

р 6.7
652

ISSN 0136-3549

0136-3581

TALLINNA
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI
TOIMETISED

652

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА

ТРИ
'87

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
СОЕДИНЕНИЙ $A^{II}B^{VI}$

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 537.311.33

ФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ
СОЕДИНЕНИЙ $A^{II}B^{VI}$

Полупроводниковые материалы VIII

Таллин 1987

С о д е р ж а н и е

1.	Т.Б. Нирк, А.А. Оя, К.К. Керм. Термодинамика дефектов в $CdSe:Cu:In$	3
2.	М.М. Раукас, А.И. Эпик, Т.Л. Ахвен. Исследование свойств полипарафенилена	13
3.	А.И. Эпик, Т.Л. Ахвен. Электропроводность полипарафенилена, легированного йодом	23
4.	В.Э. Валдна, Я.Э. Мядассон, Л.И. Тюрн. Особенности легирования фоторезисторов из селенида кадмия медью и серебром.....	32
5.	Л.И. Тюрн, Э.К. Рейтер. Способ химической пульверизации при изготовлении тонких пленок.....	40
6.	Б.Л. Мейлер. Подготовка напряженных хрупких образцов полупроводниковых материалов для просвечивающей электронной микроскопии.....	44
7.	А.А. Гаврилов. Установка для записи вольтамперных и вольтфарадных характеристик р-п-переходов	49
8.	В.А. Веймер, Л.Х. Курик. Прибор для индикации уровня электрического сопротивления изоляции разъединений.....	55
9.	В.А. Веймер, Л.Х. Курик, А.Э. Силас. Установка для определения гистерезиса смачивания.....	60



ТЕРМОДИНАМИКА ДЕФЕКТОВ В $\text{CdSe}:\text{Cu}:\text{In}$

В последние годы довольно много работ посвящено исследованию поведения акцепторных или донорных примесей в соединениях A^2B^6 [1-3]. Меньше уделяется внимания на изучение дефектной структуры соединений, одновременно легированных двумя примесями.

В данной работе исследована высокотемпературная структура дефектов в монокристаллах CdSe , легированных медью и индием, методом измерения высокотемпературной электропроводимости. Объекты исследования были легированы равной концентрацией меди и индия, а также концентрацией одной примеси в 3 раза больше.

Приведенные высокотемпературные модели дефектов получены методом Броувера.

Эксперимент и результаты

Исследования проведены на монокристаллах CdSe , выращенных из расплава методом Бриджмена. Диффузию меди и индия в кристаллы провели из порошка CdSe , куда добавили Cu и In в виде $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{In}(\text{NO}_3)_3$. Легирование проводили в парах H_2Se при температуре 900°C в течение 48 часов. Точная концентрация примесей определялась атомно-абсорбционным анализом.

Высокотемпературная проводимость измерялась в парах кадмия четырехзонным методом в закрытых двухзонных ампулах, описанных в [3]. Зависимости концентрации электронов n от давления паров p_{Cd} выражаются уравнением $n \sim p_{\text{Cd}}^{\frac{1}{2}}$.

На рис. 1 приведены изотермические зависимости концентрации электронов n от давления паров кадмия p_{Cd} в легированном медью ($6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и индием ($2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) монокристалле CdSe .

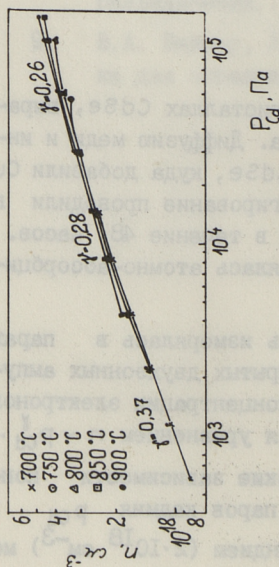


Рис. 1. Зависимость концентрации электронов от P_{Cd} в легированном медью ($8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и индием ($2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) монокристалле CdSe.

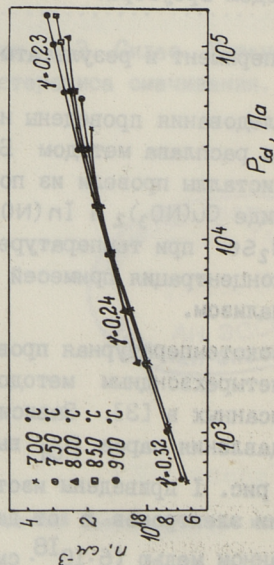


Рис. 3. Зависимость концентрации электронов от P_{Cd} в легированном медью ($8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и индием ($6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) монокристалле CdSe.

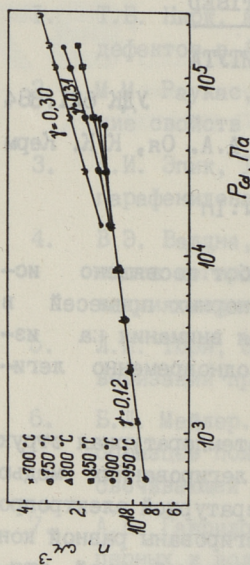


Рис. 2. Зависимость концентрации электронов от P_{Cd} в легированном медью ($2 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$) и индием ($6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) монокристалле CdSe.

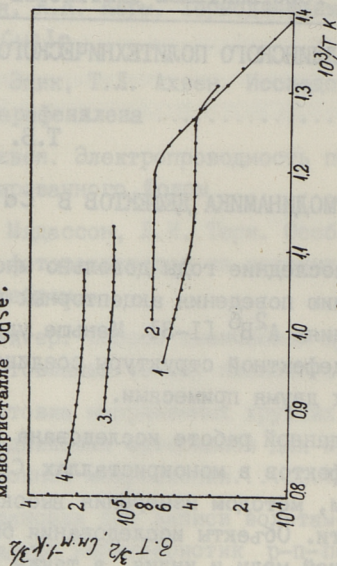


Рис. 4. Зависимость $\sigma \cdot T^{3/2}$ от температуры в легированном медью ($6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и индием ($2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) монокристалле CdSe.

1 - $P_{Cd} = 79 \text{ Па}$; 2 - $P_{Cd} = 4,5 \cdot 10^2 \text{ Па}$;
3 - $P_{Cd} = 2,1 \cdot 10^3 \text{ Па}$; 4 - $P_{Cd} = 7,9 \cdot 10^3 \text{ Па}$.

На рис. 2 приведены изотермические зависимости концентрации электронов n от давления паров кадмия p_{Cd} в легированном медью ($2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и индием ($6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) монокристалле CdSe.

Если концентрация одной примеси превышает концентрацию другой, то зависимости концентрации электронов от давления паров кадмия почти аналогичны зависимостям, полученным в легированном только акцептором или только донором селениде кадмия. Из этого следует, что доминирующими дефектами в таких кристаллах являются те же самые дефекты, которые имеются и в легированных одной примесью кристаллах.

На рис. 3 приведены изотермические зависимости концентрации электронов n от давления паров кадмия p_{Cd} в легированном медью ($6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и индием ($6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) монокристалле CdSe. При равных концентрациях донора и акцептора наклоны изотерм близки к значениям изотерм в чистом CdSe.

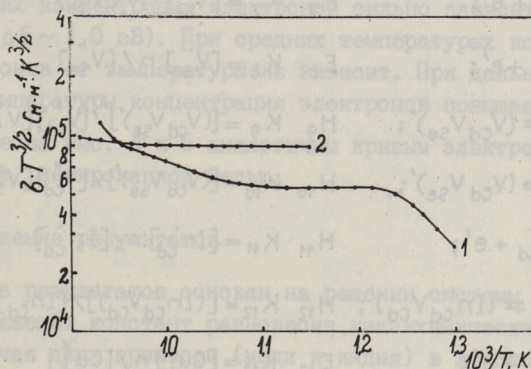


Рис. 5. Зависимость $\sigma \cdot T^{3/2}$ от температуры в легированном медью ($6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и индием ($6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) монокристалле CdSe.

1 - $p_{Cd} = 4,5 \cdot 10^2 \text{ Па}$; 2 - $p_{Cd} = 2,1 \cdot 10^3 \text{ Па}$.

На рис. 4 и 5 приведены зависимости электропроводности от температуры при постоянных давлениях паров Cd. Зависимости приведены в координатах $\sigma T^{3/2} - 10^3/T$. Величина $\sigma T^{3/2}$ пропорциональна концентрации электронов, так как $T^{3/2}$ учитывает температурную зависимость подвижности электронов ($\mu \sim T^{-3/2}$).

