация мономеров, димеров и J-агрегатов убывает со временем. При этом оптическая плотность в полосе H^* -агрегатов возрастает. Изменение оптической плотности в основных максимумах поглощения следует сигмоидным кинетикам с индукционным периодом около 1 мин и дальнейшим быстрым ростом (рис. 2, б). Параметр $\Delta t_{1/2}(H^*)$ составляет 4,6 мин.

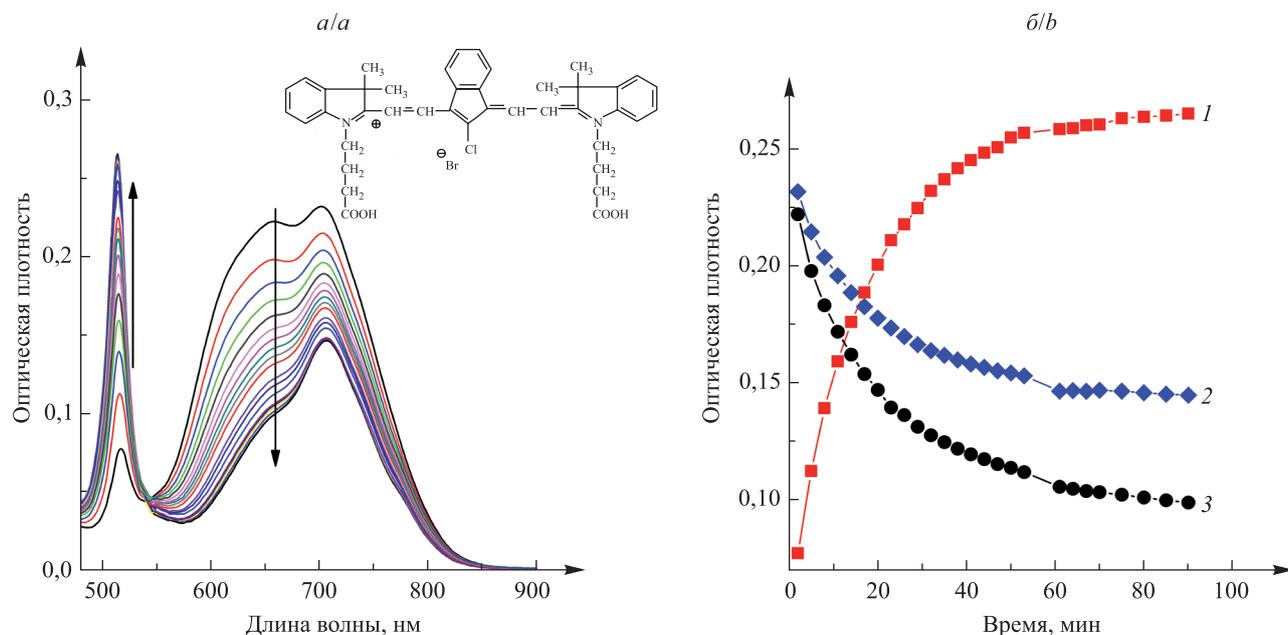


Рис. 1. Спектры поглощения водного раствора красителя 1 в течение 90 мин после приготовления с интервалом регистрации 3 мин (на вставке – структурная формула красителя 1) (здесь и на рис. 2–4 стрелками показано направление деформации спектра с течением времени после приготовления раствора) (а). Кинетика изменения оптической плотности в максимуме поглощения H^+ -агрегатов (514 нм) (1), мономеров (706 нм) (2) и димеров (658 нм) (3) (концентрация красителя 4 мкмоль/л, толщина слоя 1 см) (б)

Fig. 1. Change in the absorption spectrum of the dye 1 aqueous solution within 90 min after preparation, the spectrum was registered every 3 min (structural formula of the dye under study is shown on the inset) (a).

Absorbance kinetics in the absorption peak of H^+ -aggregates (514 nm) (1), monomers (706 nm) (2), and dimers (658 nm) (3) (dye concentration 4 $\mu\text{mol/L}$, sample thickness 1 cm) (b)

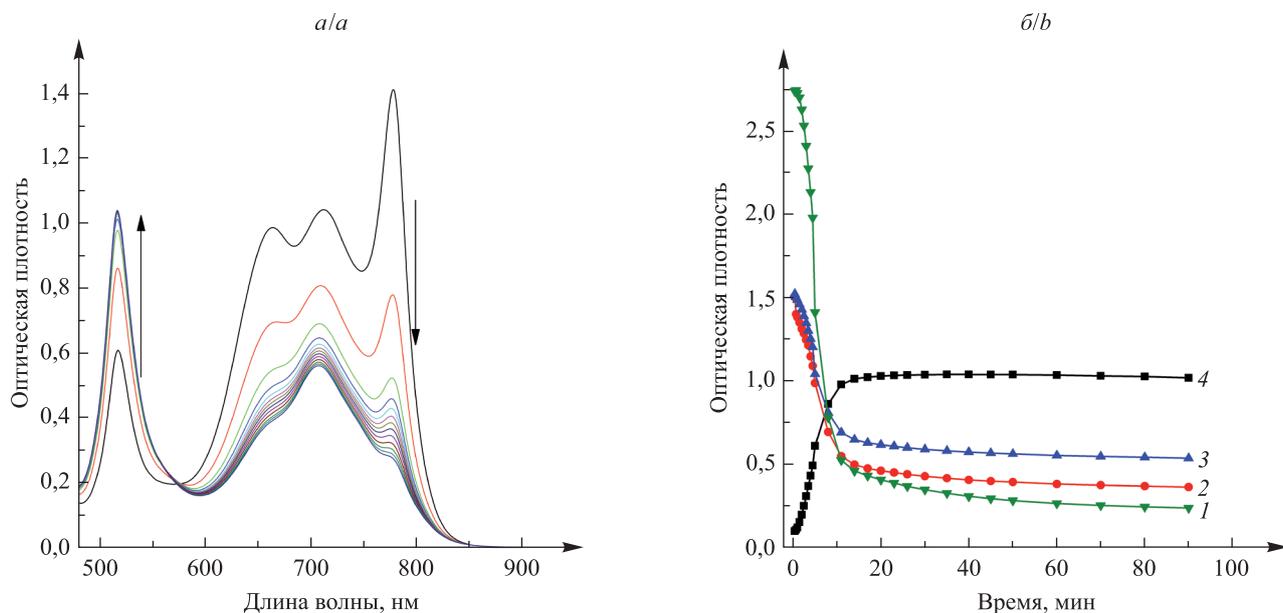


Рис. 2. Спектры поглощения красителя 1 в ФСБ с pH 7,0 и ионной силой 170 ммоль/л в течение 50 мин после приготовления с интервалом регистрации 3 мин (а).

Кинетика изменения оптической плотности в максимуме поглощения J-агрегатов (777 нм) (1), димеров (658 нм) (2), мономеров (706 нм) (3), H^+ -агрегатов (514 нм) (4) (концентрация красителя 25 мкмоль/л, толщина слоя 1 см) (б)

Fig. 2. Change in the absorption spectrum of the dye 1 solution in phosphate-buffered saline with pH 7.0 and ionic strength 170 mmol/L within 50 min after preparation, the spectrum was registered every 3 min (a). Absorbance kinetics in the absorption peak of J-aggregates (777 nm) (1), dimers (658 nm) (2), monomers (706 nm) (3), H^+ -aggregates (514 nm) (4) (dye concentration 25 $\mu\text{mol/L}$, sample thickness 1 cm) (b)

Уменьшение ионной силы буферной среды до 34 ммоль/л при неизменном значении рН ускоряет деформацию спектров поглощения без качественного изменения характера трансформации. Стабилизация формы спектра наблюдается через 10 мин после приготовления раствора. Параметр $\Delta t_{1/2}(H^*)$ составляет 0,95 мин.

При рН 7,2 и ионной силе 170 ммоль/л сразу после приготовления раствора в спектре проявляются полосы поглощения мономеров, димеров и J-агрегатов (рис. 3, а), а полоса H^* -агрегатов не наблюдается. Затем H^* -полоса проявляется, ее интенсивность возрастает одновременно с падением оптической плотности в полосах мономеров, димеров и J-агрегатов. Изменения оптической плотности со временем в основных полосах поглощения описываются сигмоидными кинетиками (рис. 3, б). Спектральные трансформации качественно повторяют таковые при рН 7,0, однако протекают значительно медленнее, с $\Delta t_{1/2}(H^*) = 101$ мин. Уменьшение ионной силы буферной среды от 170 до 34 ммоль/л при сохранении рН 7,2 приводит к уменьшению величины $\Delta t_{1/2}(H^*)$ от 101 до 8 мин.

При увеличении рН до 7,4 (ионная сила 170 ммоль/л) спектр поглощения раствора красителя 1 характеризуется максимумами мономеров, димеров и J-агрегатов. По форме данный спектр практически совпадает со спектром раствора при рН 7,2 и ионной силе 170 ммоль/л сразу после приготовления. При рН 7,4 форма спектра стабильна во времени, а при рН 7,2 наблюдается распад J-агрегатов и образование H^* -агрегатов. При рН 7,4 и ионной силе 34 ммоль/л после приготовления раствора наблюдается падение поглощения в J-полосе и рост H^* -полосы с $\Delta t_{1/2}(H^*) = 42$ мин.

Таким образом, процессом агрегации красителя 1 можно управлять путем изменения рН и ионной силы раствора. В исследованном диапазоне параметров J-агрегаты проявляют стабильность при рН 7,4 и ионной силе 170 ммоль/л. Уменьшение как рН, так и ионной силы ведет к распаду J-агрегатов и формированию H^* -агрегатов.

Также исследовано влияние температуры на процесс H^* - и J-агрегации. При 31 °С сразу после приготовления раствора красителя 1 с рН 7,2 и ионной силой 170 ммоль/л в спектре поглощения проявляются полосы мономеров, димеров и J-агрегатов (рис. 4, а). Затем оптическая плотность в этих максимумах поглощения убывает одновременно с ростом H^* -полосы (рис. 4, б). Изменение температуры от 20 до 31 °С приводит к уменьшению $\Delta t_{1/2}(H^*)$ в 25 раз. Повышение температуры до 31 °С вызывает также общее снижение вклада агрегатов красителя в спектр поглощения. Это свидетельствует о распаде молекулярных агрегатов красителя 1 при нагревании [17].

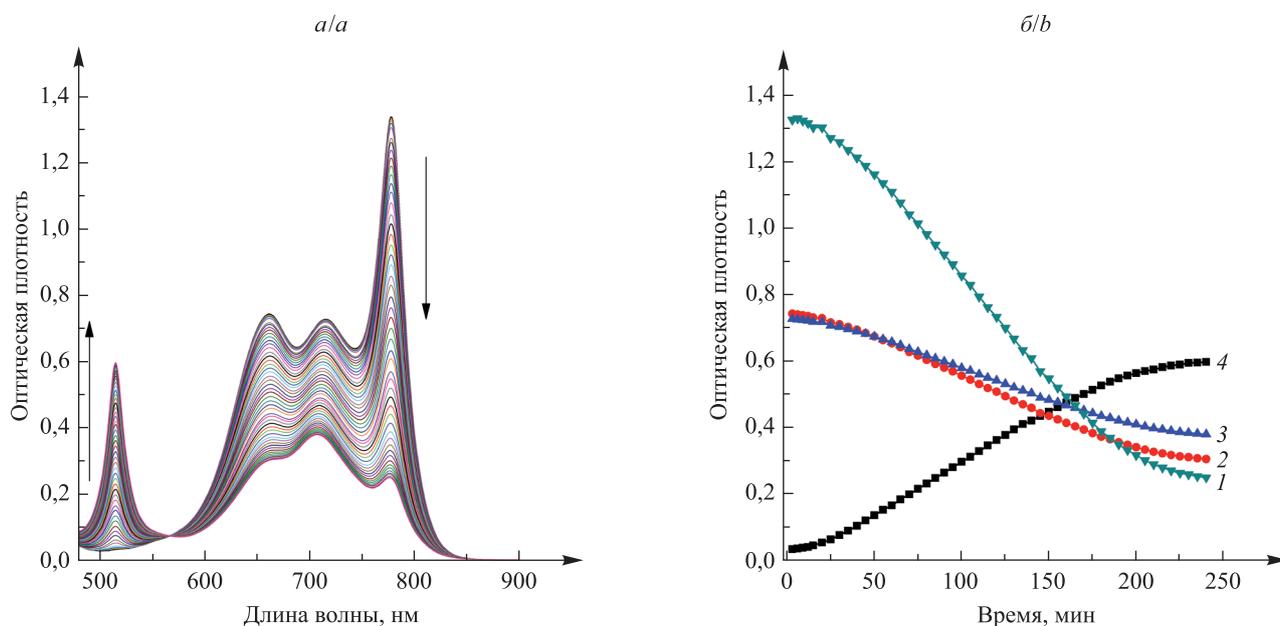


Рис. 3. Изменение спектра поглощения красителя 1 в ФСБ с рН 7,2 и ионной силой 170 ммоль/л в течение 240 мин после приготовления с интервалом регистрации 3 мин (а).

Кинетика изменения оптической плотности в максимуме поглощения J-агрегатов (777 нм) (1), димеров (658 нм) (2), мономеров (706 нм) (3), H^* -агрегатов (514 нм) (4) (концентрация красителя 25 мкмоль/л, толщина слоя 5 мм) (б)

Fig. 3. Change in the absorption spectrum of the dye 1 solution in phosphate-buffered saline with pH 7.2 and ionic strength 170 mmol/L within 240 min after preparation, the spectrum was registered every 3 min (a).

Absorbance kinetics in the absorption peak of J-aggregates (777 nm) (1), dimers (658 nm) (2), monomers (706 nm) (3), H^* -aggregates (514 nm) (4) (dye concentration 25 μ mol/L, sample thickness 5 mm) (b)

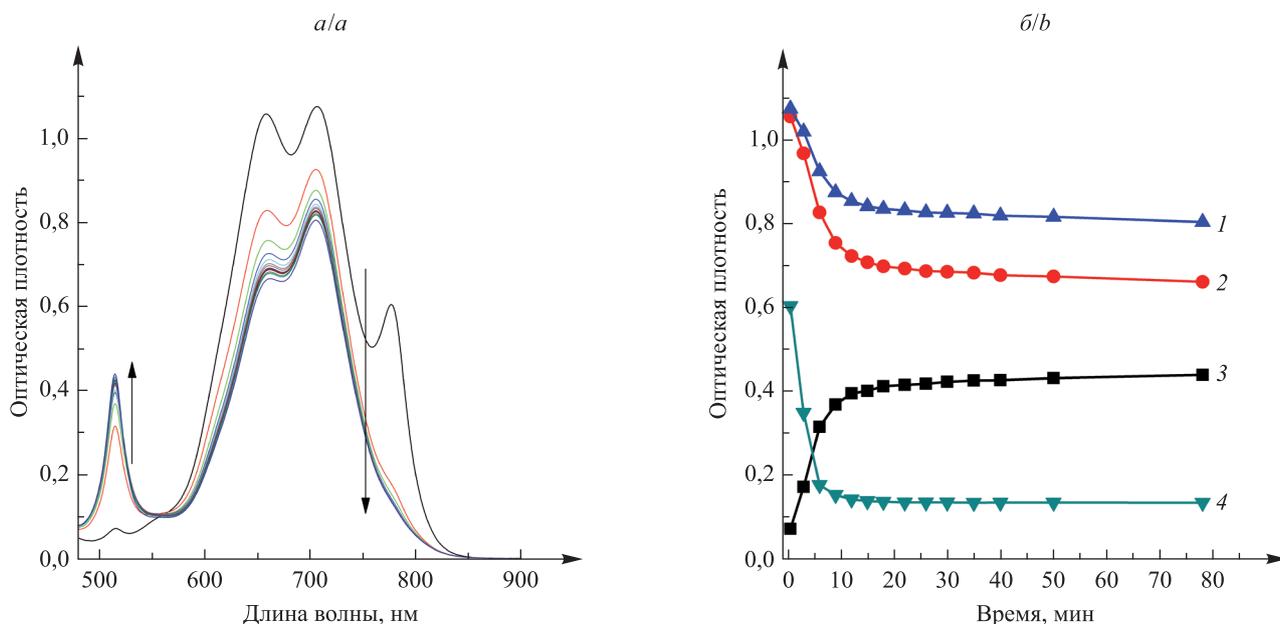


Рис. 4. Изменение спектра поглощения красителя 1 в ФСБ с pH 7,2 и ионной силой 170 ммоль/л в течение 80 мин после приготовления с интервалом регистрации 3 мин при температуре 31 °С (а). Кинетика изменения оптической плотности в максимуме поглощения мономеров (706 нм) (1), димеров (658 нм) (2), H^* -агрегатов (514 нм) (3), J-агрегатов (777 нм) (4) (концентрация красителя 25 мкмоль/л, толщина слоя 5 мм) (б)

Fig. 4. Change in the absorption spectrum of the dye 1 solution in phosphate-buffered saline with pH 7.2 and ionic strength 170 mmol/L at 31 °C within 80 min after preparation, the spectrum was registered every 3 min (a).

Absorbance kinetics in the absorption peak of monomers (706 nm) (1), dimers (658 nm) (2), H^* -aggregates (514 nm) (3), J-aggregates (777 nm) (4) (dye concentration 25 $\mu\text{mol/L}$, sample thickness 5 mm) (b)

В водном растворе красителя 1, где присутствуют мономеры, димеры и H^* -агрегаты, флуоресцируют только мономеры [17]. Люминесцентные свойства J-агрегатов красителя 1 пока не исследовались. В то же время интенсивная флуоресценция является одним из важных свойств J-агрегатов цианиновых красителей [19–21]. Нами предпринята попытка зарегистрировать флуоресценцию красителя 1 для раствора с pH 7,4 и ионной силой 170 ммоль/л, где присутствуют стабильные J-агрегаты. При возбуждении лазерным излучением с длиной волны 750 нм оказалось, что уровень свечения в диапазоне 780–850 нм практически не отличается от такового для кюветы с чистым растворителем. Оценка квантового выхода флуоресценции J-агрегатов красителя 1 относительным методом с НТС в качестве эталона приводит к значению менее 10^{-6} .

Информацию о природе сил, ответственных за самоорганизацию H^* - и J-агрегатов красителя 1, можно получить при изучении влияния температуры на спектральные свойства агрегатов. Для этого выбран раствор с pH 7,0 и ионной силой 170 ммоль/л, где преобладают H^* -агрегаты, а J-агрегаты практически отсутствуют, а также раствор с pH 7,4 и ионной силой 170 ммоль/л, где J-агрегаты стабильны и присутствуют в высокой концентрации, а H^* -агрегаты не образуются. Повышение температуры растворов приводит к распаду как J-агрегатов (рис. 5, а), так и H^* -агрегатов (рис. 5, б). Распад H^* -агрегатов (pH 7,0) наблюдается при 30–50 °С, а J-агрегатов (pH 7,4) – при 30–40 °С. H^* -агрегаты отличаются более высокой температурной стабильностью, что свидетельствует о более сильном взаимодействии молекул. При распаде H^* - и J-агрегатов возрастает оптическая плотность в полосах поглощения мономеров и димеров красителя. Дальнейшее повышение температуры приводит к дополнительному возрастанию концентрации мономеров за счет распада димеров.

Исследована эволюция спектров поглощения в результате цикла нагревания – охлаждения. После нагревания до 80 °С и охлаждения до 10 °С раствора красителя с pH 7,4, где при комнатной температуре преобладают J-агрегаты, форма спектра сразу возвращается к первоначальной. Об обратимом распаде молекулярных агрегатов при нагревании известно для многих ионных цианиновых красителей [7; 9; 19]. Проведение аналогичного цикла при pH 7,0 не приводит к восстановлению H^* -полосы. Вместо нее в спектре проявляется интенсивная J-полоса. В течение 20 ч после нагревания наблюдается падение поглощения в J-полосе и рост H^* -полосы. Следовательно, процессом самоорганизации красителя 1 можно управлять и с помощью температуры.

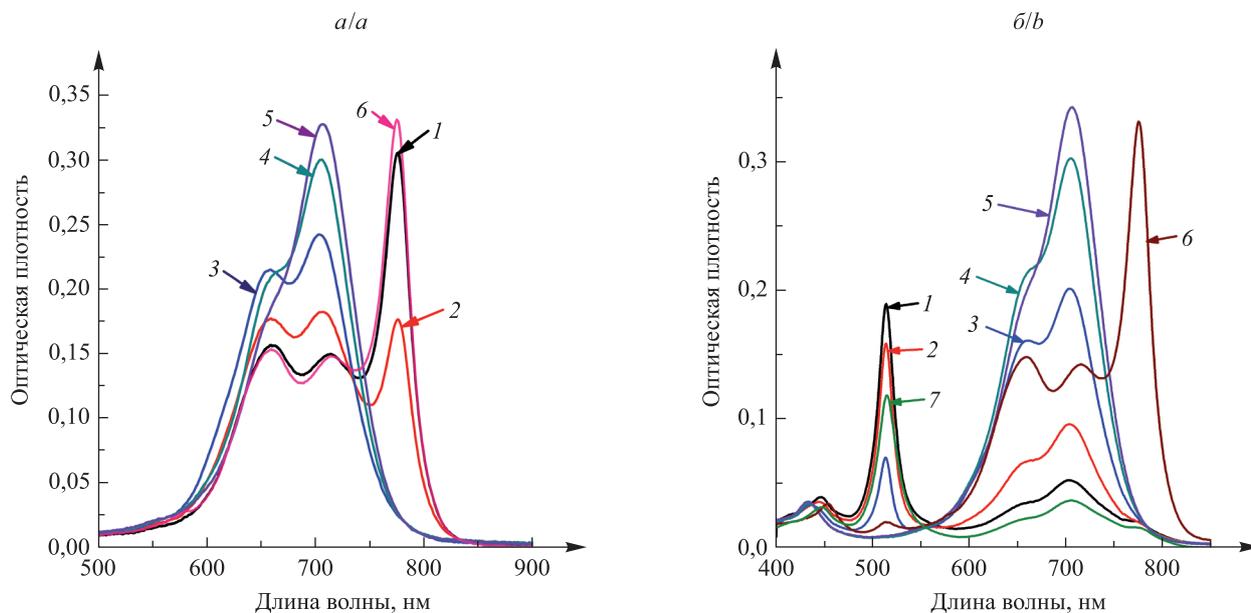


Рис. 5. Спектр поглощения красителя 1 в ФСБ с ионной силой 170 ммоль/л и pH 7,4 (а) или pH 7,0 (б) при 10 °С (1), 30 °С (2), 40 °С (3), 60 °С (4), 80 °С (5), при 10 °С сразу после цикла нагревания – охлаждения (6) и при 10 °С через 20 ч после такого цикла (7). Концентрация красителя 25 мкмоль/л, толщина слоя 1 мм

Fig. 5. Absorption spectrum of the dye 1 solution in phosphate-buffered saline with ionic strength 170 mmol/L and pH 7.4 (a) or pH 7.0 (b) at 10 °C (1), 30 °C (2), 40 °C (3), 60 °C (4), 80 °C (5), at 10 °C immediately after heating and cooling of the sample (6) and at 10 °C 20 h after heating and cooling of the sample (7). Dye concentration 25 μ mol/L, sample thickness 1 mm

Заключение

В водных растворах индотрикарбоцианиновый краситель 1 образует не только H^* -агрегаты, но и J-агрегаты. Управлять процессом агрегации можно путем изменения ионной силы и pH водной среды при введении неорганических солей. Правильный выбор параметров среды позволяет получить стабильные агрегаты нужного типа в высокой концентрации. Изменение температуры также влияет на течение процесса самоорганизации H^* - и J-агрегатов и их взаимного преобразования. Максимум поглощения J-агрегатов красителя 1 достигается при 777 нм. Молекулярные агрегаты, поглощающие в дальней красной области, встречаются крайне редко [27]. Малая полуширина полос поглощения H^* - и J-агрегатов, а также поглощение J-агрегатов в дальней красной области обуславливают их потенциал для практических применений.

Библиографические ссылки

1. Yuan A, Wu J, Tang X, Zhao L, Xu F, Hu Y. Application of near-infrared dyes for tumor imaging, photothermal, and photodynamic therapies. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2013;102(1):6–28. DOI: 10.1002/jps.23356.
2. Самцов МП, Тарасов ДС, Воропай ЕС, Ляшенко ЛС, Петров ПТ, Насек ВМ и др. Оптимизация параметров источника фотовоздействия при фотохимиотерапии опухолевых тканей лабораторных животных. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2019;1:19–26.
3. Mujumdar RB, Ernst LA, Mujumdar SR, Lewis CJ, Waggoner AS. Cyanine dye labeling reagents: sulfoindocyanine succinimidyl esters. *Bioconjugate Chemistry*. 1993;4(2):105–111. DOI: 10.1021/bc00020a001.
4. Sano K, Nakajima T, Ali T, Bartlett DW, Wu AM, Kim I, et al. Activatable fluorescent cys-diabody conjugated with indocyanine green derivative: consideration of fluorescent catabolite kinetics on molecular imaging. *Journal of Biomedical Optics*. 2013;18(10):101304. DOI: 10.1117/1.JBO.18.10.101304.
5. Herz H. Aggregation of sensitizing dyes in solution and their adsorption onto silver halides. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1977;8(4):237–298. DOI: 10.1016/0001-8686(77)80011-0.
6. Parton RL, Lenhard JR. Dimerization reactions of cyanine radical dications. *Journal of Organic Chemistry*. 1990;55(1):49–57. DOI: 10.1021/jo00288a011.
7. Mishra A, Behera RK, Behera PK, Mishra BK, Behera GP. Cyanines during the 1990s: a review. *Chemical Reviews*. 2000;100(6):1973–2012. DOI: 10.1021/cr990402t.
8. Самцов МП, Тарасов ДС, Горященко АС, Казачкина НИ, Жердева ВВ, Савицкий АП и др. Оптимизация параметров фантома для диффузионной флуоресцентной томографии биотканей *in vivo*. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2018;1:33–40.

9. Ishchenko AA. Structure and spectral-luminescent properties of polymethine dyes. *Russian Chemical Reviews*. 1991;60(8): 865–884. DOI: 10.1070/RC1991v060n08ABEH001116.
10. Ma X, Hua J, Wu W, Jin Y, Meng F, Zhan W, et al. A high-efficiency cyanine dye for dye-sensitized solar cells. *Tetrahedron*. 2008;64(2):345–350. DOI: 10.1016/j.tet.2007.10.094.
11. Qiao Y, Polzer F, Kirmse H, Kirstein S, Rabe JP. Nanohybrids from nanotubular J-aggregates and transparent silica nanoshells. *Chemical Communications*. 2015;51(60):11980–11982. DOI: 10.1039/C5CC00901D.
12. Toropov NA, Parfenov PS, Vartanyan TA. Aggregation of cyanine dye molecules in the near fields of plasmonic nanoparticles excited by pulsed laser irradiation. *Journal of Physical Chemistry C*. 2014;118(31):18010–18014. DOI: 10.1021/jp505234j.
13. Kasha M, Rawls HR, Ashraf El-Bayoumi M. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure and Applied Chemistry*. 1965; 11(3–4):371–392. DOI: 10.1351/pac196511030371.
14. Ryu N, Okazaki Y, Pouget E, Takafuji M, Nagaoka S, Ihara H, et al. Fluorescence emission originated from the H-aggregated cyanine dye with chiral gemini surfactant assemblies having a narrow absorption band and a remarkably large Stokes shift. *Chemical Communications*. 2017;53(63):8870–8873. DOI: 10.1039/C7CC04484D.
15. Ruban AV, Horton P, Young AJ. Aggregation of higher plant xanthophylls: differences in absorption spectra and in the dependency on solvent polarity. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 1993;21(2–3):229–234. DOI: 10.1016/1011-1344(93)80188-F.
16. Asanuma H, Shirasuka K, Takarada T, Kashida H, Komiyama M. DNA – dye conjugates for controllable H^{*}-aggregation. *Journal of American Chemical Society*. 2003;125(8):2217–2223. DOI: 10.1021/ja021153k.
17. Belko NV, Samtsov MP, Gusakov GA, Tarasau DS, Lugovski AA, Voropay ES. Spectral and luminescent properties and morphology of self-assembled nanostructures of an indotricarbocyanine dye. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2019;85(6):997–1005. DOI: 10.1007/s10812-019-00753-0.
18. Jelley EE. Spectral absorption and fluorescence of dyes in the molecular state. *Nature*. 1936;138(3502):1009–1010. DOI: 10.1038/1381009a0.
19. Struganova IA, Lim H, Morgan SA. The influence of inorganic salts and bases on the formation of the J-band and in the absorption and fluorescence spectra of the diluted aqueous solution of TDBC. *Journal of Physical Chemistry B*. 2002;106(42):11047–11050. DOI: 10.1021/jp013511w.
20. Slavnova TD, Chibisov AK, Görner H. Kinetics of salt-induced J-aggregation of cyanine dyes. *Journal of Physical Chemistry A*. 2005;109(21):4758–4765. DOI: 10.1021/jp058014k.
21. von Berlepsch H, Böttcher C. Supramolecular structure of TTBC J-aggregates in solution and on surface. *Langmuir*. 2013; 29(16):4948–4958. DOI: 10.1021/la400417d.
22. von Berlepsch H, Böttcher C. H-aggregates of an indocyanine Cy5 dye: transition from strong to weak coupling. *Journal of Physical Chemistry B*. 2015;119(35):11900–11909. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b05576.
23. Хлудеев ИИ, Самцов МП, Белько НВ, Дик СК. Эффекты взаимодействия наноструктурированных фотосенсибилизаторов на основе полиметиновых красителей с белками плазмы крови. В: *Медэлектроника-2018. Средства медицинской электроники и новые медицинские технологии. Сборник научных статей XI Международной научно-технической конференции; 5–6 декабря 2018 г.; Минск, Беларусь*. Минск: БГУИР; с. 215–217.
24. Yagai S, Seki T, Karatsu T, Kitamura A, Würthner F. Transformation from H- to J-aggregated perylene bisimide dyes by complexation with cyanurates. *Angewandte Chemie International Edition*. 2008;47(18):3367–3371. DOI: 10.1002/anie.200705385.
25. Воропай ЕС, Самцов МП, Ляшенко ЛС. Регистрация флуоресценции зондов на основе полиметиновых красителей в тканях *in vivo*. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2017;1:28–33.
26. Samtsov MP, Tikhomirov SA, Lyashenka LS, Tarasau DS, Buganov OV, Galievsky VA, et al. Photophysical and photochemical properties of HITC indotricarbocyanine dye molecules in solutions. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2013;80(2):170–175. DOI: 10.1007/s10812-013-9741-4.
27. von Berlepsch H, Böttcher C. Tubular J-aggregates of a new thiocarbocyanine Cy5 dye for the far-red spectral region – a spectroscopic and cryo-transmission electron microscopy study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018;20(28):18969–18977. DOI: 10.1039/C8CP03378A.

References

1. Yuan A, Wu J, Tang X, Zhao L, Xu F, Hu Y. Application of near-infrared dyes for tumor imaging, photothermal, and photodynamic therapies. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2013;102(1):6–28. DOI: 10.1002/jps.23356.
2. Samtsov MP, Tarasov DS, Voropay ES, Lyashenko LS, Petrov PT, Nasek VM, et al. Photodynamic therapy using the photosensitizer based on tricarbocyanine dye with polyethylene glycol on a model for tumor bearing laboratory animals. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2019;1:19–26. Russian.
3. Mujumdar RB, Ernst LA, Mujumdar SR, Lewis CJ, Waggoner AS. Cyanine dye labeling reagents: sulfoindocyanine succinimidyl esters. *Bioconjugate Chemistry*. 1993;4(2):105–111. DOI: 10.1021/bc00020a001.
4. Sano K, Nakajima T, Ali T, Bartlett DW, Wu AM, Kim I, et al. Activatable fluorescent cys-diabody conjugated with indocyanine green derivative: consideration of fluorescent catabolite kinetics on molecular imaging. *Journal of Biomedical Optics*. 2013; 18(10):101304. DOI: 10.1117/1.JBO.18.10.101304.
5. Herz H. Aggregation of sensitizing dyes in solution and their adsorption onto silver halides. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1977;8(4):237–298. DOI: 10.1016/0001-8686(77)80011-0.
6. Parton RL, Lenhard JR. Dimerization reactions of cyanine radical dications. *Journal of Organic Chemistry*. 1990;55(1):49–57. DOI: 10.1021/jo00288a011.
7. Mishra A, Behera RK, Behera PK, Mishra BK, Behera GP. Cyanines during the 1990s: a review. *Chemical Reviews*. 2000; 100(6):1973–2012. DOI: 10.1021/cr990402t.
8. Samtsov MP, Tarasov DS, Goryashchenko AS, Kazachkina NI, Zherdeva VV, Savitsky AP, et al. Optimization of the phantom parameters for diffuse optical fluorescence tomography of biotissues *in vivo*. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2018; 1:33–40. Russian.

9. Ishchenko AA. Structure and spectral-luminescent properties of polymethine dyes. *Russian Chemical Reviews*. 1991;60(8): 865–884. DOI: 10.1070/RC1991v060n08ABEH001116.
10. Ma X, Hua J, Wu W, Jin Y, Meng F, Zhan W, et al. A high-efficiency cyanine dye for dye-sensitized solar cells. *Tetrahedron*. 2008;64(2):345–350. DOI: 10.1016/j.tet.2007.10.094.
11. Qiao Y, Polzer F, Kirmse H, Kirstein S, Rabe JP. Nanohybrids from nanotubular J-aggregates and transparent silica nanoshells. *Chemical Communications*. 2015;51(60):11980–11982. DOI: 10.1039/C5CC00901D.
12. Toropov NA, Parfenov PS, Vartanyan TA. Aggregation of cyanine dye molecules in the near fields of plasmonic nanoparticles excited by pulsed laser irradiation. *Journal of Physical Chemistry C*. 2014;118(31):18010–18014. DOI: 10.1021/jp505234j.
13. Kasha M, Rawls HR, Ashraf El-Bayoumi M. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure and Applied Chemistry*. 1965; 11(3–4):371–392. DOI: 10.1351/pac196511030371.
14. Ryu N, Okazaki Y, Pouget E, Takafuji M, Nagaoka S, Ihara H, et al. Fluorescence emission originated from the H-aggregated cyanine dye with chiral gemini surfactant assemblies having a narrow absorption band and a remarkably large Stokes shift. *Chemical Communications*. 2017;53(63):8870–8873. DOI: 10.1039/C7CC04484D.
15. Ruban AV, Horton P, Young AJ. Aggregation of higher plant xanthophylls: differences in absorption spectra and in the dependency on solvent polarity. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 1993;21(2–3):229–234. DOI: 10.1016/1011-1344(93)80188-F.
16. Asanuma H, Shirasuka K, Takarada T, Kashida H, Komiyama M. DNA – dye conjugates for controllable H^{*}-aggregation. *Journal of American Chemical Society*. 2003;125(8):2217–2223. DOI: 10.1021/ja021153k.
17. Belko NV, Samtsov MP, Gusakov GA, Tarasau DS, Lugovski AA, Voropay ES. Spectral and luminescent properties and morphology of self-assembled nanostructures of an indotricarbocyanine dye. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2019;85(6):997–1005. DOI: 10.1007/s10812-019-00753-0.
18. Jelley EE. Spectral absorption and fluorescence of dyes in the molecular state. *Nature*. 1936;138(3502):1009–1010. DOI: 10.1038/1381009a0.
19. Struganova IA, Lim H, Morgan SA. The influence of inorganic salts and bases on the formation of the J-band and in the absorption and fluorescence spectra of the diluted aqueous solution of TDBC. *Journal of Physical Chemistry B*. 2002;106(42):11047–11050. DOI: 10.1021/jp013511w.
20. Slavnova TD, Chibisov AK, Görner H. Kinetics of salt-induced J-aggregation of cyanine dyes. *Journal of Physical Chemistry A*. 2005;109(21):4758–4765. DOI: 10.1021/jp058014k.
21. von Berlepsch H, Böttcher C. Supramolecular structure of TTBC J-aggregates in solution and on surface. *Langmuir*. 2013; 29(16):4948–4958. DOI: 10.1021/la400417d.
22. von Berlepsch H, Böttcher C. H-aggregates of an indocyanine Cy5 dye: transition from strong to weak coupling. *Journal of Physical Chemistry B*. 2015;119(35):11900–11909. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b05576.
23. Khludeev II, Samtsov MP, Belko NV, Dik SK. Effects of the interaction of nanostructured photosensitizers based on polymethine dyes with blood plasma proteins. In: *Medelektronika-2018. Sredstva meditsinskoj elektroniki i novye meditsinskie tekhnologii. Sbornik nauchnykh statej XI Mezhdunarodnoi nauchno-tehnicheskoi konferentsii; 5–6 dekabrya 2018 g.; Minsk, Belarus' [Med-electronics-2018. Tools of medical electronics and novel medical technologies. Proceedings of a scientific technical conference; 2018 December 5–6; Minsk, Belarus. Minsk: Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics; p. 215–217. Russian.*
24. Yagai S, Seki T, Karatsu T, Kitamura A, Würthner F. Transformation from H-to J-aggregated perylene bisimide dyes by complexation with cyanurates. *Angewandte Chemie International Edition*. 2008;47(18):3367–3371. DOI: 10.1002/anie.200705385.
25. Voropay ES, Samtsov MP, Lyashenko LS. Recording of fluorescence from the probes based on polymethine dyes in the tissues *in vivo*. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2017;1:28–33. Russian.
26. Samtsov MP, Tikhomirov SA, Lyashenka LS, Tarasau DS, Buganov OV, Galievsky VA, et al. Photophysical and photochemical properties of HITC indotricarbocyanine dye molecules in solutions. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2013;80(2):170–175. DOI: 10.1007/s10812-013-9741-4.
27. von Berlepsch H, Böttcher C. Tubular J-aggregates of a new thiocarbocyanine Cy5 dye for the far-red spectral region – a spectroscopic and cryo-transmission electron microscopy study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018;20(28):18969–18977. DOI: 10.1039/C8CP03378A.

Статья поступила в редколлегию 09.03.2020.
Received by editorial board 09.03.2020.

ФИЗИКА И ТЕХНИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

SEMICONDUCTOR PHYSICS AND ENGINEERING

УДК 621.315.592.3

ТЕРМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ ИОНИЗАЦИИ ВОДОРОДОПОДОБНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛАХ

Н. А. ПОКЛОНСКИЙ¹⁾, С. А. ВЫРКО¹⁾, А. Н. ДЕРЕВЯГО¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

В работе аналитически и численно исследуется зависимость термической энергии ионизации водородоподобных доноров и акцепторов от их концентрации в полупроводниках n - и p -типа. Рассматриваются такие концентрации примесей и температуры, при которых полупроводники находятся на изоляторной стороне концентрационно-фазового перехода изолятор – металл (перехода Мотта). Полагается, что примеси по кристаллу распределены случайно (по Пуассону), а их уровни энергии – нормально (по Гауссу). В квазиклассическом приближении впервые показано, что уменьшение энергии ионизации примесей в основном происходит вследствие совместного

Образец цитирования:

Поклонский НА, Вырко СА, Деревяго АН. Термическая энергия ионизации водородоподобных примесей в полупроводниковых материалах. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2020;2:28–41. <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-28-41>

For citation:

Poklonski NA, Vyrko SA, Dzeraviah AN. Thermal ionization energy of hydrogen-like impurities in semiconductor materials. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2020;2: 28–41. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-28-41>

Авторы:

Николай Александрович Поклонский – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники физического факультета.

Сергей Александрович Вырко – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории физики электронных материалов кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники физического факультета.

Александр Николаевич Деревяго – аспирант кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники физического факультета. Научный руководитель – Н. А. Поклонский.

Authors:

Nikolai A. Poklonski, doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.

poklonski@bsu.by

<http://orcid.org/0000-0002-0799-6950>

Sergey A. Vyrko, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the laboratory of physics of electronic materials, department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.

vyrko@bsu.by

Aliaksandr N. Dzeraviah, postgraduate student at the department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.

deralexn@list.ru

проявления следующих двух причин. Во-первых, из возбужденных состояний электрически нейтральных примесей происходит формирование квазинепрерывной полосы разрешенных значений энергии для электронов c -зоны в кристалле n -типа (или для дырок v -зоны в кристалле p -типа). Это уменьшает энергию, необходимую для термически активированного перехода электрона с донора в c -зону (перехода дырки с акцептора в v -зону). Во-вторых, из основных (невозбужденных) состояний примесей формируется классическая примесная зона, ширина которой в области низких температур определяется только концентрацией ионов примесей. В умеренно компенсированных полупроводниках (когда отношение концентрации неосновных примесей к концентрации основных примесей меньше 50 %) уровень Ферми расположен ближе к краю зоны разрешенных значений энергии, чем середина примесной зоны, что уменьшает энергию термической ионизации примесей из состояний в окрестности уровня Ферми (переход электрона с донора в c -зону или дырки с акцептора в v -зону). Ранее эти две причины уменьшения термической энергии ионизации вследствие увеличения концентрации примесей рассматривались порознь. Результаты расчетов по предложенным формулам количественно согласуются с известными экспериментальными данными для ряда полупроводниковых материалов (германий, кремний, алмаз, арсенид и фосфид галлия, карбид кремния, селенид цинка) с умеренной степенью компенсации.

Ключевые слова: полупроводники n - и p -типа; водородоподобные доноры и акцепторы; термическая энергия ионизации; ограничение числа возбужденных состояний; примесная зона.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Физматтех», Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф19РМ-054), а также рамочной программы Европейского союза по развитию научных исследований и технологий «Horizon-2020» (грант № H2020-MSCA-RISE-2019-871284 SSHARE).