Т а б л и ц а I

Уравнение квазихимических реакций и соответствующие
им выражения констант равновесия

Реакция	Константа равновесия
$\text{Cd}(2) \rightleftharpoons \text{Cd}_{\text{Cd}}^{\times} + \text{V}_{\text{Se}}^{\bullet\bullet} + 2\text{e};$	$\text{H}_1 \quad K_1 = [\text{Cd}_{\text{Cd}}^{\times}] [\text{V}_{\text{Se}}^{\bullet\bullet}] n^2 / p_{\text{Cd}} \quad (\text{I})$
$\text{CdSe} \rightleftharpoons \text{Cd}(2) + \frac{1}{2} \text{Se}_2(2);$	$\text{H}_2 \quad K_2 = p_{\text{Cd}} \cdot p_{\text{Se}_2}^{1/2} \quad (\text{2})$
$0 \rightleftharpoons \text{V}_{\text{Cd}}^{\bullet\bullet} + \text{V}_{\text{Se}}^{\bullet\bullet};$	$\text{H}_3 \quad K_3 = [\text{V}_{\text{Cd}}^{\bullet\bullet}] [\text{V}_{\text{Se}}^{\bullet\bullet}] \quad (\text{3})$
$0 \rightleftharpoons \text{e}' + \text{h}';$	$\text{E}_4 \quad K_4 = n \cdot p \quad (\text{4})$
$\text{V}_{\text{Cd}}^{\times} \rightleftharpoons \text{V}_{\text{Cd}}' + \text{h}';$	$\text{E}_5 \quad K_5 = [\text{V}_{\text{Cd}}'] p / [\text{V}_{\text{Cd}}^{\times}] \quad (\text{5})$
$\text{V}_{\text{Cd}}' \rightleftharpoons \text{V}_{\text{Cd}}^{\bullet\bullet} + \text{h}';$	$\text{E}_6 \quad K_6 = [\text{V}_{\text{Cd}}^{\bullet\bullet}] p / [\text{V}_{\text{Cd}}'] \quad (\text{6})$
$\text{V}_{\text{Se}}^{\times} \rightleftharpoons \text{V}_{\text{Se}}^{\bullet} + \text{e}';$	$\text{E}_7 \quad K_7 = [\text{V}_{\text{Se}}^{\bullet}] n / [\text{V}_{\text{Se}}^{\times}] \quad (\text{7})$
$\text{V}_{\text{Se}}^{\bullet} \rightleftharpoons \text{V}_{\text{Se}}^{\bullet\bullet} + \text{e}';$	$\text{E}_8 \quad K_8 = [\text{V}_{\text{Se}}^{\bullet\bullet}] n / [\text{V}_{\text{Se}}^{\bullet}] \quad (\text{8})$
$\text{V}_{\text{Cd}}' + \text{V}_{\text{Se}}^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons (\text{V}_{\text{Cd}} \text{V}_{\text{Se}})^{\bullet};$	$\text{H}_9 \quad K_9 = [(\text{V}_{\text{Cd}} \text{V}_{\text{Se}})^{\bullet}] / [\text{V}_{\text{Cd}}'] [\text{V}_{\text{Se}}^{\bullet\bullet}] \quad (\text{9})$
$\text{V}_{\text{Cd}}^{\bullet\bullet} + \text{V}_{\text{Se}}^{\bullet} \rightleftharpoons (\text{V}_{\text{Cd}} \text{V}_{\text{Se}})^{\bullet};$	$\text{H}_{10} \quad K_{10} = [(\text{V}_{\text{Cd}} \text{V}_{\text{Se}})^{\bullet}] / [\text{V}_{\text{Cd}}^{\bullet\bullet}] [\text{V}_{\text{Se}}^{\bullet}] \quad (\text{10})$
$\text{In}^{\times} \rightleftharpoons \text{In}_{\text{Cd}}^{\bullet} + \text{e}';$	$\text{H}_{11} \quad K_{11} = [\text{In}_{\text{Cd}}^{\bullet}] n / [\text{In}_{\text{Cd}}^{\times}] \quad (\text{II})$
$\text{In}_{\text{Cd}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Cd}}^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons (\text{In}_{\text{Cd}} \text{V}_{\text{Cd}})^{\bullet};$	$\text{H}_{12} \quad K_{12} = [(\text{In}_{\text{Cd}} \text{V}_{\text{Cd}})^{\bullet}] / [\text{In}_{\text{Cd}}^{\bullet}] [\text{V}_{\text{Cd}}^{\bullet\bullet}] \quad (\text{I2})$
$\text{Cu}_i^{\times} \rightleftharpoons \text{Cu}_i^{\bullet} + \text{e}';$	$\text{E}_{13} \quad K_{13} = [\text{Cu}_i^{\bullet}] n / [\text{Cu}_i^{\times}] \quad (\text{I3})$
$\text{Cu}_{\text{Cd}}^{\times} \rightleftharpoons \text{Cu}_{\text{Cd}}' + \text{h}';$	$\text{E}_{14} \quad K_{14} = [\text{Cu}_{\text{Cd}}'] p / [\text{Cu}_{\text{Cd}}^{\times}] \quad (\text{I4})$
$\text{Cu}_{\text{Cd}}' \rightleftharpoons \text{Cu}_i^{\bullet} + \text{V}_{\text{Cd}}^{\bullet\bullet};$	$\text{H}_{15} \quad K_{15} = [\text{Cu}_i^{\bullet}] [\text{V}_{\text{Cd}}^{\bullet\bullet}] / [\text{Cu}_{\text{Cd}}'] \quad (\text{I5})$
$\text{Cu}_i^{\bullet} + \text{Cu}_{\text{Cd}}' \rightleftharpoons (\text{Cu}_i \text{Cu}_{\text{Cd}})^{\times};$	$\text{H}_{16} \quad K_{16} = [(\text{Cu}_i \text{Cu}_{\text{Cd}})^{\times}] / [\text{Cu}_i^{\bullet}] [\text{Cu}_{\text{Cd}}'] \quad (\text{I6})$
$\text{Cu}_{\text{Cd}}' + \text{V}_{\text{Se}}^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons (\text{Cu}_{\text{Cd}} \text{V}_{\text{Se}})^{\bullet};$	$\text{H}_{17} \quad K_{17} = [(\text{Cu}_{\text{Cd}} \text{V}_{\text{Se}})^{\bullet}] / [\text{Cu}_{\text{Cd}}'] [\text{V}_{\text{Se}}^{\bullet\bullet}] \quad (\text{I7})$
$\text{Cu}_i^{\bullet} + \text{V}_{\text{Cd}}^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons (\text{Cu}_i \text{V}_{\text{Cd}})^{\bullet};$	$\text{H}_{18} \quad K_{18} = [(\text{Cu}_i \text{V}_{\text{Cd}})^{\bullet}] / [\text{Cu}_i^{\bullet}] [\text{V}_{\text{Cd}}^{\bullet\bullet}] \quad (\text{I8})$
$\text{Cu}_{\text{Cd}}' + \text{In}_{\text{Cd}}^{\bullet} \rightleftharpoons (\text{Cu}_{\text{Cd}} \text{In}_{\text{Cd}})^{\times};$	$\text{H}_{19} \quad K_{19} = [(\text{Cu}_{\text{Cd}} \text{In}_{\text{Cd}})^{\times}] / [\text{Cu}_{\text{Cd}}'] [\text{In}_{\text{Cd}}^{\bullet}] \quad (\text{I9})$

Уравнение электронейтральности:

$$n + [V'_{Cd}] + 2[V''_{Cd}] + [(V_{Cd}V_{Se})'] + [(In_{Cd}V_{Cd})'] + [Cu'_{Cd}] + [(Cu_iV_{Cd})'] = \\ = p + [V_{Se}] + 2[V_{Se}] + [(V_{Cd}V_{Se})'] + [In'_{Cd}] + [Cu_i] + [(Cu_{Cd}V_{Se})'] \quad (20)$$

Уравнение баланса меди:

$$[Cu^*_{Cd}] + [Cu^*_i] + [Cu'_{Cd}] + [Cu'_i] + [(Cu_iV_{Cd})'] + [(Cu_{Cd}V_{Se})'] + \\ + [(Cu_iCu_{Cd})^*] + [(Cu_{Cd}In_{Cd})^*] = [Cu]_{общ.} \quad (21)$$

Уравнение баланса индия:

$$[In^*_{Cd}] + [In'_{Cd}] + [(In_{Cd}V_{Cd})'] + [(Cu_{Cd}In_{Cd})^*] = [In]_{общ.} \quad (22)$$

Зависимость проводимости имеет три области. При низких температурах концентрация электронов сильно зависит от температуры ($\Delta E \sim 1,0$ эВ). При средних температурах концентрация электронов от температуры не зависит. При дальнейшем повышении температуры концентрация электронов повышается.

Кривые на рис. 4 и 5 аналогичны кривым электропроводимости CdSe, легированной медью.

Обсуждение результатов

Анализ результатов основан на решении системы уравнений из выражений констант равновесия квазихимических реакций. В случае двух примесей (меди и индия) в кристаллах селенида кадмия необходимо учитывать квазихимические реакции и соответствующие им выражения констант равновесия, приведенные в табл. I.

Для объяснения экспериментальных результатов система уравнений (I) – (22) была решена методом Броувера для следующих приближенных условий электронейтральности (ПУЭ) и приближенных условий баланса примесей (ПУБП):

$$1) n = [Cu'_i] = [Cu]_{общ.}; [In'_{Cd}] = [In]_{общ.} \quad (23)$$

$$2) [Cu'_i] = [(Cu_iV_{Cd})'] = \frac{1}{2} [Cu]_{общ.}; [In'_{Cd}] = [In]_{общ.} \quad (24)$$

$$3) n = [In]_{cd} = [In]_{одщ.}; [Cu]_i = [Cu]_{одщ.} \quad (25)$$

$$4) [In]_{cd} = ([In]_{cd} V_{cd})' = \frac{1}{2} [In]_{одщ.}; [Cu]_i = [Cu]_{одщ.} \quad (26)$$

Т а б л и ц а 2

Параметры констант равновесия

Константа	K^{0*}	Е или Н, эВ	Источник или приме- чание
1	2	3	4
K_I	$2,7 \cdot 10^{62} \text{ см}^{-9} \text{ атм}^{-1}$	1,86	[3]
K_2	$1,6 \cdot 10^{10} \text{ атм}^{3/2}$	3,20	[8]
K_3	$8,8 \cdot 10^{42} \text{ см}^{-6}$	2,90	[3]
K_4	$1,7 \cdot 10^{42} \text{ см}^{-6}$	$1,84 + 0,28$	[5]
K_5	$2,7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$	$0,60 + 0,14$	[4]
K_6	$9,2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$	$1,50 + 0,14$	[4]
K_7	$7,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$0,03 + 0,14$	[4]
K_8	$2,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$0,12 + 0,14$	[4]
$K_9 = K_{I0}$	$2,3 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$	-1,10	$H = -2q^2/\epsilon r$
K_{II}	$7,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$0,03 + 0,14$	$K_{II} = K_7$
K_{I2}	$6,6 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$	-0,70	$H = -2q^2/\epsilon r$
K_{I3}	$7,5 \cdot 10^{25} \text{ см}^{-3}$	2,0	[6]
K_{I4}	$2,7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$	$0,50 + 0,14$	[5]
K_{I5}	$1,5 \cdot 10^{33} \text{ см}^{-3}$	2,90	[3]
K_{I6}	$2,3 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$	0,54	$H = -q^2/\epsilon r$
K_{I7}	$2,2 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$	-1,10	$H = -2q^2/\epsilon r$
K_{I8}	$2,2 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$	-1,10	$H = -2q^2/\epsilon r$
K_{I9}	$6,5 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$	-0,35	$H = -q^2/\epsilon r$

Для вычисления концентрации дефектов в кристаллах, где концентрация одной примеси в 3 раза превышает концентрацию другой, были использованы значения констант равновесия, приведенные в табл. 2.

Предэкспоненциальные множители $K_4^0, K_5^0, K_6^0, K_7^0, K_8^0$ вычислены по методу [7], используя $m_e^*/m = 0,13$ и $m_h^*/m = 0,45$ [5], где m_e^* и m_h^* эффективные массы электронов и дырок и m масса электрона. Предэкспоненциальные множители приведены в таблице 2 в независимой форме от температуры K^{0*} и эффективные энергии содержат зависимость от температуры (0,28 эВ для K_4^0 и 0,14 эВ для остальных). Величины $K_4^{0*}, K_5^{0*}, K_6^{0*}, K_7^{0*}$ и K_8^{0*} содержат $\exp(-\alpha/k)$, где $\alpha = \Delta E/\Delta T$ и k — константа Больцсмана. Для $E_4 \alpha = -4,6 \cdot 10^{-4}$ эВ/к [5].

Предэкспоненциальные множители $K_9^0, K_{10}^0, K_{12}^0, K_{16}^0 - K_{19}^0$ вычислены по формуле

$$K^0 = \frac{W}{N}, \quad (27)$$

где W — число ближайших атомов Cd вокруг V_{Se} или Cu_i и N — число "молекул" CdSe в см^3 .

Результаты расчетов приведены на рис. 6 и 7.

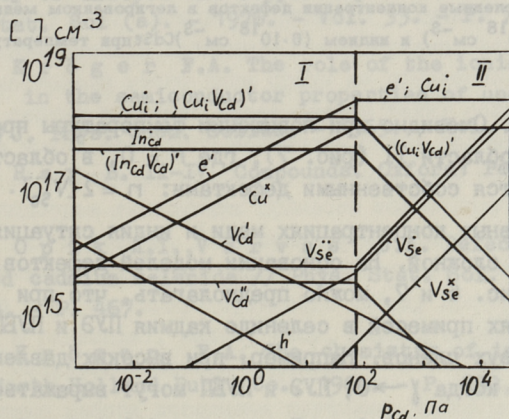


Рис. 6. Вычисленные концентрации дефектов в легированном медью ($6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и индием ($2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) CdSe при температуре 800 °C.

В кристаллах, где $[Cu]_{\text{общ}} > [In]_{\text{общ}}$, были экспериментально получены значения γ от 0,37 (700 °C) до 0,26 (900 °C), т.е. при повышении температуры происходит переход из области I (рис. 6), где $\gamma = 0,5$ в область II с $\gamma = 0$.

В кристаллах, где $[In]_{\text{общ}} > [Cu]_{\text{общ}}$, экспериментальные значения γ находятся в пределах от 0,12 (700 °C) до 0,30

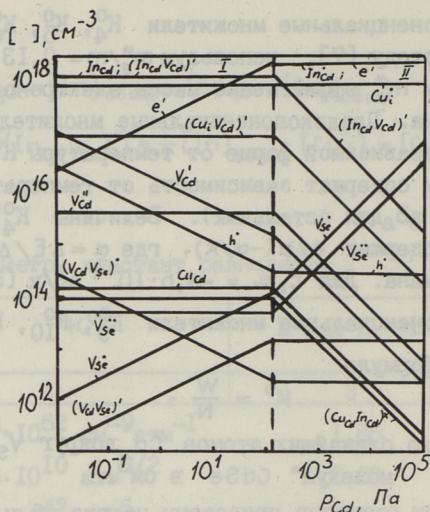


Рис. 7. Вычисленные концентрации дефектов в легированном медью $(2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3})$ и индием $(6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3})$ CdSe при температуре 800°C .

($T > 900^\circ \text{C}$). Очевидно при повышении температуры происходит переход из области II (рис. 7), где $n = 0$, в область, где n определяется собственными дефектами: $n = 2[V_{\text{Se}}'']$.

При равных концентрациях меди и индия ситуация является более сложной. На основании моделей дефектов, приведенных на рис. 6 и 7, можно предполагать, что при равных концентрациях примесей в селениде кадмия ПУЭ и ПУБП содержат более двух членов. Например, при высоких давлениях паров кадмия, когда $\gamma \rightarrow 0$, ПУЭ и ПУБП могут выражаться уравнением:

$$n = [Cu_i'] + [In_{\text{Cd}}'] = [Cu]_{\text{общ.}} + [In]_{\text{общ.}}, \quad (28)$$

а при низких p_{Cd} , когда $\gamma \rightarrow 0,5$, ПУЭ и ПУБП могут выражаться уравнением

$$\begin{aligned} & [(In_{\text{Cd}} V_{\text{Cd}})'] + [(Cu_i V_{\text{Cd}})'] + [Cu_i'] + [In_{\text{Cd}}'] = \\ & = \frac{1}{2} [Cu]_{\text{общ.}} + \frac{1}{2} [In]_{\text{общ.}} \end{aligned} \quad (29)$$

Из анализа следует также, что в дальнейшем необходимо провести решение системы уравнений (I) – (22) точным мето-

дом на ЭВМ и учитывать в анализе возможность образования в кристаллах более сложных дефектов, состоящих из трех и более одиночных дефектов, таких как $(V_{Cd}(In_{Cd})_2)^x$, $(Cu_{Cd}In_{Cd})_2^x$, $(Cu_{Cd}Cu_v)_2^x$.

Л и т е р а т у р а

1. Н и р к Т.Б., Э п и к А.И. Структура дефектов в $CdSe:Ag$ // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1981. - № 515. - С. 77.

2. Н и р к Т.Б., Э п и к А.И. Равновесная структура дефектов в $CdSe:Al$ // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1984. - № 587. - С. 3.

3. V a r v a s J., N i r k T. High temperature conductivity of undoped and copper-doped cadmium selenide // Phys. Stat. Sol (a). - 1976. - Vol. 33. - P. 75.

4. K r ö g e r F.A. The role of the ionization of defects in the semiconductor properties of undoped compounds // J. Phys. Chem. Solids. - 1965. - Vol. 26. - P. 1070.

5. R a y B. II-IV Compounds. Oxford: Pergamon Press, 1969.

6. Ö p i k A.I., V a r v a s J.A. Defect structure of Cu-doped cadmium selenide // Phys. Stat. Sol. (a). - 1982. - Vol. 74. - P. 467.

7. K r ö g e r F.A. The chemistry of imperfect crystals, North-Holland Publ. Co., 1964. - P. 253, 685.

8. G o l d f i n g e r P. and J e u n e h o m m e M. Mass spectrometric and Knudsen-Cell vaporization studies of group 2B-6B compounds // Trans. Faraday Soc. - 1963. - Vol. 59. - P. 2851.

Thermodynamics of Defects in CdSe:Cu:In

Abstract

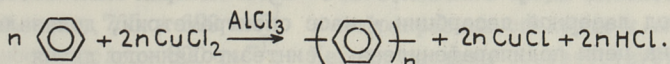
In this work high temperature conductivity of CdSe:Cu:In is measured under varying partial Cd pressures and at varying temperatures of the crystal. Approximate neutrality conditions of the crystal are introduced. Equilibrium defect concentration dependence of partial Cd pressure is calculated. High temperature defect models are proposed.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИПАРАФЕНИЛЕНА

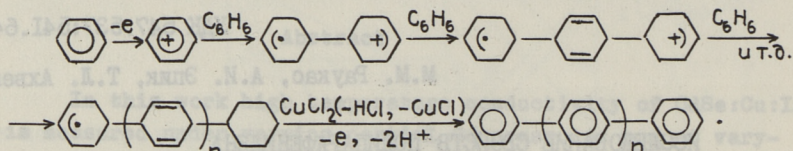
До последнего времени органические полимерные материалы представляли практический интерес как изоляционные материалы. В то время известные сверхпроводящие материалы работали только при очень низких температурах, а электрофизические свойства полимеров с наполнителями (графит) определялись не полимером, а наполнителем. После того, как в 1977 г. Мак-Диармиду и А. Хигеру [1] удалось получить первый проводящий синтетический полимер — полиацетилен, легированный йодом, материалы этого типа сразу же привлекли к себе внимание и сейчас известно более десяти таких полимеров. Легированием можно электропроводимость таких полимеров увеличить ≈ 14 порядков, вплоть до проводимости металлов [2], причем подбором легирующих примесей можно получить материал как n -, так и p -типа. Легированные материалы могут быть перспективными для изготовления электродов химических источников тока благодаря стойкости (между прочим, к окислителям и к радиации), малому весу, легкой обрабатываемости, а также полупроводниковой технике.

Данная работа посвящена изучению методов получения и свойств одного из сопряженных полимеров — полипарафенилена.