THERMAL IONIZATION ENERGY OF HYDROGEN-LIKE IMPURITIES IN SEMICONDUCTOR MATERIALS

N. A. POKLONSKI^a, S. A. VYRKO^a, A. N. DZERAVIAHA^a

^a*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*

Corresponding author: N. A. Poklonski (poklonski@bsu.by)

In the work the dependence of the thermal ionization energy of hydrogen-like donors and acceptors on their concentration in n - and p -type semiconductors is analyzed analytically and numerically. The impurity concentrations and temperatures at which the semiconductors are on the insulator side of the concentration insulator – metal phase transition (Mott transition) are considered. It is assumed that impurities in the crystal are distributed randomly (according to Poisson), and their energy levels are distributed normally (according to Gauss). In the quasi-classical approximation, it is shown, for the first time, that the decrease in the ionization energy of impurities mainly occurs due to the joint manifestation of two reasons. Firstly, from the excited states of electrically neutral impurities, a quasi-continuous band of allowed energy values is formed for c -band electrons in an n -type crystal (or for v -band holes in a p -type crystal). This reduces the energy required for the thermally activated transition of electron from the donor to the c -band (for the transition of the hole from the acceptor to the v -band). Secondly, from the ground (unexcited) states of impurities a classical impurity band is formed, the width of which at low temperatures is determined only by the concentration of impurity ions. In moderately compensated semiconductors (when the ratio of the concentration of minority impurities to the concentration of majority impurities is less than 50 %) the Fermi level is located closer to the edge of the band of allowed energy values than the middle of the impurity band, that issue reduces thermal ionization energy of impurities from states in the vicinity of the Fermi level (transition of electron from a donor to the c -band, or hole from an acceptor to the v -band). Previously, these two causes of decrease in the thermal ionization energy due to increase in the concentration of impurities were considered separately. The results of calculations according to the proposed formulas are quantitatively agree with the known experimental data for a number of semiconductor materials (germanium, silicon, diamond, gallium arsenide and phosphide, silicon carbide, zinc selenide) with a moderate compensation ratio.

Keywords: semiconductors of n - and p -type; hydrogen-like donors and acceptors; thermal ionization energy; restriction of the number of excited states; impurity band.

Acknowledgements. The work was supported by the Belarusian National Research Program «Fizmattekh», Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. F19RM-054), and by the European Union Framework Programme for Research and Innovation «Horizon-2020» (grant No. H2020-MSCA-RISE-2019-871284 SSHARE).

Введение

Мотивацией к теоретическому и экспериментальному исследованию термической ионизации атомов примеси в трехмерных кристаллических полупроводниковых материалах является оценка качества этих материалов [1; 2], применяемых для создания приборов, работающих в достаточно широком диапазоне температур окружающей среды.

В литературе представлено много конкурирующих моделей, связывающих изменение энергии ионизации примесей с различными факторами: возникновением флуктуаций потенциальной энергии электронов c -зоны и дырок v -зоны вследствие легирования полупроводника, образованием акцепторной (донорной) зоны в запрещенной энергетической зоне кристалла из-за взаимодействия между акцепторами и донорами, наличием компенсирующих (неосновных) примесей, проявлением возбужденных состояний у электрически нейтральных легирующих (основных) примесей и др. (см., например, [3–5] и цитируемую там литературу). Однако на данный момент отсутствует модель, количественно (без применения подгоночных параметров) описывающая изменение термической энергии ионизации примесей при увеличении их концентрации для широкого круга материалов, используемых в современной микро- и оптоэлектронике [6; 7].

Цель работы – аналитическое и численное описание зависимости термической энергии ионизации водородоподобных примесей от их концентрации в полупроводниках n - и p -типа при умеренной степени компенсации. Ставится задача учета перекрытия возбужденных примесных состояний, которое сопровождается формированием квазинепрерывной полосы состояний, смыкающейся с краем c -зоны или v -зоны, и разброса уровней энергии примесей с последующим формированием примесной зоны.

Поясним используемые далее термины (см., например, [8; 9]). Атомы кристалла полупроводника подразделяют на собственные и примесные. Водородоподобный атом примеси обычно замещает собственный атом в кристаллической структуре. У него число валентных электронов либо на единицу больше (донор), либо на единицу меньше (акцептор), чем у замещенного им атома матрицы. Термическая энергия ионизации – энергия, необходимая для диссоциации связанного (локализованного) состояния оптического электрона на доноре (дырки на акцепторе) при данной температуре вследствие тепловых флуктуаций. Оптический электрон электрически нейтрального донора локализован кулоновским полем положительно заряженного ионного остова на боровской орбите [10], радиус которой много больше расстояния между атомами кристаллической матрицы. В некотором смысле оптический электрон донора подобен валентному (оптическому) электрону щелочных металлов [11].

Отметим, что расчет термической энергии ионизации примесей в данной работе относится в равной степени к полупроводникам как n -типа (легированным донорами и компенсированным акцепторами), так и p -типа (легированным акцепторами и компенсированным донорами). Рассматриваются такие концентрации примесей и температуры, при которых полупроводники находятся на изоляторной стороне концентрационного фазового перехода изолятор – металл (т. е. перехода Мотта [12; 13]).

Ионизационное равновесие в кристаллических полупроводниках

В литературе описаны модели, учитывающие порознь уменьшение энергии ионизации водородоподобных примесей из-за ограничения числа их возбужденных состояний [14; 15] и образование примесной зоны [16; 17] в запрещенной зоне (энергетической щели) кристалла. В данной работе эти два аспекта учитываются совместно и расчеты количественно сопоставляются с известными экспериментальными данными.

Рассмотрим трехмерный кристаллический полупроводник n -типа, легированный водородоподобными донорами и компенсированный водородоподобными акцепторами, распределенными по кристаллу случайным образом. Условие электрической нейтральности полупроводника n -типа имеет вид [9; 18]

$$n + KN = N_{+1}, \quad (1)$$

где n – концентрация электронов c -зоны; K – степень компенсации доноров акцепторами, $0 < K < 1$; $N = N_0 + N_{+1}$ – суммарная концентрация доноров в зарядовых состояниях (0) и (+1) (N_0 и N_{+1} соответственно); KN – концентрация акцепторов, полностью находящихся в зарядовом состоянии (–1); зарядовые состояния (± 1) примесей выражаются в единицах элементарного заряда.

В работе [19] исходя из теоремы вириала определена характерная температура T_j перехода стационарной зонной электропроводности по состояниям c -зоны (σ_n) к стационарной прыжковой электропроводности по донорам (σ_h). Значение температуры T_j , при которой $\sigma_n = \sigma_h$, в пределе низкой концентрации электронов в c -зоне ($n(T_j) \ll K(1 - K)N$) дается выражением

$$T_j \approx \frac{0,728}{k_B} \frac{e^2}{4\pi\epsilon} (KN)^{1/3}, \quad (2)$$

где k_B – постоянная Больцмана; e – элементарный заряд; $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ – диэлектрическая проницаемость не легированного кристалла; ϵ_r – относительная диэлектрическая проницаемость без учета вклада в электрическую поляризуемость кристаллической матрицы от атомов примесей; ϵ_0 – электрическая постоянная; $KN = N_{+1}$ – концентрация акцепторов.

Согласно [20; 21] энергия термической ионизации E_1 водородоподобных атомов примесей (как доноров в полупроводнике n -типа, так и акцепторов в полупроводнике p -типа) определяется в окрестности температуры $T_1 \approx \frac{3T_j}{2}$.

Средняя по объему V образца полупроводника n -типа концентрация электронов в c -зоне есть [22]

$$n = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} g_n f_n dE_n, \quad (3)$$

где g_n – энергетическая плотность состояний электронов в c -зоне; $f_n = \left(1 + \exp\left(\frac{E_n - E_F^{(c)}}{k_B T}\right) \right)^{-1}$ – функция Ферми – Дирака, $E_n = E_{\text{kin}} + U_n$ – полная энергия электрона c -зоны, E_{kin} – кинетическая энергия поступательного движения электрона, U_n – потенциальная энергия взаимодействия электрона с атомами примесей и другими электронами, $E_F^{(c)}$ – уровень Ферми (химический потенциал электронов c -зоны), $k_B T$ – тепловая энергия, T – абсолютная температура.

За начало отсчета E_n , $E_F^{(c)}$ и I_d выбрано дно c -зоны ($E_c = 0$) нелегированного кристалла (рис. 1). Электрон с энергией $E_n > E_m^{(c)}$ «свободно» движется в кристаллической матрице между актом выброса в c -зону с донора в зарядовом состоянии (0) и актом захвата из c -зоны на донор в зарядовом состоянии (+1).

Согласно [16; 23] плотность распределения флуктуаций потенциальной энергии U_n электрона в c -зоне трехмерного кристалла принимается гауссовой:

$$G_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}W_n} \exp\left(-\frac{U_n^2}{2W_n^2}\right), \quad (4)$$

где W_n – среднеквадратичная флуктуация потенциальной энергии электрона относительно $E_c = 0$.

В квазиклассическом приближении энергетическая плотность состояний электронов в c -зоне (для плотности распределения флуктуаций G_n потенциальной энергии U_n по (4)) дается выражением [16; 24–26]

$$g_n = \frac{V(2m_n)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \int_{-\infty}^{E_n} (E_n - U_n)^{1/2} G_n dU_n, \quad (5)$$

где m_n – эффективная масса плотности состояний электрона c -зоны; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ – постоянная Планка; $E_n - U_n = E_{\text{kin}}$ – кинетическая энергия электрона.

Отметим, что в «идеальном» полупроводниковом кристалле с невырожденным газом электронов, т. е. при отсутствии флуктуаций потенциальной энергии электронов c -зоны, когда $G_n \rightarrow \delta(U_n)$ (здесь $\delta(\cdot)$ – дельта-функция Дирака) и $|E_F^{(c)}| > k_B T$ для $E_F^{(c)} < 0$, формулы (5) и (3) принимают стандартный вид [18; 27]:

$$g_n \rightarrow g_{ni} = \frac{V(2m_n)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{E_{\text{kin}}}; \quad n = n_c \exp\left(\frac{E_F^{(c)}}{k_B T}\right), \quad (6)$$

где $E_{\text{kin}} = \frac{(\hbar k)^2}{2m_n} > 0$ – кинетическая энергия поступательного движения свободного электрона c -зоны

с модулем квазиволнового вектора $|\mathbf{k}| = k$; $n_c = \frac{2(2\pi m_n k_B T)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}$.

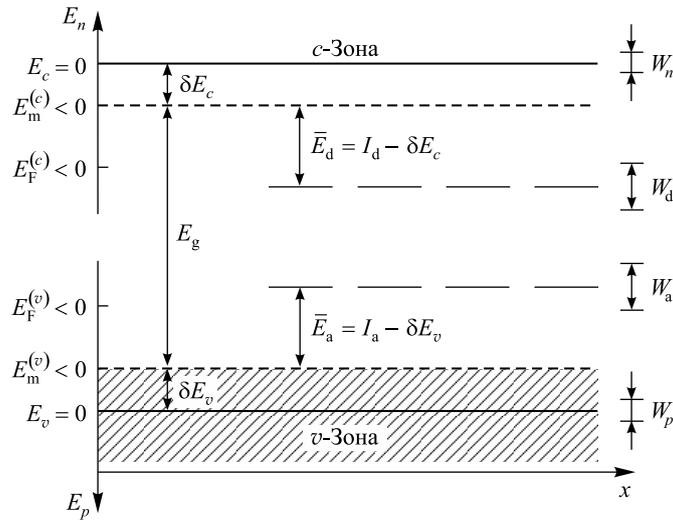


Рис. 1. Схема уровней энергии электронов, дырок, водородоподобных доноров и акцепторов в кристаллических полупроводниках n -типа (ось E_n) и p -типа (ось E_p):

$E_c - E_v = E_{gi}$ – ширина запрещенной энергетической зоны (щели) нелегированного (собственного) кристалла;
 $E_g = E_{gi} - |E_m^{(c)}| - |E_m^{(v)}|$ – ширина энергетической щели легированного кристалла; E_n – энергия электрона c -зоны;

$E_F^{(c)} < 0$ – уровень Ферми для электронов в полупроводнике n -типа; $E_m^{(c)} < 0$ – порог подвижности для электронов c -зоны; E_p – энергия дырки v -зоны; $E_F^{(v)} < 0$ – уровень Ферми для дырок в полупроводнике p -типа; $E_m^{(v)} < 0$ – порог подвижности для дырок v -зоны;

I_d – уровень энергии одиночного донора (относительно $E_c = 0$); I_a – уровень энергии одиночного акцептора (относительно $E_v = 0$); W_n, W_p – среднеквадратичные флуктуации потенциальной энергии электронов и дырок соответственно;

W_d, W_a – среднеквадратичные флуктуации уровней энергии доноров и акцепторов соответственно

Fig. 1. Energy level diagram of electrons, holes, hydrogen-like donors and acceptors in n -type (E_n axis) and p -type (E_p axis) crystalline semiconductors:

$E_c - E_v = E_{gi}$ is the width of the energy gap of undoped (intrinsic) crystal; $E_g = E_{gi} - |E_m^{(c)}| - |E_m^{(v)}|$ is the width

of the energy gap of doped crystal; E_n is the energy of c -band electron; $E_F^{(c)} < 0$ is the Fermi level for electrons in n -type semiconductor; $E_m^{(c)} < 0$ is the mobility edge for c -band electrons; E_p is the energy of v -band hole; $E_F^{(v)} < 0$ is the Fermi level for holes in p -type semiconductor; $E_m^{(v)} < 0$ is the mobility edge for v -band holes;

I_d is the energy level of a single donor (relative to $E_c = 0$); I_a is the energy level of a single acceptor (relative to $E_v = 0$); W_n and W_p are the mean-square fluctuations of the potential energy of electrons (n) and holes (p); W_d and W_a are the mean-square fluctuations of the energy levels of donors (d) and acceptors (a)

Средняя по объему кристаллического образца концентрация доноров в зарядовом состоянии (+1), согласно [28], определяется так:

$$N_{+1} = N \int_{-\infty}^{+\infty} G_d f_{+1} d(E_d - I_d) = N \overline{f_{+1}} = N(1 - \overline{f_0}) = N - N_0, \quad (7)$$

где G_d – плотность распределения уровней энергии доноров E_d (относительно значения термической энергии ионизации $I_d = \frac{e^2}{8\pi\epsilon a_H}$ уединенного (одиночного) донора с боровским радиусом a_H орбиты

электрона в предельно слабо легированном кристалле); $f_{+1} = 1 - f_0 = \left(1 + \beta_d \exp\left(\frac{E_d + E_F^{(c)}}{k_B T}\right)\right)^{-1}$ – вероят-

ность того, что произвольный донор с уровнем энергии $E_d > 0$ относительно дна c -зоны ($E_c = 0$) ионизован, т. е. находится в зарядовом состоянии (+1), f_0 – вероятность того, что этот же донор электрически нейтрален, т. е. находится в зарядовом состоянии (0); $\beta_d = 2$ – фактор вырождения уровня энергии E_d с учетом спина оптического электрона донора, но без учета возбужденных состояний электрона на доноре в зарядовом состоянии (0) и спина (магнитного момента) ядра донора.

Принимая во внимание возбужденные состояния электрически нейтральных доноров [29; 30], в формуле (7) величину фактора вырождения уровня энергии донора β_d , входящего в выражение для функции $f_0 = 1 - f_{+1}$, следует по [15; 20] заменить на величину

$$\beta_{\text{dm}} \approx \beta_{\text{d}} \left(1 + \int_1^{l_{\text{m}}} l^2 \exp\left(\frac{(1-l^2)I_{\text{d}}}{l^2 k_{\text{B}} T}\right) dl \right), \quad (8)$$

где l_{m} – наибольшее число возможных возбужденных состояний среднестатистического донора в зарядовом состоянии (0), $l_{\text{m}} = \left(\frac{d_{\text{res}}}{2a_{\text{H}}}\right)^{1/2} \geq 1$, здесь $\frac{d_{\text{res}}}{2}$ – средний радиус сферической области, входящей на один атом примеси (включая и доноры, и акцепторы) в кристаллической матрице, $\frac{d_{\text{res}}}{2} = 0,62((1+K)N)^{-1/3}$, a_{H} – боровский радиус.

Отметим, что при низких температурах ($T_1 \approx \frac{3T_{\text{J}}}{2}$), когда $n \ll K(1-K)N$, из (1) и (7) следует $\overline{f_{+1}} = K$, $\overline{f_0} = 1 - K$.

Входящую в формулу (7) плотность распределения G_{d} уровней энергии доноров E_{d} по кристаллу, следуя [22], считаем гауссовой:

$$G_{\text{d}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} W_{\text{d}}} \exp\left(\frac{-(E_{\text{d}} - I_{\text{d}})^2}{2W_{\text{d}}^2}\right), \quad (9)$$

где W_{d}^2 – дисперсия уровней энергии доноров относительно I_{d} – центра донорной зоны, отсчитываемого от $E_{\text{c}} = 0$ (см. рис. 1); $I_{\text{d}} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon a_{\text{H}}}$ – энергия ионизации уединенного донора, a_{H} – боровский радиус основного (невозбужденного) состояния локализованного на доноре электрона. Здесь под W_{d} имеется в виду ширина «классической примесной зоны», когда случайный сдвиг уровня энергии донора относительно дна c -зоны нелегированного кристалла считается равным случайной кулоновской энергии, созданной остальными ионами примесей, а также электронами c -зоны на данном доноре. Далее квантово-механическим уширением уровней энергии доноров из-за конечного времени локализации на них электронов пренебрегаем ($\delta E_{0,+1} \ll W_{\text{d}}$). Соотношение $W_{\text{d}} \approx \delta E_{0,+1}$ справедливо лишь непосредственно в окрестности перехода Мотта. (Расчет $\delta E_{0,+1}$ для двух доноров в зарядовых состояниях (0) и (+1) приводится в [28], а расчет $\delta E_{0,-1}$ для двух акцепторов в зарядовых состояниях (0) и (–1) – в работе [31].)

Для вычисления концентрации электронов c -зоны по (3) и концентрации ионизованных доноров по (7) необходимо установить значения величин W_{n} и W_{d} в формулах (4) и (9).

Эффективная ширина донорной зоны W_{d} , согласно [23], при учете кулоновского взаимодействия только ближайших по расстоянию точечных зарядов (ионов примесей и электронов c -зоны) определяется так:

$$W_{\text{d}} \approx 2,64 \frac{e^2}{4\pi\epsilon} N_{\text{ch}}^{1/3}, \quad (10)$$

где $N_{\text{ch}} = N_{+1} + KN + n = 2N_{+1}$ – концентрация случайно (пуассоновски) распределенных в кристалле всех точечных заряженных частиц, удовлетворяющая условию электронейтральности (1).

Амплитуда флуктуаций W_{n} потенциальной энергии среднестатистического электрона в c -зоне согласно [21]:

$$W_{\text{n}} \approx 0,29 \left(\frac{n}{N_{\text{ch}}}\right)^{1/2} W_{\text{d}}, \quad (11)$$

где W_{d} определяется формулой (10). (Так как $n < N_{\text{ch}}$, то из (11) следует, что $W_{\text{n}} < W_{\text{d}}$.)

Середина донорной зоны $\overline{E_{\text{d}}}$ относительно границы $E_{\text{m}}^{(c)} < 0$, выше которой состояния электронов c -зоны делокализованы в легированном полупроводниковом кристалле n -типа (см. рис. 1), задается соотношением [20; 22]

$$\overline{E_{\text{d}}} = I_{\text{d}} - \delta E_{\text{c}} = I_{\text{d}} + E_{\text{per}} + E_{\text{exc}} + E_{\text{res}}, \quad (12)$$

где I_{d} – уровень энергии уединенного донора относительно $E_{\text{c}} = 0$; $\delta E_{\text{c}} > 0$ – сдвиг дна c -зоны в глубь запрещенной зоны (энергетической щели) полупроводника вследствие легирования кристалла примесями; $E_{\text{per}} < 0$ – порог (уровень энергии) диффузионного протекания электронов c -зоны; $E_{\text{exc}} < 0$ – сдвиг дна c -зоны в глубь запрещенной зоны за счет обменного взаимодействия делокализованных электронов c -зоны между собой; $E_{\text{res}} < 0$ – уменьшение энергии термической ионизации донора из-за ограничения максимального радиуса орбиты его оптического электрона вследствие наличия в кристалле других примесей.

Установим далее зависимость входящих в формулу (12) величин E_{per} , E_{exc} и E_{res} от концентрации примесей и температуры.

Уровень энергии (порог) диффузионного протекания электронов c -зоны в трехмерном кристаллическом образце [32] в квазиклассическом приближении (см., например, [16; 22]) есть

$$E_{\text{per}} \approx -0,955W_n < 0. \quad (13)$$

При увеличении концентрации электронов c -зоны становится существенным их обменное взаимодействие [33]. В результате этого взаимодействия дно c -зоны ($E_c = 0$ для нелегированного кристалла) сдвигается в глубь запрещенной зоны, понижая уровень энергии E_{per} для протекания электронов (см. формулу (13)) на величину E_{exc} обменной энергии для одного электрона c -зоны. Это эквивалентно приближению дна c -зоны к центру донорной зоны I_d и учтено в формуле (12). Энергия обменного взаимодействия электронов c -зоны $E_{\text{exc}} < 0$ обусловлена симметрией волновой функции электронов относительно их перестановок в пространстве координат. В квазиклассическом приближении бловские волновые функции электронов c -зоны в кристалле заменяются плоскими электронными волнами (приближение эффективной массы). В пренебрежении проявлением флуктуаций потенциальной энергии электронов (при $W_n \ll k_B T$) энергия электрона с величиной квазиволнового вектора k и эффективной массой m_n равна $\frac{(\hbar k)^2}{2m_n} + E_{\text{exc}}$. При этих условиях одночастичная обменная энергия имеет вид [22; 33]

$$E_{\text{exc}} = -\frac{e^2}{2\pi^{5/2}\epsilon} k_t \frac{H(y_F)}{F_{1/2}(y_F)} < 0, \quad (14)$$

где величина $k_t = \frac{\sqrt{2m_n k_B T}}{\hbar}$ определяется из равенства $\frac{(\hbar k_t)^2}{2m_n} = k_B T$;

$$H(y_F) = \int_0^\infty q L^2(q) dq, \quad L(q) = \int_0^\infty \cos(qt) \ln(\exp(y_F - t^2) + 1) dt;$$

$$F_{1/2}(y_F) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{q} dq}{1 + \exp(q - y_F)}; \quad y_F = \frac{E_F^{(c)}}{k_B T}.$$

Если газ электронов c -зоны (при $E_F^{(c)} < 0$) невырожденный, то из (14) следует

$$E_{\text{exc}} = -\frac{e^2 k_t}{8\pi^{3/2}\epsilon} \exp\left(\frac{E_F^{(c)}}{k_B T}\right).$$

Для вырожденного газа электронов c -зоны (при $E_F^{(c)} > 0$) в пределе нулевой температуры ($T \rightarrow 0$) формула (14) переходит в формулу Слэтера [33–35]: $E_{\text{exc}} = -\frac{3e^2 k_F}{8\pi^2 \epsilon}$, где величина $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ определяется из равенства $\frac{(\hbar k_F)^2}{2m_n} = E_F^{(c)} = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}}{2m_n}$.

Рассчитаем теперь величину E_{res} . В квазиклассическом приближении уменьшение энергии термической ионизации водородоподобного донора за счет ограничения максимального боровского радиуса орбиты «оптического» электрона донора, согласно [15], равно

$$E_{\text{res}} = -I_d \frac{2a_H}{d_{\text{res}}} < 0, \quad (15)$$

где $a_H = \frac{e^2}{8\pi\epsilon I_d}$ – радиус боровской орбиты оптического электрона на уединенном доноре с энергией термической ионизации I_d из основного (невозбужденного) состояния в c -зону (на уровень энергии $E_c = 0$) за счет тепловых флуктуаций при данной температуре; $d_{\text{res}} = 2\left(\frac{4\pi(1+K)N}{3}\right)^{-1/3} = 1,24((1+K)N)^{-1/3}$ – диаметр

сферической области, приходящейся на один атом примеси (и донор, и акцептор) в кристаллической матрице. Отметим, что величина d_{res} практически совпадает со средним расстоянием $1,28((1+K)N)^{-1/3}$ между данным донором в зарядовом состоянии (0) и первыми ближайшими к этому донору атомами примесей, определенным по методу полиэдров Вороного – Дирихле [36].

Дадим некоторые пояснения к выводу формулы (15). Донор может связать один «оптический» электрон на орбите в основном или возбужденном состояниях. Если эта орбита занята электроном, донор электрически нейтрален. Локализованным на доноре остается электрон с радиусом орбиты меньше $\frac{d_{\text{res}}}{2}$. В среднем на один атом примеси в кристалле приходится объем $\frac{\pi d_{\text{res}}^3}{6} = \frac{1}{(1+K)N}$.

Модель ограничения максимального числа возбужденных состояний доноров в полупроводниках из-за взаимодействия между ними впервые схематично представлена в [14] и впоследствии развита в работе [15]. Отметим, что ограничение числа возбужденных состояний атомов в газе используется при расчете их статистической суммы (см., например, [37, гл. 2]).

При увеличении концентрации доноров $N = N_0 + N_{+1}$ и акцепторов KN среднее расстояние d_{res} между примесями уменьшается. Кулоновские потенциальные энергии ионных остовов $U_C(x)$ двух доноров в зарядовых состояниях (0) и (+1) перекрываются, что приводит к понижению энергетического потенциального барьера для перехода оптического электрона между донорами (рис. 2). Пусть энергия термической ионизации среднестатистического донора, необходимая для перехода из основного в максимально возможное возбужденное состояние, равна $E_2 - E_1 < I_d$, где $I_d = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_1\epsilon_0 a_H}$ – уровень энергии

одиночного донора относительно $E_c = 0$ (см. рис. 1). Если соседний донор находится в зарядовом состоянии (+1), то электрон может совершить переход с уровня энергии E_2 обратно на уровень энергии E_1 , но уже соседнего донора. В окрестности этих доноров локализован компенсирующий заряд (среднестатистический акцептор в зарядовом состоянии (-1)). При температуре T_1 , когда определяется энергия ионизации доноров, для концентрации электронов в c -зоне справедливо $n \ll K(1-K)N$, так что условие электронейтральности имеет вид $N_{+1} = KN$.

Теперь найдем положение каждого из уровней энергии E_1 и E_2 на шкале энергии электрона c -зоны E_n . Положение уровня E_1 связано с величиной энергии ионизации уединенного донора I_d в зарядовом состоянии (0) и кулоновским взаимодействием электрона с расположенным на расстоянии d_{res} от него донором в зарядовом состоянии (+1) так:

$$E_1 = -I_d - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_1\epsilon_0 d_{\text{res}}}. \quad (16)$$

Положение уровня E_2 определяется энергией кулоновского взаимодействия U_C электрона, равноудаленного от двух доноров в зарядовых состояниях (+1), а также кинетической энергией электрона E_{kin} (что не учтено в работе [38]). Значение E_{kin} для электрона между двумя ионами доноров, согласно

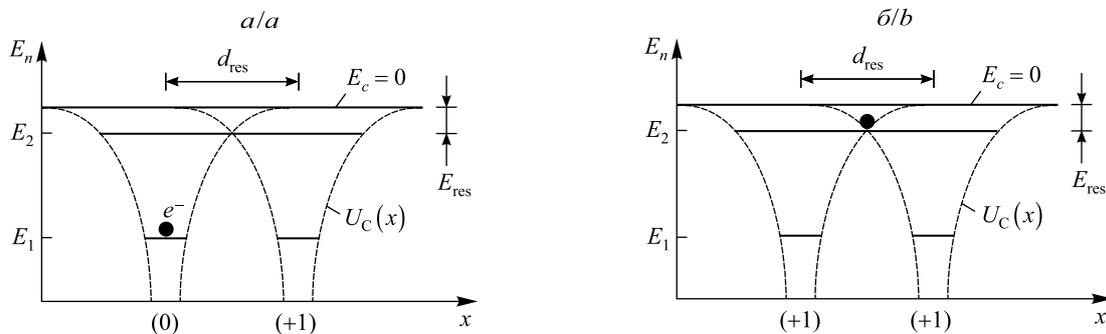


Рис. 2. Электрон на одном доноре (а) и электрон между двумя донорами (б).
 $U_C(x)$ – кулоновская потенциальная энергия взаимодействия электрона (e^-) с положительно заряженным остовом донора

Fig. 2. Electron on one donor (a) and electron between two donors (b).
 $U_C(x)$ is the Coulomb potential energy of the interaction of electron (e^-) with a positively charged donor core

теореме вириала [39], равно половине абсолютного значения потенциальной энергии ($E_{\text{kin}} = 0,5|U_c|$). В итоге имеем

$$E_2 = -2 \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 d_{\text{res}}} + \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 d_{\text{res}}} = -2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 d_{\text{res}}}. \quad (17)$$

Из выражений (16) и (17) находим, что разность энергий между максимально возможным возбужденным E_2 и основным E_1 состояниями электрона на водородоподобном доноре в зарядовом состоянии (0) равна

$$E_2 - E_1 = -2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 d_{\text{res}}} + I_d + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 d_{\text{res}}} = I_d - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 d_{\text{res}}} = I_d \left(1 - 2 \frac{a_H}{d_{\text{res}}}\right) > 0,$$

откуда при $d_{\text{res}} > 2a_H$ сдвиг дна c -зоны полупроводника n -типа (в глубь запрещенной энергетической зоны) $E_{\text{res}} = \frac{-2a_H I_d}{d_{\text{res}}}$, что совпадает с формулой (15).

Итак, формулы (13) – (15) дают величину сдвига дна c -зоны (нижнего края зоны проводимости) в глубь запрещенной зоны кристалла: $\delta E_c = -(E_{\text{per}} + E_{\text{exc}} + E_{\text{res}}) > 0$.

Термическая энергия ионизации примесей в области низких температур

Зависимость холловской концентрации n_H электронов c -зоны от температуры $T \geq T_j$, где T_j дается формулой (2), обычно определяют из измерений коэффициента Холла R_H в магнитном поле с индукцией B . Для трехмерного газа электронов c -зоны с концентрацией n и дрейфовой подвижностью μ_n при $\mu_n B > 1$ и температуре $T_1 = \frac{3T_j}{2}$ справедливо соотношение [9; 29]

$$\frac{1}{n_H} = eR_H \left(1 + \frac{\sigma_h}{\sigma_n}\right)^2, \quad (18)$$

где $\sigma_h = eN_h M_h$ – прыжковая электропроводность, $N_h = \frac{f_0}{f_{+1}} N$ – эффективная концентрация прыгающих между донорами электронов, M_h – дрейфовая прыжковая подвижность электронов по донорам; $\sigma_n = e n \mu_n$ – электропроводность электронов c -зоны. В формуле (18) вклад прыгающих электронов в измеряемое значение R_H не учитывается, так как $M_h \ll \mu_n$ (см., например, [22]).

Для невырожденного газа электронов c -зоны при $n \ll K(1-K)N$ и $\delta E_c = 0$ имеют место соотношения пропорциональности [9; 29; 40]:

$$n_H T^{-3/2} \propto n T^{-3/2} = \frac{(1-K)n_c}{K\beta_{\text{dm}} T^{3/2}} \exp\left(\frac{-\langle I_{1d} \rangle}{k_B T}\right), \quad (19)$$

где $\langle I_{1d} \rangle$ – зависящая от температуры интегральная термическая энергия ионизации среднестатистического электрически нейтрального донора относительно дна c -зоны ($E_c = 0$); величины n_c и β_{dm} даются формулами (6) и (8).

Для концентрации n электронов c -зоны, $n = N_{+1} - KN$, исходя из (19) определяем дифференциальную термическую энергию ионизации доноров I_{1d} относительно дна c -зоны [17; 23]:

$$I_{1d} = \frac{-k_B d \ln(n T^{-3/2})}{d(1/T)} = \frac{I_d + \Delta_d + \Delta_n}{(1 + n \xi_h / (N_h \xi_n)) \xi_n} - \frac{3}{2} k_B T, \quad (20)$$

где величины Δ_d , Δ_n , ξ_h и ξ_n вычисляются по формулам

$$\Delta_d = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (E_d - I_d) G_d f_0 f_{+1} d(E_d - I_d)}{\int_{-\infty}^{+\infty} G_d f_0 f_{+1} d(E_d - I_d)}; \quad \Delta_n = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} E_n g_n f_n (1 - f_n) dE_n}{\int_{-\infty}^{+\infty} g_n f_n (1 - f_n) dE_n};$$

$$\xi_h = \frac{\overline{f_0 f_{+1}}}{\int_{-\infty}^{+\infty} G_d f_0 f_{+1} d(E_d - I_d)} \geq 1; \quad \xi_n = \frac{nV}{\int_{-\infty}^{+\infty} g_n f_n (1 - f_n) dE_n} \geq 1. \quad (21)$$

В формулах (21) функция заполнения электронами состояний в донорной зоне $f_0(E_F^{(c)}) = 1 - f_{+1}(E_F^{(c)})$ и числа $\overline{f_0}$, $\overline{f_{+1}}$ определяются формулой (7), а функция заполнения электронами состояний в c -зоне $f_n(E_F^{(c)})$ – формулой (3), уровень Ферми $E_F^{(c)}$ – из уравнения электронейтральности (1); nV – число электронов c -зоны в кристаллическом образце объемом V .

Итак, при получении формул (20) и (21) учтена зависимость от температуры T вероятностей заполнения электронами и состояний c -зоны f_n , и доноров $f_0 = 1 - f_{+1}$, а также уровни Ферми $E_F^{(c)}$. При этом слабой температурной зависимостью параметров β_{dm} , W_n и W_d пренебрегалось.

В области низких температур (при $T_1 \approx \frac{3T_j}{2}$, когда из зависимости $n(T)$ обычно и определяется термическая энергия ионизации доноров) по (3) и (21) выполняется условие $n \ll \frac{N_h \xi_n}{\xi_h}$. С учетом этого условия выражение (20) принимает вид

$$I_{1d} = \frac{1}{\xi_n} (I_d + \Delta_d + \Delta_n) - \frac{3}{2} k_B T_1. \quad (22)$$

К тому же при температуре T_1 концентрация электронов c -зоны $n(T_1) \ll K(1-K)N$, а концентрация ионов примесей $N_{ch} = 2KN$. При этом $W_n \ll k_B T_1$, так что $\xi_n = 1$ и $\Delta_n = \frac{3k_B T_1}{2}$. Тогда из (22) получаем

$$I_{1d} = I_d + \Delta_d. \quad (23)$$

Введем, наконец, среднюю дифференциальную термическую энергию ионизации донора относительно сдвига дна c -зоны в глубь запрещенной зоны на величину $\delta E_c > 0$ так:

$$E_{1d} = I_{1d} - \delta E_c = I_d + \Delta_d - \delta E_c, \quad (24)$$

где I_{1d} определяется по (23), а $\delta E_c = -(E_{per} + E_{exc} + E_{res})$ – соотношениями (13) – (15).

Величина и знак Δ_d из (21) зависят от положения уровня Ферми $E_F^{(c)} < 0$ относительно центра $I_d > 0$ донорной зоны ($E_c = 0$ – начало отсчета и для $E_F^{(c)}$, и для I_d). Для разных степеней компенсации имеем: $\Delta_d < 0$ при $K \ll 1$, $\Delta_d > 0$ при $1 - K \ll 1$, $\Delta_d \approx 0$ при $K \approx 0,5$.

При температуре определения термической энергии ионизации водородоподобной примеси ($T_1 \approx \frac{3T_j}{2}$) из соотношений (13) – (15) следует, что $|E_{per}| + |E_{exc}| \ll |E_{res}|$, и (24) принимает вид

$$E_{1d} = I_d + \Delta_d + E_{res}, \quad (25)$$

где T_j , Δ_d , E_{res} задаются формулами (2), (21), (15) соответственно.

Здесь отметим, что из (2) и (10) при $n(T_1) \ll K(1-K)N$, когда $N_{ch} = 2KN$, следует, что отношение ширины донорной зоны W_d к тепловой энергии $k_B T_1$ при температуре $T_1 \approx \frac{3T_j}{2}$ приблизительно равно трем и не зависит от суммарной концентрации водородоподобных доноров и акцепторов $(1+K)N$. При $W_d \approx 3k_B T_1$ исходя из (21) и уравнения электронейтральности $N_{+1} = KN$ величины Δ_d и ξ_h можно по [28; 31] оценить из соотношений

$$2K \approx 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\Delta_d}{\sqrt{2}W_d}\right); \quad \xi_h \approx 7,6K(1-K) \exp\left(\left(\frac{\Delta_d}{\sqrt{2}W_d}\right)^2\right).$$

Зависимость дифференциальной термической энергии ионизации E_{1d} и E_{1a} доноров или акцепторов от их концентрации N и степени компенсации K , рассчитанная по формуле (25), в сравнении с экспериментальными данными, определенными из измерений эффекта Холла и электропроводности на

постоянном токе для полупроводников n -типа [41–50] и p -типа [41; 46; 51–55], показана на рис. 3. Для построения экспериментальных и теоретических зависимостей использовались параметры полупроводниковых материалов и водородоподобных примесей, указанные в таблице (см. также [2; 56]). Уровень Ферми $E_F^{(c)}$ находился из решения уравнения электрической нейтральности $N_{+1} = KN$, где N_{+1} вычисляется по формуле (7) с учетом G_d по (9) и W_d по (10).

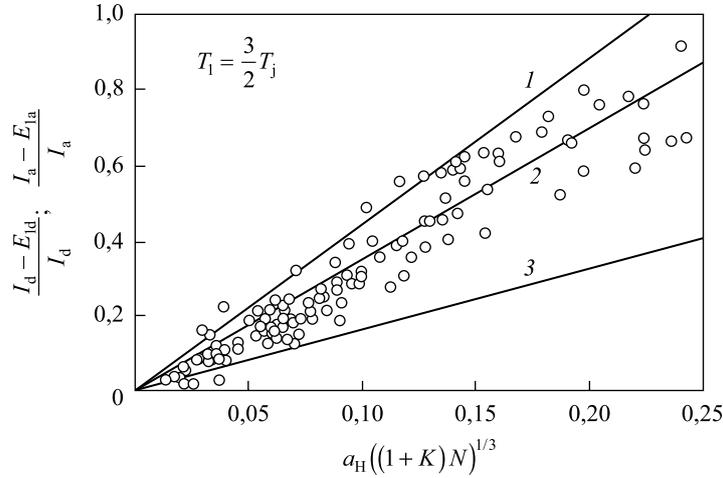


Рис. 3. Зависимость дифференциальной термической энергии ионизации водородоподобных доноров E_{id} или акцепторов E_{ia} от их концентрации N и степени компенсации K :

линии – расчет по формуле (25) для температуры $T_1 \approx \frac{3T_j}{2}$ и степеней компенсации $K = 0,01$ (кривая 1), $K = 0,3$ (кривая 2), $K = 0,5$ (кривая 3); точки – экспериментальные данные для полупроводников n - и p -типа [41–55]

Fig. 3. Dependence of the differential thermal ionization energy of hydrogen-like donors E_{id} or acceptors E_{ia} on their concentration N and compensation ratio K :

lines are the calculation by equation (25) for temperature $T_1 \approx \frac{3T_j}{2}$ and compensation ratios $K = 0.01$ (curve 1), $K = 0.3$ (curve 2), and $K = 0.5$ (curve 3); points are the experimental data for n -type and p -type semiconductors [41–55]

Из рис. 3 видно, что при повышении концентрации легирующей примеси N (при фиксированной степени ее компенсации K и росте температуры $T_j \propto \epsilon_r^{-1} (KN)^{1/3}$) происходит уменьшение ее энергии термической ионизации и, как следствие, перераспределение зарядовых состояний примеси в сторону увеличения степени ионизации.