По литературным данным [3] существуют два перспективных метода синтеза полифенилена регулярной структуры. По первому методу, разработанному П. Ковачиком с сотрудниками в 1962 году [4], исходным сырьем является бензен, из которого в мягких условиях в присутствии окислительных агентов и катализаторов получают полифенилен. Реакция окислительной дегидрополиконденсации протекает по схеме

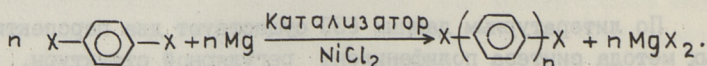


Получить полифенилен обычными поликонденсационными методами ранее не удавалось. По наиболее вероятному механизму этой реакции [5] бензен в первой стадии отдает электрон и образует радикальный катион:



Применяя в качестве окислителя CuCl_2 , полимеризация до полипарафенилена удавалась только теми хлоридами металлов, которые являются сильными кислотами Льюиса, т.е. AlCl_3 , AlBr_3 , SbCl_5 [6], MoCl_5 [7] и FeCl_3 [8]. Окислителями были использованы кроме CuCl_2 также MnO_2 , CuBr_2 , PbO_2 , NO_2 , N_2O_3 [6]. По данным П. Ковачика [4, 6] наиболее эффективной для конденсации является смесь $\text{CuCl}_2\text{---AlCl}_3$. При восстановлении CuCl_2 образуется CuCl , который находится в реакционной смеси в виде комплекса $\text{C}_6\text{H}_6\text{---AlCl}_3\text{---CuCl}$ [6]. Авторы [6] предполагали, что в систему необходимо прибавлять небольшие количества воды для инициирования реакции. По Китаима [9] в первой стадии конденсации CuCl_2 и AlCl_3 образуют комплексное соединение $\text{Cu}(\text{AlCl}_4)_2$, обладающее свойствами как кислоты Льюиса, так и окислителя. По его данным при реакции бензена с помощью комплексного соединения выход полипарафенилена значительно увеличился.

Второй метод синтеза полипарафенилена регулярной структуры разработан Ямамото [3]. Исходным сырьем является парадиагалобензен, конденсация которого осуществляется магнием в мягких условиях в присутствии катализатора из переходного металла:



Сравнительное изучение свойств полипарафенилена, синтезированного разными методами, показало [10, 11, 12], что парамагнитные дефекты сильно зависят от способа приготовления и термической обработки полипарафенилена. Последние исследования Брауна и Ковачика [14], в которых использовался метод лазерной десорбции – масс спектрометрии, доказали, что длина цепи полипарафенилена, синтезированного двумя раз-

личными путями, приблизительно одинакова (I3-I4 колец). В то же время полипарафенилен метода Ковачика содержит ядерные части, которые отсутствуют в полипарафенилене Ямамото. Последний же содержит галоген в концах полимерной цепи, который может привести в ходе легирования к удлинению цепи.

Экспериментальная часть

Синтез полипарафенилена проводился методом Ковачика в атмосфере азота, исходя из безводных бензена, CuCl_2 и AlCl_3 . Продукт выделился из реакционной смеси водой, промывался сначала кипящей соляной кислотой, водой, затем кипящим 2 м раствором щелочи, водой и сушился в вакууме при 100°C . Синтезированный полипарафенилен идентифицировали по ИК-спектрам (таблетки с KBr). В спектре полипарафенилена наблюдаются полосы поглощения при частотах 1460, 1370, 995, 805, 760 и 680 см^{-1} . Спектры синтезированного нами продукта приведены на рис. 1. Результаты синтеза представлены в таблице I.

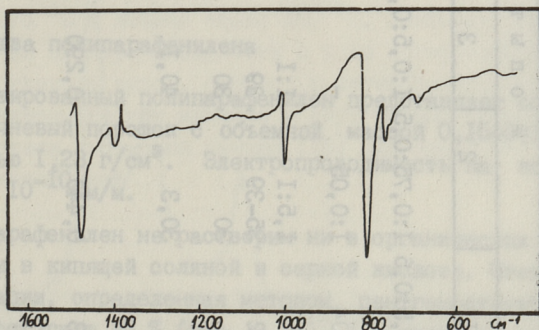


Рис. 1. ИК-спектр полипарафенилена (синтез 7).

Поскольку полипарафенилен не растворим в органических растворителях, то определение его молекулярной массы обычными методами невозможно. Однако для определения длины цепи может быть использовано [5] отношение суммы интенсивностей полос 765 и 690 см^{-1} в инфракрасных спектрах к интенсивности полосы 800 см^{-1} . Первая частота соответствует вне-

Таблица I

Результаты синтеза полипарафенилена

Характеристика опыта	№ опыта						
	I	2	3	4*	5**	6	7
Соотношение бензен: AlCl_3 : CuCl_2	I:0,5:0,5	I:0,75:0,5	I:0,5:0,5	I:0,44:0,41	I:0,5:0,25	I:0,54:0,45	I:0,27:0,11
Соотношение бензен: вода	I:0,04	I:0,05	-	-	-	-	-
Соотношение AlCl_3 : CuCl_2	I:I	I,5:I	I:I	I:I	2:I	I,2:I	2,4:I
Температура °C	35-42	35-39	39	30-32	19-22	22	17-22
Время реакции, мин.	30	30	30	30	30	45	75
Выход, % от теоретического	25	30,3	40,1	52,3	62,5	50,4	68,5
Соотношение в спектрах, ппф	0,303	0,440	0,290	0,196	0,262	0,275	0,240
$\nu_{760} + \nu_{680}$							
ν_{800}							

* AlCl_3 очищен сублимацией** использовано комплексное соединение $\text{Cu}(\text{AlCl}_4)_2$

плоскостным деформационным колебаниям $-\text{CH}$ в монозамещенных фенильных кольцах, а третья – в паразамещенных кольцах. Соотношение

$$\frac{i_{760} + i_{680}}{i_{800}} = \frac{\sum \text{моно}}{\text{пара}}$$

уменьшается линейно с ростом длины цепи полипарафенилена.

По данным таблицы I можно сделать следующие выводы:

- 1) снижение температуры синтеза повышает степень полимеризации;
- 2) прибавление воды в реакционную смесь прерывает цепь полимеризации – снижается выход продукта и степень полимеризации;
- 3) оптимальное мольное соотношение $\text{AlCl}_3 : \text{CuCl}_2$ в реакционной смеси 2:1. (Опыт 7 с учетом данных сублимации AlCl_3 , по которым использованный AlCl_3 содержит 85 % активного вещества).
- 4) предварительный синтез комплексного соединения $\text{Cu}(\text{AlCl}_4)_2$ явных преимуществ не имеет.

Свойства полипарафенилена

Синтезированный полипарафенилен представляет собой светлокоричневый порошок с объемной массой 0,15–0,18 г/см³ и плотностью 1,23 г/см³. Электропроводимость на воздухе меньше чем 10^{-10} См/м.

Полипарафенилен не растворим ни в органических растворителях, ни в кипящей соляной и серной кислоте. Степень кристаллизации, определенная методом рентгеноструктурного анализа, достигает 45 % (рис. 2, а). Как показали наши опыты при нагревании полипарафенилена за 24 часа в инертной среде, степень кристаллизации его повысилась до 60 % (рис. 2, б). По литературным данным [13], при пиролизе полипарафенилена в интервале температур 250–600 °C выделяется в основном HCl. По инфракрасным спектрам можно сделать вывод, что одновременно увеличивается и степень полимеризации его.

Как показала наша предыдущая работа [15], легирование полипарафенилена йодом при температуре 300 °C не вызывало изменения его степени кристаллизации. Легирование йодом

при 400 °С уменьшало степень кристаллизации, а при 500 °С кристалличность исчезала. В то же время спектры полипарафенилена, легированного при 300, 400 и 500 °С, показывают, что с ростом температуры легирования соотношение

$$\frac{i_{760} + i_{680}}{i_{800}}$$

уменьшается, т.е. увеличивается длина цепи.

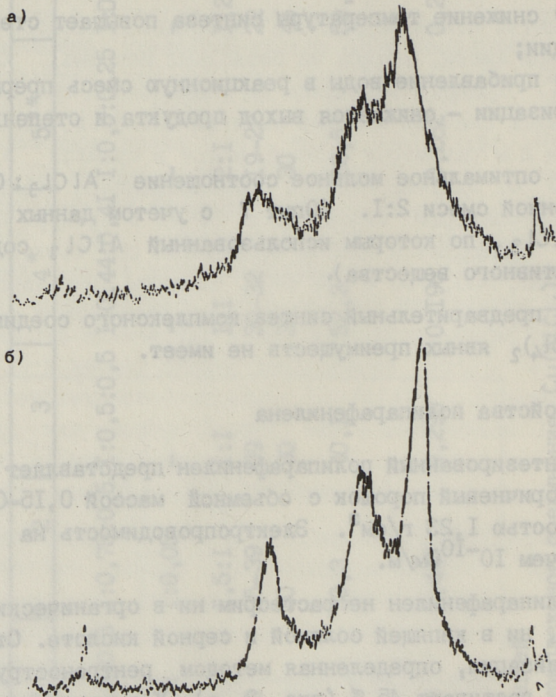


Рис. 2. а) Рентгенограмма полипарафенилена (степень кристаллизации 45 %).

б) Рентгенограмма полипарафенилена после термической обработки 24 часа при 400 °С в атмосфере инертных газов.

Термическая устойчивость полипарафенилена в воздухе и в атмосфере инертных газов исследовалась на дериватографе фирмы Du Pont. Дериватограммы полипарафенилена и легированных йодом образцов приведены на рис. 3. Как видно, по-

липарафенилен термически очень устойчив. В атмосфере аргона при 550 °C потеря в массе 5 %, в воздухе при 450 °C потеря составляет 5 %. Термическая устойчивость – важное преимущество полипарафенилена по сравнению с другими полимерами.

Легированный йодом полипарафенилен ведет себя по-разному в зависимости от степени легирования. Слаболегированный материал (содержание йода до 3–5 %) до 400 °C заметно не изменяется в весе. У сильнолегированного материала (содержание йода более 20 %) на дериватограмме наблюдаются две области с разными скоростями изменения массы: первая начиная с 175 °C и вторая около 450 °C. Учитывая аналогичные изменения электропроводности в ходе легирования йодом [15], можно сделать вывод, что йод в легированном полипарафенилене находится как минимум в двух разных формах. Подобная гипотеза высказана раньше [16] для легированного йодом полиацетилена.

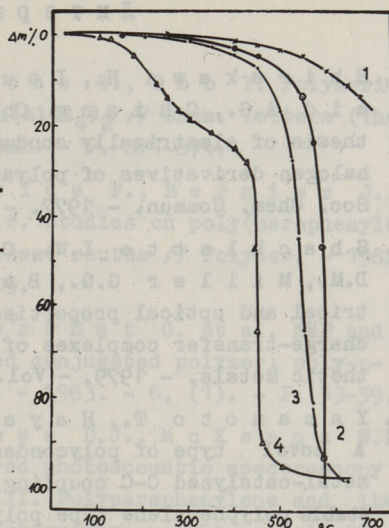


Рис. 3. Дериватограммы полипарафенилена

- 1) полипарафенилен в среде аргона
- 2) полипарафенилен в воздухе
- 3) полипарафенилен, легированный йодом (4,8 % I_2)
- 4) полипарафенилен, легированный йодом (20 % I_2).

Выводы

1. Исследовано влияние температуры и состава реакционной смеси на выход и свойства полипарафенилена, синтезированного методом Ковачика.

2. Исследованы степень кристаллизации и термическая устойчивость нелегированного и легированного йодом полипарафенилена.

Л и т е р а т у р а

1. Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang Ch.K., Heeger A.J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylen (CH)_x // J. Chem. Soc. Chem. Commun. - 1977. - P. 578.
2. Shacklette I.W., Chance R.R., Ivory D.M., Miller G.G., Baughman R.H. Electrical and optical properties of highly conducting charge-transfer complexes of poly(p-phenylene) // Synthetic Metals. - 1979. - Vol. 1. - P. 307-320.
3. Yamamoto T., Hayashi Y., Yamamoto A. A novel type of polycondensation utilizing transition metal-catalyzed C-C coupling. I Preparation of thermally stable polyphenylene type polymers // Bull. of the Chem. Soc. of Japan. - 1978. - Vol. 51, (7). - P. 2091-2097.
4. Kovacic P., Kyriakis A. Polymerization of benzene to p-polyphenyl by aluminum chloride - cupric chloride // J. Amer. Chem. Soc. - 1963. - 85, (4). - P. 454-458.
5. Jones M.B., Kovacic P., Lanska D. Polymerization of aromatic nuclei XXVI. Poly(p-phenylene): Friedelcrafts alkylation, molecular weight, and propagation mechanism // J. of Polymer Science: Polymer Chem. Ed. - 1981. - Vol. 19. - P. 89-101.
6. Kovacic P., Oziomek J. p-Polyphenyl from benzene - Lewis acid catalyst-oxidant. Reaction scope and investigation of the benzene-aluminium chloride - cupric chloride system // J. of Organic Chemistry. - 1964. - Vol. 29, (1). - P. 100-104.
7. Kovacic P., Lange R.M. Polymerization of benzene to p-polyphenyl by molybdenum pentachloride // J. of Organic Chemistry. - 1963. - Vol. 28, (4). - P. 968-972.
8. Kovacic P., Koch F.W. Polymerization of benzene to p-polyphenyl by ferric chloride // J. of Organic Chemistry. - 1963. - Vol. 28, (7). - P. 1864-1867.

9. Kitajima N., Hakone Y., Ono Y. Polymerization of benzene with $\text{Cu}(\text{AlCl}_4)_2$ // Chem. Letters (The Chem. Soc. of Japan). - 1982. - P. 871-874.
10. Froyer G., Maurice F., Bernier J., McAndrew P. E.p.r. studies on poly(paraphenylene) synthesized by two different routes // Polymer. - 1982. - 23, (8). - P. 1103-1105.
11. Barbasin F., Berthet G. et al. NMP and ESR studies of an undoped conjugated polymer: poly-p-phenylene // Synth. Met. - 1983. - 6, (1). - P. 53-59.
12. Yaniger S.J., Rose D.J., McKenna W.P., Eyring E.M. Infrared photoacoustic spectroscopy of conducting polymers III. Polyparaphenylene and its derivatives // Appl. Spectroscopy. - 1984. - Vol. 38, (1). - P. 7-11.
13. Lerner N.R. ESR and chemical study of p-polyphe-nylene formed by using an $\text{AlCl}_3\text{-CuCl}_2$ catalyst // J. of Polymer Science: Polymer Chem. Ed. - 1974. - Vol. 12. - P. 2477-2495.
14. Brown C.E., Kovacic P., Wilkie C.A., Kinsinger J.A., Hein R.E., Yaniger S.J., Cody R.B. Polynuclear and halogenated structures in polyphenylenes synthesized from benzene, bi-phenyl, and p-terphenyl under various conditions: char-acterization by laser desorption Fourier transform mass spectrometry // J. of Polymer Science: Polymer Chem. Ed. - 1986. - Vol. 24. - P. 255-267.
15. Öpik A., Ylilähti P., Stubb H., Iso-otalo H. Crystallinity and conductivity of iodine doped polyparaphenylene // VTT Symposium 45, 11th Nordic Semiconductor Meeting. - Espoo, Finland, June 11-13 1984. - P. 33-37.
16. Roth S., Menke K. Metallisch leitende Polymere - Jagdgründe für Solitonen // Naturwissenschaften. - 1983.-70. - P. 550-556.

Synthesis and Properties of Poly(p-phenylene)

Abstract

The synthesis of poly(p-phenylene) by the polymerization of benzene by aluminium chloride-cupric chloride was performed.

The influence of temperature and benzene-aluminium chloride-cupric chloride molar ratio on polymer yield were investigated.

Poly(p-phenylene) was doped with iodine. Crystallinity and thermal stability of pure and doped poly(p-phenylene) were investigated in a temperature range of 200...500 °C.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИПАРАФЕНИЛЕНА, ЛЕГИРОВАННОГО ЙОДОМ

Вопрос электропроводности полимерных материалов является главным в работах многих исследователей [1-3]. Показано, что соответствующим выбором примесей можно увеличить электропроводность полимерных материалов больше чем на 10^2 порядков — от состояния изолятора $\sigma < 10^{-12}$ См/см до ближней металлической проводимости $\approx 10^4$ См/см. Наиболее характерными представителями этой группы полимерных материалов являются полиацетилен и полипарафенилен. Исследования показывают, что электропроводность таких материалов зависит от температуры экспоненциально по закону

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right),$$

где E_i — энергия активации электропроводности;
 k — константа Больцмана.

Таким образом, по своим электрическим свойствам полиацетилен, полипарафенилен и другие их аналоги можно внести в группу полупроводниковых материалов. Аналогичным с известными полупроводниковыми материалами является и принцип регулирования проводимости полимеров легированием. Известные окислители, как, например, йод, бром, AsF_5 создают в главной цепи полимера дефицит носителей заряда, создавая "р-тип" проводимости, а восстановители, как калий, натрий и литий создают избыток носителей или "н-тип" проводимости. Однако существенным различием между полимерными полупроводниковыми материалами и например, Si или CdS, является, то, что полимеры явно одномерные и нужен несколько иной подход к объяснению их зонной структуры и механизму проводимости.

Настоящая работа посвящена исследованию электропроводности полипарафенилена, легированного йодом. В данное время в литературе относительно много сообщений об электропроводности полиацетилен, легированного различными примесями [4-6]. Предложена также модель проводимости для проводящего полиацетилен [7]. Но следует отметить, что полиацетилен имеет и ряд недостатков: например, всегда получают в результате синтеза определенное количество и *cis*- и *trans*-изомеров, которые по-разному влияют на процесс легирования и образования проводящих центров. Электрофизические свойства полиацетилен являются к тому же нестабильными в воздухе и полиацетилен выдерживает температуру $< 150^{\circ}\text{C}$.

Свободным от перечисленных недостатков является аналог полиацетилен полипарафенилен. Однако полипарафенилен является по сравнению с полиацетиленом существенно меньше изученным. Хотя несколько работ посвящено исследованию легированного полипарафенилена [3, 8], но все-таки отсутствует единая модель механизма электропроводности.

Поэтому целью наших исследований является выявление модели механизма электропроводности в полипарафенилене путем определения зависимостей электропроводности от содержания йода (*p*-тип проводимости) и температуры легирования.

Эксперименты и результаты

Исследования электропроводности проведены на полипарафенилене, синтезированным по методике, описанной в работе [10]. Из полипарафенилена прессовали таблетки диаметром 6 и толщиной 0,8-1 мм и легировали йодом диффузионным способом через газовую фазу в течение 24 часов. Активность паров йода над полимером контролировали температурой резервуара йода и вычисляли по данным [9].

После истечения времени диффузии ампулы "мгновенно" охлаждали в смеси льда и воды. Электропроводность легированных таблеток измерялась тераомметром Е6-13 или четырехзондовым методом.

Содержание йода в объектах определяли объемно-аналитическим методом. Вещество сжигали в токе кислорода в присутствии платинового контакта, образовавшийся йод поглощали раствором брома в уксусной кислоте.

После удаления избытка брома муравьиной кислотой к раствору прибавляли йодистый калий и титровали выделившийся йод тиосульфатом.

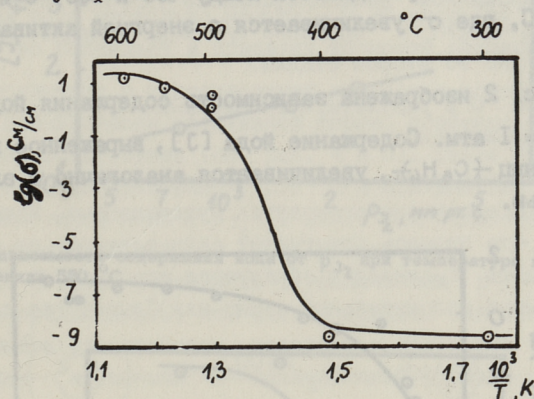


Рис. 1. Зависимость электропроводности σ полипарафенилена от обратной температуры при значении $p_{J_2} = 1$ атм.