Параметры полупроводников n - и p -типа
Parameters of n - and p -type semiconductors

Полупроводник	ϵ_r	$I_d (I_a)$, мэВ	K	N , см ⁻³	Источник
n -Si : Sb	11,47	42,74	0,02–0,05	$5,9 \cdot 10^{16}$ – $3,2 \cdot 10^{17}$	[41]
n -Si : As	11,47	53,76	0,04, 0,06	$6,5 \cdot 10^{16}$, $1,5 \cdot 10^{17}$	[41]
n -Ge : Sb	15,4	10,32	0,05–0,30	$1,6 \cdot 10^{16}$ – $1,3 \cdot 10^{17}$	[42]
n -Dia : P	5,7	600	0,11–0,40	$6,0 \cdot 10^{17}$ – $1,4 \cdot 10^{18}$	[43]
n -SiC : N	9,85	96	$\approx 0,2$ 0,08–0,53	$4,3 \cdot 10^{16}$ – $5,5 \cdot 10^{19}$ $2,5 \cdot 10^{17}$ – $7,0 \cdot 10^{18}$	[44]
n -GaAs	12,4	6	0,20–0,44	$4,8 \cdot 10^{13}$ – $4,7 \cdot 10^{15}$	[45]
n -GaP : Te	10,86	92,6	0,05–0,18 0,11–0,52	$8,4 \cdot 10^{16}$ – $3,8 \cdot 10^{18}$ $4,9 \cdot 10^{16}$ – $7,5 \cdot 10^{17}$	[46] [47]
n -GaP : S	10,86	107	0,08, 0,21	$1,9 \cdot 10^{16}$, $6,9 \cdot 10^{16}$	[46]
n -InP	12,22	7,3	0,13–0,35 0,32–0,53	$3,4 \cdot 10^{14}$ – $1,8 \cdot 10^{16}$ $4,8 \cdot 10^{13}$ – $4,7 \cdot 10^{15}$	[48] [49]
n -ZnSe : Al	8,6	26,3	0,38–0,56	$2,2 \cdot 10^{16}$ – $2,7 \cdot 10^{17}$	[50]
p -Si : B	11,47	44,39	0,12–0,27	$8,9 \cdot 10^{16}$ – $4,5 \cdot 10^{17}$	[41]

Окончание таблицы
Ending table

Полупроводник	ϵ_r	$I_d (I_a)$, мэВ	K	N , см ⁻³	Источник
p -Si : Ga	11,47	72,73	0,4, 0,5	$4,0 \cdot 10^{17}$, $8,7 \cdot 10^{17}$	[41]
p -Ge : Ga	15,4	11,32	0,35	$5,5 \cdot 10^{13}$ – $6,3 \cdot 10^{15}$	[51]
			0,4	$2,1 \cdot 10^{14}$ – $3,1 \cdot 10^{16}$	[52]
			0,27–0,43	$1,1 \cdot 10^{15}$ – $8,0 \cdot 10^{15}$	[53]
p -Dia : B	5,7	370	$\approx 0,15$	$1,1 \cdot 10^{18}$ – $4,5 \cdot 10^{19}$	[54]
			$\approx 0,01$	$6,4 \cdot 10^{16}$ – $7,5 \cdot 10^{18}$	[55]
p -GaP : Zn	10,86	69,7	0,06–0,33	$1,4 \cdot 10^{17}$ – $2,6 \cdot 10^{18}$	[46]

Отметим, что в работе [57] приводится аналитическое описание экранирования внешнего электростатического поля в условиях прыжковой миграции электронов по точечным дефектам одного сорта (t -дефектам), которые могут находиться в зарядовых состояниях (-1) , (0) , $(+1)$. При увеличении компенсации t -дефектов водородоподобными акцепторами концентрация t -дефектов в зарядовом состоянии (-1) уменьшается. Тогда возможна реализация прыжков одиночных электронов только между t -дефектами в зарядовых состояниях (0) и $(+1)$. При этих условиях формула (25) дает оценку энергии термически активированного надбарьерного перехода электронов между t -дефектами, что важно для расчета температурного диапазона реализации таких одноэлектронных прыжков.

Заключение

В квазиклассическом приближении предложены формулы для расчета уменьшения термической энергии ионизации водородоподобных доноров E_{1d} и акцепторов E_{1a} при увеличении их концентрации N . Рассматриваются невысокие степени легирования (до концентрационного фазового перехода изолятор – металл в полупроводниках n - и p -типа) при умеренных степенях компенсации (до 50 %). Показано, что указанное уменьшение происходит из-за совместного проявления двух факторов: 1) формирования из возбужденных состояний электрически нейтральных примесей дополнительной полосы разрешенных значений энергии для электронов s -зоны (или дырок v -зоны); 2) сдвига уровня Ферми (относительно центра примесной зоны, образованной смещенными друг относительно друга уровнями энергии примесей в основном (невозбужденном) состоянии) к краю разрешенных для свободных электронов (дырок) значений энергии. Величина смещения дна s -зоны (потолка v -зоны) энергии в глубь запрещенной зоны определяется отношением боровского радиуса электрона на доноре (дырки на акцепторе) к радиусу сферической области кристаллической матрицы, приходящейся на один атом примеси. Сдвиг уровня Ферми относительно центра примесной зоны к дну s -зоны в кристаллах n -типа (к потолку v -зоны в кристаллах p -типа) при степени компенсации $K < 0,5$ неосновными примесями основных (легирующих) пропорционален ширине примесной зоны.

Расчет энергии ионизации примесей, определяемой из измерений эффекта Холла, проводился для температуры $\frac{3T_j}{2}$, где $T_j \propto \epsilon_r^{-1} (KN)^{1/3}$ – температура, при которой зонная электропроводность на постоянном токе равна прыжковой электропроводности по примесям. Результаты вычислений количественно согласуются с известными экспериментальными данными для различных кристаллических полупроводников (германий, кремний, алмаз, арсенид и фосфид галлия, карбид кремния, селенид цинка).

Библиографические ссылки / References

1. Berman LV, Kogan ShM. Applications of photoelectric spectroscopy in quality control of semiconductor materials. *Soviet Physics Semiconductors*. 1987;21(9):933–944.
2. Lifshits TM. Photothermal ionization spectroscopy of impurities in semiconductors. *Instruments and Experimental Techniques*. 1993;36(1):1–39.
3. Fontaine F. Holes in boron-doped diamond: comparison between experiment and an improved model. *Diamond and Related Materials*. 2000;9(3–6):1076–1080. DOI: 10.1016/S0925-9635(99)00368-4.
4. Zabrodskii AG, Timofeev MP. Influence of a random field on the thermal ionization energy impurities in lightly doped semiconductors. *Soviet Physics Semiconductors*. 1987;21(12):1344–1345.
5. Lee TF, McGill TC. Variation of impurity-to-band activation energies with impurity density. *Journal of Applied Physics*. 1975; 46(1):373–380. DOI: 10.1063/1.321346.
6. Mil'vidskii MG, Ufimtsev VB. Semiconductor materials for present-day solid-state electronics. *Inorganic Materials*. 2000;36(3): 287–292. DOI: 10.1007/BF02757934.

7. Rogalski A. Progress in focal plane array technologies. *Progress in Quantum Electronics*. 2012;36(2–3):342–473. DOI: 10.1016/j.pquantelec.2012.07.001.
8. Yu PY, Cardona M. *Fundamentals of semiconductors. Physics and materials properties*. Berlin: Springer; 2010. xx + 776 p. (Graduate texts in physics). DOI: 10.1007/978-3-642-00710-1.
9. Böer KW, Pohl UW. *Semiconductor physics*. Berlin: Springer; 2018. xiv + 1300 p. DOI: 10.1007/978-3-319-06540-3.
10. Ogluzdin VE. Role of Bohr frequencies in scattering, luminescence and radiation generation in various media. *Physics – Uspekhi*. 2006;49(4):401–405. DOI: 10.1070/PU2006v049n04ABEH005803.
11. El'yashevich MA. The Mendeleev periodic law, atomic spectra, and atomic structure (on the history of the physical interpretation of the periodic table of the elements). *Soviet Physics Uspekhi*. 1970;13(1):1–23. DOI: 10.1070/PU1970v013n01ABEH004195.
12. Edwards PP, Lodge MTJ, Hensel F, Redmer R. ‘...a metal conducts and a non-metal doesn’t’. *Philosophical Transaction of the Royal Society A*. 2010;368(1914):941–965. DOI: 10.1098/rsta.2009.0282.
13. Poklonski NA, Vyrko SA, Zabrodskii AG. Electrostatic models of insulator – metal and meta – insulator concentration phase transitions in Ge and Si crystals doped by hydrogen-like impurities. *Physics of Solid State*. 2004;46(6):1101–1106. DOI: 10.1134/1.1767252.
14. Shifrin KS. On the theory of electric properties of good conducting semi-conductors. *Journal of Physics (USSR)*. 1944;8(1–6):242–252.
15. Poklonski NA, Vyrko SA, Kovalev AI, Zabrodskii AG. A quasi-classical model of the Hubbard gap in lightly compensated semiconductors. *Semiconductors*. 2016;50(3):299–308. DOI: 10.1134/S1063782616030192.
16. Shklovskii BI, Efros AL. *Electronic properties of doped semiconductors*. Berlin: Springer; 1984. xii + 386 p.
17. Poklonskii NA, Syaglo AI, Biskupski G. A model of how the thermal ionization energy of impurities in semiconductors depends on their concentration and compensation. *Semiconductors*. 1999;33(4):402–406. DOI: 10.1134/1.1187702.
18. Grundmann M. *The physics of semiconductors. An introduction including nanophysics and applications*. Berlin: Springer; 2016. xxxix + 989 p. DOI: 10.1007/978-3-319-23880-7.
19. Poklonski NA, Vyrko SA, Poklonskaya ON, Zabrodskii AG. Transition temperature from band to hopping direct current conduction in crystalline semiconductors with hydrogen-like impurities: Heat versus Coulomb attraction. *Journal of Applied Physics*. 2011;110(12):123702. DOI: 10.1063/1.3667287.
20. Poklonski NA, Vyrko SA, Poklonskaya ON, Kovalev AI, Zabrodskii AG. Ionization equilibrium at the transition from valence-band to acceptor-band migration of holes in boron-doped diamond. *Journal of Applied Physics*. 2016;119(24):245701. DOI: 10.1063/1.4954281.
21. Poklonski NA, Vyrko SA, Poklonskaya ON, Zabrodskii AG. Role of electrostatic fluctuations in doped semiconductors upon the transition from band to hopping conduction (by the example of p -Ge : Ga). *Semiconductors*. 2016;50(6):722–734. DOI: 10.1134/S1063782616060191.
22. Poklonski NA, Vyrko SA, Kovalev AI, Dzeraviah AN. Drift-diffusion model of hole migration in diamond crystals via states of valence and acceptor bands. *Journal of Physics Communications*. 2018;2:015013. DOI: 10.1088/2399-6528/aa8e26.
23. Poklonski NA, Vyrko SA, Poklonskaya ON, Zabrodskii AG. A model of ionization equilibrium and Mott transition in boron doped crystalline diamond. *Physica Status Solidi B*. 2009;246(1):158–163. DOI: 10.1002/pssb.200844285.
24. Kane EO. Band tails in semiconductors. *Solid-State Electronics*. 1985;28(1/2):3–10. DOI: 10.1016/0038-1101(85)90203-5.
25. Ziman JM. *Models of disorder. The theoretical physics of homogeneously disordered systems*. Cambridge: Cambridge University Press; 1979. xiv + 526 p.
26. Sen AK, Bardhan KK, Chakrabarti BK, editors. *Quantum and semi-classical percolation and breakdown in disordered solids*. Berlin: Springer; 2009. xiv + 326 p. DOI: 10.1007/978-3-540-85428-9.
27. Seeger K. *Semiconductor physics. An introduction*. Berlin: Springer; 2004. x + 538 p. DOI: 10.1007/978-3-662-09855-4.
28. Poklonski NA, Vyrko SA, Zabrodskii AG. Quasiclassical description of the nearest-neighbor hopping dc conduction via hydrogen-like donors in intermediately compensated GaAs crystals. *Semiconductor Science and Technology*. 2010;25:085006. DOI: 10.1088/0268-1242/25/8/085006.
29. Blakemore JS. *Semiconductor statistics*. New York: Dover; 2002. xviii + 382 p.
30. Blood P, Orton JW. The electrical characterization of semiconductors. *Reports on Progress in Physics*. 1978;41(2):157–257. DOI: 10.1088/0034-4885/41/2/001.
31. Poklonski NA, Vyrko SA, Zabrodskii AG. Model of hopping dc conductivity via nearest neighbor boron atoms in moderately compensated diamond crystals. *Solid State Communication*. 2009;149(31–32):1248–1253. DOI: 10.1016/j.ssc.2009.05.031.
32. Mott N. The mobility edge since 1967. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1987;20(21):3075–3102. DOI: 10.1088/0022-3719/20/21/008.
33. Konstantinov OV, Obolenskii OI, Tsarenkov BV. Exchange energy of a free electron in a semiconductor. *Semiconductors*. 1997;31(5):484–488. DOI: 10.1134/1.1187200.
34. Slater JC. *Quantum theory of molecules and solids. Volume 3. Insulators, semiconductors and metals*. New York: McGraw-Hill; 1967. xiv + 550 p.
35. Ashcroft NW, Mermin ND. *Solid state physics*. New York: Holt, Rinehart and Winston; 1976. xxii + 826 p.
36. Lavrik NL, Voloshin VP. Calculation of mean distances between the randomly distributed particles in the model of points and hard spheres (the method of Voronoi polyhedra). *Journal of Chemical Physics*. 2001;114(21):9489–9491. DOI: 10.1063/1.1350657.
37. Ebeling W, Kraeft WD, Kremp D. *Theory of bound states and ionization equilibrium in plasmas and solids*. Berlin: Akademie-Verlag; 1976. viii + 164 p.
38. Mycielski J. Mechanism of impurity conduction in semiconductors. *Physical Review*. 1961;123(1):99–103. DOI: 10.1103/PhysRev.123.99.
39. Vasil'ev BV, Lyuboshits VL. Virial theorem and some properties of the electron gas in metals. *Physics – Uspekhi*. 1994;37(4):345–351. DOI: 10.1070/PU1994v037n04ABEH000018.
40. Shik AY. Percolation Hall-effect in a strong magnetic-field. *Soviet Physics Semiconductors*. 1983;17(12):1422.
41. Ray RK, Fan HY. Impurity conduction in silicon. *Physical Review*. 1961;121(3):768–779. DOI: 10.1103/PhysRev.121.768.
42. Gershenson EM, Litvak-Gorskaya LB, Lugovaya GYa. Influence of compensation on the impurity-band conduction in moderately doped n -type Ge. *Soviet Physics Semiconductors*. 1981;15(7):742–746.
43. Stenger I, Pinault-Thaury M-A, Kociniewski T, Lusson A, Chikoidze E, Jomard F, et al. Impurity-to-band activation energy in phosphorus doped diamond. *Journal of Applied Physics*. 2013;114:073711. DOI: 10.1063/1.4818946.

44. Alekseenko MV, Zabrodskii AG, Timofeev MP. Influence of the degree of doping and of compensation on the activation energy of ϵ_1 conduction in 6H-SiC : N. *Soviet Physics Semiconductors*. 1987;21(5):494–500.
45. Stillman GE, Wolfe CM. Electrical characterization of epitaxial layers. *Thin Solid Films*. 1976;31(1–2):69–88. DOI: 10.1016/0040-6090(76)90355-2.
46. van der Does de Bye JAW, Peters RC. Preparation and properties of epitaxial gallium phosphide grown by HCl-gas transport. *Philips Research Reports*. 1969;24(1):210–230.
47. Monecke J, Siegel W, Ziegler E, Kühnel G. On the concentration dependence of the thermal impurity-to-band activation energies in semiconductors. *Physica Status Solidi B*. 1981;103(1):269–279. DOI: 10.1002/pssb.2221030130.
48. Anderson DA, Apsley N. The Hall effect in III–V semiconductor assessment. *Semiconductor Science and Technology*. 1986;1(3):187–202. DOI: 10.1088/0268-1242/1/3/006.
49. Benzaquen M, Mazuruk K, Walsh D, Blaauw C, Puetz N. Electrical characteristics of III–V compounds grown by MOVPE. *Journal of Crystal Growth*. 1986;77(1–3):430–436. DOI: 10.1016/0022-0248(86)90334-9.
50. Kasiyan VA, Nedeoglo DD, Simashkevich AV, Timchenko IN. Metal – dielectric transition in *n*-ZnSe obtained by doping with shallow donor impurity. *Physica Status Solidi B*. 1990;157(1):341–349. DOI: 10.1002/pssb.2221570135.
51. Andreev AG, Voronkov VV, Voronkova GI, Zabrodskii AG, Petrova EA. Effect of the Coulomb interaction on the thermal ionization energy of the dominant impurity in compensated Ge : Ga. *Semiconductors*. 1995;29(12):1162–1169.
52. Govor LV, Dobrego VP, Poklonskii NA. Impurity-concentration dependence of the thermal ionization energy of gallium atoms in germanium crystals. *Soviet Physics Semiconductors*. 1984;18(11):1292–1293.
53. Beda AG, Vorobkalo FM, Vainberg VV, Zarubin LI, Lazebnik IM, Ovcharov VV. Influence of resonance neutrons on the characteristics of transmutation-doped germanium. *Soviet Physics Semiconductors*. 1988;22(11):1308–1310.
54. Borst TH, Weis O. Boron-doped homoepitaxial diamond layers: Fabrication, characterization, and electronic applications. *Physica Status Solidi A*. 1996;154(1):423–444. DOI: 10.1002/pssa.2211540130.
55. Teraji T, Wada H, Yamamoto M, Arima K, Ito T. Highly efficient doping of boron into high-quality homoepitaxial diamond films. *Diamond and Related Materials*. 2006;15(4–8):602–606. DOI: 10.1016/j.diamond.2006.01.011.
56. Madelung O. *Semiconductors: data handbook*. Berlin: Springer; 2004. xiv + 692 p. DOI: 10.1007/978-3-642-18865-7.
57. Poklonski NA, Dzeraviaha AN, Vyrko SA, Kavaleu AI. Migration of electrons via triple-charged defects of crystal matrix. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2020;(1):41–53. Russian. DOI: 10.33581/2520-2243-2020-1-41-53.

Статья поступила в редколлегию 01.04.2020.
Received by editorial board 01.04.2020.

УДК 533.95

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ГОРЕНИЕ УРОТРОПИНА

И. А. ЗУР¹⁾, А. С. ФЕДОТОВ¹⁾

¹⁾*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*

Исследуется воздействие электрического поля на горение уротропина. Установлена оптимальная для тушения пламени пространственная конфигурация электродов; изучена динамика воздушных потоков, вызванных ионным ветром; определено пороговое значение напряженности электрического поля, приводящее к затуханию уротропинового образца. Разработана экспериментальная установка для изучения взаимодействия электрического поля с низкотемпературным пламенем. Предложено выражение, основанное на уравнении движения, связывающее скорость движения частиц частично ионизированного газа, вязкость, степень ионизации газа и напряженность внешнего электрического поля. Показано, что приводящая к прекращению горения уротропинового образца напряженность внешнего электрического поля возрастает с уменьшением межэлектродного пространства и составляет от 80 до 135 кВ/м при межэлектродном расстоянии 0,4 и 0,1 м соответственно. Полученные результаты могут быть использованы для эффективного тушения возгораний в компактных устройствах, работающих на сухом горючем.

Ключевые слова: уротропин; горение; ионный ветер; затухание.

Благодарность. Авторы выражают глубокую признательность заведующему кафедрой физики Лицея БГУ Л. Г. Марковичу и учителю физики высшей квалификационной категории Лицея БНТУ С. И. Глуценко за плодотворные научные дискуссии и помощь при постановке и проведении эксперимента.

Образец цитирования:

Зур ИА, Федотов АС. Влияние внешнего электростатического поля на горение уротропина. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2020;2:42–49. <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-42-49>

For citation:

Zur IA, Fedotov AS. The influence of external electrostatic field on the combustion of hexamine. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2020;2:42–49. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-42-49>

Авторы:

Илья Александрович Зур – студент физического факультета. Научный руководитель – А. С. Федотов.

Александр Сергеевич Федотов – кандидат физико-математических наук; старший преподаватель кафедры компьютерного моделирования физического факультета.

Authors:

Ilya A. Zur, student at the faculty of physics.

zur.ilya@mail.ru

Alexander S. Fedotov, PhD (physics and mathematics); senior lecturer at the department of computer simulations, faculty of physics.

fedotov.alexandro@gmail.com

THE INFLUENCE OF EXTERNAL ELECTROSTATIC FIELD ON THE COMBUSTION OF HEXAMINE

I. A. ZUR^a, A. S. FEDOTOV^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: I. A. Zur (zur.ilya@mail.ru)

In scientific work investigates the impact of electric fields on combustion of hexamine. The experimental setup has been developed to study the interaction of an electric field with a low-temperature flame. The optimal spatial configuration of the electrodes for extinguishing the flame was established; the dynamics of airflows caused by the ion wind was studied; the threshold value of the electric field leading to flame extinguishing was determined. An expression is proposed based on the equation of motion that connects the speed of motion of partially ionized gas particles, the viscosity and degree of ionization of the gas, and the intensity of the external electric field. It is shown that the strength of the external electric field, leading to extinguishing of hexamine combustion, increases with decreasing inter-electrode space. The values of corresponding electric field strength lied in range from 80 to 135 kV/m at interelectrode distances of 0.4 and 0.1 m, respectively. The results of the study can be used for effective fire extinguishing in compact devices running on dry fuel.

Keywords: hexamine; combustion; ionic wind; attenuation.

Acknowledgements. The authors express their gratitude to L. G. Markovich, head of the Physics Department of Belarusian State University Lyceum, and S. I. Glushchenko, physics teacher of the highest qualification category of Belarusian National Technical University Lyceum, for fruitful scientific discussions and support during experimenting and interpreting the results.

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется поискам новых способов бесконтактного тушения возгораний. Существующие контактные методы тушения заключаются в предотвращении доступа кислорода к пламени с помощью специальных порошковых смесей или путем заливания водой. Наносится урон горючим телам и окружающим предметам, которые не были повреждены огнем. Наиболее распространено тушение водой (например, крупных пожаров). При этом КПД не превышает 2 %, что связано с неравномерностью сброса и рассеяния воды. Для повышения КПД в воду добавляют различные присадки, повышающие эффективность такого метода борьбы с огнем до 7 %.

Бесконтактные способы минимизируют косвенные повреждения горящего тела и окружения, что делает их полезными при нейтрализации возгорания вблизи ценных объектов. Существует два основных подхода к тушению бесконтактными способами: с использованием акустического [1] и электрического [2] полей. При этом для тушения с помощью акустических волн требуются акустические зеркала, высокочастотные источники звука с большой амплитудой волн (около 200 дБ [2]) в непосредственной близости от возгорания и т. д. Для тушения с применением электрического поля (ЭП) используются доступные генераторы, позволяющие создавать напряженности ЭП, близкие к напряженности пробоя воздуха при нормальных условиях.

На сегодняшний день достаточно подробно исследовано влияние ЭП на затухание изопропанола [2], изоляции проводов [3], метана [4] и других горючих веществ. Однако до сих пор отсутствуют исследования для легкого топлива – уротропина, широко применяющегося в малогабаритных двигателях и иных устройствах [5]. При этом бесконтактные методы тушения проявляют себя наилучшим образом на небольших масштабах, поскольку при малом расстоянии между электродами легче поддерживать высокую напряженность ЭП. Таким образом, изучение влияния ЭП на горение уротропина может способствовать разработке бесконтактных (не повреждающих) систем пожаротушения компактных устройств.

Цель работы – исследование воздействия ЭП на пламя уротропинового горючего тела. Для этого решались следующие задачи: установить оптимальную для тушения пламени пространственную конфигурацию электродов; изучить динамику воздушных потоков, вызванных ионным ветром; определить пороговое значение напряженности ЭП, приводящее к затуханию уротропинового образца.

Материалы и методы

Описание установки. Представленная на рис. 1 установка включает высоковольтный источник постоянного напряжения, электроды и гранитную площадку для размещения горючего тела. Диапазон создаваемой источником разности потенциалов составляет (1–30) кВ/см \pm 0,1 кВ/см при допустимой силе тока до 0,35 А.

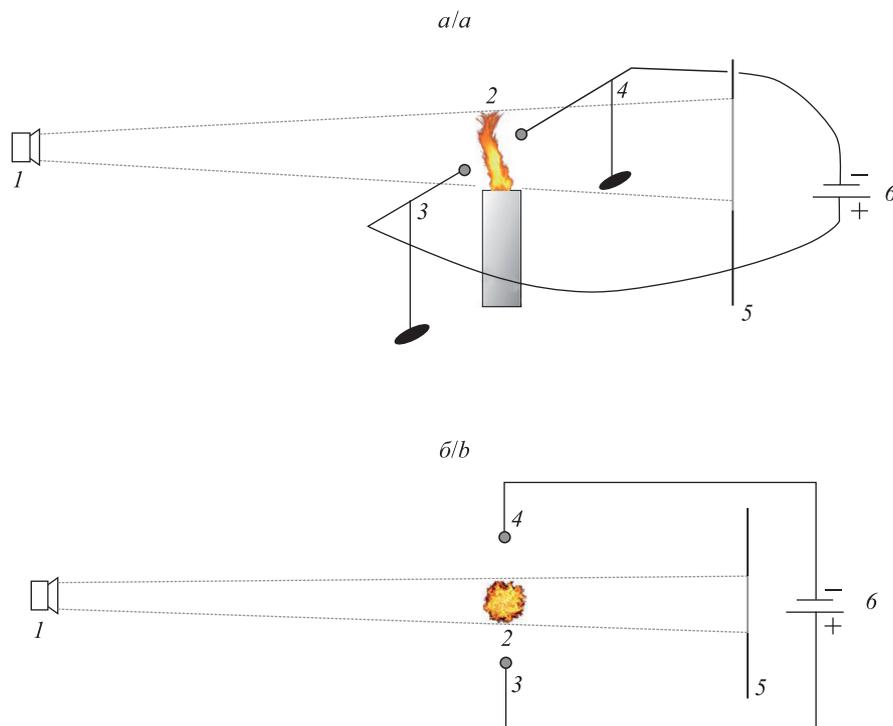


Рис. 1. Схема используемой установки: *a* – вид сбоку, *б* – вид сверху;
 1 – камера, 2 – горючее тело, 3 – анод, 4 – катод, 5 – экран, 6 – источник напряжения
 Fig. 1. Scheme of the installation used: *a* – side view, *b* – view from above;
 1 – camera, 2 – fuel, 3 – anode, 4 – cathode, 5 – screen, 6 – voltage source

Видеосъемку проводили с помощью модели камеры Sony IMX260 (Япония) разрешением 12,2 Мпк, светосилой $f/1,7$, размером пикселя 1,4 мкм, с максимальной частотой съемки 60 кадров в секунду.

В качестве горючего тела в основной группе экспериментов использовались таблетки прессованного сухого горючего (ООО «Смарт», Россия), состоящие из уротропина (97 %) с добавкой стабилизатора горения (3 %). Диаметр образца 5 см, толщина 1 см. В процессе горения таблетки не растекаются, не коптят и не оставляют золы. Удельная теплота сгорания образцов составляла $31,3 \cdot 10^9$ Дж/кг [3], максимальная температура пламени не превышала $10 \cdot 10^2$ К, высота факела достигала 17 см. Для дополнительной серии экспериментов, направленной на визуализацию эффекта ионного ветра, применялись стеариновые свечи с температурой горения до $9 \cdot 10^2$ К.

Конфигурация электродов. Для определения оптимального расположения электродов относительно пламени были опробованы различные конфигурации: парная, крестовая и восьмиконечная (рис. 2). Наименьшее время от включения ЭП до затухания пламени достигалось при использовании парной конфигурации катод – анод, которая и была выбрана для дальнейшего исследования.

Для нахождения оптимальной формы электродов были опробованы электроды различных видов: металлические стержни с острым наконечником, плоские пластины воздушного конденсатора, металлические сетки с разной площадью ячеек. Наибольшую эффективность показали стержневые электроды

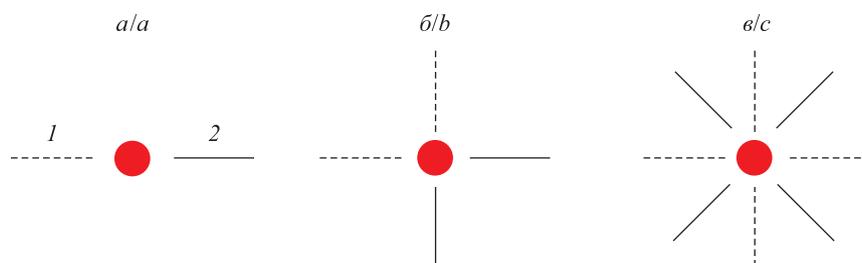


Рис. 2. Схемы пространственных конфигураций электродов:
a – парная, *б* – крестовая, *в* – восьмиконечная; 1 – катод; 2 – анод
 Fig. 2. The schema of spatial configuration of the electrodes:
a – pair, *b* – cross, *c* – eight-point; 1 – cathode; 2 – anode

с острыми наконечниками, выполненные из антикоррозийной стали марки 12X18H10T, которые и использовались в дальнейшем. У таких электродов достигалась наивысшая плотность поверхностного заряда σ за счет малой площади наконечника ΔS :

$$\sigma = \frac{\Delta q}{\Delta S},$$

где Δq – заряд на наконечнике электрода.

Результаты и их обсуждение

Визуализация эффекта Бифельда – Брауна. Визуализацию эффекта ионного ветра удобнее проводить с помощью дыма от стеариновой свечи, более заметного при фотосъемке. Продукты горения и температуры в факеле пламени свечи и уротропинового образца различаются мало ($9 \cdot 10^2$ К [6] и $10 \cdot 10^2$ К [7] соответственно), а значит, степени ионизации газов в обоих экспериментах близки. Таким образом, закономерности, установленные для процесса горения пламени свечи, могут быть использованы при исследовании горения уротропина.

При включении внешнего ЭП струя дыма начинала отклоняться к аноду (рис. 3).

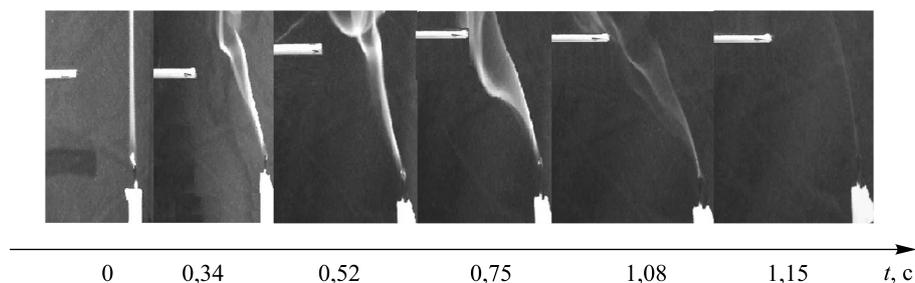


Рис. 3. Фотографии струи дыма в ЭП в различные моменты времени

Fig. 3. Photos of the smoke jet in the electric field at various times

В табл. 1 приведена скорость струи дыма на высоте анода в различные моменты времени. Оценка скорости проводилась по фотографиям при частоте съемки 60 кадров в секунду.

Таблица 1

Зависимость составляющих скорости v_x и v_y от времени t

Table 1

Dependence of the velocity components v_x and v_y on time t

t, c	0,34	0,52	0,75	1,08	1,15
$v_x, m/c$	0,25	0,33	0,41	0,39	0,36
$v_y, m/c$	0,29	0,18	0,16	0,19	0,21

Из полученных экспериментальных данных следует, что горизонтальная составляющая скорости v_x возрастает при приближении к электроду, а вертикальная (конвекционная) составляющая скорости v_y с течением времени уменьшается (рис. 4).

Влияние ионного ветра. Течение газов в факеле пламени является ламинарным. Число Рейнольдса Re , показывающее отношение действующих в потоке сил инерции к силам вязкости, составило $3,4 \cdot 10^2$ при температуре $10 \cdot 10^2$ К и оценивалось из следующего выражения:

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu},$$

где ρ – плотность вещества; v – скорость потока; D – гидравлический диаметр; μ – динамическая вязкость среды.

До включения ЭП частицы в факеле пламени обладают только вертикальной составляющей скорости, что соответствует конвективному теплопереносу в отсутствие внешних факторов (стефановский поток [4]). В некоторый момент времени на электродную пару подавалось напряжение, вследствие

чего в области пространства между электродами возникало электростатическое поле напряженностью \vec{E} , по величине равной отношению разности потенциалов Φ к расстоянию между электродами d :

$$\vec{E} = -\frac{\Phi}{d}\vec{n}.$$

Здесь \vec{n} – вектор нормали к обкладкам электродов.

В зависимости от интенсивности реакции горения факел пламени можно разделить на 3 области. В области пламени 1 (рис. 5), находящейся в непосредственной близости от горючего тела, наименьшие температура и содержание кислорода. В области 2, большая часть объема которой расположена в верхней трети факела, процесс горения протекает наиболее интенсивно вследствие избытка как горючего вещества, так и кислорода [8]. В области 3 горение менее интенсивно в силу нехватки горючего вещества. В экспериментах электроды располагались так, чтобы оказывать наибольшее воздействие на пламя в области 2. Расположение электродов относительно зон факела показано на рис. 5, 4.

При включении ЭП отрицательно заряженные частицы устремлялись к аноду, положительно заряженные – к катоду, что приводило к возникновению эффекта Бифельда – Брауна (ионного ветра). Механизм воздействия внешнего поля на перемещение ионов в воздухе схож с механизмом транспорта электронов во внешнем поле в твердых телах [9]. Движущиеся заряженные частицы испытывали тормозящую силу, создаваемую нейтральной компонентой плазмы. Ионы (электроны), врезааясь в нейтральные атомы, выбивали из них электроны, в результате ударной ионизации создавая вторичное ЭП.

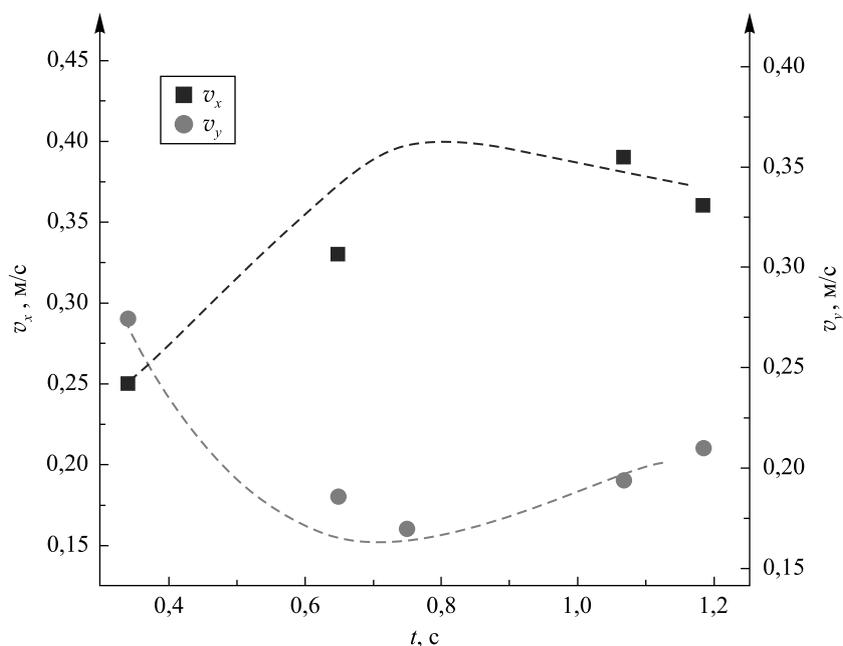


Рис. 4. Зависимость горизонтальной v_x и вертикальной v_y составляющих скорости потока от времени t

Fig. 4. Dependence of the horizontal v_x and vertical v_y components of the flow rate on time t

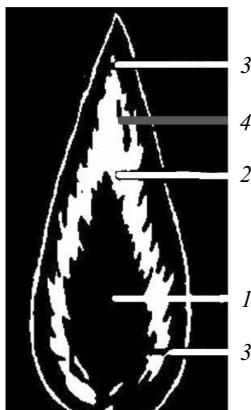


Рис. 5. Схема разделения факела пламени на зоны в зависимости от интенсивности горения и положение электрода:

- 1 – зона с недостатком кислорода; 2 – зона наибольшей интенсивности горения; 3 – зона полного сгорания;
- 4 – высота расположения электрода

Fig. 5. Scheme of dividing the flame torch into zones depending on the intensity of combustion and height of electrode:

- 1 – zone with low oxygen content; 2 – zone of most intensive combustion; 3 – zone of complete combustion;
- 4 – electrode height level

Столкновения изменяли траекторию движения каждой частицы, приводя к передаче импульса ионам нейтральным атомам (эффект ионного влечения).

Силу вязкого трения, действующую со стороны нейтральных атомов на направленно движущийся малый объем воздуха, можно оценить по формуле Стокса:

$$F_n = -6\pi\mu rv,$$

где μ – вязкость нейтрального газа; r – линейный размер иона (радиус); v – скорость движения частицы.

Горизонтальную составляющую скорости движения заряженной частицы (однократно ионизованного атома или электрона) можно оценить из второго закона Ньютона:

$$\begin{aligned} m\vec{a} &= \vec{F}_{ЭП} + \vec{F}_n, \\ m\frac{d\vec{v}}{dt} &= q\vec{E} + 6\pi\mu r\vec{v}, \end{aligned} \quad (1)$$

$$v_x = \frac{\left(-1 + e^{-\frac{6\pi\mu r t}{m}}\right) q \nabla_x \phi}{6\pi\mu r} - v_{0x} e^{-\frac{6\pi\mu r t}{m}}, \quad (2)$$

где q и m – заряд и масса частицы соответственно; v_x – горизонтальная составляющая скорости движения; v_{0x} – начальная скорость в горизонтальном направлении.

Проведем сравнение значений скорости, определенных экспериментально и полученных из выражения (1). Согласно опытным данным, через некоторое время с момента включения ЭП установившаяся горизонтальная скорость воздушного потока составила 0,4 м/с. Теоретические оценки из (1) для полностью ионизованного объема газа предсказывают скорость около 4,5 м/с. По литературным данным [10], в пламени и дыме ионизованы не все молекулы, а только их доля ξ , равная 8%. Таким образом, в выделенном контрольном объеме ионизованного дыма ξ молекул подвергались непосредственному действию ЭП, а остальные $(1 - \xi)$ молекул увлекались вследствие серии соударений. Следовательно, для (1) справедливо введение дополнительного множителя ξ при q , отражающего уменьшение плотности заряда на единицу объема из-за неполной ионизации газа. Тогда выражение для горизонтальной компоненты скорости примет вид

$$v_x = \frac{\left(-1 + e^{-\frac{6\pi\mu r t}{m}}\right) (\xi q) \nabla_x \phi}{6\pi\mu r} - v_{0x} e^{-\frac{6\pi\mu r t}{m}}.$$

Горизонтальная скорость потока, оцененная из (2), совпадает с экспериментально определенной скоростью при степени ионизации $\xi = 8,9\%$. Типичные значения степени ионизации в низкотемпературном пламени, известные из литературы [11], находятся в диапазоне 10^{-1} – $10^1\%$. Следовательно, выражение (2) позволяет из физически непротиворечивых соображений связать скорость потока газа с заряженными частицами и среднюю степень ионизации. Таким образом, собранная установка дает возможность экспериментально исследовать динамику пламени при наличии эффекта Бифельда – Брауна, что подтверждается согласованием реально наблюдаемых и теоретически оцененных значений.

Влияние электрического поля на затухание пламени. Основной фактор, влияющий на процесс изменения траектории движения частиц факела пламени, – разность потенциалов в межэлектродном пространстве. В табл. 2 представлена зависимость минимальной разности потенциалов U_{ex} , необходимой для тушения пламени, от расстояния между электродами d . Погрешность измерения расстояния между электродами и разности потенциалов составила $\pm 0,005$ м и $\pm 0,150$ кВ соответственно.

Таблица 2

Зависимость минимальной разности потенциалов U_{ex} , вызывающей затухание пламени, от расстояния между электродами d

Table 2

Dependence of the minimum potential difference U_{ex} , which causes flame attenuation, on the distance between the electrodes d

d , м	0,40	0,35	0,30	0,25	0,20	0,15	0,12	0,10	0,09	0,08
U_{ex} , кВ	31,7	28,2	27,1	25,3	22,9	19,7	14,8	13,6	11,9	10,5

Из полученных экспериментальных данных следует, что U_{ex} увеличивается по мере роста межэлектродного пространства вследствие возрастания сопротивления воздушного канала между электродами (рис. 6).

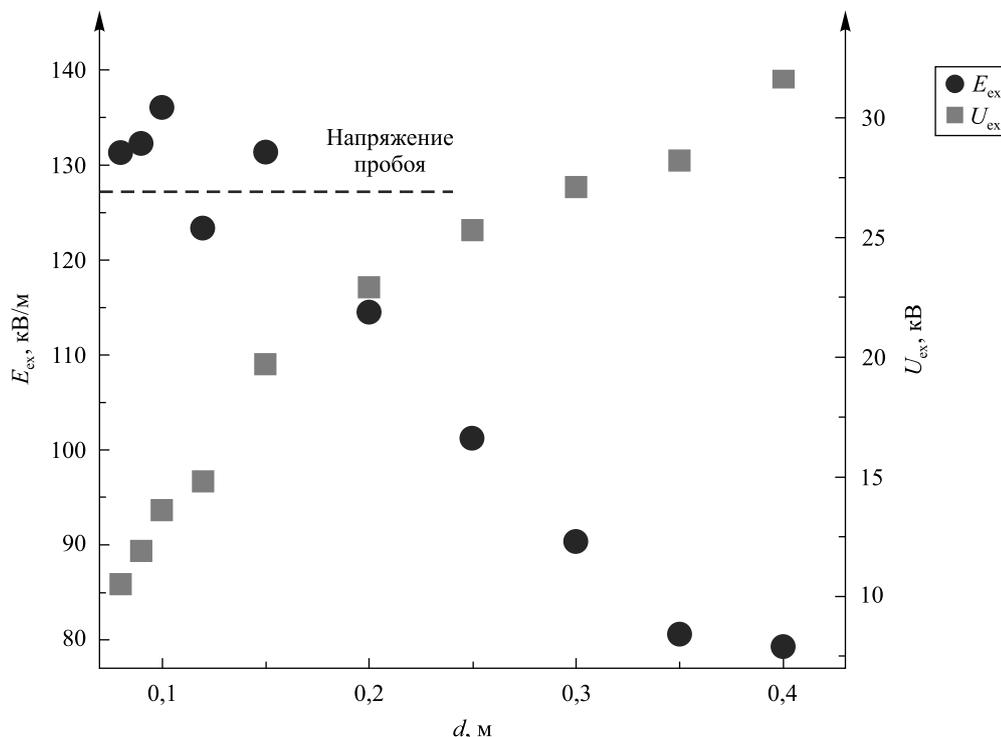


Рис. 6. Зависимость минимальных напряжения U_{ex} и напряженности E_{ex} ЭП, приводящих к затуханию пламени, от расстояния между электродами d
Fig. 6. Dependence of the minimum voltage U_{ex} and the intensity of the electric field E_{ex} , which leads to flame attenuation, on the distance between the electrodes d

При величине d , равной примерно 0,4 м и выше, эффекта затухания не наблюдалось, так как влияние ЭП «ослабевало» в том числе из-за усиления экранирования поля ионами продуктов горения. При непосредственной близости электродов (d составляет от 2 до 4 см) происходил искровой разряд без формирования устойчивого ионного ветра. Наиболее быстро тушение осуществлялось при расстоянии между концами электродов 0,10–0,15 м.