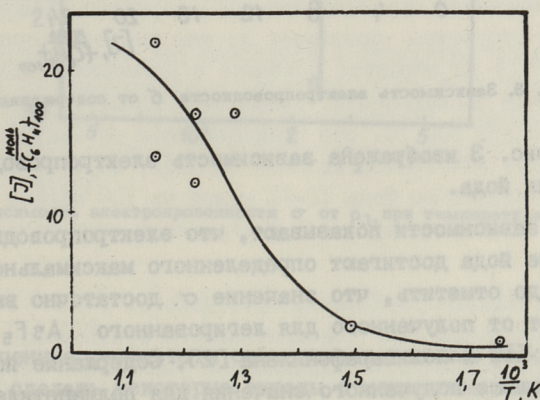


Рис. 2. Зависимость содержания йода в полипарафенилене от обратной температуры.

На рис. 1 приведена зависимость электропроводности σ от температуры полипарафенилена при давлении паров йода $p_{J_2} = 1$ атм.

Наблюдаются три характерных участка: при температурах $< 400^\circ\text{C}$, где σ практически не зависит от температуры, резкое увеличение проводимости между 400 и 500°C и область $T > 500^\circ\text{C}$, где σ увеличивается с энергией активации $\Delta E \approx 1,0$ эВ.

На рис. 2 изображена зависимость содержания йода от $\frac{1}{T}$ при $p_{\text{J}_2} = 1$ атм. Содержание йода $[J]$, выраженное в молях на 100 единиц $(C_6H_4)_n$, увеличивается аналогично с электропроводностью.

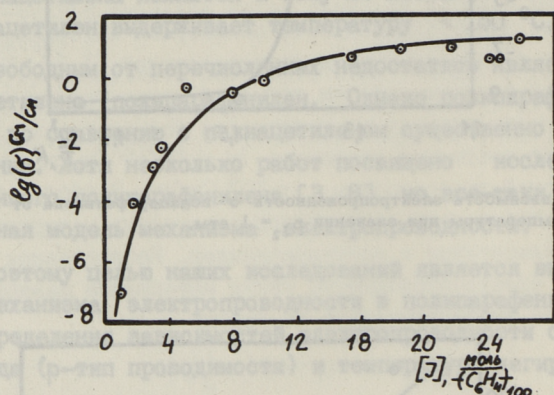


Рис. 3. Зависимость электропроводности σ от содержания йода.

На рис. 3 изображена зависимость электропроводности от содержания йода.

Все зависимости показывают, что электропроводность и содержание йода достигают определенного максимального значения. Надо отметить, что значение σ достаточно высокое и не отстает от полученного для легированного AsF_5 полиацетилена [1] и полипарафенилена [2]. Содержание йода несколько больше полученного значения для полиацетилена в работе [1].

На рис. 4 и 5 изображены зависимости содержания йода и электропроводности от давления паров p_{J_2} при 550°C .

Как видно, содержание йода увеличивается с увеличением p_{J_2} , однако электропроводность падает резко при $p_{\text{J}_2} > 2$ атм.

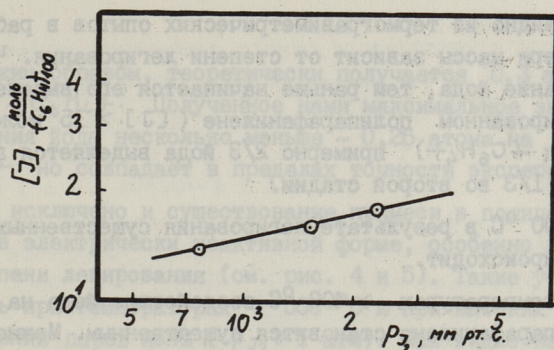


Рис. 4. Зависимость содержания йода от R_{g2} при температуре полипара-
фенила 550 °C.

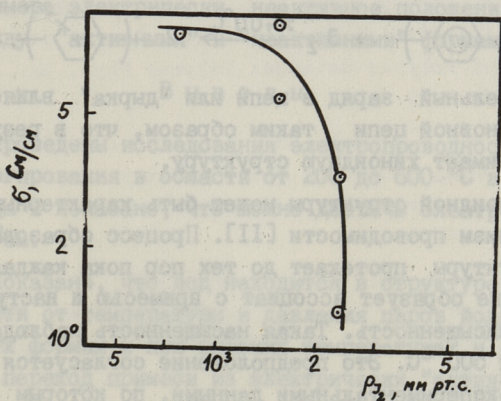


Рис. 5. Зависимость электропроводности σ от R_{g2} при температуре 550 °C.

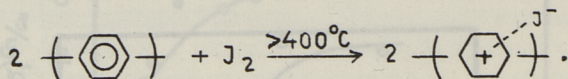
Полученные результаты совместно с данными работы [10], позволяют сделать некоторые выводы о механизме электропроводности и расположении йода в полипарафенилене.

Как показывают зависимости σ от $(10^3/T)$ и $[I]$ от $(10^3/T)$, существуют как минимум два механизма внедрения йода и примесь находится в полимере в разных формах. К такому выводу пришли и авторы работы [5] при исследованиях полиацетилена, легированного йодом.

Как видно из термогравиметрических опытов в работе [10], потеря массы зависит от степени легирования. Чем больше содержание йода, тем раньше начинается его выделение. При сильнолегированном полипарафенилене ($[J] > 15$ молей на 100 единиц (C_6H_4)) примерно 2/3 йода выделяется в первой стадии, а 1/3 во второй стадии.

До 400 °C в результате легирования существенных изменений не происходит.

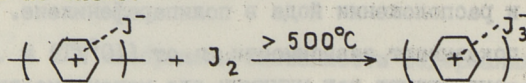
При температурах > 400 °C воздействие йода на структуру полипарафенилена становится существенным. Можно предполагать, что примесь оттягивает один электрон от относительно слабых π -связей и образуется ассоциат ($\pi-\pi^*$), а в цепи полимера положительный заряд или "дырка" по следующей схеме:



Положительный заряд в цепи или "дырка" влияет на структуру основной цепи таким образом, что в результате полимер принимает хиноидную структуру.

Для хиноидной структуры может быть характерным bipolarный механизм проводимости [11]. Процесс образования хиноидной структуры протекает до тех пор пока каждая единица (C_6H_4) не образует ассоциат с примесью и наступает определенная насыщенность. Такая насыщенность наблюдается и примерно при 500 °C. Это предположение согласуется хорошо и с нашими экспериментальными данными, по которым при 500 °C содержание йода 11-12 молей на 100 единиц (C_6H_4) . Так что каждая единица (C_6H_4) имеет один связанный атом йода.

Дальнейшее увеличение проводимости ($\Delta E \approx 1$ эВ) возможно только за счет дополнительного притягивания йода. Можно предполагать, что дальнейшее увеличение проводимости происходит по схеме:



и образуется ассоциат, который содержит примесь в виде J_3^- .

Таким образом, теоретически получается 0,3 атома на единицу (C_6H_4) . Полученное нами максимальное значение содержания йода несколько меньше — 0,26 атома на единицу (C_6H_4) — но совпадает в пределах точности эксперимента.

Не исключено и существование примеси в полипарафенилене еще в электрически неактивной форме, особенно при высокой степени легирования (см. рис. 4 и 5). Такие условия могут быть при температурах $> 500^\circ C$ и при высоких значениях давлений паров йода ($p_{J_2} > 1$ атм). Как видно из рис. 4 и 5, содержание йода при $550^\circ C$ с увеличением p_{J_2} увеличивается, но электропроводность с увеличением p_{J_2} понижается. Можно предполагать, что часть примеси занимает в структуре полимера электрически неактивное положение и возможен обмен между "активными" и "неактивными" формами примеси.

Выводы

1. Проведены исследования электропроводности от температуры легирования в области от 200 до $600^\circ C$ в атмосфере паров йода и показано, что можно достичь электропроводности до 10^2 С/см.

2. Показано, что йод находится в структуре полимера в зависимости от температуры и давления паров йода как минимум в двух формах и при высоких температурах и давлениях возможен переход примеси из электрически "активной" формы в "неактивную" форму.

Литература

1. Chiang C.K., Park Y.W., Heeger A.J., Shirakawa H., Louis E.I., MacDiarmid A.G. Conducting polymers: halogen doped polyacetylene // J. Chem. Phys. — 1 Dec. 1978. — 69 (11).
2. Shacklette L.W., Eckhardt H., Chance R.R., Miller G.G., Ivory D.M., Baughman R.H. Solid-state synthesis of highly conducting polyphenylene from crystalline oligomers // J. Chem. Phys. — 15 Oct. 1980. — 73 (8).
3. Shacklette L.W., Chance R.R., Ivory D.M., Miller G.G., Baughman R.H. Electrical

- and optical properties of highly conducting charge-transfer complexes of poly(p-phenylene) // *Synthetic Metals*. - 1979. - 1. - P. 307-320.
4. Pron A., Billaud D., Kulszewicz I., Budrovski C., Przylaski J., Suwaliski J. Synthesis and characterization of new organic metals formed by interaction of FeCl_3 with polyacetylene $(\text{CH})_x$ and poly(para)phenylene $(\text{C}_6\text{H}_4)_x$ // *Mat. Res. Bull.* - 1981. - Vol. 16. - P. 1229-1235.
 5. Sichel E.K., Rubner M.F., Tripathy S.K. Properties of polyacetylene doped with J, Br, JrCl_6 and FeCl_3 // *Phys. Review B*. - 15 Dec. 1982. - Vol. 26, N 12.
 6. Danno T., Miyasaka K., Ishikawa K. Dynamics and mechanism of iodine sorption by polyacetylene // *J. of Polymer Science: Polymer Phys. Ed.* - 1983. - Vol. 21.-P. 1527-1537.
 7. MacDiarmid A.G., Heeger A.J. Organic metals and semiconductors: the chemistry of polyacetylene $(\text{CH})_x$, and its derivatives // *Synthetic Metals*. - 1980. - Vol. 1. - P. 101.
 8. Kuivalainen P., Stubb H., Isotalo H., Ylilähti P., Holmström C. Electrical and optical properties of FeCl_3 -doped polyparaphenylene $(\text{p-C}_6\text{H}_4)_x$ // *Physical Review B*. - 15 June 1985. - Vol. 31, N 12.
 9. Справочник химика. - М.: Госхимиздат, 1963. - С. 597.
 10. Раукас М., Эпик А., Ахвен Т. Исследование свойств полипарафенилена // *См. наст. сб., с. 13.*
 11. Chance R.R., Brédas J.L., Silbey R. Bipolaron transport in doped conjugated polymers // *Physical Review B*. - 15 April 1984. - Vol. 29, N 8. - P. 4491.