Заключение

Разработана экспериментальная установка для изучения взаимодействия электростатического поля с ламинарным низкотемпературным пламенем, горящим на воздухе. Источник напряжения позволял задавать разность потенциалов до 30 кВ при силе тока, достигающей 0,35 А. В качестве топлива использовались таблетки уротропина, которые помещались между электродами. Установлено, что наиболее эффективно затухание пламени происходило в парной пространственной конфигурации электродов катод – анод.

Предложена простая модель, основанная на уравнении движения, которая связывает скорость частично ионизованного газа, степень ионизации, вязкость и напряженность внешнего ЭП. Экспериментально и теоретически оцененные горизонтальные составляющие скорости потока газа согласуются при степени ионизации дыма $\xi = 8,9\%$, что коррелирует с литературными данными.

Исследовано затухание уротропинового образца при напряженности ЭП, близкой к напряженности пробоя. С уменьшением межэлектродного пространства напряженность ЭП, приводящая к прекращению горения, возрастает и составляет от 80 кВ/м ($d = 0,4$ м) до 135 кВ/м ($d = 0,1$ м).

Таким образом, разработан и исследован эффективный метод тушения возгораний в малогабаритных системах с использованием стандартного высоковольтного источника постоянного напряжения. Способ может найти применение в пожаротушении компактных устройств, работающих на сухом горючем.

Библиографические ссылки

1. Friedman AN, Stoliarov SI. Acoustic extinction of laminar line-flames. *Fire Safety Journal*. 2017;93:102–113. DOI: 10.1016/j.firesaf.2017.09.002.
2. Sher E, Pinhasi G, Pokryvailo A, Bar-On R. Extinction of pool flames by means of a DC electric field. *Combustion and Flame*. 1993;94(3):244–252.
3. Kim MK, Chung SH, Fujita O. Effect of AC electric fields on flame spread over electrical wire. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2011;33(1):1145–1151.
4. Канторович БВ. *Основы теории горения и газификации твердого топлива*. Москва: Издательство Академии наук СССР; 1958. 601 с.
5. Stan Bray SB. *Making simple model steam engines hardcover*. Ramsbury: Crowood Press; 2005. 192 p.
6. Гольдфельд МГ, редактор. *Химия и общество*. Гололобов МЮ, переводчик. Москва: Мир; 1995. 559 с.
7. Merritt JR, Herington L, Jones SB, Sayed Y. Analysis of hexamine combustion. *American Industrial Hygiene Association Journal*. 1991;52(1):30–33. DOI: 10.1080/15298669191364271.
8. Тидеман БГ, Сциборский ДБ. *Химия горения*. Ленинград: ОГИЗ; 1935. 356 с.
9. Бокун ГС, Ди Каприо Д. Распределения потенциала и концентрации носителей заряда в твердотельном электролите между плоскими электродами. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2018;2:71–80.
10. Степанов ЕМ, Дьячков БГ. *Ионизация в пламени и электрическое поле*. Москва: Metallurgiya; 1968. 311 с.
11. Instant Flame Suppression. Phase II. Final Report. Cambridge: Defense Advanced Research Projects Agency, Harvard University; 2008. Report No.: 13-F-1078.

References

1. Friedman AN, Stoliarov SI. Acoustic extinction of laminar line-flames. *Fire Safety Journal*. 2017;93:102–113. DOI: 10.1016/j.firesaf.2017.09.002.
2. Sher E, Pinhasi G, Pokryvailo A, Bar-On R. Extinction of pool flames by means of a DC electric field. *Combustion and Flame*. 1993;94(3):244–252.
3. Kim MK, Chung SH, Fujita O. Effect of AC electric fields on flame spread over electrical wire. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2011;33(1):1145–1151.
4. Kantorovich BV. *Osnovy teorii gorennya i gazifikatsii tverdogo topliva* [Fundamentals of the theory of combustion and gasification of solid fuel]. Moscow: Izdatel'stvo Akademii nauk SSSR; 1958. 601 p. Russian.
5. Stan Bray SB. *Making simple model steam engines hardcover*. Ramsbury: Crowood Press; 2005. 192 p.
6. Goldfeld MG, editor. *Khimiya i obshchestvo* [Chemistry and society]. Gololobov MYu, translator. Moscow: Mir; 1995. 559 p. Russian.
7. Merritt JR, Herington L, Jones SB, Sayed Y. Analysis of hexamine combustion. *American Industrial Hygiene Association Journal*. 1991;52(1):30–33. DOI: 10.1080/15298669191364271.
8. Tideman BG, Sciborsky DB. *Khimiya gorennya* [Combustion chemistry]. Leningrad: OGIZ; 1935. 356 p. Russian.
9. Bokun HS, Di Caprio D. Potential and charge-carrier concentration distributions in solid electrolyte between flat electrodes. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2018;2:71–80. Russian.
10. Stepanov EM, D'yachkov BG. *Ionizatsiya v plameni i elektricheskoe pole* [Ionization in a flame and electric field]. Moscow: Metallurgiya; 1968. 311 p. Russian.
11. Instant Flame Suppression. Phase II. Final Report. Cambridge: Defense Advanced Research Projects Agency, Harvard University; 2008. Report No.: 13-F-1078.

Статья поступила в редакцию 19.03.2020.
Received by editorial board 19.03.2020.

УДК 538.9

СПЛАВЫ СИСТЕМЫ Sn – Zn – Ga ДЛЯ БЕССВИНЦОВОЙ ПАЙКИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ ЗАТВЕРДЕВАНИЕМ

В. Г. ШЕПЕЛЕВИЧ¹⁾, О. В. ГУСАКОВА²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Международный государственный экологический институт им. А. Д. Сахарова
Белорусского государственного университета,
ул. Долгобродская, 23/1, 220070, г. Минск, Беларусь

Изложены результаты исследования структурно-фазового состояния фольги сплавов Sn – Zn эвтектического и околоэвтектического составов, легированных Ga, полученной путем сверхбыстрой закалки из расплава при скорости его охлаждения 10^5 К/с. Методами рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа установлено, что фольга затвердевает с образованием пересыщенного цинком твердого раствора на основе олова, ее микроструктура формируется в результате распада твердого раствора по прерывистому механизму при комнатной температуре. Установлена однородность состава и распределения галлия и включений цинка по объему фольги. С помощью метода дифракции отраженных электронов показана микрокристаллическая структура фольг, обусловленная глубоким переохлаждением расплава, что приводит к высокой скорости зарождения кристаллов. Размер зерен увеличивается в зависимости от расстояния до кристаллизатора. Такое увеличение связано с изменением условий затвердевания по толщине фольги: ухудшением теплоотвода и уменьшением переохлаждения. В фольгах отсутствует выраженная текстура зерен.

Ключевые слова: олово; цинк; галлий; высокоскоростное затвердевание; микроструктура.

Sn – Zn – Ga ALLOYS FOR LEAD-FREE SOLDERING OBTAINED BY RAPID QUENCHING

V. G. SHEPELEVICH¹⁾, O. V. GUSAKOVA²⁾

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bInternational Sakharov Environmental Institute, Belarusian State University,
23/1 Daŭhabrodskaja Street, Minsk 220070, Belarus

Corresponding author: O. V. Gusakova (ol.gusakova@gmail.com)

The paper presents the results of a study of the structural-phase state of the foil of eutectic near eutectic Sn – Zn alloys doped by Ga obtained by rapid melt quenching at a melt cooling rate of 10^5 K/s. Using the methods of X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, and X-ray spectrometry, it was established that the foil solidifies with the formation of tin-based supersaturated solid solution and its microstructure is formed as a result of the decomposition of the

Образец цитирования:

Шепелевич ВГ, Гусакова ОВ. Сплавы системы Sn – Zn – Ga для бессвинцовой пайки, полученные высокоскоростным затвердеванием. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2020;2:50–61.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-50-61>

For citation:

Shepelevich VG, Gusakova OV. Sn – Zn – Ga alloys for lead-free soldering obtained by rapid quenching. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2020;2:50–61. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-50-61>

Авторы:

Василий Григорьевич Шепелевич – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры физики твердого тела физического факультета.
Ольга Вадимовна Гусакова – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры ядерной и радиационной безопасности факультета мониторинга окружающей среды.

Authors:

Vasily G. Shepelevich, doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of solid-state physics, faculty of physics.
shepelevich@bsu.by
<https://orcid.org/0000-0002-5899-1690>
Olga V. Gusakova, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of nuclear and radiation safety, faculty of environmental monitoring.
ol.gusakova@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-9796-4476>

solid solution by discontinuous mechanism at room temperature. The homogeneity of the composition and distribution of gallium and zinc inclusions over the volume of the foil was established. Using the electron backscatter diffraction technique, it was shown that the foils have a microcrystalline structure due to the deep supercooling of the melt, which leads to a high crystal nucleation rate. The grain size decreases depending on the distance to the mold. The increase in grain size is associated with a change in the solidification conditions over the thickness of the foil: deterioration of heat removal and a decrease in supercooling. There is no pronounced grain texture in the foils.

Keywords: tin; zinc; gallium; rapid solidification; microstructure.

Введение

Актуальность исследований обусловлена практической важностью создания материалов для бессвинцовой пайки с различной температурой плавления и микродисперсной структурой. В связи с директивой RoHS (Restriction of Hazardous Substances), вводящей запрет на использование свинца в изделиях электронной промышленности из-за его экологической опасности, большинство стран мира переходят на бессвинцовую пайку [1]. Предлагаемые в настоящее время для бессвинцовой пайки сплавы Sn – Cu и Sn – Ag – Cu обладают более высокой температурой плавления, чем эвтектика Sn – Pb, что обуславливает отрицательное избыточное температурное воздействие на элементы печатных плат [2]. В качестве легкоплавких компонентов для бессвинцовых припоев рассматриваются эвтектические сплавы на основе олова с висмутом, индием и цинком [3–6]. Эвтектический сплав Sn – 14,2 ат. % Zn имеет температуру плавления 198 °С, наиболее близкую к температуре плавления эвтектики Sn – Pb (183 °С). Однако сплав Sn – Zn обладает низкой коррозионной стойкостью из-за высокой концентрации цинка [7].

Для повышения коррозионной стойкости и растекаемости, а также улучшения механических свойств применяют дополнительное легирование висмутом, индием, галлием [8–11]. Показано, что использование этих элементов приводит также к желательному снижению концентрации цинка в эвтектическом сплаве и понижению температуры плавления [12]. Представленные в [13] результаты дифференциального термического анализа показывают, что легирование сплавов Sn – Zn висмутом, индием и галлием не только снижает температуру плавления, но и вызывает нежелательное уширение температурного интервала плавления. Авторы связывают это с неоднородным распределением элементов в микроструктуре, которое характерно для массивных образцов, получаемых при невысоких скоростях охлаждения расплава [14]. Наибольшее уширение температурного интервала плавления отмечается для сплавов системы Sn – Zn – Ga, что не нашло ясного объяснения в рассматриваемой работе. Однако, как было показано ранее [15–17], высокоскоростное затвердевание, при котором скорость охлаждения расплава составляет 10^5 К/с, позволяет достичь однородности распределения компонентов. Такое затвердевание, реализуемое при получении фольги методом сверхбыстрой закалки из расплава, может привести к повышению растворимости в твердом состоянии, измельчению зерен с возможной модификацией текстуры, образованию мелкодисперсных метастабильных и стабильных фаз, что повлияет на твердость и пластичность сплава, а также его температуру плавления.

Припой, получаемые методом сверхбыстрой закалки из расплава в виде фольги, имеют ряд преимуществ по сравнению с массивными. Использование фольги позволяет уменьшить расход материала, осуществлять пайку тонких изделий. В связи с этим цель данной работы – исследование микроструктуры, зеренной структуры, распределения компонентов и термических свойств быстрозатвердевшей фольги сплавов системы Sn – Zn – Ga. Использование высокоскоростного затвердевания может обеспечить химическую однородность материала, сужение температурного интервала плавления и кристаллизации, уменьшение времени нагрева для получения гомогенного расплава, что практически важно для понижения деструктивного влияния высокой температуры на элементы пайки.

Материалы и методы

В работе исследована фольга сплавов Sn – 11 ат. % Zn – X ат. % Ga ($X = 0,7; 1,5$). Для ее приготовления использовался предварительно полученный сплав из компонентов чистотой не хуже 99,99 %. В методе сверхбыстрой закалки применялся медный барабан, вращающийся с линейной скоростью 20 м/с. На внутреннюю отполированную поверхность барабана выливали небольшой объем расплава (0,2–0,3 г), который растекался тонким слоем и затвердевал в виде фольги 15×10 мм толщиной 50–90 мкм. Скорость охлаждения расплава, достигаемая при сверхбыстрой закалке из жидкого состояния, как показал расчет [18], не ниже 10^5 К/с.

Рентгеноструктурные исследования фольги проводились на дифрактометре Ultima IV (*Rigaku*, Япония) в медном излучении ($\lambda_{\text{Cu}} = 0,15418$ нм) при комнатной температуре. Микроструктуры фольг исследовались методом растровой электронной микроскопии на микроскопе LEO 1455 VP (*Carl Zeiss*, Германия). Регистрация сигнала осуществлялась датчиками отраженных и вторичных электронов. Ускоряющее напряжение 20 кВ. Параметры микроструктуры определены способами металлографического анализа [19].

Рентгеноспектральный микроанализ проводился с использованием энергодисперсионного микроанализатора Aztec Energy Advanced X-Max 80 (*Oxford*, Великобритания). Относительная погрешность измерения концентрации находилась в пределах 5–10 % в зависимости от элемента и его количества. Зеренная структура образцов исследовалась методом дифракции отраженных электронов, который реализовывался с помощью приставки фазового анализа HKL EBSD Premium System Channel 5 к растровому электронному микроскопу LEO 1455 VP.

Изучались структура и состав поверхности фольги, прилегающей к кристаллизатору (поверхность *A*), свободно затвердевающей поверхности (поверхность *B*), а также поперечного сечения после полировки. Полировка образцов осуществлялась по методике фирмы *Struers* (Дания) на установке TegraPol-25.

Результаты и их обсуждение

На дифрактограмме фольги сплава Sn – 10,8 ат. % Zn – 0,7 ат. % Ga присутствуют линии (рис. 1), принадлежащие β -фазе олова: (200), (101), (220), (211), (301) и т. д. Однако отмечается смещение положений линий в сторону больших углов. На рис. 1, б, положение линии (312) чистого олова (согласно данным JCPDF, карточка № 00-004-0673) показано штриховой линией. Смещение линий в сторону больших углов соответствует уменьшению параметра решетки. Такое уменьшение обусловлено образованием твердого раствора замещения на основе олова, поскольку ионные радиусы Ga (81 пм) и Zn (74 пм) меньше ионного радиуса Sn (93 пм) [20]. На дифрактограмме присутствуют также линии, идентифицируемые как линии фазы цинка, их положение соответствует дифракционным линиям чистого цинка (данные JCPDF, карточка № 00-004-0831). Заметим, что на дифрактограмме не наблюдаются линии метастабильной фазы цинка, которая образуется при неравновесных процессах высокоскоростного затвердевания цинка и его сплавов [21]. Отсутствие указанной фазы, очевидно, обусловлено тем, что цинк появляется в сплаве Sn – 10,8 ат. % Zn – 0,7 ат. % Ga в результате распада пересыщенного твердого раствора на основе олова, а не непосредственно из расплава.

Микроструктура поперечного сечения фольги сплава околоэвтектического состава Sn – 10,8 ат. % Zn – 0,7 ат. % Ga через 25 ч после ее изготовления представлена на рис. 2, а. В фольге присутствуют темные включения. Исследования элементного состава быстрозатвердевшей фольги, проведенные с помощью рентгеноспектрального микроанализа, показали, что темные частицы являются включениями цинка, а галлий равномерно распределен в олове (рис. 2, б – з).

Общий вид микроструктуры поверхности *A* через 30 мин после изготовления фольги приведен на рис. 3, а. В фольге присутствуют участки двух типов – это области, где содержатся глобулярные и вытянутые включения цинка и где сразу после изготовления включения цинка не наблюдаются. На рис. 3, б, приведено распределение элементов вдоль линии сканирования $L - L^1$, проходящей через участки обоих типов поверхности *A* фольги сплава Sn – 10,8 ат. % Zn – 0,7 ат. % Ga, которое показывает одинаковую концентрацию цинка и галлия в этих участках.

Данные результаты позволяют предположить, что высокоскоростное затвердевание сплавов системы Sn – Zn – Ga околоэвтектического состава происходит с образованием пересыщенного цинком и галлием твердого раствора на основе олова. Наблюдаемое различие в микроструктуре разных участков фольги может быть обусловлено протеканием распада пересыщенного твердого раствора по прерывистому механизму, что характерно для быстрозатвердевших сплавов на основе олова [22]. В микроструктуре фольги, кроме глобулярных включений, формирующихся по непрерывному механизму, присутствуют пластинчатые включения, рост которых характерен для прерывистого механизма распада. При таком механизме распад начинается с образования на границе зерна выделений цинка и протекает при одновременном движении границы зерна и выделений цинка в виде пластин. Участки фольги без выделений цинка могут быть зернами, в которых распад начался на внутренних границах и не завершён до момента наблюдения, поэтому на внешней наблюдаемой поверхности зерна выделения цинка отсутствуют. Концентрация галлия во всех рассматриваемых участках постоянна, что свидетельствует об образовании пересыщенного твердого раствора.

Результаты исследования микроструктуры поверхностей *A* и *B* сплава Sn – 10,8 ат. % Zn – 0,7 ат. % Ga через 24 ч после изготовления фольги приведены на рис. 4. На поверхности фольги не наблюдаются участки без включений цинка. Отмечается расположение вытянутых включений цинка в строчках, что

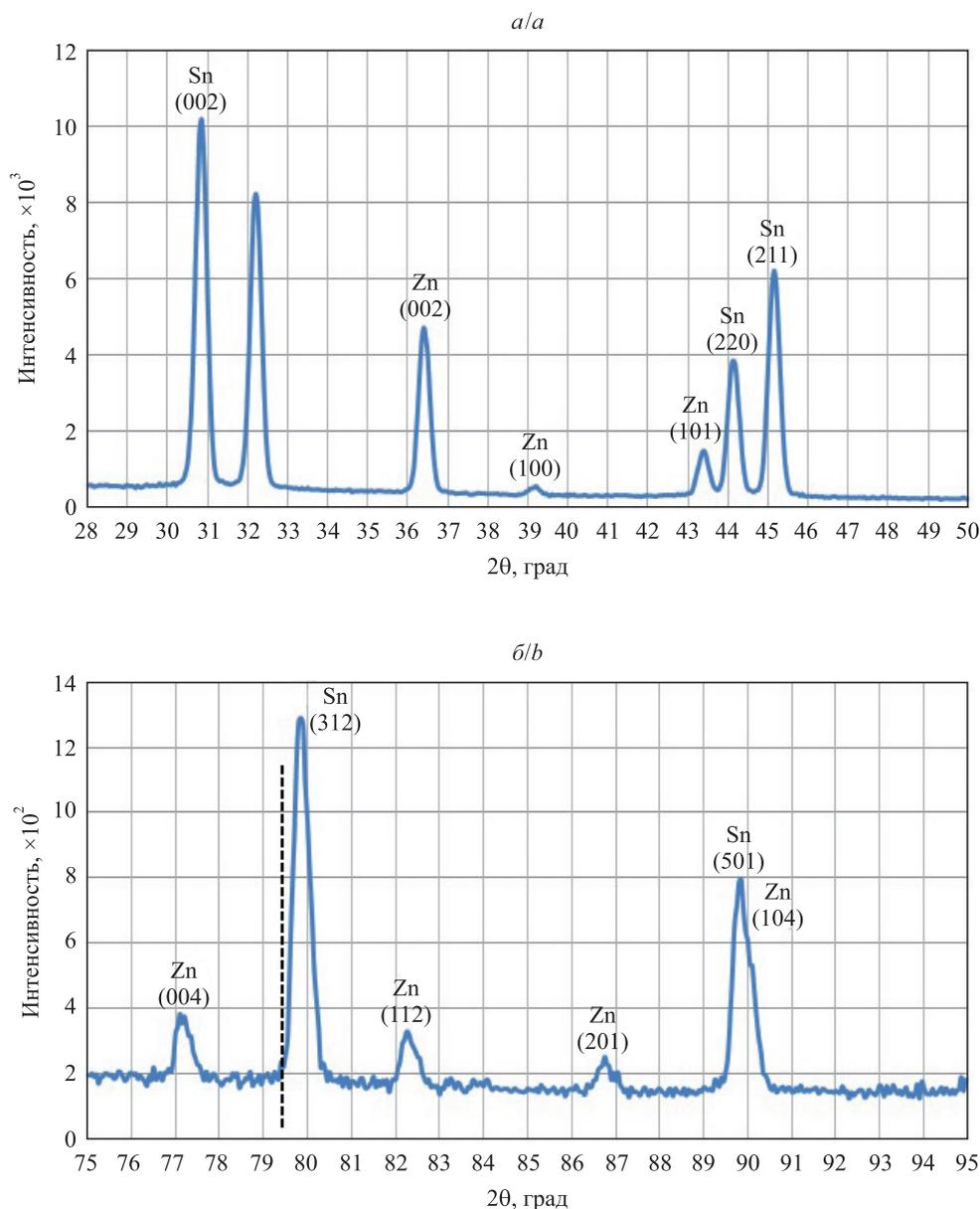


Рис. 1. Участки (а, б) рентгенограммы быстрозатвердевшей фольги
Fig. 1. X-ray diffraction pattern (a, b) of rapidly solidified foil

может быть обусловлено разрывом пластин, сформированных при прерывистом распаде, и их сфероидизацией за счет стремления системы к минимуму поверхностной энергии. Анализ показывает, что средние размеры включений цинка у поверхностей *A* и *B* не превышают 200 нм. Однако на свободно затвердевшей поверхности *B* присутствуют включения, размер которых достигает 500–600 нм.

Образование крупных включений цинка у поверхности *B* обусловлено различными условиями затвердевания приповерхностных слоев. Максимальная скорость охлаждения расплава и, значит, наибольшее переохлаждение достигаются у поверхности фольги, прилегающей к кристаллизатору. В этом случае охлаждение расплава протекает за счет теплоотвода медным барабаном. Противоположенная поверхность охлаждается за счет теплоотвода воздухом. Интенсивность охлаждения воздухом небольшая, однако, очевидно, некоторые участки тонкого слоя фольги могут при этом затвердеть, причем затвердевание протекает с существенно меньшими скоростями и цинк может выделяться непосредственно из расплава в виде редких относительно больших включений. Вокруг последних формируется светлая область олова, не содержащая наноразмерных включений цинка. В остальной части поверхности *B* фольги формируются наноразмерные глобулярные включения цинка (рис. 5).

На рис. 6 приведены результаты исследования распределения олова, цинка и галлия в сечении фольги сплава Sn – 12,3 ат. % Zn – 2,0 ат. % Ga через 50 ч после ее изготовления. Установлено, что, в отличие от микроструктуры образцов, полученных при невысоких скоростях охлаждения расплава [13], при

высокоскоростном затвердевании во включениях цинка галлий не содержится. Это подтверждает предложенный механизм формирования включений цинка в результате его выделения из пересыщенного твердого раствора.

Важной технической характеристикой материалов, предназначенных для изготовления припоев, является однородность состава по объему. Проведены исследования, при которых определялся состав в слое у поверхностей *A* и *B*, а также в трех участках поперечного сечения фольги, как показано на рис. 7. Результаты исследования для сплава Sn – 11,0 ат. % Zn – 0,7 ат. % Ga приведены в таблице.

Концентрация элементов в различных слоях фольги, ат. %
 The concentration of elements in different layers of foil, at. %

Участок фольги	Sn	Zn	Ga
Поверхность <i>A</i>	88,8	10,5	0,7
Спектр 10	89,0	10,3	0,7
Спектр 11	88,7	10,7	0,6
Спектр 12	88,8	10,6	0,8
Поверхность <i>B</i>	88,9	10,5	0,6

Полученные данные свидетельствуют о постоянстве состава фольг по толщине, что имеет важное практическое значение и характерно для безразделительной кристаллизации, протекающей при высокоскоростном затвердевании [23].

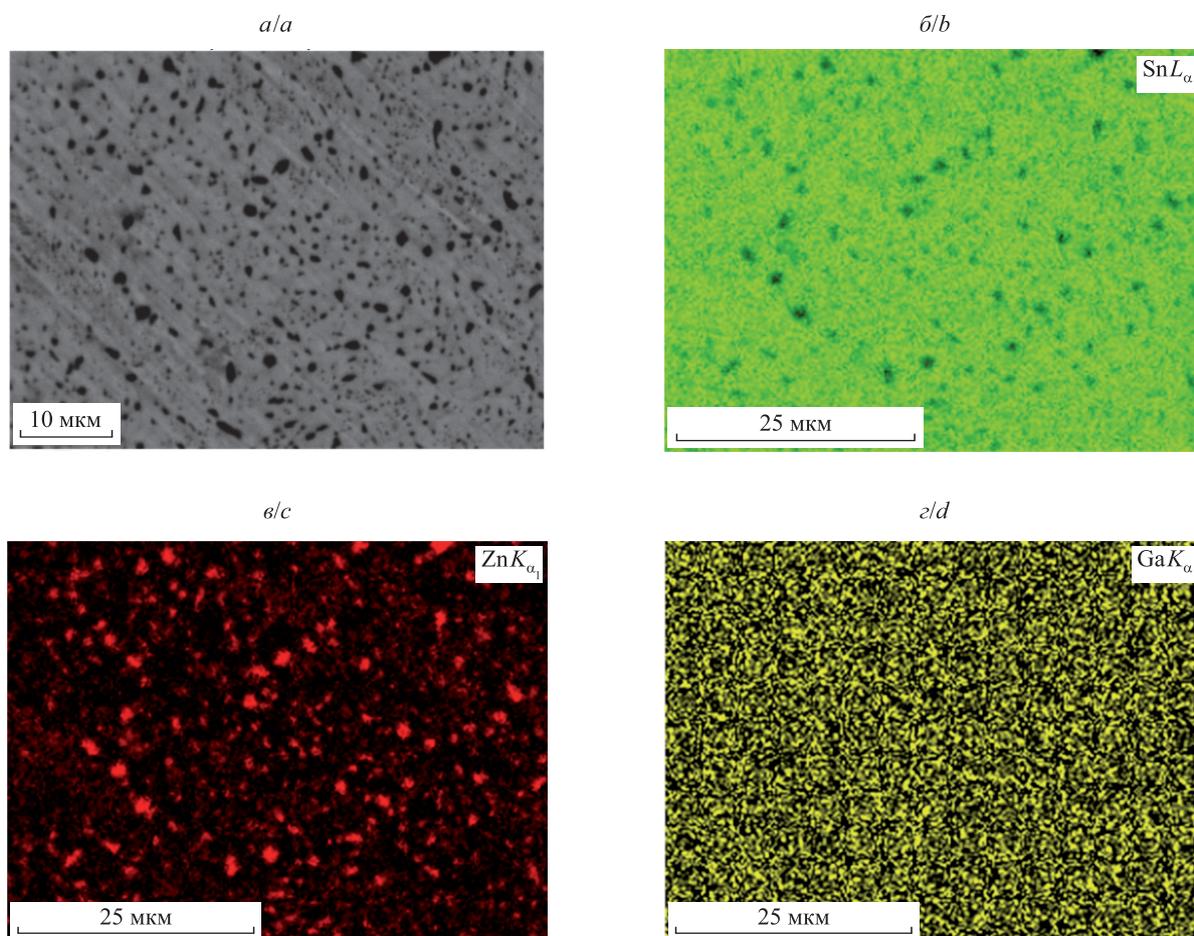


Рис. 2. Микроструктура (*a*) и карты распределений олова (*b*), цинка (*c*) и галлия (*d*) по поверхности приведенного участка микроструктуры

Fig. 2. Microstructure (*a*) and maps of the distribution of tin (*b*), zinc (*c*) and gallium (*d*) over the surface of the given section of the microstructure

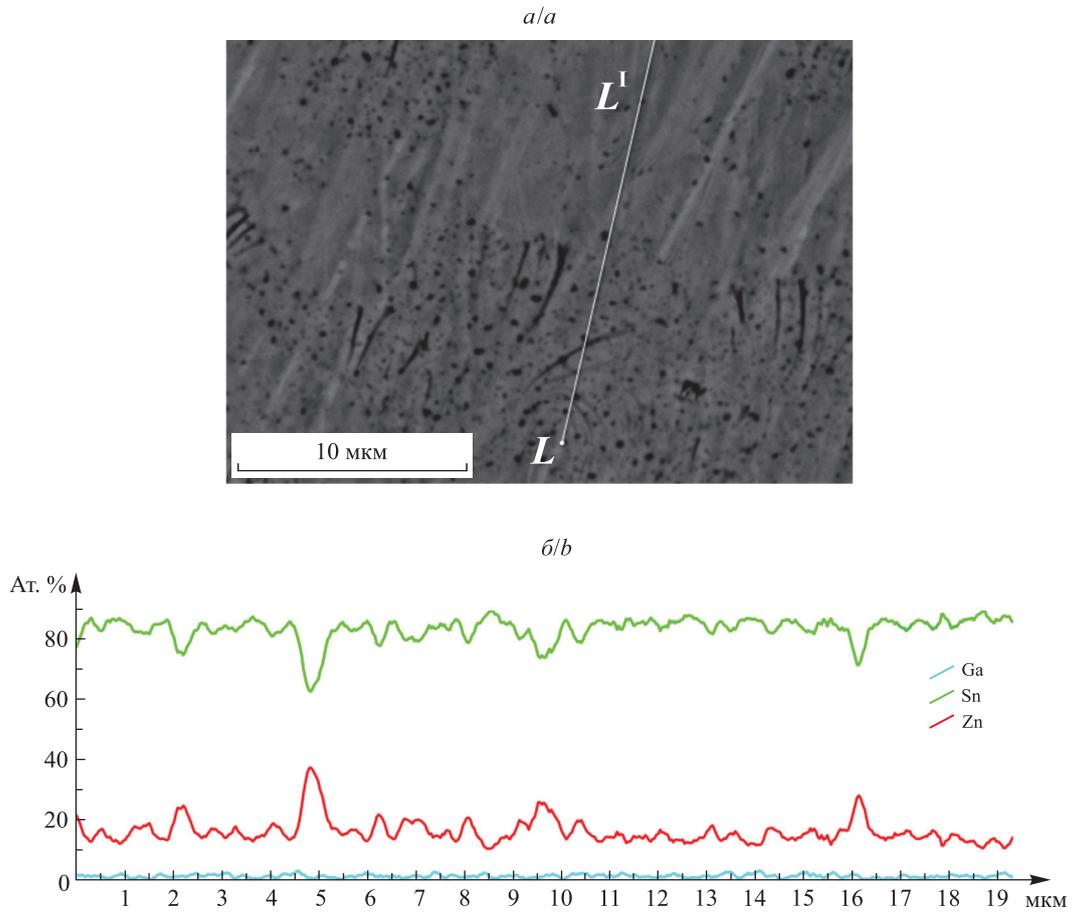


Рис. 3. Микроструктура (а) и распределение элементов вдоль линии сканирования $L-L^1$ (б) поверхности A фольги сплава Sn – 10,8 ат. % Zn – 0,7 ат. % Ga

Fig. 3. Microstructure (a) and distribution of elements along the line of scanning $L-L^1$ (b) of the surface A of the foil of alloy Sn – 10.8 at. % Zn – 0.7 at. % Ga

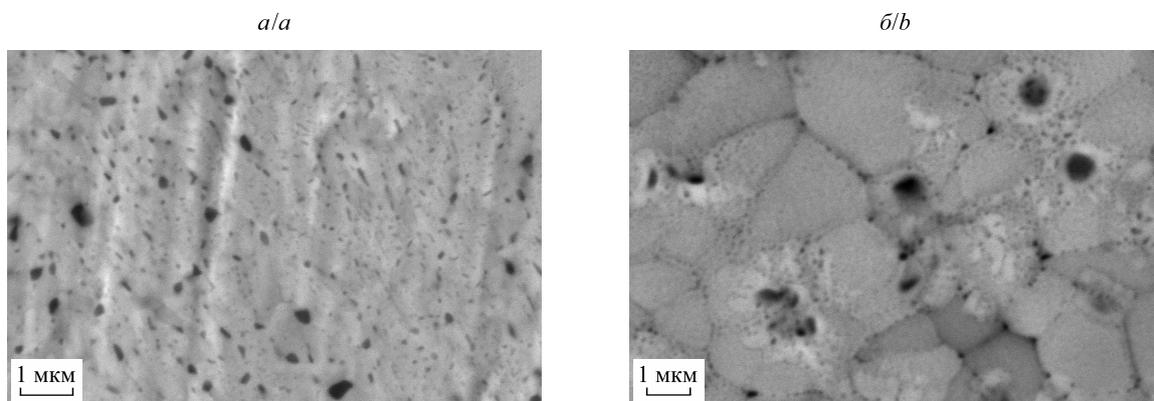


Рис. 4. Микроструктура участков поверхностей A (а) и B (б) фольги через 24 ч после ее изготовления

Fig. 4. The microstructure of the areas of the foil surface A (a) and B (b) after 24 h after its manufacture

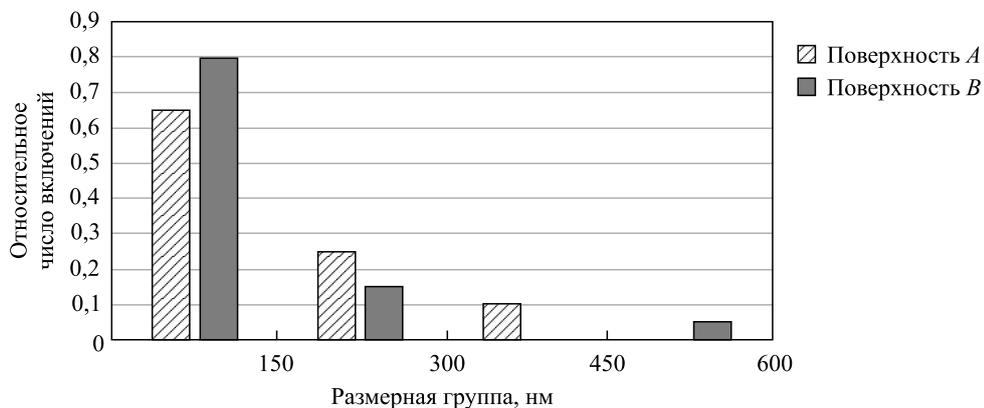


Рис. 5. Распределение включений цинка по размерным группам
 Fig. 5. Distribution of zinc inclusions by size groups

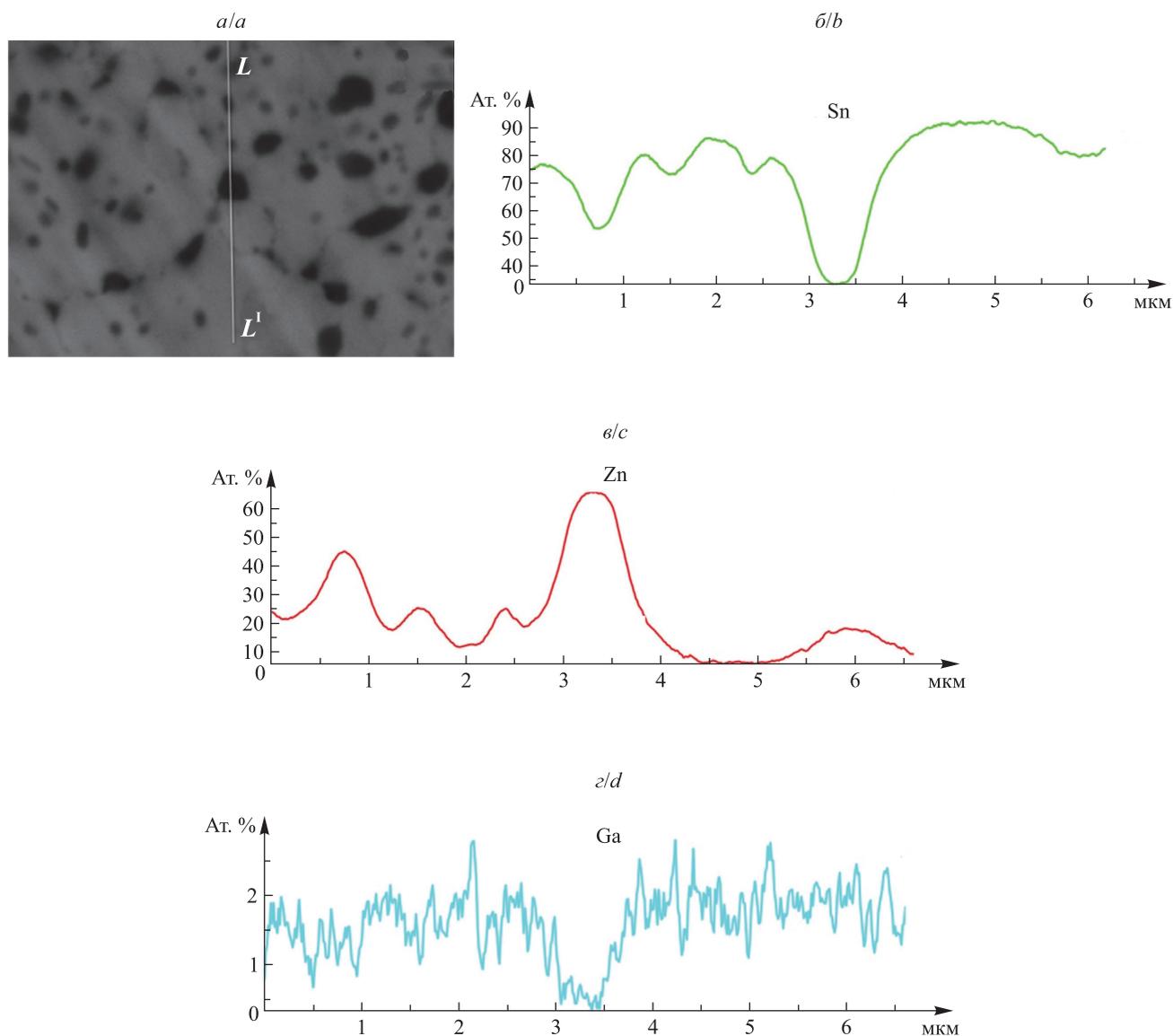


Рис. 6. Микроструктура (а) и распределение элементов (б – д) вдоль линии сканирования в поперечном сечении фольги сплава Sn – 12,3 ат. % Zn – 2,0 ат. % Ga

Fig. 6. The microstructure (a) and distribution of elements (b – d) along the scan line in the cross section of the foil of the alloy Sn – 12.3 at. % Zn – 2.0 at. % Ga

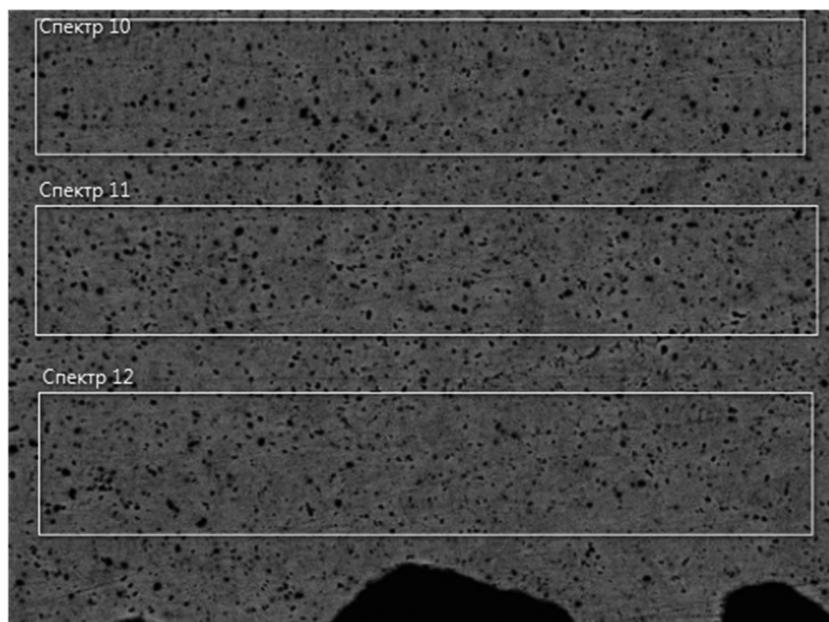


Рис. 7. Микроструктура выделенных в поперечном сечении фольги участков, для которых получены спектры

Fig. 7. Microstructure of selected areas in the cross section of the foil in which the spectra are obtained

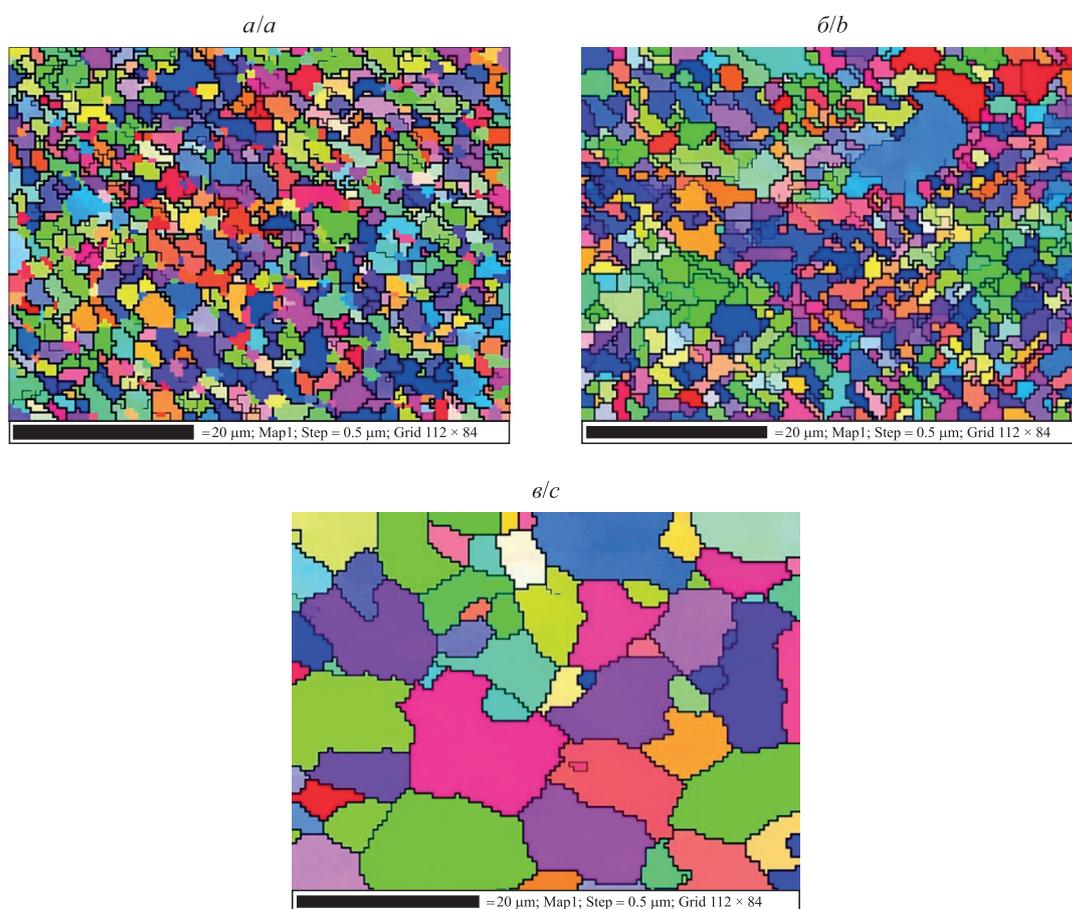


Рис. 8. Зеренная структура быстроотвердевших фольг сплавов Sn – Zn – Ga околоэвтектического состава: a – поверхность A ; b – продольное сечение; $в$ – поверхность B

Fig. 8. Grain structure of rapidly solidified foils of Sn – Zn – Ga alloys of near eutectic composition: a – surface A ; b – longitudinal section; c – surface B

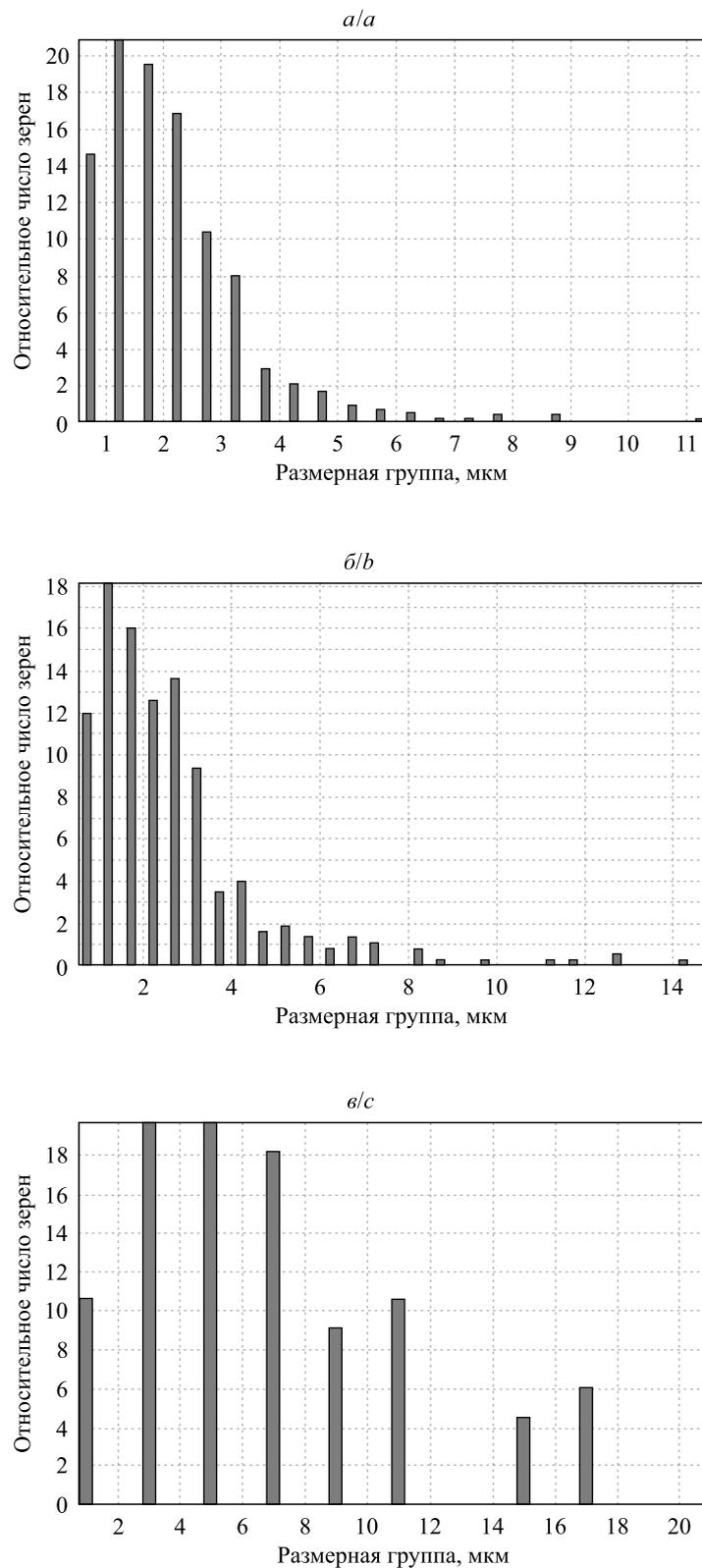


Рис. 9. Распределение зерен по размерным группам быстрозатвердевших фольг сплавов Sn – Zn – Ga околоэвтектического состава:
 а – поверхность А; б – продольное сечение; в – поверхность В
 Fig. 9. Distribution of grain sizes by size groups of rapidly solidified foils
 of Sn – Zn – Ga alloys of near eutectic composition:
 а – surface А; б – longitudinal section; с – surface В

Для фольги сплава Sn – 11,2 ат. % Zn – 1,5 ат. % Ga исследована ее зеренная структура (рис. 8), которая в слое у кристаллизатора является микрокристаллической со средним размером зерна твердого раствора на основе олова 2,1 мкм. Микрокристалличность зерен обусловлена глубоким переохлаждением расплава, что приводит к высокой скорости зарождения кристаллов. По мере движения границы раздела расплав – твердое тело переохлаждение расплава уменьшается за счет выделения скрытой теплоты кристаллизации. Скорость образования зерен снижается, а их размер увеличивается (см. рис. 8, в). В средней части фольги величина зерна составляет 2,7 мкм. У свободно затвердевающей стороны размер зерен достигает 7,0 мкм.

На рис. 9 представлены распределения зерен олова по размерным группам в разных участках фольги. Наблюдаемое смещение максимума в распределении, а также появление групп зерен с большим размером у свободно затвердевающей стороны подтверждают вышеописанную причину изменения величины зерен.

Поскольку олово имеет анизотропную кристаллическую решетку и его механические свойства сильно зависят от ориентации кристалла, наличие текстуры фольг должно быть учтено при анализе свойств последних. В связи с этим была исследована текстура быстрозатвердевших фольг в слое у поверхности *A* и в слое у поверхности *B*. Результаты исследования, приведенные на рис. 10, показали, что текстура зерен отсутствует во всем объеме фольги.

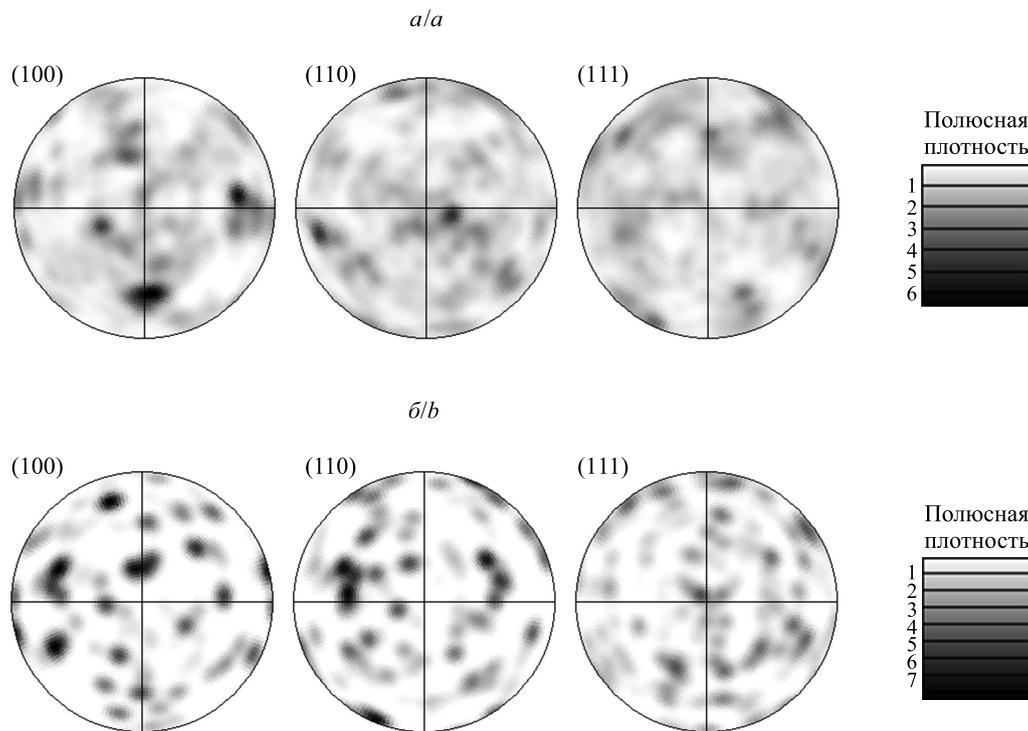


Рис. 10. Текстура быстрозатвердевших фольг сплавов Sn – Zn – Ga околоэвтектического состава: *a* – поверхность *A*; *b* – поверхность *B*

Fig. 10. Texture of rapidly solidified foils of Sn – Zn – Ga alloys of near eutectic composition: *a* – surface *A*; *b* – surface *B*

Закключение

Проведены исследования фазового и элементного составов, микроструктуры, зеренной структуры и текстуры сплавов системы Sn – Zn околоэвтектического состава, легированных галлием с концентрацией от 0,5 до 2 мас. %.

Исследования элементного состава быстрозатвердевших фольг, проведенные методом рентгеноструктурного микроанализа в слое у стороны фольги, прилегающей к кристаллизатору, в средней части сечения фольги и в слое у свободно затвердевающей стороны, показали постоянство состава. Рентгеноструктурным анализом установлено, что при концентрации Zn до 11 ат. % и Ga до 2 мас. % быстрозатвердевающие фольги затвердевают с образованием пересыщенных цинком и галлием твердых растворов на основе олова, а также фазы цинка, что соответствует равновесной диаграмме состояния.

Микроструктура фольг и распределение элементов в поперечном сечении фольги через 3 ч после изготовления показывают наличие глобулярных и пластинчатых включений цинка с однородным распределением по объему фольги. В фольгах формируются зерна микронных размеров. Микрокристалличность зерен обусловлена глубоким переохлаждением расплава, что приводит к высокой скорости зарождения кристаллов. По мере движения границы раздела расплав – твердое тело переохлаждение расплава уменьшается за счет выделения скрытой теплоты кристаллизации, скорость образования зерен снижается, а их размер увеличивается. Текстура зерен отсутствует во всем объеме.

Библиографические ссылки

1. Cheng S, Huang C-M, Pecht M. A review of lead-free solders for electronics applications. *Microelectronics Reliability*. 2017; 75:77–95. DOI: 10.1016/j.microrel.2017.06.016.
2. Mayappan R, Jasli NA. Silver effect on the intermetallic growth in the Sn – 8Zn – 3Bi lead-free solder. *Materials Today: Proceedings. Part 3*. 2018;5(9):17553–17560. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.06.072.
3. Zhai QJ, Gao YL, Guan WB, Xu KD. Role of size and cooling rate in quenched droplet of Sn – Bi eutectic alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2006;441(1–2):278–281. DOI: 10.1016/j.msea.2006.08.050.
4. Shalaby RM. Effect of silver and indium addition on mechanical properties and indentation creep behavior of rapidly solidified Bi – Sn based lead-free solder alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2013;560:86–95. DOI: 10.1016/j.msea.2012.09.038.
5. Шепелевич ВГ. Микроструктура и микротвердость быстрозатвердевшего сплава $\text{Bi}_{51}\text{Sn}_{26}\text{In}_{23}$. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2017;2:76–82.
6. Шепелевич ВГ, Кухаренко ЕЛ. Структура тройного сплава системы висмут – индий – олово. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2019;2:54–57. DOI: 10.33581/2520-2243-2019-2-54-57.
7. Wang Z, Chen C, Liu J, Zhang G, Sukanuma K. Corrosion mechanism of Zn – 30Sn high-temperature, lead-free solder in neutral NaCl solution. *Corrosion Science*. 2018;140:40–50. DOI: 10.1016/j.corsci.2018.06.025.
8. Kim Y-S, Kim K-S, Hwang C-W, Sukanuma K. Effect of composition and cooling rate on microstructure and tensile properties of Sn – Zn – Bi alloys. *Journal Alloys and Compounds*. 2003;352(1–2):237–245. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)01168-4.
9. Chen K-I, Cheng S-C, Wu S, Lin K-L. Effects of small additions of Ag, Al, and Ga on the structure and properties of the Sn – 9Zn eutectic alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006;416(1–2):98–105. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.08.034.
10. Kumar KM, Kripesh V, Shen L, Zeng K, Tay AAO. Nanoindentation study of Zn-based Pb free solders used in fine pitch interconnect applications. *Materials Science and Engineering: A*. 2006;423(1–2):57–63. DOI: 10.1016/j.msea.2006.01.088.
11. McCormack M, Jin S, Chen HS, Machusak DA. New lead-free, Sn – Zn – In solder alloys. *Journal of Electronic Materials*. 1994;23(7):687–690. DOI: 10.1007/BF02653357.
12. Yoon SW, Son JR, Lee HM, Lee B-J. Thermodynamics-aided alloy design and evaluation of Pb-free solder Sn – Bi – In – Zn system. *Acta Materialia*. 1997;45(3):951–960. DOI: 10.1016/S1359-6454(96)00253-4.
13. Song J-M, Wu Z-M. Variable eutectic temperature caused by inhomogeneous solute distribution in Sn – Zn system. *Scripta Materialia*. 2006;54(8):1479–1483. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2005.12.056.
14. Shepelevich VG, Gusakova OV, Koukharenko EL, Husakova SV. Microstructural studies of ultrarapidly quenched foils of zinc-doped indium – tin eutectic alloys. *Journal of Materials Science*. 2019;54(3):2577–2584. DOI: 10.1007/s10853-018-2964-2.
15. Гусакова ОВ, Шепелевич ВГ. Микроструктура быстрозатвердевших сплавов системы Sn – Zn – Bi – In. *Физика металлов и металловедение*. 2018;119(5):510–517. DOI: 10.7868/S001532301805011X.
16. Gusakova O, Shepelevich V. The influence of melt flow on grain structure of tin and its alloys produced by ultrafast quenching from the melt. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017;192(1):012015. DOI: 10.1088/1757-899X/192/1/012015.
17. Pashkov IN, Pikinov MV, Tavalzhansky SA, Pashkov AI. Development of production and use of solder alloys microcrystalline or amorphous structure. *Metallurgist*. 2010;54:358–361. DOI: 10.1007/s11015-010-9303-4.
18. Гусакова ОВ, Шепелевич ВГ. *Быстрозатвердевшие сплавы олова*. Минск: РИВШ; 2012. 150 с.
19. Салтыков СА. *Стереометрическая металлография*. Москва: Металлургия; 1976. 270 с.
20. Никольский БП, Рабинович РА. *Справочник химика. Том 1*. Москва: Химия; 1966. 1071 с.
21. Гусакова ОВ, Шепелевич ВГ, Лозенко ВВ. *Быстрозатвердевшие сплавы цинка*. Минск: РИВШ; 2016. 110 с.
22. Гусакова ОВ, Шепелевич ВГ. Распад пересыщенного твердого раствора в быстрозатвердевших фольгах сплавов системы олово – кадмий. *Физика металлов и металловедение*. 2014;115(2):143–148.
23. Гусакова ОВ, Шепелевич ВГ. Структура и свойства быстрозатвердевших фольг сплавов системы Sn – Zn – Bi. *Перспективные материалы*. 2010;2:74–80.

References

1. Cheng S, Huang C-M, Pecht M. A review of lead-free solders for electronics applications. *Microelectronics Reliability*. 2017; 75:77–95. DOI: 10.1016/j.microrel.2017.06.016.
2. Mayappan R, Jasli NA. Silver effect on the intermetallic growth in the Sn – 8Zn – 3Bi lead-free solder. *Materials Today: Proceedings. Part 3*. 2018;5(9):17553–17560. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.06.072.
3. Zhai QJ, Gao YL, Guan WB, Xu KD. Role of size and cooling rate in quenched droplet of Sn – Bi eutectic alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2006;441(1–2):278–281. DOI: 10.1016/j.msea.2006.08.050.
4. Shalaby RM. Effect of silver and indium addition on mechanical properties and indentation creep behavior of rapidly solidified Bi – Sn based lead-free solder alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2013;560:86–95. DOI: 10.1016/j.msea.2012.09.038.
5. Shepelevich VG. Microstructure and microhardness of rapidly solidified $\text{Bi}_{51}\text{Sn}_{26}\text{In}_{23}$ alloy. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2017;2:76–82. Russian.

6. Shepelevich VG, Koukharenko EL. The ternary alloy structure of the bismuth – indium – tin system. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2019;2:54–57. Russian. DOI: 10.33581/2520-2243-2019-2-54-57.
7. Wang Z, Chen C, Liu J, Zhang G, Suganuma K. Corrosion mechanism of Zn – 30Sn high-temperature, lead-free solder in neutral NaCl solution. *Corrosion Science*. 2018;140:40–50. DOI: 10.1016/j.corsci.2018.06.025.
8. Kim Y-S, Kim K-S, Hwang C-W, Suganuma K. Effect of composition and cooling rate on microstructure and tensile properties of Sn – Zn – Bi alloys. *Journal Alloys and Compounds*. 2003;352(1–2):237–245. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)01168-4.
9. Chen K-I, Cheng S-C, Wu S, Lin K-L. Effects of small additions of Ag, Al, and Ga on the structure and properties of the Sn – 9Zn eutectic alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006;416(1–2):98–105. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.08.034.
10. Kumar KM, Kripesh V, Shen L, Zeng K, Tay AAO. Nanoindentation study of Zn-based Pb free solders used in fine pitch interconnect applications. *Materials Science and Engineering: A*. 2006;423(1–2):57–63. DOI: 10.1016/j.msea.2006.01.088.
11. McCormack M, Jin S, Chen HS, Machusak DA. New lead-free, Sn – Zn – In solder alloys. *Journal of Electronic Materials*. 1994;23(7):687–690. DOI: 10.1007/BF02653357.
12. Yoon SW, Son JR, Lee HM, Lee B-J. Thermodynamics-aided alloy design and evaluation of Pb-free solder Sn – Bi – In – Zn system. *Acta Materialia*. 1997;45(3):951–960. DOI: 10.1016/S1359-6454(96)00253-4.
13. Song J-M, Wu Z-M. Variable eutectic temperature caused by inhomogeneous solute distribution in Sn – Zn system. *Scripta Materialia*. 2006;54(8):1479–1483. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2005.12.056.
14. Shepelevich VG, Gusakova OV, Koukharenko EL, Husakova SV. Microstructural studies of ultrarapidly quenched foils of zinc-doped indium – tin eutectic alloys. *Journal of Materials Science*. 2019;54(3):2577–2584. DOI: 10.1007/s10853-018-2964-2.
15. Gusakova OV, Shepelevich VG. [Microstructure of rapidly solidified alloys of the Sn – Zn – Bi – In system]. *Fizika metallov i metallovedenie*. 2018;119(5):510–517. Russian. DOI: 10.7868/S001532301805011X.
16. Gusakova O, Shepelevich V. The influence of melt flow on grain structure of tin and its alloys produced by ultrafast quenching from the melt. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017;192(1):012015. DOI: 10.1088/1757-899X/192/1/012015.
17. Pashkov IN, Pikinov MV, Tavolzhansky SA, Pashkov AI. Development of production and use of solder alloys microcrystalline or amorphous structure. *Metallurgist*. 2010;54:358–361. DOI: 10.1007/s11015-010-9303-4.
18. Gusakova OV, Shepelevich VG. *Bystrozatverdevshie splavy olova* [Rapidly solidified tin alloys]. Minsk: National Institute for Higher Education; 2012. 150 p. Russian.
19. Saltukov SA. *Stereometricheskaya metallografiya* [Stereometric metallography]. Moscow: Metallurgiya; 1976. 270 p. Russian.
20. Nikolsky BP, Rabinovich RA. *Spravochnik khimika. Tom 1* [Handbook of the chemist. Volume 1]. Moscow: Khimiya; 1966. 1071 p. Russian.
21. Gusakova OV, Shepelevich VG, Lozenko VV. *Rapidly solidified zink alloys*. Minsk: National Institute for Higher Education; 2016. 110 p. Russian.
22. Gusakova OV, Shepelevich VG. [Decomposition of supersaturated solid solution in rapidly solidified foils of tin-cadmium alloys]. *Fizika metallov i metallovedenie*. 2014;115(2):143–148. Russian.
23. Gusakova OV, Shepelevich VG. [Structure and properties of rapidly solidified foils of alloys of Sn – Zn – Bi system]. *Perspektivnye materialy*. 2010;2:74–80. Russian.

Статья поступила в редакцию 08.11.2019.
Received by editorial board 08.11.2019.

МОДИФИКАЦИЯ ПЛЕНОК ДИАЗОХИНОННОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ БОРА

Д. И. БРИНКЕВИЧ¹⁾, В. С. ПРОСОЛОВИЧ¹⁾, Ю. Н. ЯНКОВСКИЙ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Методом нарушенного полного внутреннего отражения исследованы пленки диазохинонноволачного фоторезиста, имплантированные ионами бора. Пленки позитивного фоторезиста ФП9120 толщиной 1,0 и 2,5 мкм наносились методом центрифугирования на пластины кремния *p*-типа, легированного бором, с ориентацией (111). Имплантация ионами В⁺ с энергией 60 кэВ в интервале доз 10^{15} – 10^{16} см⁻² в режиме постоянного ионного тока (плотностью 4 мкА/см²) проводилась при комнатной температуре в остаточном вакууме не более 10^{-5} Па на имплантаторе «Везувий-6». Спектры нарушенного полного внутреннего отражения регистрировались в диапазоне 400–4000 см⁻¹ спектрофотометром ALPHA (*Bruker Optik GmbH*, Германия) при комнатной температуре. Показано, что ионная имплантация приводит к интенсивной трансформации фоторезиста за областью пробега ионов, которая характеризуется появлением в спектре интенсивных полос с максимумами при 2151 и 2115 см⁻¹, обусловленных валентными колебаниями двойных кумулятивных связей, в частности С=C=O. В имплантированных образцах наблюдалось смещение в низкоэнергетичную область максимумов валентных колебаний С—Н-связей, плоскостных деформационных колебаний О—Н-связей и пульсационных колебаний углеродного скелета ароматических колец, а также перераспределение интенсивностей между близкорасположенными максимумами.

Ключевые слова: диазохинонноволачный фоторезист; ионная имплантация; ионы бора; спектры нарушенного полного внутреннего отражения; валентные колебания.

Образец цитирования:

Бринкевич ДИ, Просолович ВС, Янковский ЮН. Модификация пленок диазохинонноволачного фоторезиста имплантацией ионов бора. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2020;2:62–69.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-62-69>

For citation:

Brinkevich DI, Prasalovich US, Yankouski YM. Modification of diazoquinone-novolac photoresist films by boron ion implantation. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2020;2:62–69. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-62-69>

Авторы:

Дмитрий Иванович Бринкевич – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории спектроскопии полупроводников кафедры физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета.

Владислав Савельевич Просолович – кандидат физико-математических наук, доцент; заведующий научно-исследовательской лабораторией спектроскопии полупроводников кафедры физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета.

Юрий Николаевич Янковский – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории спектроскопии полупроводников кафедры физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета.

Authors:

Dmitrii I. Brinkevich, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the laboratory of semiconductor spectroscopy, department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.

brinkevich@bsu.by

Uladislav S. Prasalovich, PhD (physics and mathematics), docent; head of the laboratory of semiconductor spectroscopy, department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.

prosolovich@bsu.by

Yury M. Yankouski, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the laboratory of semiconductor spectroscopy, department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.

yankouski@bsu.by

MODIFICATION OF DIAZOQUINONE-NOVOLAC PHOTORESIST FILMS BY BORON ION IMPLANTATION

D. I. BRINKEVICH^a, U. S. PRASALOVICH^a, Y. M. YANKOUSKI^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: D. I. Brinkevich (brinkevich@bsu.by)

Diazoquinone-novolac photoresist films implanted with B⁺ ions were studied by the method of attenuated total reflection (ATR). Films of positive photoresist FP9120 with a thickness h of 1.0 and 2.5 μm were deposited by centrifuging on p -type silicon plates with (111) orientation. Implantation with 60 keV B⁺ ions in the dose range of 10^{15} – 10^{16} cm^{-2} in the constant ion current mode (current density 4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) was carried out at room temperature in a residual vacuum not worse than 10^{-5} Pa using the «Vesuvius-6» ion beam accelerator. The attenuated total reflection spectra were recorded in the range 400–4000 cm^{-1} by ALPHA spectrophotometer (*Bruker Optik GmbH*, Germany) at room temperature. It was shown that ion implantation leads to intensive transformation of the photoresist beyond the range of ions, which is characterized by the appearance in the spectrum of intense bands with peaks at 2151 and 2115 cm^{-1} , due to stretching vibrations of double cumulative bonds, in particular C=C=O. In the implanted samples, a shift to the low-energy region of the maxima of the stretching vibrations of C—H bonds, plane deformation vibrations of O—H bonds and pulsating vibrations of the carbon skeleton of aromatic rings as well as the redistribution of intensities between closely spaced maxima, were observed.

Keywords: diazoquinone-novolac photoresist; ion implantation; boron ions; spectra of attenuated total reflection; stretching vibrations.

Введение

В последние годы интерес к исследованию индуцированных ионным облучением процессов в полимерных материалах обусловлен острой потребностью разработки новых материалов для применений в различных сферах деятельности, в частности в производстве космической техники и медицине [1]. Ионная имплантация (ИИ) широко используется в современной электронике, позволяет с высокой точностью управлять концентрацией легирующей примеси, характеризуется универсальностью и гибкостью процесса. В качестве масок при формировании приборов в нано- и субмикронной литографии важную роль играют диазохинонноволачные (ДХН) резисты, представляющие собой композит из светочувствительного О-нафтохинондиазида и фенолформальдегидной смолы [2–4].

Взаимодействие ДХН-резистов с ультрафиолетовым, рентгеновским и видимым излучением исследовано достаточно подробно, в то время как процессы, индуцированные ионным облучением, практически не изучены, несмотря на то что они могут оказывать существенное влияние на качество создаваемых приборов [2]. Ранее показано [5–7], что радиационно-индуцированные процессы, протекающие при ионной имплантации, приводят к радиационному упрочнению резиста, уменьшению его показателя преломления и изменению адгезионного взаимодействия ДХН-резиста с кремнием. Методом ЭПР в имплантированных ионами бора и фосфора пленках ДХН-резиста обнаружено формирование свободных радикалов, обусловленное мощной системой сопряженных кратных связей [8].

Цель настоящей работы – изучение влияния имплантации ионов бора на спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) пленок диазохинонноволачного резиста марки ФП9120.

Методы исследования

Пленки позитивного фоторезиста ФП9120 толщиной (h) 1,0 и 2,5 μm наносились на поверхность пластин кремния марки КДБ-10 с ориентацией (111) методом центрифугирования при скорости вращения 8300 и 1200 об/мин соответственно. Время вращения центрифуги 40 с. Перед формированием пленки фоторезиста кремниевые пластины подвергали стандартному циклу очистки поверхности в органических растворителях и неорганических реагентах. После нанесения фоторезиста на рабочую сторону пластины проводилась сушка в течение 50–55 мин при температуре 88 °С.

Имплантация ионами B⁺ с энергией 100 кэВ дозой 10^{16} cm^{-2} в режиме постоянного ионного тока (плотность тока 4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) осуществлялась при комнатной температуре в остаточном вакууме не

более 10^{-5} Па на промышленном ионно-лучевом ускорителе «Везувий-6». Температура имплантируемых образцов не превышала 60°C . Ее контроль осуществлялся термодатчиком, предусмотренным конструкцией данного ускорителя. Поскольку после нанесения фоторезиста проводилось его «дублирование» при 88°C , то вышеуказанная температура имплантации не могла вносить существенных изменений в структуру пленок. Спектры НПВО структур фоторезист – кремний регистрировались в диапазоне волнового числа (ν) $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ спектрофотометром ALPHA (*Bruker Optik GmbH*, Германия) при комнатной температуре.

Экспериментальные результаты

Установлено, что фоновое поглощение при увеличении толщины пленки фоторезиста снижается во всем исследованном спектральном диапазоне. При имплантации имел место обратный эффект: фоновое поглощение увеличивалось (рис. 1, 2). Кроме того, в спектрах НПВО всех пленок фоторезист – кремний наблюдался подъем фона поглощения при уменьшении волнового числа ($\nu < 2000\text{ см}^{-1}$). Указанные эффекты обусловлены, вероятнее всего, следующими причинами. При измерении спектров НПВО глубина проникновения $d_{\text{эф}}$ светового луча в образец зависит от длины волны λ , показателей преломления элемента отражения n_2 и образца n_1 , угла падения α [9] и рассчитывается по формуле

$$d_{\text{эф}} = \frac{\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \frac{\lambda}{n_1} \cos \alpha}{\pi \left[1 - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2\right] \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2}}. \quad (1)$$

В условиях нашего эксперимента (элемент отражения ZnSe ($n_2 = 2,4$ при 10 мкм) [10], угол падения 45° , показатель преломления фоторезиста $n_1 = 1,4$ [6]) глубина проникновения излучения в фоторезистивную пленку $d_{\text{эф}}$ составляет $\sim 0,4 \lambda$. Для волновых чисел менее 2000 см^{-1} указанная глубина становится сравнимой с геометрической толщиной фоторезистивной пленки. При этом часть излучения проникает в кремниевую подложку и, соответственно, снижается доля отраженного излучения, что проявляется в спектрах как усиление фонового поглощения. В тонких пленках этот эффект более интенсивный, чем в толстых.

В имплантированных образцах возрастание фонового поглощения обусловлено, вероятнее всего, поглощением или рассеянием на нарушениях, созданных ионной имплантацией. Кроме того, имплантация фоторезиста влечет уменьшение коэффициента преломления n_1 [6], что согласно формуле (1) должно приводить к увеличению $d_{\text{эф}}$ и, соответственно, к росту интенсивности как фонового поглощения, так и полос поглощения.

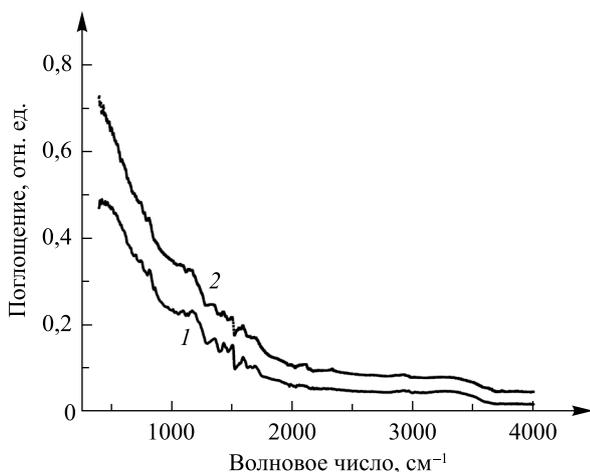


Рис. 1. Спектры НПВО пленок ФП9120 ($h = 1,0\text{ мкм}$):
 1 – исходных; 2 – имплантированных

Fig. 1. ATR spectra of the FP9120 films ($h = 1.0\text{ }\mu\text{m}$):
 1 – initial; 2 – implanted

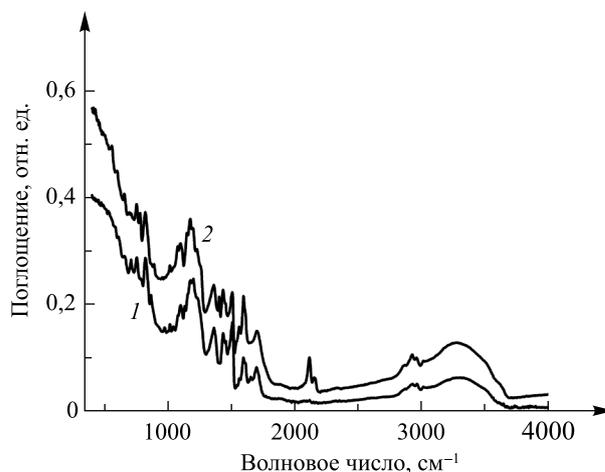


Рис. 2. Спектры НПВО пленок ФП9120 ($h = 2,5\text{ мкм}$):
 1 – исходных; 2 – имплантированных

Fig. 2. ATR spectra of the FP9120 films ($h = 2.5\text{ }\mu\text{m}$):
 1 – initial; 2 – implanted

В пленках толщиной 1 мкм полосы поглощения характеризуются низкой интенсивностью и практически не разрешимы на фоне шумов (рис. 1). Разрешимы только полосы в области 1200–1600 см⁻¹. При проведении имплантации интенсивность полос в данной области снижалась и некоторые из них исчезали. С увеличением толщины пленки до 2,5 мкм в спектрах НПВО наблюдалось большое количество интенсивных полос, обусловленных валентными и деформационными колебаниями О—Н-групп, С—Н-связей и ароматических колец (рис. 2, таблица).

Экспериментальные значения волновых чисел
полос ИК-поглощения фоторезиста ($h = 2,5$ мкм)

Experimental values of the wave numbers
of the IR absorption bands of the photoresist ($h = 2.5$ μm)

Волновые числа исходной пленки, см ⁻¹	Функциональная группа; тип колебаний	Волновые числа имплантированной пленки, см ⁻¹	Примечание
3307 с	Связанные О—Н; валентные [10; 12]	3279	Широкая бесструктурная в диапазоне 3100–3600 см ⁻¹
~3014 сл 2963 2930 ~2870 сл	С—Н; валентные [10; 12]	~3012 2961 2926 ~2870	Широкая структурированная с 4 выраженными максимумами; после ИИ перераспределение интенсивности в пользу 2926 см ⁻¹
—	С=C=X, кумулятивные двойные связи; валентные [10]	2151 с	Интенсивные полосы появляются после ИИ
—	R—C≡C— тройная; валентные [10]	2115	
1701 с	С=О; валентные [11]	1699	Уширение после ИИ, интенсивность возрастает
1653 сл	Вода? [12]	—	Исчезает после ИИ
1606 1594 с 1559 сл 1541 сл	Пульсационные колебания углеродного скелета ароматического кольца [11]	1606 1594 1561 1541	После ИИ снижение интенсивности полосы 1606 см ⁻¹ при росте интенсивности полос 1594 и 1561 см ⁻¹
1506 с	Валентные колебания ароматического кольца [11]	1506	Слабое снижение интенсивности после ИИ
1453	С—Н в формальдегиде [13]	1451	Снижение интенсивности
1433 с	Валентные колебания ароматического кольца, связанные с СН ₂ -мостиком [13]	1433 с	Перераспределение интенсивностей: рост 1433 см ⁻¹ , снижение 1451 см ⁻¹
—	—СН ₂ —СО— [10]	1403 с	Сильная одиночная полоса, возникает после ИИ
1362 с	ОН-группа [10]; деформационные плоскостные	1360 с	Снижение интенсивности
1231 1199 1176 с 1150	С—О—Н-группа [14]; плоскостные деформационные	1229 1194 1174 1150	Широкая структурированная полоса с 4 выраженными максимумами. При ИИ перераспределение интенсивности максимумов: рост 1174 и 1150 см ⁻¹ при снижении 1194 см ⁻¹
1132 сл	Валентные колебания С—С-связи в полиэтилене [15]	—	Исчезает при ИИ
1099 1074	...	1097 1074	При ИИ перераспределение интенсивности максимумов: рост 1074 см ⁻¹ при снижении 1097 см ⁻¹
1044 сл	S—O- и C—O-колебания в —СН ₂ —СОН-группе [10]	1044?	Снижение интенсивности (до исчезновения)
1013	—ССН; деформационные [14]	1013	—

Волновые числа исходной пленки, см ⁻¹	Функциональная группа; тип колебаний	Волновые числа имплантированной пленки, см ⁻¹	Примечание
971	—CH ₂ —СОН-группа [14]	—	При ИИ снижение интенсивности (до исчезновения)
—	—	954 сл	Слабая, возникает после ИИ
864	Ароматическое кольцо [13]	889	Исчезает и возникает полоса 889 см ⁻¹
819 с	СН; неплоскостные паразамещенного кольца [13]	819	—
780 сл	...	774 с	Возникает (резко усиливается) при ИИ
752 с	СН; неплоскостные ортозамещенного кольца [13]	750	—
708 с	СН ₂ метиленовая [12]	—	Исчезает после ИИ
654	...	654	Усиливается после ИИ
601 сл	...	597	Усиливается после ИИ
—	—	554 сл	Наблюдается только в имплантированных образцах

Примечание. Интенсивность полосы: с – сильная; сл – слабая.

В процессе ИИ происходила трансформация спектра НПВО: появлялись новые интенсивные полосы, имели место смещение в низкоэнергетичную область максимумов ряда полос и перераспределение интенсивностей между максимумами расположенных рядом полос (см. таблицу). Указанный эффект наблюдался для валентных колебаний С—Н-связей, плоскостных деформационных колебаний О—Н-связей и пульсационных колебаний углеродного скелета ароматических колец.

При анализе экспериментальных данных необходимо учитывать следующее. Как отмечалось выше, эффективная толщина поглощающей среды (в нашем случае – фоторезиста) существенным образом превышает геометрическую толщину исследуемых пленок, т. е. вклад в спектр НПВО дает не приповерхностный слой фоторезиста, а вся пленка. С другой стороны, проецированный пробег ионов бора с энергией 100 кэВ в пленке фоторезиста составляет ~400 нм, что равно примерно половине толщины тонкой (1,0 мкм) пленки фоторезиста. В этих пленках как до имплантации, так и после нее интенсивных полос поглощения не наблюдалось (см. рис. 1). Это указывает на то, что основной вклад в спектры НПВО более толстых пленок ($h = 2,5$ мкм) вносит слой фоторезиста за область пробега ионов.

В зоне валентных колебаний, вызванных Н-связью О—Н-групп, наблюдалась широкая полоса с максимумом при ~ 3307 см⁻¹, обусловленная суперпозицией большого количества близкорасположенных узких полос (см. рис. 2). ИИ приводила к смещению максимума указанной полосы в низкоэнергетичную область на 28 см⁻¹. Полос, соответствующих валентным колебаниям свободных О—Н-групп, в спектрах НПВО не наблюдалось. Отметим, что при ИИ снижается интенсивность полосы с максимумом ~ 1360 см⁻¹, обусловленной деформационными колебаниями О—Н-групп [9]. Это может свидетельствовать о разрыве О—Н-связей в процессе ИИ.

В области валентных колебаний С—Н-связей наблюдалась широкая структурированная полоса поглощения с 3 выраженными максимумами (3014 , ~ 2960 и ~ 2930 см⁻¹). Имплантация В⁺ приводила к слабому смещению в низкоэнергетичную область на $2-4$ см⁻¹ указанных локальных максимумов и перераспределению интенсивностей между максимумами в пользу более низкоэнергетичного максимума при 2926 см⁻¹. Это может свидетельствовать о сшивании молекул фоторезиста при проведении ИИ, поскольку полосу с максимумом при ~ 2925 см⁻¹ обычно связывают с метиленовой группой (СН₂), а при 2960 см⁻¹ – с концевой метильной группой (СН₃) [10]. Смещение в низкоэнергетичную область частоты валентных колебаний указывает на увеличение длины С—Н-связей при имплантации [15].

После ИИ появлялись две интенсивные полосы поглощения с максимумами при 2151 и 2115 см⁻¹ (рис. 3, а). Этот спектральный диапазон характерен для кумулятивных двойных связей типа С=C=X [10; 12]. Так, в спектрах кетена наблюдается интенсивная полоса с максимумом при 2150 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями С=C=О. Как отмечалось в [5], кетены образуются из

О-нафтохинондиазида при облучении в безводной атмосфере, имеющей место при ИИ. В области $2100\text{--}2140\text{ см}^{-2}$ наблюдается полоса валентных колебаний тройной связи $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ в алкинах [12]. Приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют об интенсивном формировании в полимерной матрице двойных и тройных сопряженных связей.