Conductivity of Poly(p-phenylene),
Doped with Iodine

Abstract

Measurements of conductivity on poly(p-phenylene) fellets doped with iodine were performed in a temperature range of 200...600 °C when poly(p-phenylene) was in equilibrium with atmospheres of defined iodine pressures. Doping at temperatures 500 °C increases the conductivity of poly(p-phenylene) to values as high as 10^2 S/cm. It is proposed that iodine can exist in poly(p-phenylene) as minimum in two electrically active forms - I^- and I_3^- .

В.Э. Валдна, Я.Э. Мядассон,
Л.И. Тюрн

ОСОБЕННОСТИ ЛЕГИРОВАНИЯ ФОТОРЕЗИСТОРОВ ИЗ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ МЕДЬЮ И СЕРЕБРОМ

Высокая фотопроводимость и фотократность поликристаллических фоторезисторов (ФР) на основе соединений $AI^{III}B^{VI}$ обычно достигается их легированием медью и хлором. Но для практического применения важными свойствами ФР являются еще быстроедействие, температурная и временная стабильность. Если предположить, что нестабильность определяется дрейфом меди в решетке [1], то можно ожидать, что замена меди его аналогами — серебром или золотом — имеющим больший ионный радиус и меньший коэффициент диффузии [2] — позволяет получить более стабильные ФР. Поэтому для легирования селенида кадмия наряду с медью мы применяли серебро или золото.

В качестве исходного материала использован порошковый селенид кадмия по ЕЮ.021.006.ТУ, очищенный от избыточных компонентов и кислородных соединений вакуумным обжигом. $CdCl_2$, применяемый как минерализатор и источник донорной примеси хлора, синтезировали из кадмия марки ос.ч. и соляной кислоты марки ос.ч., затем $CdCl_2$ добавляли к порошку из расчета $5 \cdot 10^{-2}$ г-ат Cl на г-моль $CdSe$, обеспечивающего необходимое количество жидкой фазы при спекании таблеток.

Акцепторную примесь меди в концентрациях $2 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ г-ат Cu на г-моль $CdSe$ добавляли к порошку в виде раствора $CuCl_2$, синтезированного из меди марки ос.ч. и соляной кислоты марки ос.ч. Серебро добавляли в виде раствора $AgNO_3$, изготовленного из серебра Sp 999,9 ГОСТ 6836-72 и HNO_3 марки ос.ч. и разбавленного тридистиллятом. При нагреве и смешивании серебро реагирует с селенидом кадмия, образуя нерастворимый Ag_2Se на поверхности кристаллов.

Растворимый $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ вымывали 15-кратным промыванием три-дистиллятом. Отсутствие в промывающей воде осадков AgCl при проверке с HCl доказало, что все серебро прореагировало с CdSe .

Золото марки 999,9 растворялось в царской водке, изготовленной из HNO_3 и HCl марок ос.ч. в соотношении 1:4. Остаток кислоты осторожно выпаривали, желтые кристаллы золотохлористоводородной кислоты растворяли в тридистилляте и полученный раствор аквокислоты применяли для легирования. Аналогично меди и серебру золото вытесняет из CdSe кадмий, образуя Au_2Se или Au_2Se_3 , о чем свидетельствует изменение цвета раствора от желтого до бесцветного. Реакция, однако, происходит заметно медленнее, чем при меди.

Все материалы после прибавления раствора примеси высушивали в сушильном шкафу при $90 \pm 5^\circ\text{C}$, добавляли сухой CdCl_2 и загружали в кварцевые ампулы. Для дегазации материала от адсорбированных газов и паров воды ампулы помещали в кипящую баню с дистиллированной водой и эвакуирова-

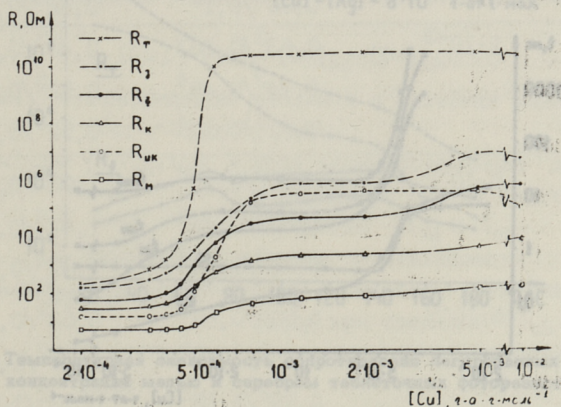


Рис. 1. Зависимость сопротивления таблеточных фоторезисторов (тип 5Б) от концентрации легирующей примеси меди. R_T — темновое сопротивление; R_ϕ — световое сопротивление при освещенности $E = 200$ лк; R_M — минимальное световое сопротивление при освещенности $E \geq 10000$ лк; R_K — сопротивление в паре с красным светодиодом АЛ307Б; R_3 — сопротивление в паре с зеленым светодиодом АЛ307Г. $R_{\text{ИК}}$ — сопротивление в паре с инфракрасным светодиодом АЛ107. Ток светодиодов 20 мА. Температура кристаллизации материала 1000°C , время кристаллизации 24 ч.

ли с неоднократным перемешиванием материала до достижения предельного вакуума форвакуумного насоса, порядка 1 Па. После этого включали диффузионный насос и ампулы запаивали при остаточном давлении $2,6 \cdot 10^{-3}$ Па на кислородно-газовой горелке.

Кристаллизацию материала производили в трубчатой электропечи Т40/600. Из кристаллизированного порошка прессовали таблетки диаметром 5 мм, которые спекали в электрической муфельной печи при температуре 540°C . Электроды на спеченные таблетки наносили термическим испарением индия марки ос.ч. в вакууме $2,6 \cdot 10^{-3}$ Па в УВР-2.

Максимум фотократности $K_{\text{фмакс}}$ таблеточных ФР из легированных медью и хлором селенида кадмия достигается при $4-6 \cdot 10^{-4}$ г-ат Cu на г-моль CdSe, в зависимости от температуры ($T_{\text{кр}}$) и времени ($t_{\text{кр}}$) кристаллизации материала, и сохраняется при высоком фотовозбуждении вплоть до 10^{-2} г-ат Cu на г-моль CdSe (рис. 1). Увеличение концентрации акцепторной примеси приводит и к заметному уменьшению инерционности ФР (рис. 2).

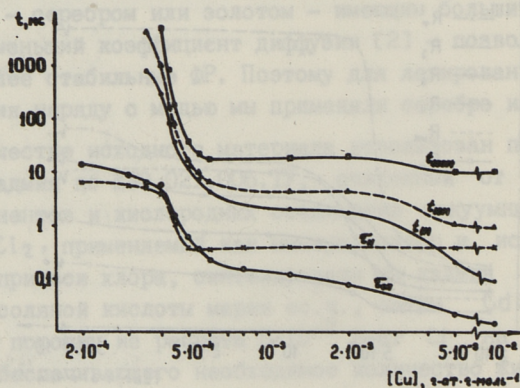


Рис. 2. Зависимость инерционности системы CdSe:Cu:Cl от концентрации вводимой меди. t_n и t_{sc} - времена нарастания и спада фототока в Ω раз. t_{10} , t_{100} и t_{1000} - времена изменения сопротивления от R_{ϕ} от 1, 10 и 100 МОм после выключения света. Источник света - светодиод АЛ307Б, ток питания 20 мА. Температура кристаллизации материала 620°C , время кристаллизации 5 ч.

Легированные серебром материалы имеют меньшую фотократность, чем при меди, и при напылении электродов теряют заметно больше от своей фотократности (табл. I). Это подтверждается и одновременным нагревом легированных одинаковой концентрацией меди и серебра ФР в криостате в вакууме 1,3 Па (рис. 3): материалы, легированные серебром, даже быстрее теряют свою фотократность. Следовательно, вероятно, что изменение проводимости происходит в первую очередь за счет дрейфа кислорода, а серебро, имеющее больший ионный радиус чем медь, при растворении в селениде кадмия увеличивает концентрацию дислокации в нем и таким образом способствует дрейфу кислорода в подрешетке. Материалы, легированные золотом до концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ г-ат Au на г-моль CdSe, фактически фотопроводимости не имеют, их проводимость обихом не изменяется.

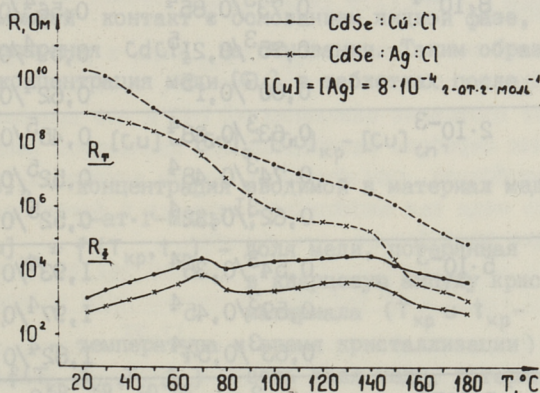


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления легированных одинаковой концентрацией медью и серебром таблеточных фоторезисторов.

Известно [4], что медь обнаруживает в растворах главным образом состояние окисления + 2 и в меньшей степени + I. Серебро, наоборот, чаще имеет в растворе состояние окисления + I, а состояния окисления +2, +3 могут возникать только в предельно окислительных условиях. Для золота в растворе характерна степень окисления +3 и реже +I. Медь и серебро образуют с кислородом ряд соединений, в то время как золото с кислородом устойчивых соединений не дает.