В зоне колебаний ароматического кольца ($1550\text{--}1750\text{ см}^{-1}$) после ИИ наблюдалась значительная трансформация спектра, выражавшаяся в перераспределении интенсивности полос (рис. 3, б). Так, для ряда полос, в частности с максимумами при 1594 и 1561 см^{-1} , интенсивность возрастала, для других полос (1606 и 1653 см^{-1}) она снижалась вплоть до исчезновения. Полосы в диапазоне волнового числа $1600\text{--}1575\text{ см}^{-1}$ обычно связывают с пульсационными колебаниями углеродного скелета ароматического кольца [10].

Валентными колебаниями ароматического кольца обусловлена полоса с максимумом при $\sim 1500\text{ см}^{-1}$, и ее интенсивность после имплантации существенно не изменяется. Для полосы $1430\text{--}1455\text{ см}^{-1}$ (рис. 3, в), связанной также с валентными колебаниями ароматического кольца [10], обнаруживается перераспределение интенсивности между максимумами при 1451 и 1433 см^{-1} . Приведенные экспериментальные данные позволяют заключить: существенного разрушения или повреждения ароматических колец за область пробега ионов после ИИ не наблюдается, однако изменяется состав заместителей, что приводит к перераспределению интенсивностей и смещению полос валентных колебаний.

Отметим, что у имплантированных слоев фоторезиста в рассматриваемом спектральном диапазоне появляется новая полоса с максимумом при 1403 см^{-1} , природа которой к настоящему времени окончательно не установлена. Согласно [16] в спектре стерически затрудненного фенола присутствует интенсивная полоса при $\sim 1400\text{ см}^{-1}$. Предполагается, что она обусловлена деформационными колебаниями

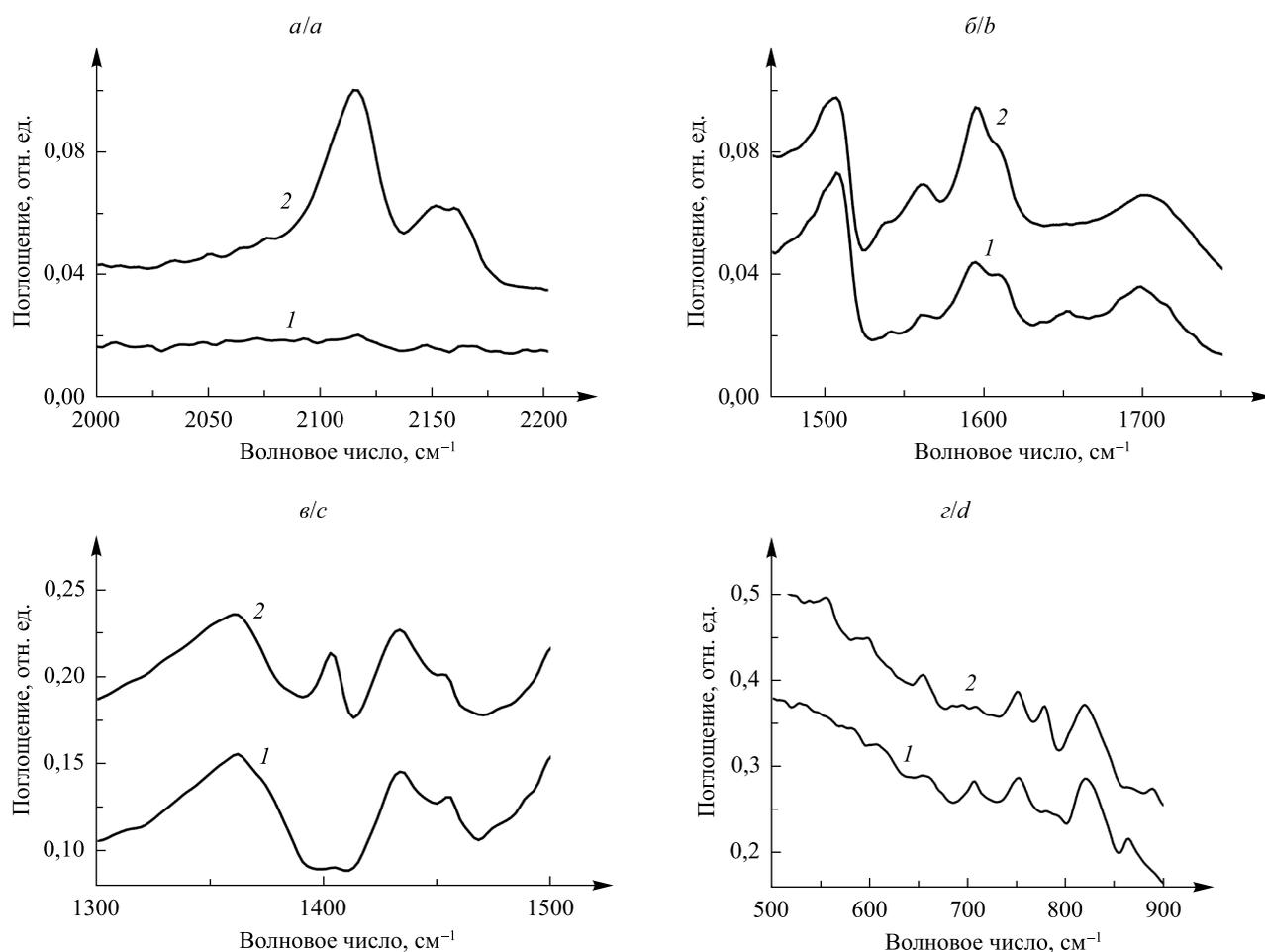


Рис. 3. Спектры НПВО пленок ФР9120 ($h = 2,5\text{ мкм}$) – исходных (1) и имплантированных (2) – в области валентных кратных связей (а), колебаний ароматического кольца (б, в) и деформационных колебаний $\text{C}-\text{H}$ -связей (г)

Fig. 3. ATR spectra of FP9120 films (thickness $2.5\text{ }\mu\text{m}$) of the initial (1) and implanted (2) in the region of valence multiple bonds (a), vibrations aromatic ring (b, c) and deformation vibrations of CH bonds (d)

C—O—H-групп. В фоторезисте такая группа участвует во взаимодействии фенола с диазохиноном, поэтому в исходных образцах она не наблюдается. При ИИ это взаимодействие нарушается и возникает полоса при 1403 см^{-1} .

В области плоскостных деформационных колебаний O—H-связей ($1000\text{--}1250\text{ см}^{-1}$), как и в случае с пульсационными колебаниями углеродного скелета ароматического кольца, после ИИ наблюдалось перераспределение интенсивностей между полосами и смещение максимумов полос в низкоэнергетичную зону на $\sim 2\text{ см}^{-1}$.

Серьезная трансформация спектра НПВО после ИИ имеет место и в области деформационных колебаний C—H-связей (рис. 3, з). Интенсивность полосы с максимумом при $\sim 708\text{ см}^{-1}$, обусловленной деформационными колебаниями C—H-связей метиленовой группы [13], при имплантации резко снижается, что может быть связано с удалением водорода и, как отмечалось ранее, образованием сопряженных связей >C=C=C< . Полосы, ответственные за колебания C—H-связей ароматического кольца (819 и 750 см^{-1}), в процессе облучения существенной модификации не испытывают. Отметим, что после ИИ в указанном спектральном диапазоне появляется достаточно интенсивная полоса с максимумом при 774 см^{-1} , природа которой до конца не ясна.

Таким образом, получены экспериментальные доказательства модификации структуры фоторезиста за пределом области пробега ионов, подтверждающие выводы, сделанные в работах [5–8; 17]. Так, модификация фоторезиста вне зоны пробега приводит к радиационному упрочнению полимера по всей толщине пленки [5; 17], обусловленному процессами радиационного сшивания. Увеличение удельной энергии отслаивания пленки [7] происходит за счет образования в процессе ИИ сложноэфирных сшивков на границе раздела кремний – фоторезист. Модификация структуры фоторезиста в запробежной области приводит также к уменьшению показателя преломления пленки [6]. Кумулятивные двойные связи типа C=C=X , образующиеся в указанной области, обуславливают, вероятнее всего, появление в спектре ЭПР линии с g -фактором $2,00654$, наблюдавшейся ранее после имплантации пленок фоторезиста ионами B^+ и P^+ [8].

Заключение

В спектрах НПВО структур фоторезист – кремний, облученных ионами B^+ , наблюдается подъем фона поглощения с ростом дозы имплантации, обусловленный, вероятнее всего, процессами рассеяния на нарушениях, созданных ИИ. Таковая приводит к интенсивной трансформации фоторезиста за областью пробега ионов, которая характеризуется появлением в спектре интенсивных полос с максимумами при 2151 и 2115 см^{-1} , обусловленных валентными колебаниями двойных кумулятивных связей, в частности C=C=O . После ИИ имели место смещение максимумов валентных колебаний C—H-связей в низкоэнергетичную область на $2\text{--}4\text{ см}^{-1}$ и перераспределение интенсивностей между этими максимумами в пользу более низкоэнергетичного, что может свидетельствовать о сшивании молекул фоторезиста при проведении ИИ. Аналогичный эффект наблюдался также у плоскостных деформационных колебаний O—H-связей и пульсационных колебаний углеродного скелета ароматических колец. Экспериментальные данные свидетельствуют об интенсивном формировании в полимерной матрице двойных и тройных сопряженных связей в процессе ИИ.

Библиографические ссылки

1. Kondyurin A, Bilek M. *Ion beam treatment of polymers: application aspects from medicine to space*. Amsterdam: Elsevier; 2015. 268 p.
2. Моро У. *МикролитогRAFия. Принципы, методы, материалы. Часть 2*. Зарослов ДЮ, Мокроусов КЯ, Никитаев ВА, переводчики. Москва: Мир; 1990. 606 с.
3. Анищик ВМ, Горушко ВА, Пилипенко ВА, Понарядов ВВ, Солодуха ВА. Применение быстрой термической обработки для отжига ионно-легированных слоев в поликремнии. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2017; 2:63–68.
4. Анищик ВМ, Горушко ВА, Пилипенко ВА, Понарядов ВВ, Солодуха ВА. Перераспределение примеси в ионно-легированных слоях при быстрой термообработке подзатворного диэлектрика. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2019;2:48–53. DOI: 10.33581/2520-2243-2019-2-48-53.
5. Бринкевич ДИ, Бринкевич СД, Вабищевич НВ, Оджаев ВБ, Просолович ВС. Ионная имплантация позитивных фоторезистов. *Микроэлектроника*. 2014;43(3):193–199. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0544126914010037>.
6. Бринкевич ДИ, Харченко АА, Просолович ВС, Оджаев ВБ, Бринкевич СД, Янковский ЮН. Модификация спектров отражения пленок диазохинонноволочного фоторезиста при имплантации ионами бора и фосфора. *Микроэлектроника*. 2019; 48(3):235–239.
7. Вабищевич СА, Бринкевич СД, Бринкевич ДИ, Просолович ВС. Адгезия к монокристаллическому кремнию пленок диазохинонноволочного фоторезиста, имплантированных ионами бора и фосфора. *Химия высоких энергий*. 2020;54(1):54–59. DOI: 10.1134/S0018143920010129.

8. Олешкевич АН, Лапчук НМ, Оджаев ВБ, Карпович ИА, Просолович ВС, Бринкевич ДИ, Бринкевич СД. Электронная проводимость в имплантированном ионами P^+ позитивном фоторезисте. *Микроэлектроника*. 2020;49(1):58–65.
9. Беккер Ю. *Спектроскопия*. Казанцева ЛН, переводчик. Москва: Техносфера; 2009. 528 с.
10. Тарасевич БН. *ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы*. Москва: МГУ; 2012. 54 с.
11. Преч Э, Бюльманн Ф, Аффольтер К. *Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных*. Тарасевич БН, переводчик. Москва: Мир; 2006. 439 с. (Методы в химии).
12. Иванова ЛВ, Сафиева РЗ, Кошелев ВН. ИК-спектрометрия в анализе нефти и нефтепродуктов. *Вестник Башкирского университета*. 2008;13(4):869–874.
13. Poljanšek I, Šebenik U, Krajnc M. Characterization of phenol – urea – formaldehyde resin by inline FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006;99(5):2016–2028. DOI: 10.1002/app.22161.
14. Бобкова ЕЮ, Васильева ВС, Ксенофонтов МА, Умрейко ДС. Влияние агрегатного состояния на спектральные характеристики фенола. *Вестник БГУ. Серия 1. Физика. Математика. Информатика*. 2008;1:12–18.
15. Слуцкер АИ, Виттегрень ВИ, Кулик ВБ, Гиляров ВЛ, Поликарпов ЮИ, Каров ДД. Детализация деформационных процессов в полимерных кристаллах. *Физика твердого тела*. 2015;57(11):2236–2244.
16. Васильев АВ. Введение в спектроскопию. Инфракрасная спектроскопия [Интернет]. 2018 [процитировано 27 января 2019 г.]. Доступно по: http://chem.spbu.ru/files/Vladimir/Vasiliev/new-277_InfraRedSpektr.pdf.
17. Вабищевич СА, Вабищевич НВ, Бринкевич ДИ, Просолович ВС, Бринкевич СД. Прочностные свойства структур фоторезист – кремний, γ -облученных и имплантированных ионами B^+ и P^+ . *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С: Фундаментальные науки. Физика*. 2016;12:51–57.

References

1. Kondyurin A, Bilek M. *Ion beam treatment of polymers: application aspects from medicine to space*. Amsterdam: Elsevier; 2015. 268 p.
2. Moreau WM. *Semiconductor Lithography. Principles, Practices, and Materials*. New York: Plenum Press; 1988. 919 p. Russian edition: Moreau WM. *Микролитография. Принципы, методы, материалы. Част' 2*. Zaruslov DYU, Mokrousov KYa, Niki-taev VA, translators. Moscow: Mir; 1990. 606 p.
3. Anishchik VM, Harushka VA, Pilipenka UA, Ponariadov VV, Saladukha VA. Application of the rapid thermal treatment for annealing the ion-doped layers of polysilicon. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2017;2:63–68. Russian.
4. Anishchik VM, Harushka VA, Pilipenka UA, Ponariadov VV, Saladukha VA. Redistribution of impurity in ion-doped layers during fast heat treatment of gate dielectric. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2019;2:48–53. Russian. DOI: 10.33581/2520-2243-2019-2-48-53.
5. Brinkevich DI, Brinkevich SD, Vabishchevich NV, Odzhaev VB, Prosolovich VS. [Ion implantation of positive photoresists]. *Микроэлектроника*. 2014;43(3):193–199. Russian. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0544126914010037>.
6. Brinkevich DI, Kharchenko AA, Prosolovich VS, Odzhaev VB, Brinkevich SD, Yankovski YuN. [Reflection spectra modification of diazoquinone-novolac photoresist implanted with B and P ions]. *Микроэлектроника*. 2019;48(3):235–239. Russian.
7. Vabishchevich SA, Brinkevich SD, Brinkevich DI, Prosolovich VS. [Adhesion of diazoquinone-novolac photoresist films implanted with boron and phosphorus ions to single-crystal silicon]. *Химия высokikh energii*. 2020;54(1):54–59. DOI: 10.1134/S0018143920010129. Russian.
8. Oleshkevich AN, Lapchuk NM, Odzhaev VB, Karpovich IA, Prosolovich VS, Brinkevich DI, Brinkevich SD. [Electronic conductivity in a P^+ -ion implanted positive photoresist]. *Микроэлектроника*. 2020;49(1):58–65. Russian.
9. Böcker J. *Spektroskopie*. Würzburg: Vogel Industrie Medien GmbH & Co. KG; 1997. Russian edition: Böcker J. *Спектроскопия*. Kazantseva LN, translator. Moscow: Tekhnosfera; 2009; 528 p.
10. Tarasevich BN. *ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы* [IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials]. Moscow: Lomonosov Moscow State University; 2012. 54 p. Russian.
11. Pretsch E, Büllmann P, Affolter C. *Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data*. Berlin: Springer; 2000. 404 p. Russian edition: Pretsch E, Bullmann P, Affolter C. *Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных*. Tarasevich BN, translator. Moscow: Mir; 2006. 439 p. (Metody v khimii).
12. Ivanova LV, Safieva RZ, Koshelev VN. [IR spectrometry in the analysis of oil and petroleum products]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*. 2008;13(4):869–874. Russian.
13. Poljanšek I, Šebenik U, Krajnc M. Characterization of phenol – urea – formaldehyde resin by inline FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006;99(5):2016–2028. DOI: 10.1002/app.22161.
14. Bobkova EYu, Vasilyeva VS, Ksenofontov MA, Umreiko DS. The effect of the state of aggregation on the spectral characteristics of phenol. *Vestnik BGU. Seriya 1. Fizika. Matematika. Informatika*. 2008;1:12–18. Russian.
15. Slucker AI, Vittegren VI, Kulik VB, Gilyarov VL, Polikarpov YI, Karov DD. [Detailing of deformation processes in polymer crystals]. *Fizika tverdogo tela*. 2015;57(11):2236–2244. Russian.
16. Vasilyev AV. Introduction to spectroscopy. Infrared spectroscopy [Internet]. 2018 [cited 2019 January 27]. Available from: http://chem.spbu.ru/files/Vladimir/Vasiliev/new-277_InfraRedSpektr.pdf. Russian.
17. Vabishchevich SA, Vabishchevich NV, Brinkevich DI, Prosolovich VS, Brinkevich SD. [Strength properties of photoresist-silicon structures, γ -irradiated and implanted with B^+ and P^+ ions]. *Vestnik Polockogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya C: Fundamentalnye nauki. Fizika*. 2016;12:51–57. Russian.

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ РАСПЛАВА НА МИКРОСТРУКТУРУ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Al – Ge

О. В. ГУСАКОВА¹⁾, Ю. М. ШУЛЬЯ¹⁾,
А. Н. СКИБИНСКАЯ¹⁾, В. Е. АНКУДИНОВ²⁾

¹⁾Международный государственный экологический институт им. А. Д. Сахарова
Белорусского государственного университета, ул. Долгобродская, 23/1, 220070, г. Минск, Беларусь

²⁾Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина Российской академии наук,
Калужское шоссе, 14, 142190, г. Москва (Троицк), Россия

В работе приводятся результаты сравнения микроструктуры сплавов системы Al – Ge эвтектического и околоэвтектического составов, синтезированных при скоростях охлаждения расплава 10^2 и 10^5 К/с соответственно. С использованием сканирующей электронной микроскопии показано, что при скорости охлаждения 10^2 К/с кристаллизация начинается с роста зерен избыточного компонента и завершается эвтектической реакцией. Микроструктура массивных образцов характеризуется крупными включениями фаз алюминия и германия и неоднородностью состава по сечению образца. Измельчение частиц фаз сплавов системы Al – Ge эвтектического и околоэвтектического составов достигается с помощью высокоскоростного затвердевания. Показано, что увеличение скорости охлаждения расплава вызывает измельчение частиц фаз на 2–3 порядка. Также выявлена слоистость микроструктуры поперечного сечения быстрозатвердевшей фольги и предложен механизм ее формирования, учитывающий изменения условий затвердевания по толщине. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что увеличение скорости охлаждения расплава обеспечивает сужение температурного интервала и рост скорости плавления.

Ключевые слова: алюминий; германий; высокоскоростное затвердевание; микроструктура.

Благодарность. Работа выполнена в рамках проекта № Ф18Р-105 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

Образец цитирования:

Гусакова ОВ, Шулья ЮМ, Скибинская АН, Анкудинов ВЕ. Влияние скорости охлаждения расплава на микроструктуру и термические свойства сплава Al – Ge. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2020;2:70–77.

<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-70-77>

For citation:

Gusakova OV, Shulya YM, Skibinskaya HM, Ankudinov VE. Effect of melt cooling rate on the microstructure and thermal properties of Al – Ge alloy. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2020;2:70–77. Russian.

<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-70-77>

Авторы:

Ольга Вадимовна Гусакова – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры ядерной и радиационной безопасности факультета мониторинга окружающей среды.

Юлия Михайловна Шулья – старший преподаватель кафедры энергоэффективных технологий факультета мониторинга окружающей среды.

Анна Николаевна Скибинская – старший преподаватель кафедры ядерной и радиационной безопасности факультета мониторинга окружающей среды.

Владимир Евгеньевич Анкудинов – кандидат физико-математических наук; научный сотрудник теоретического отдела.

Authors:

Olga V. Gusakova, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of nuclear and radiation safety, faculty of environmental monitoring.

ol.gusakova@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-9796-4476>

Yuliya M. Shulya, senior lecturer at the department of energy efficient technologies, faculty of environmental monitoring.

yuliyashulya@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-3183-8186>

Hanna M. Skibinskaya, senior lecturer at the department of nuclear and radiation safety, faculty of environmental monitoring.

skopets.0804@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-1672-1772>

Vladimir E. Ankudinov, PhD (physics and mathematics); researcher at the theoretical department.

vladimir@ankudinov.org
<https://orcid.org/0000-0001-8563-5862>

EFFECT OF MELT COOLING RATE ON THE MICROSTRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES OF Al – Ge ALLOY

O. V. GUSAKOVA^a, Y. M. SHULYA^a,
H. M. SKIBINSKAYA^a, V. E. ANKUDINOV^a

^aInternational Sakharov Environmental Institute, Belarusian State University,
23/1 Dauhabrockaja Street, Minsk 220070, Belarus

^bVereshchagin Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences,
14 Kaluzhskoe highway, Moscow (Troitsk) 142190, Russia

Corresponding author: O. V. Gusakova (ol.gusakova@gmail.com)

The paper presents the results of comparing the microstructure of alloys of the Al – Ge system of eutectic and near-eutectic compositions synthesized at melt cooling rates of 10^2 and 10^5 K/s. It was shown by scanning electron microscopy that at a cooling rate of 10^2 K/s, crystallization starts with grain growth of the excess component and ends with a eutectic reaction. The microstructure of bulk samples is characterized by large inclusions of aluminum and germanium and heterogeneity of composition at sample cross section. The size reduction of phase particles of alloys of the Al – Ge system of eutectic and near-eutectic compositions is achieved using high-speed solidification. It is shown that the cooling rate of the melt increase causes size reduction of phase particles by 2–3 orders. The layering of the microstructure of the cross section of rapidly solidified foils was also revealed, and a mechanism for its formation was proposed taking into account changes in the solidification conditions over the thickness of the foil. Using differential scanning calorimetry, it was shown that an increase in the cooling rate provides a narrowing of the melting temperature range and an increase in the melting rate.

Keywords: aluminum; germanium; rapid solidification; microstructure.

Acknowledgements. This work was carried out as part of project No. F18R-105 of the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research.

Введение

Алюминий и его сплавы имеют самое широкое применение в различных отраслях промышленности – от электроники до авиастроения. Для пайки изделий из алюминия используются сплавы Al – Ge, Al – Si – Ge, в большинстве случаев – сплавы эвтектического и околоэвтектического составов. В традиционных методах получения материалов при квазиравновесной кристаллизации микроструктура сплава Al – Ge эвтектического и околоэвтектического составов отличается содержанием крупных элементов, непостоянством состава по образцу, что часто обусловлено процессами седиментации в расплаве. Так, седиментация атомов и отдельных зародышей кристаллов германия наблюдается при центрифугировании и приводит к различию его концентрации в 12 раз в разных областях отливки [1]. Исследования микротвердости, прочности [2] и модуля Юнга [3] сплавов Al – Ge показали их зависимость не только от состава, но и от микроструктуры, в том числе от формы и ориентации первичных кристаллов кремния. Показано, что термические свойства сплавов системы Al – Ge, полученных направленной кристаллизацией способом Степанова, зависят от циклов перекристаллизации, что обусловлено изменением микроструктуры [4]. При использовании для пайки материалов с крупнокристаллической и неоднородной по образцу микроструктурой для достижения гомогенности расплав необходимо выдерживать длительное время или повышать температуру пайки. В противном случае возникает неоднородное распределение компонентов в паяном соединении, что приводит к внутренним напряжениям и разрушению при температурном воздействии на изделие. В связи с этим актуальным становится получение сплава Al – Ge методами, обеспечивающими однородность распределения компонентов и дисперсность микроструктуры, что может быть реализовано в способе сверхбыстрой закалки из расплава (СБЗР).

Специальные исследования затвердевания при глубоком переохлаждении расплава в условиях ультразвуковой левитации показали, что в зависимости от величины переохлаждения может изменяться последовательность зарождения фаз в эвтектическом сплаве. В последнем регистрируется неоднородность состава по образцу [5]. Известно, что при сильнонеравновесных условиях кристаллизации, кроме образования метастабильных фаз [6], возможно изменение состава и температуры сплава, соответствующих эвтектическому превращению [5]. Цель настоящей работы – установить влияние высокоскоростного затвердевания на микроструктуру и термические свойства сплавов системы Al – Ge эвтектического и околоэвтектического составов.

Методика эксперимента

Исследовались сплавы эвтектического (Al – 28,2 ат. % Ge), доэвтектического (Al – 24,5 ат. % Ge) и заэвтектического (Al – 33,3 ат. % Ge) составов. Массивные образцы $20 \times 10 \times 2$ мм получались при затвердевании расплава в графитовой изложнице (скорость охлаждения ≈ 2 К/с). Для формирования фольги капля расплава выливалась на внутреннюю сторону полированного медного диска, который вращался со скоростью 20 об/с. При толщине фольги 80–100 мкм скорость охлаждения расплава достигала 10^5 К/с.

Микроструктура фольги исследовалась у поверхности, прилегающей к кристаллизатору (поверхность *A*), противоположенной поверхности (поверхность *B*), а также в поперечном сечении. Шлифы приготавливались с использованием полировальной установки TegraPol 25 по методике и с реактивами фирмы *Struers* (Дания). Микроструктура, элементный состав и распределение компонентов изучались с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP (*Carl Zeiss*, Германия), оснащенного рентгеноспектральным микроанализатором Aztec Energy Advanced X-Max 80 (*Oxford*, Великобритания). Исследование термодинамических характеристик сплавов проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии с помощью анализатора STA 2500 Regulus (*NETZSCH*, Германия). Образцы нагревались со скоростью 10 К/мин в температурном диапазоне от 373 до 973 К. Масса исследуемой фольги составляла 7–15 мг. Температура плавления $T_{пл}$ определялась по пересечению касательной к пику плавления в точке перегиба с базовой линией.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены изображения микроструктуры массивных образцов при различных увеличениях, полученные на РЭМ в отраженных электронах. Светлые и темные включения являются фазами германия и алюминия соответственно. В массивных образцах доэвтектического сплава Al – 24,5 ат. % Ge (см. рис. 1, *a*) затвердевание начинается с образования кристаллических зародышей алюминия и роста дендритов твердого раствора на основе алюминия. Длина основных ветвей дендритов составляет несколько десятков микрон, а их ширина достигает 10 мкм. Рентгеноспектральным микроанализом установлено, что в твердом растворе на основе Al содержится 3,3 ат. % Ge. В междендритном пространстве затвердевание протекает с формированием пластинчатой неупорядоченной смеси алюминия и германия. В массивных образцах эвтектического сплава Al – 28,2 ат. % Ge (см. рис. 1, *б*) основной объем занимает эвтектика, однако присутствуют отдельные частицы германия и алюминия, что может быть обусловлено локальной неоднородностью состава расплава. В заэвтектическом сплаве Al – 33,3 ат. % Ge (см. рис. 1, *в*) отмечается большое количество первичных кристаллов Ge, образование которых приводит к снижению концентрации германия в расплаве и обеспечивает выделение небольших включений алюминия. Таким образом, показано, что при скоростях охлаждения расплава 10^2 К/с затвердевание сплава начинается с выделения кристаллов фазы избыточного компонента и завершается эвтектической реакцией, что приводит к неоднородности микроструктуры по объему образца.

На рис. 2, *a*, приведен общий вид микроструктуры поперечного сечения фольги доэвтектического сплава Al – 24,5 ат. % Ge. Ее толщина составляет 40 мкм. В поперечном сечении фольги выделяются три слоя с различной микроструктурой и четкой границей раздела. Прилегающий к кристаллизатору слой С1 толщиной ≈ 10 мкм сформирован наноразмерными частицами Al и Ge (рис. 2, *б*), слой С2 (≈ 6 –8 мкм) – дендритами фазы на основе алюминия (показаны стрелками). Междендритное пространство заполняется германием. Завершается кристаллизация образованием первичных дендритов Al и эвтектикой Al – Ge.

Вид микроструктуры поперечного сечения участка фольги эвтектического сплава Al – 28,2 ат. % Ge, прилегающего к кристаллизатору, приведен на рис. 3, *a*. В данной фольге также выделяются три слоя. Микроструктура слоя фольги, контактирующего с кристаллизатором, представлена на рис. 3, *б*, на свободно затвердевающей стороне – на рис. 3, *в*. Трехслойная микроструктура формируется и у фольги заэвтектического сплава (рис. 4).

В фольге сплавов доэвтектического, эвтектического и заэвтектического составов микроструктура поверхности, прилегающей к кристаллизатору, имеет однотипный вид. Для всех исследованных сплавов у поверхности *A* затвердевание протекает с образованием неупорядоченных частиц фаз Al и Ge, размер которых не превышает 100 нм, как показано на рис. 3, *б*. Однако микроструктура свободно затвердевающей стороны фольги зависит от состава сплава. В доэвтектическом сплаве Al – 24,5 ат. % Ge (см. рис. 2, *б*), кроме матрицы околоэвтектического состава, наблюдаются первичные дендриты твердого раствора на основе алюминия, размер которых не превышает 5 мкм. У поверхности *B* фольги эвтектического состава Al – 28,2 ат. % Ge (см. рис. 3, *в*) формируется упорядоченная структура. Эвтектические зерна микронных размеров характеризуются чередующимися стержневидными включениями алюминия в германии со средним диаметром 100 нм и длиной до 1 мкм. В заэвтектическом сплаве Al – 33,3 ат. % Ge у свободно затвердевающей стороны присутствуют первичные кристаллы избыточного германия, но по сравнению с массивным образцом их размер меньше.

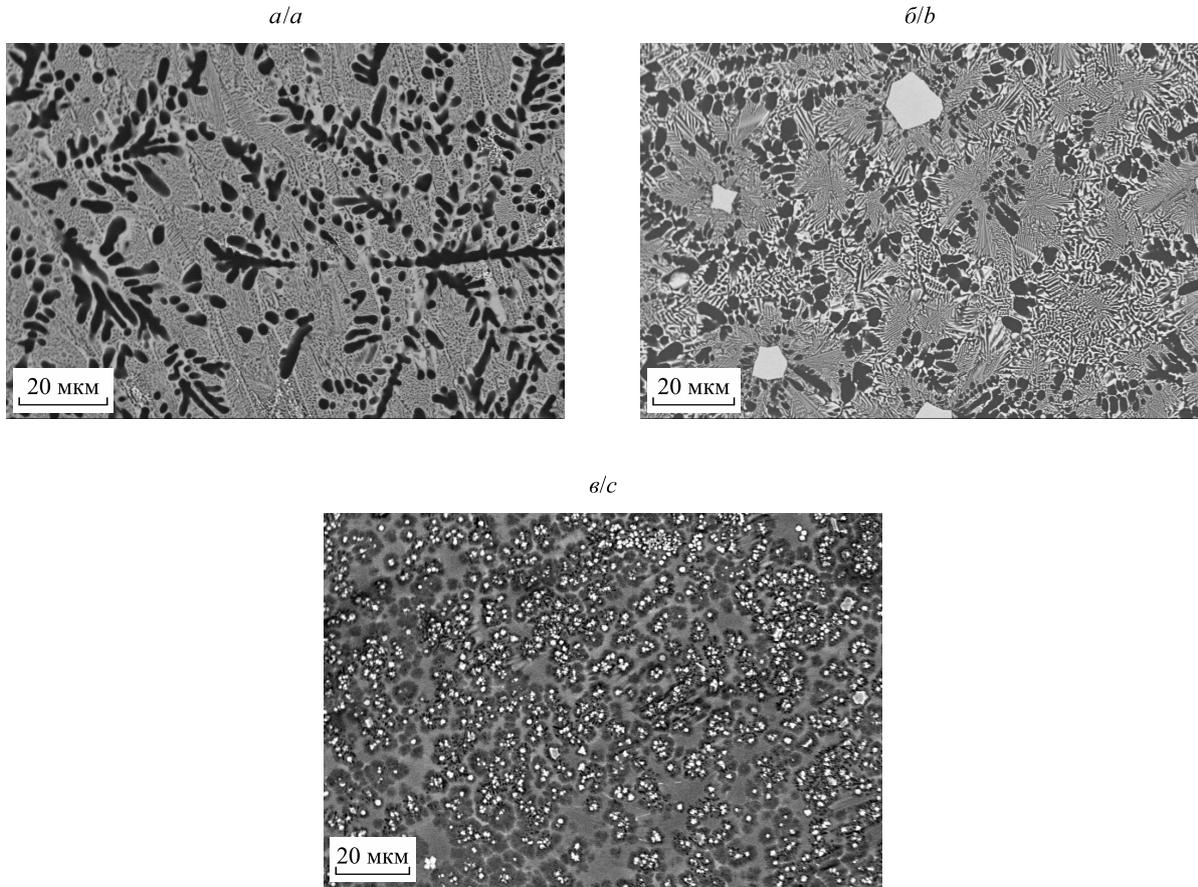


Рис. 1. Микроструктура массивных образцов сплавов системы Al – Ge, полученных при скорости охлаждения расплава 10^2 K/c: Al – 24,5 ат. % Ge (а); Al – 28,2 ат. % Ge (б); Al – 33,3 ат. % Ge (в)

Fig. 1. Microstructure of massive samples of alloys of the Al – Ge system obtained at a melt cooling rate of 10^2 K/s: Al – 24.5 at. % Ge (a); Al – 28.2 at. % Ge (b); Al – 33.3 at. % Ge (c)

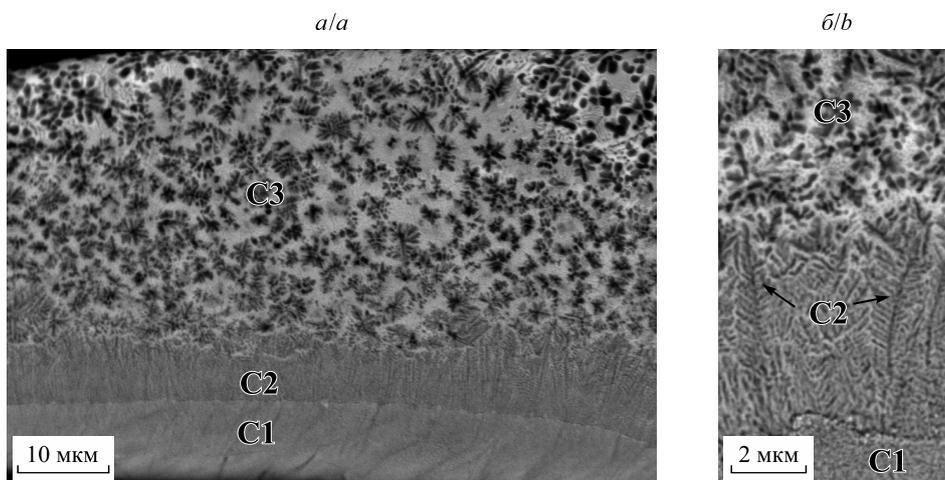


Рис. 2. Микроструктура поперечного сечения фольги сплава Al – 24,5 ат. % Ge
Fig. 2. Microstructure of the cross section of the foil Al – 24.5 at. % Ge

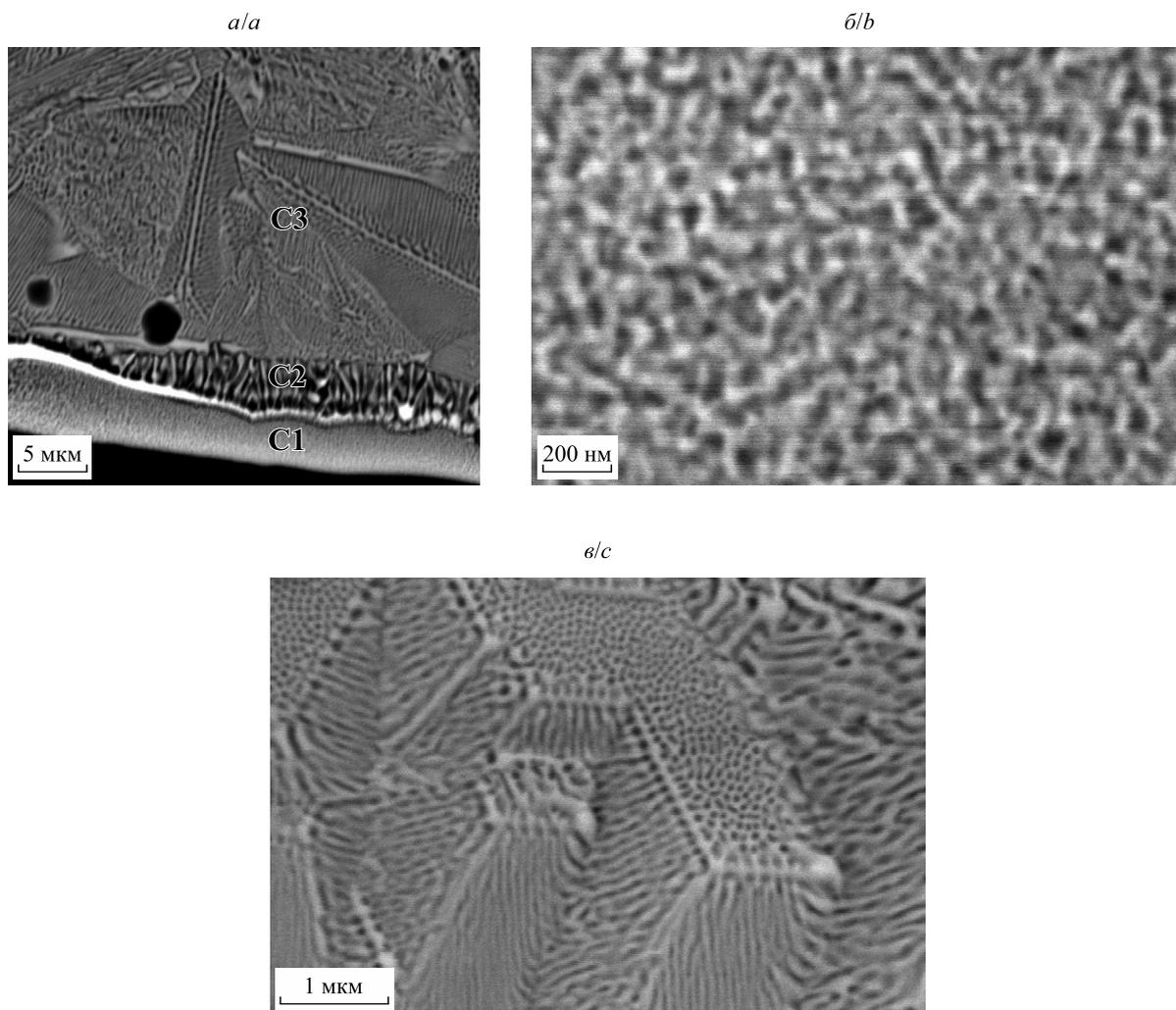


Рис. 3. Микроструктура поперечного сечения (а) и поверхностей А (б) и В (в) фольги сплава Al – 28,2 ат. % Ge
Fig. 3. The microstructure of the cross section (a) and surface A (b) and surface B (c) of the alloy foil Al – 28.2 at. % Ge

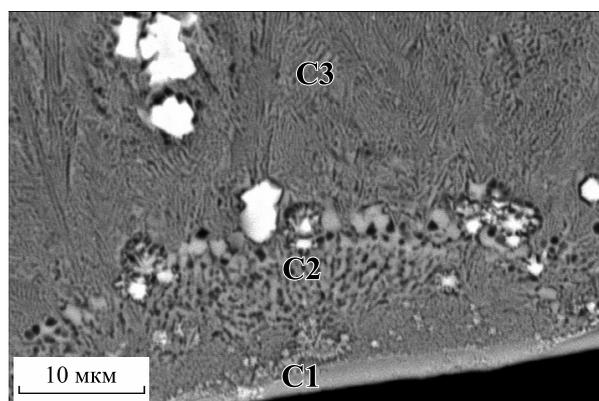


Рис. 4. Микроструктура поперечного сечения фольги сплава Al – 33,3 ат. % Ge
Fig. 4. The microstructure of the cross section of the foil of the alloy Al – 33.3 at. % Ge

Для установления причины слоистости микроструктуры в фольге исследуемых сплавов с помощью рентгеноспектрального микроанализа определены концентрации компонентов в приповерхностных слоях *A* и *B*, а также в сечении фольги. При энергии электронного луча 20 кэВ расчетная глубина зондирования составляла ≈ 3 мкм [7]. В сечении фольги выделялись параллельные поверхности фольги участки длиной ≈ 30 мкм и шириной ≈ 5 мкм, и концентрации Al и Ge измерялись в слоях C1, C2 и в центре слоя C3. Относительная погрешность такого измерения не превышала 5%. Согласно полученным данным, концентрация компонентов в фольге доэвтектического и эвтектического составов постоянна, а в фольге заэвтектического состава фиксируется небольшое повышение содержания германия у поверхности *B* (см. таблицу).

**Концентрация (ат. %) Al и Ge в приповерхностных слоях
и сечении фольги сплавов системы Al–Ge**

**The concentration (at. %) of Al and Ge in the surface layers
and the cross section of the foil alloys of the Al–Ge system**

Участок фольги	Al – 24,5 ат. % Ge		Al – 28,2 ат. % Ge		Al – 33,3 ат. % Ge	
	Al	Ge	Al	Ge	Al	Ge
Поверхность <i>A</i>	75,5	24,5	71,8	28,2	76,7	33,3
Слой C1	76,2	24,4	71,8	28,4	76,8	33,2
Слой C2	75,7	24,3	71,4	28,6	76,5	33,5
Слой C3	75,0	25,0	71,5	28,5	76,2	33,8
Поверхность <i>B</i>	76,1	23,9	70,9	29,1	75,1	34,9

Образование слоистой микроструктуры в быстрозатвердевших фольгах характерно для эвтектических и околоэвтектических сплавов систем Al – Si, Sn – Zn, Sn – Bi [8–10] и обусловлено различными условиями затвердевания. Согласно существующим моделям охлаждения расплава в методе СБЗР [11] наибольшее переохлаждение достигается в слое фольги, прилегающем к кристаллизатору. Глубокое переохлаждение расплава и высокая скорость теплоотвода обеспечивают скорость движения границы раздела твердое тело – расплав, которая может превышать скорость диффузии компонентов в расплаве, и при безразделительной кристаллизации затвердевание протекает с образованием пересыщенного твердого раствора. Микроструктура слоя C1 формируется в результате распада пересыщенного твердого раствора с образованием наноразмерных частиц фаз Al и Ge. Затем, из-за выделения скрытой теплоты кристаллизации, переохлаждение расплава уменьшается. Снижается также и скорость теплоотвода, поскольку он осуществляется через слой сплава Al – Ge. Это последовательно приводит к все большему падению скорости движения границы раздела фаз и переходу к ячеисто-дендритному затвердеванию, а затем к выделению первичных дендритов алюминия в доэвтектическом сплаве и первичных кристаллов кремния в заэвтектическом. Аналогичным образом в фольге эвтектического сплава Al – Ge уменьшение переохлаждения и скорости теплоотвода на границе раздела фаз твердое тело – расплав также является причиной формирования слоистой микроструктуры. В прилегающем к кристаллизатору слое в результате распада пересыщенного твердого раствора образуются наноразмерные неупорядоченные частицы фаз Al и Ge, а слой у свободно затвердевающей стороны фольги состоит из эвтектических зерен с упорядоченным расположением стержней алюминия.

Важно отметить, что размеры частиц фаз Al и Ge в быстрозатвердевшей фольге на несколько порядков меньше, чем в массивных образцах. Так, для доэвтектического сплава Al – 24,5 ат. % Ge размер дендритов Al в массивных образцах достигает 100 мкм, а в быстрозатвердевшей фольге не превышает 5 мкм. В массивном образце эвтектического сплава наблюдаются отдельные частицы Al и Ge размером до 10 мкм, а в быстрозатвердевшей фольге они отсутствуют и размер эвтектического зерна не превышает 5 мкм. В заэвтектическом сплаве Al – 33,3 ат. % Ge образуется большое количество первичных кристаллов германия, что приводит к снижению его концентрации в расплаве и образованию дендритов алюминия. Размер этих комплексов неэвтектического состава достигает 20 мкм. В объеме быстрозатвердевшей фольги заэвтектического сплава наблюдаются только отдельные микронные кристаллы германия.

Результаты исследования процессов плавления быстрозатвердевшей фольги и массивных образцов приведены на рис. 5.

Согласно термограммам температура начала плавления, соответствующая плавлению эвтектики, одинакова для всех образцов и составляет 417–418 °С. Однако на восходящих линиях термограмм плавления фольги и массивного образца заэвтектического состава наблюдается излом, что соответствует различным

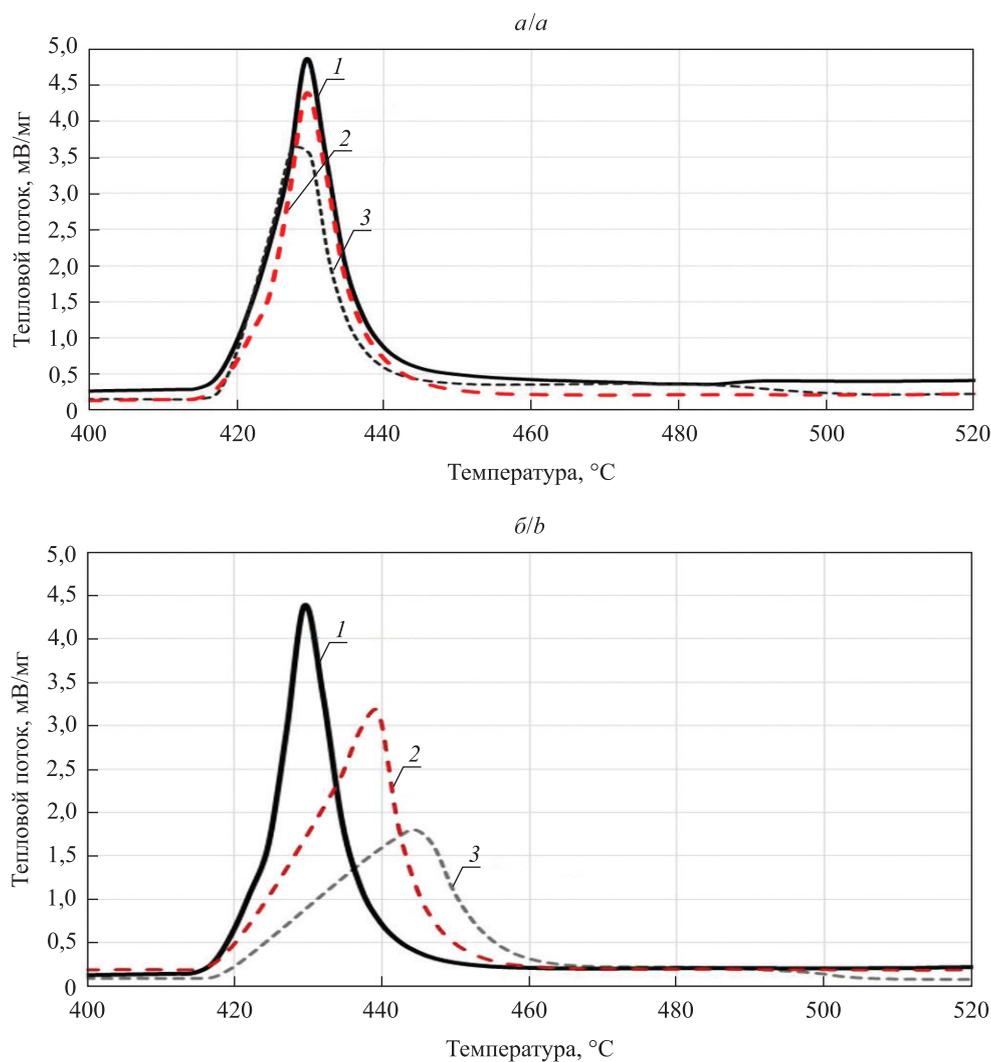


Рис. 5. Термограммы плавления сплавов системы Al – Ge:
а – быстрозатвердевшая фольга; б – массивные образцы
Fig. 5. Thermograms of melting of alloys of the Al – Ge system:
а – rapidly solidified foils; б – massive samples

температурам плавления участков образца и может быть связано с локальным непостоянством как состава, так и микроструктуры заэвтектического сплава. В быстрозатвердевшей фольге и массивных образцах доэвтектического состава, кроме основного пика плавления эвтектики, наблюдается размытый высокотемпературный пик, что соответствует плавлению твердого раствора на основе алюминия. Скорости плавления заэвтектического и доэвтектического сплавов массивных образцов значительно ниже, чем эвтектического, что приводит к увеличению времени их плавления.

Важным результатом является практическая идентичность кривых плавления быстрозатвердевшей фольги эвтектических и околоэвтектических составов, что обусловлено ультрадисперсной микроструктурой фольги. Это позволяет использовать быстрозатвердевшую фольгу в качестве припоев не только эвтектических, но и околоэвтектических сплавов.

Заключение

Установлено, что сверхбыстрая закалка приводит к повышению однородности и дисперсности микроструктуры доэвтектических, эвтектических и заэвтектических сплавов системы Al – Ge. Быстрозатвердевшая фольга характеризуется слоистостью микроструктуры по толщине. Предложен механизм формирования слоистой микроструктуры, учитывающий изменение условий кристаллизации по толщине фольги, а также образование пересыщенных твердых растворов и их дальнейший распад. Также установлено, что скорость плавления быстрозатвердевшей фольги превышает скорость плавления массивных образцов, что подтверждает перспективность использования сплавов системы Al – Ge, полученных сверхбыстрой закалкой из расплава, в качестве припоев.

Библиографические ссылки

1. Гурин ВН, Никаноров СП, Волков МП, Деркаченко ЛИ, Попова ТБ, Коркин ИВ и др. Кристаллизация систем Al – Si, Al – Ge, Al – Si – Ge при центрифугировании. *Журнал технической физики*. 2005;75(3):56–62.
2. Деркаченко ЛИ, Корчунов БН, Никаноров СП, Осипов ВН, Шпейзман ВВ. Структура, микротвердость и прочность направленно закристаллизованного сплава Al – Ge. *Физика твердого тела*. 2014;56(3):512–515.
3. Волков МП, Гурин ВН, Никаноров СП, Буренков ЮА, Деркаченко ЛИ, Кардашев БК и др. Структура и механические свойства Al – Si (Ge) сплавов при закалке и центрифугировании расплавов. *Физика твердого тела*. 2005;47(5):886–892.
4. Егорова ЛМ, Корчунов БН, Осипов ВН, Берштейн ВА, Никаноров СП. Кинетика выпадения германия в бинарных сплавах алюминия с германием, полученных направленной кристаллизацией. *Физика твердого тела*. 2015;57(2):219–223.
5. Yan N, Geng DL, Hong ZY, Wei B. Ultrasonic levitation processing and rapid eutectic solidification of liquid Al – Ge alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;607:258–263. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.04.006.
6. Ташлыкова-Бушкевич ИИ, Шепелевич ВГ, Гутько ЕС. Метастабильные фазы в быстрозатвердевших слабелегированных сплавах системы Al – Ge. *Физика и химия обработки материалов*. 2002;3:79–85.
7. Голдстейн Дж, Яковица Х, редакторы. *Практическая растровая электронная микроскопия*. Москва: Мир; 1978. 656 с.
8. Шепелевич ВГ, Гусакова ОВ, Александров ДВ, Стародумов ИО. Фазовый состав заэвтектического силумина при высокоскоростном затвердевании. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2019;2:96–104. DOI: 10.33581/2520-2243-2019-2-96-104.
9. Гусакова ОВ, Шепелевич ВГ. Структура и свойства быстрозатвердевших фольг сплавов системы Sn – Zn – Bi. *Перспективные материалы*. 2010;2:74–80.
10. Gusakova O, Shepelevich V, Scherbachenko L. Effect of melt cooling rate on microstructure of Sn – Bi and Sn – Pb eutectic alloys. *Advanced Materials Research*. 2014;856:236–240. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.856.236.
11. Herlach D, Galenko P, Holland-Moritz D. *Metastable solids from undercooled melts*. Amsterdam: Elsevier; 2007. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.539-543.1977.

References

1. Gurin VN, Nikanorov SP, Volkov MP, Derkachenko LI, Popova TB, Korokin IV, et al. [Crystallization in the Al – Si, Al – Ge, and Al – Si – Ge systems at centrifugation]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2005;75(3):56–62. Russian.
2. Derkachenko LI, Korchunov BN, Nikanorov SP, Osipov VN, Shpeizman VV. [Structure, microhardness, and strength of a directionally crystallized Al – Ge]. *Fizika tverdogo tela*. 2014;56(3):512–515. Russian.
3. Volkov MP, Gurin VN, Nikanorov SP, Burenkov YuA, Derkachenko LI, Kardashev BK, et al. [Structure and mechanical properties of Al – Si (Ge) alloys upon melt centrifugation and quenching]. *Fizika tverdogo tela*. 2005;47(5):886–892. Russian.
4. Egorova LM, Korchunov BN, Osipov VN, Bershtein VA, Nikanorov SP. [Kinetics of the precipitation of germanium in binary aluminum-germanium alloys produced by directed crystallization]. *Fizika tverdogo tela*. 2015;57(2):219–223. Russian.
5. Yan N, Geng DL, Hong ZY, Wei B. Ultrasonic levitation processing and rapid eutectic solidification of liquid Al – Ge alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;607:258–263. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.04.006.
6. Tashlykova-Bushkevich II, Shepelevich VG, Gutko ES. [Metastable phases in rapidly solidified lightly alloyed system alloys Al – Ge]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2002;3:79–85. Russian.
7. Goldstein J, Jakovitsa H, editors. *Practical scanning electron microscopy*. Boston: Springer; 1975. 572 p. DOI: 10.1007/978-1-4613-4422-3.
Russian edition: Goldstein J, Jakovitsa H, editors. *Prakticheskaya rastrovaya elektronnaya mikroskopiya*. Moscow: Mir; 1978. 656 p.
8. Shepelevich VG, Gusakova OV, Alexandrov DV, Starodumov IO. Phase composition of hypereutectic silumin at rapid solidification. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2019;2:96–104. Russian. DOI: 10.33581/2520-2243-2019-2-96-104.
9. Gusakova OV, Shepelevich VG. [Structure and properties of rapidly solidified films of Sn – Zn – Bi system]. *Perspektivnye materialy*. 2010;2:74–80. Russian.
10. Gusakova O, Shepelevich V, Scherbachenko L. Effect of melt cooling rate on microstructure of Sn – Bi and Sn – Pb eutectic alloys. *Advanced Materials Research*. 2014;856:236–240. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.856.236.
11. Herlach D, Galenko P, Holland-Moritz D. *Metastable solids from undercooled melts*. Amsterdam: Elsevier; 2007. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.539-543.1977.

Статья поступила в редколлегию 06.02.2020.
Received by editorial board 06.02.2020.

УДК 530.145

КЛАССИЧЕСКИЕ ИНСТАНТОННЫЕ РЕШЕНИЯ В КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ПОЛЯ

**Р. Г. ШУЛЯКОВСКИЙ^{1), 2)}, А. С. ГРИБОВСКИЙ³⁾, А. С. ГАРКУН¹⁾,
М. Н. НЕВМЕРЖИЦКИЙ¹⁾, А. О. ШАПЛОВ¹⁾, Д. А. ШОХОНОВ¹⁾**

¹⁾Институт прикладной физики Национальной академии наук Беларуси,
ул. Академическая, 16, 220072, г. Минск, Беларусь

²⁾Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,
ул. Бобруйская, 11, 220006, г. Минск, Беларусь

³⁾Объединенный институт ядерных исследований,
ул. Жолио-Кюри, 6, 141980, г. Дубна, Россия

Инстантоны – нетривиальные решения классических уравнений движения с конечным действием. Они обеспечивают точки стационарной фазы в функциональном интеграле для туннельной амплитуды между двумя топологически различными вакуумами. Это обуславливает их полезность во многих приложениях квантовой теории,

Образец цитирования:

Шуляковский РГ, Грибовский АС, Гаркун АС, Невмержицкий МН, Шаплов АО, Шохонов ДА. Классические инстантонные решения в квантовой теории поля. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2020;2: 78–85 (на англ.).
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-78-85>

For citation:

Shulyakovsky RG, Gribowsky AS, Garkun AS, Nevmerzhitsky MN, Shaplov AO, Shohonov DA. Classical instanton solutions in quantum field theory. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2020;2:78–85.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-78-85>

Авторы:

Роман Георгиевич Шуляковский – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник.

Александр Сергеевич Грибовский – младший научный сотрудник.

Александр Сергеевич Гаркун – кандидат физико-математических наук; заместитель директора по научной и инновационной работе, ведущий научный сотрудник.

Максим Николаевич Невмержицкий – научный сотрудник.

Алексей Олегович Шаплов – научный сотрудник.

Денис Александрович Шохонов – младший научный сотрудник.

Authors:

Roman G. Shulyakovsky, PhD (physics and mathematics); leading researcher.

shulyakovsky@iaph.bas-net.by

Alexander S. Gribowsky, junior researcher.

grias1994@gmail.com

Alexander S. Garkun, PhD (physics and mathematics); deputy director for research and innovation and leading researcher.

garkun@iaph.bas-net.by

Maxim N. Nevmerzhitsky, researcher.

nevmerzhhn@gmail.com

Alexei O. Shaplov, researcher.

yoichi@list.ru

Denis A. Shohonov, junior researcher.

d.shohonov@gmail.com

в особенности для описания волновой функции систем с вырожденным вакуумным состоянием в рамках формализма функциональных интегралов. Цель данной работы – введение в современное состояние дел в исследованиях инстантонов и подготовка к экспериментам. Дан обзор инстантонных эффектов в квантовой теории. Найдены инстантонные решения, возникающие в некоторых квантово-механических задачах, а именно в задачах об одномерном движении частицы в двумерном и периодическом потенциалах. Описаны известные инстантоны квантовой теории поля, возникающие, в частности, в двумерной абелевой модели Хиггса и в SU(2)-калибровочных полях теории Янга – Миллса. Найдены инстантонные решения двумерных скалярных полевых моделей с потенциалом синус-Гордона и двумерным потенциалом в ограниченном пространственном объеме. Показано, что учет инстантонов значительно меняет форму потенциала Юкавы для модели синус-Гордона в двух измерениях.

Ключевые слова: инстантон; квантовая теория; квантовая механика; калибровочные поля; скалярное поле; конфинмент.

CLASSICAL INSTANTON SOLUTIONS IN QUANTUM FIELD THEORY

R. G. SHULYAKOVSKY^{a, b}, A. S. GRIBOWSKY^c, A. S. GARKUN^a,
M. N. NEVMERZHITSKY^a, A. O. SHAPLOV^a, D. A. SHOHONOV^a

^a*Institute of Applied Physics, National Academy of Sciences of Belarus,
16 Akademičnaja Street, Minsk 220072, Belarus*

^b*Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University,
11 Babrujskaja Street, Minsk 220006, Belarus*

^c*Joint Institute for Nuclear Research,
6 Joliot-Curie Street, Dubna 141980, Russia*

Corresponding author: M. N. Nevmerzhitsky (nevmerzhmn@gmail.com)

Instantons are non-trivial solutions of classical Euclidean equations of motion with a finite action. They provide stationary phase points in the path integral for tunnel amplitude between two topologically distinct vacua. It make them useful in many applications of quantum theory, especially for describing the wave function of systems with a degenerate vacua in the framework of the path integrals formalism. Our goal is to introduce the current situation about research on instantons and prepare for experiments. In this paper we give a review of instanton effects in quantum theory. We find instanton solutions in some quantum mechanical problems, namely, in the problems of the one-dimensional motion of a particle in two-well and periodic potentials. We describe known instantons in quantum field theory that arise, in particular, in the two-dimensional Abelian Higgs model and in SU(2) Yang – Mills gauge fields. We find instanton solutions of two-dimensional scalar field models with sine-Gordon and double-well potentials in a limited spatial volume. We show that accounting of instantons significantly changes the form of the Yukawa potential for the sine-Gordon model in two dimensions.

Keywords: instanton; quantum theory; quantum mechanics; gauge field; scalar field; confinement.

Introduction

Instantons are non-trivial solutions of classical Euclidean equations of motion with a finite action (see, for example, [1]). Euclidean equations of motions are obtained from Lagrange – Euler equations by analytical continuation on imaginary time $t \rightarrow -i\tau$ (so called Wick rotation). This continuation changes Minkowskian space to 4-dimensional Euclidean. Lagrange – Euler equations acquire a new form and can lead to new solutions that can not be reduced to the old ones by formal replacement.

During the Wick rotation, convergence of the path integral is improved because of appearance of falling exponents instead of oscillating. The evolution trajectories of the system, close enough to instantons, make the main contribution to the amplitude of tunnel due to the fact that instantons are local minima of the action.

Instantons in quantum mechanics

Double-well potential. Simplest instanton appears in a one-dimensional mechanical problem of a particle in a double-well potential (fig. 1) [1]:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 - V(x), \quad V(x) = \lambda (x^2 - \rho^2)^2$$

with \mathcal{L} – Lagrange function, λ and ρ – real positive constants.

Well-known classical equations of motion

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{dV}{dx} = 0$$

after Wick rotation take the following form

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} - \frac{dV}{dx} = 0$$

with $\tau = it$.

Instanton solution given by

$$x^{inst}(\tau) = \pm \rho \tanh\left[\rho\sqrt{2\lambda}(\tau - \tau_0)\right]$$

corresponds to the motion from one maximum of the «inverted» potential (fig. 2) to another during an infinite time. Trivial solutions $x = \pm\rho$ and solutions with infinite action (corresponding to the motion from points $x = \pm\rho$ to $x = \pm\infty$) are not considered to be instantons.

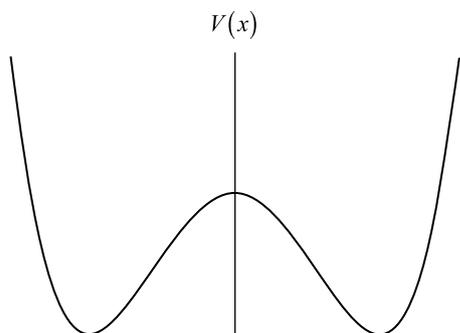


Fig. 1. Double-well potential in Minkowski space

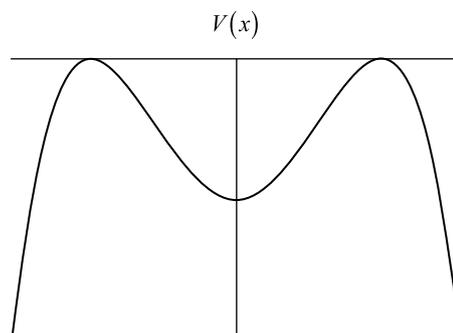


Fig. 2. Inverted by Wick rotation potential

Periodical potential. Another simple example of instanton appears in the problem of a motion in a periodical potential (fig. 3)

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 - \lambda(1 - \cos(\rho x)),$$

or in similar problem, particle in a ring, describing behavior of a particle in a one-dimensional closed spatial region

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 - V(x), \quad x \in [0, l], \quad V(x+l) = V(x).$$

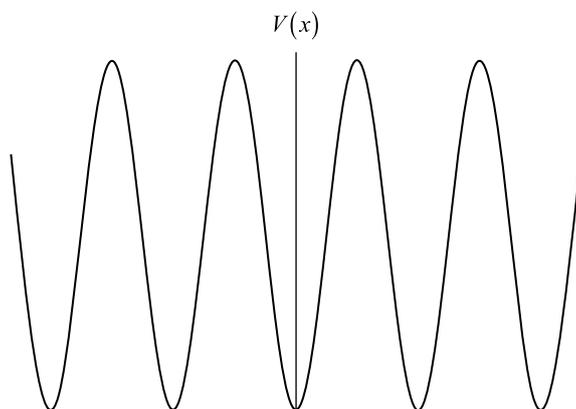


Fig. 3. Periodical potential

Decay of a metastable state. Metastable state (fig. 4) of quantum system can decay through tunneling. Special instanton solution (so-called bounce) provides a main contribution in transition amplitude and describe the decay probability:

$$\Gamma \propto e^{-2S_E[x_b(\tau)]}.$$

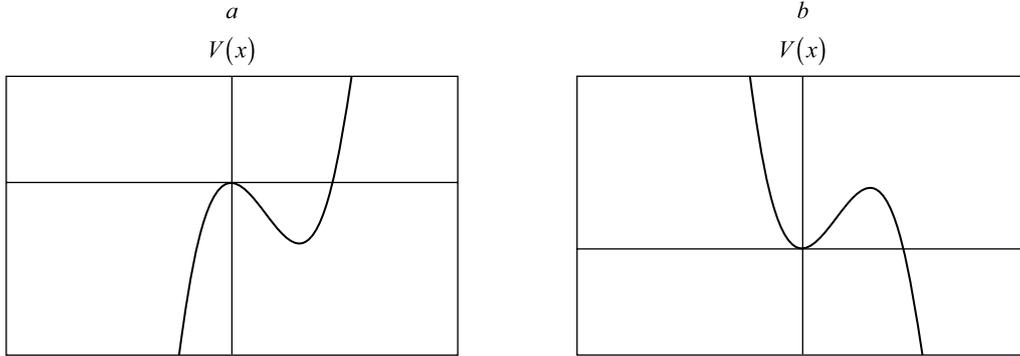


Fig. 4. Potential of a system with metastable state:
a – Lorentzian version; b – Euclidean version

Instantons in quantum field theory

Scalar field theories. Scalar field theories with classically degenerate vacuum. Some scalar theories with non-trivial potential consist classically degenerate vacuum. Lagrangian of such theory has a form

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \partial_\mu \varphi \partial_\mu \varphi - V(\varphi). \quad (1)$$

For example, scalar theories with double-well and sine-Gordon potentials (fig. 5 and 6) are theories with degenerate vacuum

$$V(\varphi) = \lambda(\varphi^2 - \rho^2)^2, \quad (2)$$

$$V(\varphi) = \lambda(1 - \cos(\rho\varphi)). \quad (3)$$

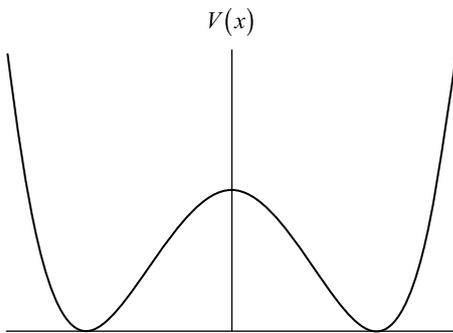


Fig. 5. Double-well potential (2)

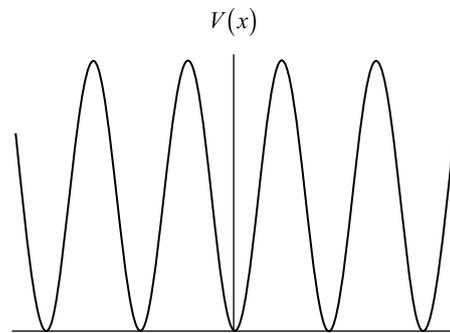


Fig. 6. Sine-Gordon potential (3)

Instanton solutions in d dimensions coincide with static soliton solutions in $d + 1$ dimensions. By Derrick's theorem [2; 3] there are no soliton solutions for scalar field models with Lagrangian of the form (1) in three and more dimensions. Hence there are no instantons in two and more dimensions in theories with Lagrangian of the form (1). Physically this prohibition is due to the fact that vacuum tunneling transitions are impossible because of infinite magnitude of the energy barrier between neighboring vacuums (since considered spatial region is infinite: $-\infty < x < +\infty$).

Scalar field theories with false vacuum. Tunneling causes decay of false vacuum in theories that contain it (fig. 7). As long as field contribution in transition amplitude depends on the action of the field configuration, corresponding instanton solutions (so-called bounces) as local minima of the action are configurations with the greatest contribution and describe tunneling:

$$\Gamma \propto e^{2S_E[\varphi_b(x, \tau)]},$$

where $\varphi_b(x, \tau)$ is the bounce solution.

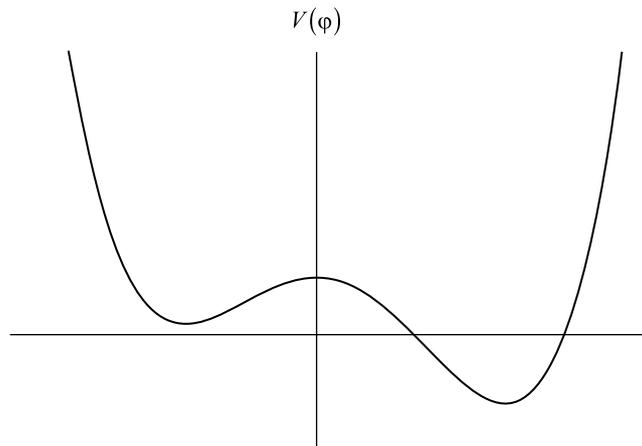


Fig. 7. Example of a potential of a system with a false vacuum

Gauge theories. 2-Dimensional abelian Higgs model. Lagrangian of abelian Higgs model is given by

$$\mathcal{L} = -\frac{1}{4}F_{\mu\nu} F_{\mu\nu} + \frac{1}{2}D_\mu\varphi D_\mu\varphi - \lambda(\varphi\varphi^* - \rho^2), \quad D_\mu = \partial_\mu - ieA_\mu.$$

Variety of vacua

$$A_x = \frac{1}{e} \frac{d\alpha(x)}{dx}, \quad \varphi = \rho e^{i\alpha(x)}, \quad A_0 = 0,$$

splits in quantum case into discrete number of classes. They are bounded by Nielsen – Olesen vortices.

SU(2) Yang – Mills theory. The first instanton solution was obtained by A. M. Polyakov and colleagues for the pure SU(2) Yang – Mills gauge field theory [4]:

$$\mathcal{L} = -\frac{1}{4}F_{\mu\nu}F_{\mu\nu},$$

$$A_\mu^a = \frac{2}{g} \frac{\eta_{a\mu\nu}(x - x_0)_\nu}{\rho^2 + (x - x_0)^2},$$

where $\eta_{a\mu\nu}$ is the 't Hooft symbol:

$$\eta_{a\mu\nu} = \begin{cases} \varepsilon_{a\mu\nu}, & \mu, \nu = 1, 2, 3, \\ -\delta_{a\nu}, & \mu = 4, \\ \delta_{a\mu}, & \nu = 4, \\ 0, & \mu = \nu = 4. \end{cases}$$

Experimental status of instantons. Instanton processes are strongly suppressed in physically meaningful gauge theories like electroweak theory (EWT) and quantum chromodynamics (QCD):

$$e^{-\frac{4\pi}{\alpha}} \approx \begin{cases} 10^{-160}, & \text{EWT}, \\ 10^{-10}, & \text{QCD}, \end{cases}$$

but they can become observable at high energies or at high temperatures.

Electroweak theory. Instantons induce a violation of the baryon and lepton number, what may be bounded with the problem of asymmetry of matter and antimatter in visible part of the Universe.

Quantum chromodynamics. Instantons cause processes with non-conservation of chirality.

Six criteria for the search for QCD instantons at the HERA accelerator (DESY, Germany) was proposed [5–8]. The specific behavior of the factorial and cumulant moments can be chosen as one of the criteria for detecting QCD instantons [9].

As a theory based on non-abelian SU(3) gauge group, quantum chromodynamics has a self-interacting gluon fields. This causes a complicated vacuum structure of QCD.

By picking SU(2) subgroup of SU(3) we can note that in singular gauge there is an instanton given by

$$A_\mu^a = \frac{2}{g_s} \frac{\bar{\eta}_{a\mu\nu}(x-x_0)_\nu \rho}{(x-x_0)^2 \left((x-x_0)^2 + \rho^2 \right)}, \quad (4)$$

where $\bar{\eta}_{a\mu\nu}$ is 't Hooft symbol. This solution have finite action

$$S_E = \frac{2\pi}{\alpha_s} |Q|,$$

where Q is topological charge of instanton:

$$Q = \frac{\alpha_s}{8\pi} \int G_{\mu\nu}^\alpha \tilde{G}_{\mu\nu}^\alpha d^4x.$$

Solution (4) connects through imaginary time topologically distinct «pure gauge» vacua.

Instantons leads to a specific multiquark 't Hooft vertex [10]. It can be described (for $\rho \rightarrow 0$, $N_c = N_f = 3$) by effective Lagrangian

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{eff}^{(3)} = \int d\rho n(\rho) & \left\{ \prod_{i=u,d,s} \left(m_i \rho - \frac{4\pi}{3} \rho^3 \right) + \frac{3}{32} \left(\frac{4}{3} \pi^2 \rho^3 \right)^2 \times \right. \\ & \times \left(\left(j_u^a j_d^a - \frac{3}{4} j_{u\mu\nu}^a j_{d\mu\nu}^a \right) \left(m_s \rho - \frac{4}{3} \pi^2 \rho^3 \bar{q}_{SR} q_{SL} \right) + \right. \\ & + \frac{9}{40} \left(\frac{4}{3} \pi^2 \rho^3 \right)^2 d^{abc} j_{u\mu\nu}^a j_{d\mu\nu}^b j_s^c + 2 perm. \left. \right) + \frac{9}{320} \left(\frac{4}{3} \pi^2 \rho^3 \right)^2 d^{abc} j_u^a j_d^b j_s^c + \\ & \left. + \frac{igf^{abc}}{256} \left(\frac{4}{3} \pi^2 \rho^3 \right)^3 j_{u\mu\nu}^a j_{d\nu\lambda}^b j_{s\lambda\mu}^c + (R \leftrightarrow L) \right\}, \end{aligned}$$

where $q_{R,L} = \frac{1 \pm \gamma_5}{2q(x)}$; $j_i^a = \bar{q}_{iR} \lambda^a q_{iL}$; $j_{ip\nu}^a = \bar{q}_{iR} \sigma_{\mu\nu} \lambda^a q_{iL}$ and $n(\rho)$ is instanton density.

For massless quarks and number of flavors $N_f = 2$ structure of effective Lagrangian is significantly reduced:

$$\mathcal{L}_{eff}^{(3)} = \int d\rho n(\rho) \left(\frac{4}{3} \pi^2 \rho^3 \right)^2 \left\{ \bar{u}_R u_L \bar{d}_R d_L \left[1 + \frac{3}{32} \left(1 - \frac{3}{4} \sigma_\mu^u \nu \sigma_\mu^d \nu \right) \lambda_u^a \lambda_d^a \right] + (R \leftrightarrow L) \right\}.$$

Previous Lagrangians are obtained from the consideration of quark scattering by so-called zero mode in the instanton field. The quark zero mode was found by 't Hooft, who showed that the Dirac equation

$$\left(i\partial_\mu + g \frac{\lambda^a}{2} A_\mu^a(x) \right) \Psi_n(x) = \epsilon_n \Psi_n(x)$$

in instanton field has a solution with zero energy ($\epsilon_0 = 0$)

$$\Psi_0(x-x_0) = \frac{\rho(1-\gamma_5)}{2\pi \left((x-x_0)^2 + \rho^2 \right)^{3/2}} \frac{\hat{x}}{\sqrt{x^2}} \varphi \quad (5)$$

with φ is two-component spinor $\varphi_m^a = \frac{\epsilon_m^a}{\sqrt{2}}$.

Let us note some features of function $\Psi_0(x-x_0)$ from (5):

- instanton zero modes have a certain helicity;
- at zero mode, the values of the color of the quark and its spin are strictly correlated through the spinor, so that their sum is zero.

Consequently, only one quark of a certain flavor can be in zero mode, and the helicity of the quark is reversed upon scattering by an instanton.

Tunneling and confinement in scalar field theories

As was said earlier, there are no instantons in scalar theories like (1).

However, this obstacle can be avoided by considering a system in a limited spatial volume.

2-Dimensional sine-Gordon model. Let us consider a system

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \partial_\mu \varphi \partial_\mu \varphi - V(\varphi),$$

$$V(\varphi) = \lambda(1 - \cos(\rho\varphi)), \quad \mu = 0, 1, \quad -\frac{l}{2} \leq x \leq \frac{l}{2}.$$

Instanton solution for this system is given by [11; 12]

$$\varphi^{inst}(\tau, x) = \pm \frac{4}{\rho} \arctan\left(e^{(\tau - \tau_0)\rho\sqrt{\lambda}}\right).$$

Euclidean action of this solution is equal

$$S[\varphi^{inst}(\tau, x)] = \frac{8\sqrt{\lambda}l}{\rho}.$$

In quantum version of theory, instantons describe tunnel transitions between classical vacua

$$\varphi_n^{vac}(x, t) = \frac{2\pi n}{\rho}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

In order to study the confinement possibility, let us introduce Yukawa interaction

$$\mathcal{L}_{int} = g \bar{\psi} \psi \varphi.$$

Potential obtained from this system

$$V(L_1) = \text{const} L_1 e^{-\frac{8\sqrt{\lambda}l}{\rho}}$$

significantly differs from Yukawa potential

$$V(L_1) = \text{const} L_1 e^{-\rho\sqrt{\lambda}L_1}.$$

2-Dimensional double-well potential model. Lagrangian of this model is given by

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \partial_\mu \varphi \partial_\mu \varphi - V(\varphi),$$

$$V(\varphi) = \lambda(\varphi^2 - \rho^2)^2, \quad \mu = 0, 1, \quad -\frac{l}{2} \leq x \leq \frac{l}{2}.$$

Instanton solution is given by

$$\varphi^{inst}(\tau, x) = \pm \tanh\left((\tau - \tau_0)\rho\sqrt{2\lambda}\right).$$

Euclidean action of this solution is equal to

$$S[\varphi^{inst}(\tau, x)] = \frac{4\sqrt{2\lambda}\rho^3 l}{3}.$$

Conclusion

Instantons are associated with many phenomena in quantum theory. For example, they change vacuum structure of quantum chromodynamics. Despite this, instanton processes are strongly suppressed in physically meaningful gauge theories, but they can become observable at high energies or at high temperatures. We have proposed experimental detection criteria for instantons. We obtained exact solutions for two-dimensional models with sine-Gordon and double-well potentials. The presence of instantons changes the structure of the Yukawa interaction in two-dimensional case.

In the future, it is planned to develop criteria for detection of instantons in SPD/NICA (spin physics detector/nucleon-based ion collider facility) experiment, taking into account chaotic behavior of solutions in the presence of external influences (see, for example, [13]).

Библиографические ссылки

1. Вайнштейн АИ, Захаров ВИ, Новиков ВА, Шифман МА. Инстантонная азбука. *Успехи физических наук*. 1982;136(4):553–591. DOI: 10.3367/UFNr.0136.198204a.0553.
2. Derrick GH. Comments on nonlinear wave equations as models for elementary particles. *Journal of Mathematical Physics*. 1964;5(9):1252–1254. DOI: 10.1063/1.1704233.
3. Hobart RH. On the instability of a class of unitary field models. *Proceedings of the Physical Society*. 1963;82(2):201–203. DOI: 10.1088/0370-1328/82/2/306.
4. Belavin A, Polyakov A, Schwarz A, Tyupkin YuS. Pseudoparticle solution of the Yang – Mills equations. *Physics Letters B*. 1975; 59(1):85–87. DOI: 10.1016/0370-2693(75)90163-X.
5. Moch S, Ringwald A, Schrempp F. Instantons in deep-inelastic scattering: the simplest process. *Nuclear Physics B*. 1997; 507(1–2):134–156. DOI: 10.1016/S0550-3213(97)00592-0.
6. Ringwald A, Schrempp F. Instanton-induced cross-sections in deep-inelastic scattering. *Physics Letters B*. 1998;438(1–2): 217–228. DOI: 10.1016/S0370-2693(98)00953-8.
7. Ringwald A, Schrempp F. Confronting instanton perturbation theory with QCD lattice results. *Physics Letters B*. 1999;459(1–3): 249–258. DOI: 10.1016/S0370-2693(99)00682-6.
8. Ringwald A, Schrempp F. Zooming-in on instantons at HERA. *Physics Letters B*. 2001;503(3–4):331–340. DOI: 10.1016/S0370-2693(01)00216-7.
9. Кашкан ВИ, Кувшинов ВИ, Шуляковский РГ. Влияние адронизации на вид корреляционных моментов для инстантонных процессов и возможность их экспериментального обнаружения. *Ядерная физика*. 2002;65(5):956–960.
10. 't Hooft G. Computation of the quantum effects due to a four-dimensional pseudoparticle. *Physical Review D*. 1976;14(12): 3432–3450. DOI: 10.1103/PhysRevD.14.3432, 10.1103/PhysRevD.18.2199.3.
11. Шуляковский РГ. Туннельные процессы в скалярных полевых моделях. *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сeryя фізіка-матэматычных навук*. 2012;1:83–87.
12. Шуляковский РГ. Аналитические инстантонные решения в 2-мерных полевых моделях. *Письма в ЭЧАЯ*. 2008;5(5): 704–708.
13. Kuvshinov VI, Kuzmin AV, Shulyakovsky RG. Chaos assisted instanton tunnelling in one dimensional perturbed periodic potential. *Physical Review E*. 2003;67:015201-1–015201-4.

References

1. Vainshtein AI, Zaharov VI, Novikov VA, Shifman MA. [ABC of instantons]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 1982;136(4):553–591. DOI: 10.3367/UFNr.0136.198204a.0553. Russian.
2. Derrick GH. Comments on nonlinear wave equations as models for elementary particles. *Journal of Mathematical Physics*. 1964;5(9):1252–1254. DOI: 10.1063/1.1704233.
3. Hobart RH. On the instability of a class of unitary field models. *Proceedings of the Physical Society*. 1963;82(2):201–203. DOI: 10.1088/0370-1328/82/2/306.
4. Belavin A, Polyakov A, Schwarz A, Tyupkin YuS. Pseudoparticle solution of the Yang – Mills equations. *Physics Letters B*. 1975; 59(1):85–87. DOI: 10.1016/0370-2693(75)90163-X.
5. Moch S, Ringwald A, Schrempp F. Instantons in deep-inelastic scattering: the simplest process. *Nuclear Physics B*. 1997; 507(1–2):134–156. DOI: 10.1016/S0550-3213(97)00592-0.
6. Ringwald A, Schrempp F. Instanton-induced cross-sections in deep-inelastic scattering. *Physics Letters B*. 1998;438(1–2): 217–228. DOI: 10.1016/S0370-2693(98)00953-8.
7. Ringwald A, Schrempp F. Confronting instanton perturbation theory with QCD lattice results. *Physics Letters B*. 1999;459(1–3): 249–258. DOI: 10.1016/S0370-2693(99)00682-6.
8. Ringwald A, Schrempp F. Zooming-in on instantons at HERA. *Physics Letters B*. 2001;503(3–4):331–340. DOI: 10.1016/S0370-2693(01)00216-7.
9. Kashkan VI, Kuvshinov VI, Shulyakovsky RG. [Effect of hadronization on the form of correlation moments for instanton processes and possibility of discovering them experimentally]. *Yadernaya fizika*. 2002;65(5): 956–960. Russian.
10. 't Hooft G. Computation of the quantum effects due to a four-dimensional pseudoparticle. *Physical Review D*. 1976;14(12): 3432–3450. DOI: 10.1103/PhysRevD.14.3432, 10.1103/PhysRevD.18.2199.3.
11. Shulyakovsky RG. Tunneling processes in scalar field models. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physics and Mathematics Series*. 2012;1:83–87. Russian.
12. Shulyakovskii RG. [Analytic instanton solutions in two-dimensional field models]. *Pis'ma v zhurnal «Fizika elementarnykh chasti i atomnogo yadra»*. 2008;5(5):704–708. Russian.
13. Kuvshinov VI, Kuzmin AV, Shulyakovsky RG. Chaos assisted instanton tunnelling in one dimensional perturbed periodic potential. *Physical Review E*. 2003;67:015201-1–015201-4.

Received by editorial board 30.03.2020.

УДК 621.373.8

МОДУЛЬНЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ КОМПЛЕКС НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЛАЗЕРОВ

Л. И. БУРОВ¹⁾, А. С. ГОРБАЦЕВИЧ¹⁾, П. М. ЛОБАЦЕВИЧ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Приводится описание учебно-исследовательского комплекса модульного типа для изучения излучения полупроводниковых лазеров, генерируемого в области 400–950 нм. Структурно комплекс состоит из модулей излучателя (в представленном комплекте их число равно 8, но принципиально оно ничем не ограничено), модулей питания и управления, модулей регистрации и дополнительного измерительного оборудования для обеспечения исследования энергетических, спектральных, пространственных, поляризационных и динамических характеристик выходного излучения. Модульная структура обеспечивает высокую вариативность комплекса и позволяет реализовать (в представленном исполнении) более 40 лабораторных работ, а также открывает возможность студентам получить навыки работы с современным оборудованием и разнообразными методами обработки данных. Этот комплекс ориентирован на учебную деятельность, но на его основе возможно также выполнение исследовательских заданий вплоть до заданий второй ступени высшего образования. Ряд лабораторных работ, построенных на использовании комплекса, прошел апробацию на кафедре лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета.

Ключевые слова: полупроводниковый лазер; лабораторный комплекс; режимы лазерной генерации; параметры лазерного излучения.

Образец цитирования:

Буров ЛИ, Горбацевич АС, Лобацевич ПМ. Модульный лабораторный комплекс на основе полупроводниковых лазеров. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2020;2:86–90.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-86-90>

For citation:

Burov LI, Gorbatsевич AS, Labatsevich PM. The modular equipment for training based on the semiconductor lasers. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2020;2:86–90. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-86-90>

Авторы:

Леонид Иванович Буров – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры общей физики физического факультета.

Александр Сергеевич Горбацевич – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры общей физики физического факультета.

Павел Михайлович Лобацевич – магистрант кафедры общей физики физического факультета. Научный руководитель – Л. И. Буров.

Authors:

Leonid I. Burov, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of general physics, faculty of physics.

burov@bsu.by

Alexander S. Gorbatsевич, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of general physics, faculty of physics.

alex.gorbatsевич@gmail.com

Pavel M. Labatsevich, master's degree student at the department of general physics, faculty of physics.

pavel.lobatsevich@mail.ru

THE MODULAR EQUIPMENT FOR TRAINING BASED ON THE SEMICONDUCTOR LASERS

L. I. BUROV^a, A. S. GORBATSEVICH^a, P. M. LABATSEVICH^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: P. M. Labatsevich (pavel.lobatsevich@mail.ru)

The description is given of the study and research a modular-type training complex for studying the radiation of semiconductor lasers generated in the region of 400–950 nm. Structurally, the complex consists of emitter modules (there are 8 of them in the presented set, but in principle their number is not limited by anything), power and control modules, registration modules, and some additional measuring equipment to provide research on the energy, spectral, spatial, polarization and dynamic characteristics of the output radiation. The modular structure provides high variability of the complex and allows you to implement (in the presented version) more than 40 laboratory works, and also allows students to get skills in working with modern equipment and different data processing methods. This complex is focused on educational activities, but on its basis it is possible to carry out research work up to the second stage of higher education. A number of laboratory works based on the use of the complex have been tested at the department of laser physics and spectroscopy of the physics faculty of the Belarusian State University.

Keywords: semiconductor lasers; equipment for training; regimes of laser generation; parameters of laser radiation.

Введение

В настоящее время полупроводниковые лазеры являются наиболее распространенными излучателями как по объемам производства (количеству единиц в год), так и по областям применения. Во многом это связано с отработанными технологиями массового производства, небольшой стоимостью, высокой эффективностью генерации и очень широким спектром длины волны генерации. Существенное достоинство полупроводниковых лазеров – возможность широкой вариации режимов работы за счет изменения параметров излучателя (например, температуры или модуляции инжекционного тока) [1]. Создание сверхминиатюрных лазерных излучателей дало существенный стимул к развитию новых уникальных методик в биологии и медицине. Фактически сформировалось целое направление наукоемкой индустрии, которое развивается очень быстрыми темпами.

Прогрессивные лазерные технологии требуют высококлассных специалистов, которые способны активно использовать современную номенклатуру полупроводниковых лазерных излучателей, а также готовы к появлению новых систем, в том числе использующих новейшие принципы или специфические свойства полупроводниковых структур. А это требует не только глубоких теоретических знаний в данной области, но и широкого круга практических умений и навыков обращения с устройствами подобного типа. Такие задачи могут быть решены в рамках специального физического практикума, однако, к сожалению, ни отечественный рынок, ни рынки ближнего и дальнего зарубежья не предлагают недорогого оборудования для подобных целей, а исследовательское оборудование и приборы стоят слишком дорого для использования в учебном процессе.

Физический факультет Белорусского государственного университета имеет большой опыт в разработке качественных оптических и лазерных приборов [2], в том числе и для учебных целей [3]. Сотрудники факультета ведут активные исследования в области физики полупроводниковых лазеров [4; 5]. Все это послужило основой для успешной разработки учебно-научного модульного комплекса по изучению полупроводниковых лазеров. Данный комплекс позволяет проводить лабораторные работы, помогающие ознакомиться с базовыми принципами функционирования полупроводниковых лазеров, научиться измерять различные параметры лазерного излучения (интенсивность, степень поляризации, модовый состав, расходимость и т. д.), изучить особенности формирования излучения генерации полупроводниковых лазеров, связанных с температурными режимами работы, исследовать температурную и токовую перестройку длины волны генерации. Разработанный комплекс представляет собой универсальную систему, в которой есть набор излучателей, а также ряд измерительных приборов, с помощью которых можно проводить исследования и студентам старших курсов, и магистрантам.

Состав и структура комплекса

Комплекс разрабатывался с ориентиром на возможность проведения как лабораторных работ студентами и магистрантами, так и научных исследований с перспективой дальнейшей модернизации. Поэтому длины волн используемых излучателей должны захватывать как можно больший спектральный диапазон

(400–950 нм). Выбор данного спектрального диапазона обусловлен наличием большого количества полупроводниковых лазерных излучателей, основанных на различных гетероструктурах, и широкодоступных и недорогих фотодетекторов для данных длин волн.

Полупроводниковый лазерный диод является устройством, которое требует защиты от статического электричества, а также работает в определенном диапазоне температур и токов инжекции. Поэтому был разработан блок излучателя, позволяющий производить его подключение к блоку питания, не выключая последнего. Кроме того, в данном блоке хранится информация о типе излучателя и его рабочих параметрах, что дает возможность автоматически приводить параметры блока питания в соответствие с параметрами модуля излучения.

Схематически комплекс состоит из трех основных частей (модулей): модуля питания и управления, модуля полупроводниковых излучателей и модуля регистрации излучения. Модуль питания и управления (рис. 1) осуществляет накачку, термостабилизацию лазера и управление режимами работы. В комплекс входит два таких модуля: один осуществляет питание лазерных диодов постоянным током, а второй позволяет подавать на лазерный диод ток с амплитудной модуляцией. Оба модуля могут выдавать токи от 1 до 200 мА с точностью до 0,1 мА. Слабая модуляция осуществляется наложением на постоянную составляющую гармонических импульсов с частотой следования от 1 кГц до 15 МГц. Каждый модуль также осуществляет термостабилизацию в пределах от 15 до 50 °С с точностью до 0,1 °С.



Рис. 1. Общий вид модуля питания и управления (слева) и модуля полупроводниковых излучателей (справа)

Fig. 1. General view of power and control module (left) and semiconductor radiator module (right)

Так как полупроводниковые лазеры обычно выпускают в виде готовых блоков, доступ к внутренним частям которых закрыт, нами было решено создать модульную систему, где доступа к полупроводниковым кристаллам также не будет. Поэтому в качестве излучателей используются сменные закрытые модули полупроводниковых излучателей, которые монтируются на штатив, соединенный с модулем питания и управления (см. рис. 1).

Модуль полупроводниковых излучателей (рис. 2) содержит в себе лазерный диод, элемент Пельтье для осуществления термостабилизации и цифровой идентификатор, который при подключении распознается модулем питания и управления, что позволяет исключить ситуации, когда из-за неправильно выставленных параметров лазерный диод выходит из строя. Таким образом, осуществляется защита установки от ошибок эксплуатации. Комплекс содержит модули излучателя с лазерными диодами, генерирующими в диапазоне 405, 450, 520, 635, 650, 660, 670, 808, 850 нм. Элемент Пельтье обеспечивает термостабилизацию в пределах от 10 до 40 °С. Корпус модуля излучателя одновременно выступает и радиатором для отвода тепла. Такая компоновка системы термостабилизации позволяет как существенно снизить инерционность всего устройства, так и поднять точность установления температуры лазерного диода. Кроме того, в блоке излучателя находится коллимационная линза, которая формирует пучок лазерного излучения.



Рис. 2. Модуль полупроводниковых излучателей (9 различных длин волн)

Fig. 2. Semiconductor radiator module (9 different wavelengths)

Модуль регистрации излучения (рис. 3) представлен широким набором технических средств, которые позволяют определять энергетические, спектральные, поляризационные, пространственные и динамические характеристики. Таким образом, осуществляется гибкая настройка под каждое конкретное задание. Для регистрации выходного

излучения лазерных диодов используются следующие модули: полихроматор с выводом спектров на ПЭВМ, модуль измерения степени поляризации с выводом данных на ПЭВМ, измеритель мощности, быстрый фотодиод с осциллографом для исследования динамических характеристик лазерных диодов. Для нахождения пространственных характеристик лазерного излучения применяется CCD-камера, которая в полном соответствии со стандартом ISO 11146 позволяет студентам определять параметр качества пучка M^2 для представленных излучателей.

Измеритель мощности лазерного диода построен на базе кремниевого фотодиода с применением фильтра выравнивания спектральной чувствительности фотодиода для видимого спектра, в результате отсутствует необходимость пересчета показаний измерителя при различных длинах волн регистрируемого излучения.

Следует отметить, что возможно одновременное применение нескольких устройств для решения поставленных задач.



Рис. 3. Модуль регистрации излучения:
а – измеритель мощности;

б – измеритель степени поляризации выходного излучения

Fig. 3. Module of the radiation registration:

a – power meter; b – polarization degree of output radiation meter

Измерение параметров выходного излучения

Базовая комплектация представленного комплекса позволяет:

- измерять спектр генерации для различных температур и токов инжекции;
- находить зависимость степени поляризации от тока инжекции и температуры;
- вычислять энергетическую эффективность генерации при различных величинах и режимах тока инжекции;
- определять пространственную структуру пучка;
- исследовать динамические характеристики излучателя.

Таким образом, с помощью представленного модульного комплекса можно достаточно подробно изучить непрерывный режим и режим со слабой токовой модуляцией для полупроводниковых лазеров. Разнообразие модулей полупроводниковых излучателей позволяет проводить эксперименты для различных сред, а широкий набор измерительного оборудования – создать большое количество лабораторных работ различного уровня сложности. На данный момент полностью готовы методические указания по следующим лабораторным работам:

1. Исследование ватт-амперных характеристик полупроводниковых лазерных излучателей.
2. Исследование температурных особенностей ватт-амперных и пороговых характеристик полупроводниковых лазерных излучателей.
3. Исследование поляризационных характеристик полупроводниковых лазерных излучателей.
4. Исследование расходимости излучения полупроводниковых лазерных излучателей.
5. Исследование спектральных характеристик и продольной модовой структуры полупроводниковых лазерных диодов.
6. Исследование температурных особенностей спектральных характеристик и продольной модовой структуры излучения полупроводниковых лазерных диодов.
7. Исследование динамических характеристик генерации полупроводниковых лазерных диодов.

Кроме того, комплекс (как целиком, так и некоторые из его составляющих) можно применять для проведения исследовательских работ. В частности, измеритель мощности лазерного излучения, измеритель поляризации лазерного излучения и непрерывные источники лазерного излучения были использованы при изучении свойств жидкокристаллических ячеек на кафедре лазерной физики и спектроскопии физического факультета БГУ.

Примеры исследовательских работ:

- для данного лазерного диода найти области температуры и тока инжекции, при которых лазерный диод может генерировать одномодовое излучение;
 - определить длину лазерного резонатора лазерного диода;
 - выявить влияние внешнего резонатора на спектральные характеристики лазерного диода;
 - использовать комплекс для исследования дифракционной эффективности различных ЖК-ячеек.
- (В данном случае комплекс выступает и как источник лазерного излучения с различными длинами волн, и как средство для регистрации поляризации и интенсивности дифрагировавшего излучения.)

Заключение

Представленный комплекс имеет модульную структуру, что является его существенным преимуществом в качестве учебного оборудования. Большой набор полупроводниковых излучателей, а также модулей регистрации при условии их совместного использования позволяет на основе данного комплекса реализовать целый курс лабораторных работ по полупроводниковым лазерам и механизмам формирования выходных характеристик. Можно отметить, что комплекс уже успешно используется на базе физического факультета Белорусского государственного университета для подготовки специалистов и магистрантов по лазерной физике.

Библиографические ссылки

1. Numai T. *Fundamentals of semiconductor lasers*. Tokyo: Springer; 2015. 289 p. (Springer series in optical sciences; volume 93). DOI: 10.1007/978-4-431-55148-5.
2. Воропай ЕС, Гулис ИМ, Мельникова ЕА, Толстик АЛ. Разработка лазерно-оптического, спектрального и научно-учебного оборудования, новых материалов и технологий на кафедре лазерной физики и спектроскопии Белорусского государственного университета. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2018;3:4–19.
3. Буров ЛИ, Горбачевич АС, Лобаевич ПМ. Лабораторный комплекс на основе лазера с поперечной диодной накачкой. *Физическое образование в вузах*. 2017;23(1):63–70.
4. Буров ЛИ, Горбачевич АС, Лобаевич ПМ. Переходные процессы при поляризационных переключениях в поверхностно излучающих полупроводниковых лазерах. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2018;2:17–24.
5. Jadan M, Addasi J, Flaifel MH, Burov LI, Gorbachevich AS, Lobatsevich PM. The effect of VCSEL intrinsic dynamics on polarization bistability. *Results in Physics*. 2019;14:102379. DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102379.

References

1. Numai T. *Fundamentals of semiconductor lasers*. Tokyo: Springer; 2015. 289 p. (Springer series in optical sciences; volume 93). DOI: 10.1007/978-4-431-55148-5.
2. Voropay ES, Gulis IM, Melnikova EA, Tolstik AL. Designing of optical laser and spectral equipment for research and educational applications, development of new materials and technologies at the laser physics and spectroscopy department of the Belarusian State University. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2018;3:4–19. Russian.
3. Burov LI, Gorbachevich AS, Lobatsevich PM. [Laboratory complex based on a laser with transverse diode pumping]. *Fizicheskoe obrazovanie v vuzakh*. 2017;23(1):63–70. Russian.
4. Burov LI, Gorbachevich AS, Lobatsevich PM. Polarization switching transients in surface-emitting semiconductor lasers. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2018;2:17–24. Russian.
5. Jadan M, Addasi J, Flaifel MH, Burov LI, Gorbachevich AS, Lobatsevich PM. The effect of VCSEL intrinsic dynamics on polarization bistability. *Results in Physics*. 2019;14:102379. DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102379.

Статья поступила в редакцию 02.03.2020.
Received by editorial board 02.03.2020.

ЮБИЛЕИ

JUBILEES

— — — — —

**Валерий Иванович
ПРОКОШИН**

**Valerii Ivanovich
PROKOSHIN**

— — — — —



Исполнилось 80 лет доктору физико-математических наук, профессору, члену-корреспонденту Международной инженерной академии Валерию Ивановичу Прокошину.

Валерий Иванович родился в г. Ветке Гомельской области 12 августа 1939 г. Окончил Белорусский государственный университет (физический факультет) в 1961 г., затем – аспирантуру при кафедре физики твердого тела. Начиная с 1964 г. прошел должности ассистента, старшего преподавателя, и. о. доцента, доцента, профессора. С 1965 г. – кандидат физико-математических наук, с 1988 г. – доктор физико-математических наук, профессор. В 1970 г. ему присвоено ученое звание доцента, а в 1990 г. он утвержден в ученом звании профессора. В 2003 г. избран членом-корреспондентом Международной инженерной академии.

Профессор В. И. Прокошин зарекомендовал себя опытным преподавателем, умелым организатором воспитательной работы, активным и известным ученым в области физики твердого тела. Валерий Иванович подготовил ряд курсов по этому направлению (изданы учебные пособия «Фо-

нонные и электронные процессы в кристаллах», «Электрические свойства твердых тел», «Физика полупроводников»), современные лабораторные работы по физике полупроводниковых приборов.

По инициативе В. И. Прокошина были проведены исследования по совершенствованию средств очувствления робототехнических устройств и комплексов. Он и его ученики впервые разработали новые конструкции холловских и тензорезистивных сенсоров, технологии их изготовления из тонких пленок полуметаллов и полупроводниковых сплавов на их основе. Выполнено комплексное изучение основных характеристик таких устройств, а также налажено производство по гибридной технологии интегральных преобразователей Холла. Указанные устройства успешно себя зарекомендовали на стадии предполетных испытаний в космическом аппарате «Марс-96», в полете аппарата «Марс-Экспресс» и других испытаниях.

По хоздоговору с НПО «Прометей» В. И. Прокошиным и сотрудниками кафедры были разработаны магнитные системы датчиков механических величин на основе миниатюрных преобразователей

Холла, изготовлена, аттестована на уровне ГОСТа и внедрена партия изделий. Комплекс созданных сенсоров промышленных роботов отмечен дипломом I степени ВДНХ Беларуси. Различные варианты миниатюрных систем внедрены на предприятиях Республики Беларусь (ПО «БелАЗ», филиал «Завод Эталон» БелГИСС, РУП «Белкоммунмаш», АО «Атлант», АО «Криница» и др.), а также в организациях России и Украины.

При активном участии В. И. Прокошина на кафедре физики твердого тела физического факультета БГУ в 1980-х гг. была организована и эффективно действовала проблемная лаборатория твердотельных преобразователей робототехнических изделий. В дальнейшем на этой же базе в Институте физики твердого тела НАН Беларуси открыто производственно-внедренческое предприятие «Холтрон», которое реформировалось в самостоятельное ООО «НПЦ ВИСТ групп сенсор».

Валерий Иванович – автор 320 печатных работ, в том числе 12 монографий и учебных пособий, и 16 изобретений. В. И. Прокошин внес существенный вклад и в подготовку научных кадров. Под его руководством защищены 4 кандидатские диссертации. В 2008 г. ему присуждена совместная премия НАН Украины, НАН Беларуси и АН Молдовы. В 2010 г. награжден юбилейной медалью «В честь 80-летия Национальной академии наук Беларуси». На протяжении многих лет он успешно занимался преподавательской деятельностью, передавая свои знания и опыт студентам и аспирантам. Валерий Иванович активно участвовал в работе специального фонда Президента Респу-

блики Беларусь по социальной поддержке одаренных учащихся и студентов.

В 1974 г. В. И. Прокошин был переведен в Отдел науки и учебных заведений ЦК КПБ, где возглавил впервые созданный сектор естественных и технических наук. В 1990 г. назначен ректором Республиканского межотраслевого института повышения квалификации руководящих работников и специалистов отраслей народного хозяйства. С 1994 г. работал начальником управления научно-технической политики и членом коллегии Государственного комитета по науке и технологиям Республики Беларусь, успешно занимался вопросами стратегии развития науки. С 2000 г. был заместителем директора Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований. Его многолетняя деятельность в составе Национального совета по физике частиц и высоких энергий при Полномочном представительстве Совета Министров Республики Беларусь в Объединенном институте ядерных исследований внесла заметный вклад в развитие ряда направлений современной физики. Принимал активное участие в работе координационных советов по актуальным направлениям научно-технической деятельности, советов по защите диссертаций, экспертных советов Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований. Был избран членом Белорусского физического общества.

Коллектив кафедры физики твердого тела от всей души поздравляет Валерия Ивановича Прокошина с юбилеем и желает ему крепкого здоровья, счастья, новых творческих успехов.

**Виктор Михайлович
АНИЩИК**

**Victor Mikhailovich
ANISHCHIK**



Исполнилось 75 лет Виктору Михайловичу Анищичу – известному белорусскому ученому и педагогу, заслуженному деятелю науки Республики Беларусь, доктору физико-математических наук, профессору.

В. М. Анищик родился 19 марта 1945 г. в г. п. Новоевля Дятловского района Гродненской области. В 1962 г. поступил на физический факультет Белорусского государственного университета, после окончания которого продолжил обучение в аспирантуре при кафедре физики твердого тела. По результатам исследований закономерностей образования текстуры и изменения электрических свойств кристаллов висмута при их пластической деформации в 1971 г. Виктор Михайлович защитил кандидатскую диссертацию.

В последующие годы он осваивает ряд новых направлений в физике твердого тела: модификацию металлов воздействием высокоэнергетических ионных пучков, взаимодействие плазменных потоков с кристаллами, структурно-фазовые превращения при имплантации. Во всех этих областях Виктором Михайловичем совместно с учениками получен ряд приоритетных с точки зрения научной новизны результатов. В итоге данных исследований в 1990 г. В. М. Анищик защитил докторскую диссертацию, в 1991 г. ему было присвоено звание профессора. В период 1990–2012 гг. он заведовал кафедрой физики твердого тела и создал научную школу по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, которая широко известна в Беларуси и за рубежом.

Виктор Михайлович – автор порядка 500 научных работ (в числе которых 12 монографий и учебных пособий) и 43 изобретений, подтвержденных авторскими свидетельствами и патентами.

Профессор В. М. Анищик – внимательный и требовательный руководитель и педагог, его лекции отличаются высоким научным уровнем, новизной и логикой. Он читает ряд спецкурсов по актуаль-

ным проблемам физики твердого тела. Много времени Виктор Михайлович уделяет работе с будущими кадрами высшей квалификации – им подготовлено 3 доктора и 15 кандидатов наук.

В. М. Анищик активно участвует в организации сотрудничества физического факультета БГУ с институтами НАН Беларуси и университетами России, Германии, Польши, Украины и других стран. Руководя заданиями государственных программ научных исследований Республики Беларусь, всегда обращает большое внимание на практическое использование их результатов. На базе проведенных исследований им разработаны и внедрены на ряде предприятий технологические процессы по повышению эксплуатационных характеристик инструментальных сталей и твердых сплавов (производственные объединения «ГАЗ», «УАЗ», «Арсенал» и др.).

Возглавляя в 1997–2018 гг. физический факультет, Виктор Михайлович отдал много сил и энергии модернизации его учебно-научной базы. В связи с развитием в Республике Беларусь атомной энергетики В. М. Анищик занимается вопросами обучения специалистов в области радиационного материаловедения и ядерных технологий. Наряду с подготовкой кадров для Белорусской АЭС в этом направлении Виктором Михайловичем ведется большая как организационная, так и научно-исследовательская работа. Он – инициатор и первый руководитель подпрограммы «Научно-учебное оборудование» государственной научно-технической программы «Эталоны и научные приборы», которая выполняется в настоящее время и по результатам которой разработан ряд уникальных приборов, обеспечивающих развитие и совершенствование учебно-научной базы не только БГУ, но и других вузов нашей страны.

На протяжении многих лет В. М. Анищик был председателем экспертного совета Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь,

а в настоящее время возглавляет совет по защите докторских диссертаций при БГУ. Виктор Михайлович – главный редактор научного периодического издания «Журнал Белорусского государственного университета. Физика», входит в состав редколлегии ряда других журналов. Он участвовал в работе организационных и программных комитетов международных конференций. В. М. Анищик – организатор 11 международных конференций «Взаимодействие излучений с твердым телом» (1995–2015), член Государственного экспертного совета при Минпроме, научно-технических советов «Маттех» и «Нанотех», правления Белорусского физического общества, а также заместитель председателя ассоциации «Оптика и лазеры».

За успешную научно-педагогическую работу, подготовку кадров высшей квалификации Виктор Михайлович награжден Почетной грамотой Совета Министров Республики Беларусь, нагрудным знаком «Отличник образования», Почетной грамотой Президиума НАН Беларуси, Почетной грамотой Национального собрания Республики Беларусь, неоднократно награждался почетными грамотами Министерства образования Республики Беларусь

и БГУ. В 1998 г. ему присвоено звание «Заслуженный деятель науки Республики Беларусь».

В 2012 г. В. М. Анищик удостоен премии НАН Беларуси, НАН Украины и АН Молдовы, а в 2015 г. в составе коллектива авторов стал лауреатом премии имени академика А. Н. Севченко, присуждаемой в БГУ. В 2018 г. награжден Почетной грамотой НАН Беларуси и Почетной грамотой Министерства образования Республики Беларусь. Ко Дню белорусской науки в 2020 г. награжден грамотой Государственного комитета по науке и технологиям.

Высокая научная квалификация, большие организаторские способности, энергия и настойчивость в достижении цели, требовательное и доброжелательное отношение к людям снискали Виктору Михайловичу заслуженный авторитет и уважение среди коллег, учеников, аспирантов и студентов.

Профессорско-преподавательский коллектив, сотрудники и студенты физического факультета от всей души поздравляют Виктора Михайловича Анищика с 75-летием и желают ему крепкого здоровья, счастья, новых творческих успехов в научной, организационной и педагогической работе.

ВЫДАЮЩИЕСЯ УЧЕНЫЕ

OUTSTANDING SCIENTISTS

—◆◆◆◆◆—

**Петр Дмитриевич
КУХАРЧИК
(22.03.1945–02.03.2014)**

**Petr Dmitrievich
KUKHARCHIK
(22.03.1945–02.03.2014)**

—◆◆◆◆◆—



Исполнилось 75 лет со дня рождения Петра Дмитриевича Кухарчика – известного ученого и педагога, общественного деятеля, члена-корреспондента НАН Беларуси, доктора технических наук, профессора.

Петр Дмитриевич родился в д. Орде Клецкого района Минской области в многодетной крестьянской семье. В 1961–1964 гг. учился в Минском электротехникуме связи, по окончании которого был призван на службу в Советскую армию. После демобилизации поступил на физический факультет Белорусского государственного университета (отделение радиофизики и электроники). В студенческие годы активно участвовал в общественной жизни университета, возглавлял комсомольскую организацию факультета, занимался исследованиями в студенческом научном обществе. П. Д. Кухарчик с сентября 1972 по май 1990 г. работал младшим научным сотрудником, старшим научным сотрудником, заведующим лабораторией Научно-исследовательского института прикладных физических проблем БГУ имени В. И. Ленина, с 1989

по декабрь 2000 г. возглавлял кафедру радиофизики в Белорусском государственном университете. Был проректором по учебной работе, первым проректором БГУ (1990–1996). За годы работы в родном университете Петр Дмитриевич состоялся как ученый и педагог.

П. Д. Кухарчик внес значительный вклад в развитие радиооптики и голографии. Он разработал физические основы такого нового научного направления, как голографические методы в радио- и инфракрасном, СВЧ- и оптическом диапазонах электромагнитных волн, создал систему для преобразования изображений инфракрасного и СВЧ-диапазонов в видимый диапазон, выполнил ряд теоретических и экспериментальных исследований новых методов формирования радиоизображений. Были разработаны радиоголографические методы и созданы аппаратные средства для подповерхностного зондирования объектов. В целях улучшения параметров систем визуализации предложено использовать широкополосные зондирующие сигналы, что позволило в несколько раз увеличить

радиальное разрешение и снизить уровень когерентных помех. Проведен анализ возможности применения поляризации электромагнитного излучения как источника дополнительной информации при восстановлении изображений.

Под руководством П. Д. Кухарчика было начато внедрение научных разработок в различные области промышленности и сельского хозяйства. Учениками Петра Дмитриевича созданы для целлюлозно-бумажной промышленности инфракрасный датчик влажности и веса метра квадратного бумажного полотна, микроволновый датчик влажности картонного полотна, радиоизотопный датчик веса метра квадратного бумажного и картонного полотна, радиоизотопный датчик зольности бумажного полотна, а также микроволновый датчик концентрации макулатурных волокон в технологических потоках целлюлозно-бумажного производства и очистных сооружений. В химической отрасли нашел свое применение инфракрасный датчик влажности калийной соли. В сельском хозяйстве широкое распространение получил микроволновый датчик влажности зерна в потоке для зерносушильных комплексов и комбинатов хлебопродуктов. Для сахарного производства разработан микроволновый датчик концентрации сахарного сиропа, для строительной области – микроволновый датчик влажности бетонных смесей. Создание уникальных датчиков позволило на их базе построить различные автоматизированные системы управления технологическими процессами. В настоящее время промышленные датчики, предложенные учениками П. Д. Кухарчика, успешно эксплуатируются на сотнях предприятий Беларуси, России, Казахстана, Польши, Словении, Германии, Англии, Франции, Аргентины, Израиля, Китая, США и Канады.

После избрания Петра Дмитриевича на должность заведующего кафедрой радиофизики получило дальнейшее развитие традиционное для кафедры научное направление по анализу и синтезу композиционных радиоматериалов с уникальными электродинамическими характеристиками. Разработаны методы, алгоритмы и программы, а также программно-аппаратные комплексы для исследования электромагнитных свойств структурно-неоднородных материалов и сред. Созданы новые радиопоглощающие материалы и покрытия, частотно-селективные структуры для использования в прикладных электродинамических системах различного назначения. Были предложены модели материалов с нелинейными и управляемыми свойствами на основе эффектов пространственной локализации электромагнитных полей в структурно-неоднородных средах.

Под руководством П. Д. Кухарчика сформировалось и получило развитие новое научное направление по созданию методов, аппаратных и про-

граммных средств цифровой обработки сигналов и изображений в системах контроля, диагностики, прогнозирования, идентификации в биологии и медицине. Совместно с Высшей центральной школой г. Лиона (Франция) проводились исследования в рамках проекта Ф05МС-047 «Статистические методы анализа звуковых сигналов и адаптивные алгоритмы индексации аудиодокументов». Полученные в ходе исследований результаты относительно поиска мультимедийной информации в непрерывном аудио- и видеопотоке использованы для разработки системы ранней диагностики заболеваний голосового тракта (внедрена в РНПЦ «Оториноларингология») и сердечно-сосудистой системы (внедрена в РНПЦ «Кардиология»), а также при выполнении международного проекта «Мобильное телевидение – информационная платформа для проведения Олимпийских игр в Пекине».

Петр Дмитриевич являлся руководителем международных проектов МНТЦ В-70 и МНТЦ В-1375 «Аудиодокументы: индексация, поиск и навигация» (2006–2008).

Результаты научных исследований П. Д. Кухарчика нашли отражение в более чем 170 научных трудах, в том числе в монографии «Системы технического зрения», а также в 42 изобретениях (получены авторские свидетельства и патенты).

Петр Дмитриевич в 1977 г. успешно защитил в БГУ диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а в 1988 г. в Московском институте радиотехники и электроники – докторскую диссертацию. Под его руководством защищено 8 кандидатских диссертаций.

По инициативе П. Д. Кухарчика в БГУ создан совет по защите диссертаций по оптике, лазерной физике, оптическим и оптико-электронным приборам и комплексам, который он возглавлял длительное время. Петр Дмитриевич был председателем экспертного совета Белорусского фонда фундаментальных исследований, членом бюро Отделения физики, математики и информатики Национальной академии наук Беларуси, председателем Международного союза ученых в области радионаук, главным редактором научно-методического журнала «Весці Беларускага дзяржаўнага педагагічнага ўніверсітэта», членом редакционных коллегий журналов «Вышэйшая школа» и «Вестник БГУ. Серия 1, Физика. Математика. Информатика».

Научный потенциал П. Д. Кухарчика, результаты его исследований по достоинству оценены научным сообществом. В 1990 г. ему присвоено звание профессора, а в 1994 г. он избран членом-корреспондентом Академии наук Беларуси.

Петр Дмитриевич был не только известным ученым в области радиофизики, но и общественным деятелем, постоянно уделяющим внимание разви-

тию национальной системы образования и подготовке кадров.

Работая в должности проректора по учебной работе, первого проректора БГУ, заместителя министра образования Республики Беларусь (2001), ректора Академии управления при Президенте Республики Беларусь (2002–2003), П. Д. Кухарчик инициировал открытие новых специальностей и специализаций для кадров высшей, средней специальной и научной квалификации, необходимых для белорусской экономики.

С марта 2003 г. П. Д. Кухарчик возглавлял Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка. Как ректор этого ведущего учреждения в национальной системе педагогического образования, Петр Дмитриевич внес значительный вклад в развитие научно-педагогического потенциала страны, в подготовку кадров через многоуровневую систему университетского образования, успешно направляя работу профессорско-преподавательского состава университета

на совершенствование содержания учебно-воспитательного процесса, внедрение инноваций и новых технологий для повышения качества обучения.

За заслуги в педагогической, научной и организационной деятельности П. Д. Кухарчик награжден нагрудным знаком «Отличник образования Республики Беларусь», почетными грамотами Администрации Президента Республики Беларусь, Министерства образования Республики Беларусь, Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь, Государственного комитета по науке и технологиям Республики Беларусь.

Петра Дмитриевича отличали высокие профессиональные качества и организаторские способности, государственный уровень мышления, глубокая порядочность и скромность, демократичность и открытость, спокойный, вдумчивый и принципиальный подход к решению поставленных задач. Ученый и общественный деятель, он пользовался глубоким уважением и авторитетом среди коллег.

СОДЕРЖАНИЕ

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

<i>Козадаев К. В.</i> Динамика термофизических параметров абляционных факелов серебра при атмосферном давлении.....	4
<i>Босак Н. А., Чумаков А. Н., Шевченко А. А., Баран Л. В., Малютина-Бронская В. В., Кароза А. Г., Иванов А. А.</i> Структура и свойства пленок оксида циркония, легированных оксидом иттрия, полученных методом лазерного осаждения в вакууме.....	10

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

<i>Белько Н. В., Самцов М. П., Луговский А. П.</i> Управление H^* - и J-агрегацией индотрикарбонцианинового красителя в водных растворах неорганических солей.....	19
--	----

ФИЗИКА И ТЕХНИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

<i>Поклонский Н. А., Вырко С. А., Деревяго А. Н.</i> Термическая энергия ионизации водородоподобных примесей в полупроводниковых материалах.....	28
--	----

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

<i>Зур И. А., Федотов А. С.</i> Влияние внешнего электростатического поля на горение уротропина ...	42
<i>Шепелевич В. Г., Гусакова О. В.</i> Сплавы системы Sn – Zn – Ga для бессвинцовой пайки, полученные высокоскоростным затвердеванием.....	50
<i>Бринкевич Д. И., Просолович В. С., Янковский Ю. Н.</i> Модификация пленок диазохинонноволачного фоторезиста имплантацией ионов бора.....	62
<i>Гусакова О. В., Шуля Ю. М., Скибинская А. Н., Анкудинов В. Е.</i> Влияние скорости охлаждения расплава на микроструктуру и термические свойства сплава Al – Ge.....	70

ФИЗИКА ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

<i>Шуляковский Р. Г., Грибовский А. С., Гаркун А. С., Невмержицкий М. Н., Шаплов А. О., Шохонов Д. А.</i> Классические инстантонные решения в квантовой теории поля.....	78
--	----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

<i>Буров Л. И., Горбацевич А. С., Лобацевич П. М.</i> Модульный лабораторный комплекс на основе полупроводниковых лазеров.....	86
--	----

ЮБИЛЕИ

Валерий Иванович Прокошин.....	91
Виктор Михайлович Анищик.....	93

ВЫДАЮЩИЕСЯ УЧЕНЫЕ

Петр Дмитриевич Кухарчик (22.03.1945–02.03.2014).....	95
---	----

CONTENTS

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES

<i>Kozadaev K. V.</i> Dynamics of thermophysical parameters of silver ablation jets at atmospheric pressure.....	4
<i>Bosak N. A., Chumakov A. N., Shevchenok A. A., Baran L. V., Malutina-Bronskaya V. V., Karoza A. G., Ivanov A. A.</i> Structure and properties of zirconium oxide films doped with yttrium oxide obtained by laser deposition in vacuum.....	10

OPTICS AND SPECTROSCOPY

<i>Belko N. V., Samtsov M. P., Lugovski A. P.</i> Controlling H [*] - and J-aggregation of an indotricarbocyanine dye in aqueous solutions of inorganic salts.....	19
---	----

SEMICONDUCTOR PHYSICS AND ENGINEERING

<i>Poklonski N. A., Vyrko S. A., Dzeraviaha A. N.</i> Thermal ionization energy of hydrogen-like impurities in semiconductor materials	28
--	----

CONDENSED STATE PHYSICS

<i>Zur I. A., Fedotov A. S.</i> The influence of external electrostatic field on the combustion of hexamine	42
<i>Shepelevich V. G., Guskova O. V.</i> Sn – Zn – Ga alloys for lead-free soldering obtained by rapid quenching.....	50
<i>Brinkevich D. I., Prasalovich U. S., Yankouski Y. M.</i> Modification of diazoquinone-novolac photoresist films by boron ion implantationz.....	62
<i>Guskova O. V., Shulya Y. M., Skibinskaya H. M., Ankudinov V. E.</i> Effect of melt cooling rate on the microstructure and thermal properties of Al – Ge alloy	70

PHYSICS OF ELECTROMAGNETIC PHENOMENA

<i>Shulyakovsky R. G., Gribowsky A. S., Garkun A. S., Nevmerzhitsky M. N., Shaplov A. O., Shononov D. A.</i> Classical instanton solutions in quantum field theory.....	78
---	----

SHORT COMMUNICATIONS

<i>Burov L. I., Gorbatsevich A. S., Labatsevich P. M.</i> The modular equipment for training based on the semiconductor lasers.....	86
---	----

JUBILEES

Valerii Ivanovich Prokoshin.....	91
Victor Mikhailovich Anishchik	93

OUTSTANDING SCIENTISTS

Petr Dmitrievich Kukharchik (22.03.1945–02.03.2014).....	95
--	----

Журнал включен Высшей аттестационной комиссией Республики Беларусь в Перечень научных изданий для опубликования результатов диссертационных исследований по физико-математическим наукам (в области теоретической, экспериментальной и прикладной физики).

Журнал включен в библиографическую базу данных научных публикаций «Российский индекс научного цитирования» (РИИЦ).

**Журнал Белорусского
государственного университета. Физика.
№ 2. 2020**

Учредитель:
Белорусский государственный университет

Юридический адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск.

Почтовый адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск.

Тел. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.

E-mail: jphys@bsu.by

URL: <https://journals.bsu.by/index.php/physics>

«Журнал Белорусского государственного университета. Физика» издается с января 1969 г. До 2017 г. выходил под названием «Вестник БГУ. Серия 1, Физика. Математика. Информатика» (ISSN 1561-834X).

Редактор *Т. Р. Джум*
Технический редактор *В. В. Пижкова*
Корректор *Л. А. Меркуль*

Подписано в печать 15.05.2020.
Тираж 125 экз. Заказ 166.

Республиканское унитарное предприятие
«Информационно-вычислительный центр
Министерства финансов Республики Беларусь».
ЛП № 02330/89 от 03.03.2014.
Ул. Кальварийская, 17, 220004, г. Минск.

© БГУ, 2020

**Journal
of the Belarusian State University. Physics.
No. 2. 2020**

Founder:
Belarusian State University

Registered address: 4 Niezaliežnasci Ave.,
Minsk 220030.

Correspondence address: 4 Niezaliežnasci Ave.,
Minsk 220030.

Tel. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.

E-mail: jphys@bsu.by

URL: <https://journals.bsu.by/index.php/physics>

«Journal of the Belarusian State University. Physics»
published since January, 1969.
Until 2017 named «Vestnik BGU.
Seriya 1, Fizika. Matematika. Informatika»
(ISSN 1561-834X).

Editor *T. R. Dzhum*
Technical editor *V. V. Pishkova*
Proofreader *L. A. Merkul'*

Signed print 15.05.2020.
Edition 125 copies. Order number 166.

Republican Unitary Enterprise
«Informatsionno-vychislitel'nyi tsentr
Ministerstva finansov Respubliki Belarus'».
License for publishing No. 02330/89, 3 March 2014.
17 Kal'varyjskaja Str., Minsk 220004.

© BSU, 2020