Т а б л и ц а I
Фотократность легированных медью, серебром и золотом
фоторезисторов типа 5Б из селенида кадмия^х

Акцепторная примесь	Концентрация акцепторной примеси г-ат. г-моль ⁻¹	R _ф / R _т , Ом	
		после напыления электродов	после старения по [3]
Медь	8·10 ⁻⁴	1,5 ⁴ /0,46 ¹⁰	0,42 ⁵ /0,23 ¹¹
		1,8 ⁴ /0,12 ¹¹	0,44 ⁵ /0,25 ¹¹
		0,66 ⁵ /0,11 ¹¹	0,48 ⁵ /0,23 ¹¹
Серебро	6·10 ⁻⁴	0,75 ³ /0,22 ⁵	1,7 ⁴ /0,72 ¹⁰
		0,73 ³ /0,27 ⁵	1,7 ⁴ /0,65 ¹⁰
		0,67 ³ /0,32 ⁵	1,9 ⁴ /0,74 ¹⁰
Серебро	8·10 ⁻⁴	0,73 ³ /0,85 ⁴	0,56 ⁴ /0,16 ¹⁰
		0,75 ³ /0,21 ⁵	0,59 ⁴ /0,14 ¹⁰
		0,60 ³ /0,1 ⁵	0,62 ⁴ /0,19 ¹⁰
Серебро	2·10 ⁻³	0,63 ³ /0,28 ⁴	0,45 ⁵ /0,80 ⁹
		0,74 ³ /0,48 ⁴	0,52 ⁵ /0,82 ⁹
		0,62 ³ /0,32 ⁴	0,52 ⁵ /0,56 ⁹
Серебро	5·10 ⁻³	0,54 ³ /0,36 ⁴	1,93 ⁴ /0,32 ⁹
		0,59 ³ /0,45 ⁴	1,97 ⁴ /0,23 ⁹
		0,63 ³ /0,54 ⁴	1,82 ⁴ /0,22 ⁹
Золото	5·10 ⁻³	0,56 ² /0,69 ²	0,53 ² /0,66 ²
		0,73 ² /1,12 ²	0,67 ² /1,02 ²
		0,79 ² /1,18 ²	0,73 ² /1,08 ²

х Показатель в таблице означает показатель степени десяти, т.е. 0,45⁵/0,23¹¹ надо читать: 0,42·10⁵/0,23·10¹¹.

Возникает вопрос: чем объясняется разная эффектность меди и серебра как акцептора в селениде кадмия. При кристаллизации материалов с высокими концентрациями меди мы наблюдали, что окрашивание кварцевых ампул в красный цвет тем сильнее, чем выше концентрация меди и чем больше время и температура кристаллизации. Микроскопический анализ выяснил накопление восстановленной меди на внутренних дефектах кварца. При легировании серебром кварцевые ампулы приобрели зеленый оттенок, при этом в отличие от меди, при которой равномерно окрашивалась вся ампула, при серебре окрашивалась только та часть ампулы, которая была в контакте с жидкой фазой во время кристаллизации. Это хорошо согласуется с разными коэффициентами диффузии меди и серебра [2], и подтверждает, что при кристаллизации материала часть вводимых меди или серебра теряется диффузией их в кварц. При спекании таблеток часть акцепторной примеси, растворенной в имеющей контакт с основанием жидкой фазе, остается после испарения CdCl_2 на основании. Таким образом, фактическая концентрация меди $[\text{Cu}]$ в таблетках после спекания равна

$$[\text{Cu}] = [\text{Cu}]_0 - [\text{Cu}]_{\text{кр}} - [\text{Cu}]_{\text{сп}}, \quad (1)$$

где $[\text{Cu}]_0$ — концентрация вводимой в материал меди,
г-ат.г-моль⁻¹;

$[\text{Cu}]_{\text{кр}} = f(T_{\text{кр}}, t_{\text{кр}})$ — доля меди, потерянная диффузией в кварцевую ампулу кристаллизации материала ($T_{\text{кр}} \cup t_{\text{кр}}$ — температура и время кристаллизации);

$[\text{Cu}]_{\text{сп}} = f(T_{\text{кр}}, t_{\text{кр}}, T_{\text{сп}}, t_{\text{ж}})$ — есть доля меди, потерянная жидкой фазой при спекании ($T_{\text{сп}} \cup t_{\text{ж}}$ — температура спекания и время испарения жидкой фазы).

Так как акцептором считается часть меди, находящейся в узле решетки, то активная акцепторная концентрация меди в таблетке равна

$$[\text{Cu}]_a = [\text{Cu}] - [\text{Cu}]_i, \quad (2)$$

где $[\text{Cu}]_i$ — часть меди, которая находится в междоузлиях или в межкристаллическом пространстве.

Величину $[\text{Cu}]_{\text{кр}}$ можно определить по графикам (рис. 1), построенным для разных $T_{\text{кр}}$ и $t_{\text{кр}}$. Расчет показывает, что

при $T_{кр} = 1000^\circ\text{C}$ $[\text{Cu}]_{кр}$ составляет около 1 % в час от вводимой $[\text{Cu}]_0$, и при длительной кристаллизации может достигать нескольких десятков процентов от $[\text{Cu}]_0$. Это объясняет, почему крупнокристаллические материалы при повышенной фотопроводимости имеют одновременно повышенную инерционность по сравнению с мелкокристаллическими. Если повышенную фотопроводимость при крупнокристаллических материалах можно частично объяснить уменьшением оптических и электрических потерь, то повышение инерционности явно указывает на убывание отношения концентрации акцепторных примесей N_A к концентрации донорных примесей N_D . Вышесказанное необходимо учитывать при получении воспроизводимых материалов.

Аналогично уравнениям (1) и (2) для серебра

$$[\text{Ag}] = [\text{Ag}]_0 - [\text{Ag}]_{кр} - [\text{Ag}]_{сп} \quad (3)$$

и

$$[\text{Ag}]_a = [\text{Ag}] - [\text{Ag}]_i. \quad (4)$$

С учетом того, что $[\text{Cu}]_{кр} \gg [\text{Ag}]_{кр}$, медь в растворах имеет главным образом состояние окисления +2, в то время как серебро имеет состояние окисления +1 [4] и что проводимость легированных серебром материалов при одинаковой концентрации примеси больше, чем при меди, можем заключить, что эффективность меди как акцепторной примеси в фотопроводниках $A^{II}B^{VI}$ в два раза больше, чем серебра.

Выводы

1. В примесных фотопроводниках $A^{II}B^{VI}$ компенсирующим донорную примесь галогена акцептором является комплекс кислорода с элементом группы IB.
2. Легированные медью фотопроводники $A^{II}B^{VI}$ более стабильные, чем легированные серебром материалы.
3. Эффективность серебра как акцептора в фотопроводниках $A^{II}B^{VI}$ в два раза меньше по сравнению с медью.
4. Для получения материалов с воспроизводимыми фотоэлектрическими параметрами необходимо строго выдерживать все термодинамические параметры процесса кристаллизации.

Л и т е р а т у р а

1. Wu C., Feigelson R.S., Bube R.H. Photo-thermoelectric analysis of chemically deposited cadmium sulfide layers // J. Appl. Phys. - 1972. - Vol. 43. N 2. P. 756-758.

2. Загоруйко Ю.А., Тиман Б.Л. Диффузия Си и Ag в CdSe // Неорг. мат.-лы. - 1980. - Т. 16. - № 4. - С. 755.

3. Валдна В.Э., Тюрн Л.И. О стабилизации селенисто-кадмиевых фоторезисторов // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1972. - № 323. - С. 109-III.

4. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. В 2-х томах. Т. I. - М.: Мир, 1982. - 652 с.

V. Valdna, J. Mädasson,
L. Tünn

What Puts the Doping of Photoconductors of Cadmium-Selenide with Copper and Silver in a Class by Itself

Abstract

The problems of doping of photoconductors of cadmium-selenide with copper and silver and the stability of their photoelectric parameters are discussed. It has been proved that in the photoconductors doped with $A^{II}B^{VI}$ a complex of IB group element and oxygen compensates the halogendonor.

СПОСОБ ХИМИЧЕСКОЙ ПУЛЬВЕРИЗАЦИИ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ
ТОНКИХ ПЛЕНОК

При изготовлении пленок сульфида кадмия наиболее распространенным является метод химической пульверизации. Качество пленки зависит от многих, зачастую трудноучитываемых факторов, как скорости роста пленки, состава и типа промежуточных химических соединений, размеров микрокристаллов в пленке, температуры подложки, состава окружающей среды

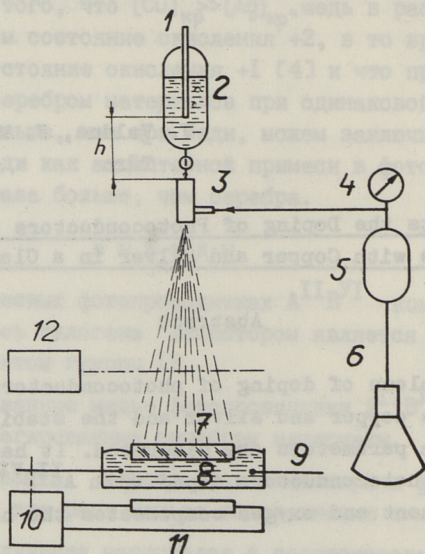


Рис. 1. Схема пневматического распыления при получении химически pulverизованных пленок: 1 - уравнивательная трубка; 2 - сосуд с раствором; 3 - форсунка; 4 - манометр; 5 - ресивер; 6 - компрессор; 7 - подложка; 8 - ванна с оловом; 9 - термопара; 10 - терморегулятор; 11 - нагреватель.

и т.п. [1, 2]. Вышеуказанные факторы представляют сложную функцию от режимных характеристик распыливания (напора жидкой фазы, определяющего скорость ее подачи, количества и напора газа) и от типа и геометрии форсунки.

Обычно процесс организуется по схеме, приведенной на рис. 1, с применением пневматической форсунки (рис. 2). В

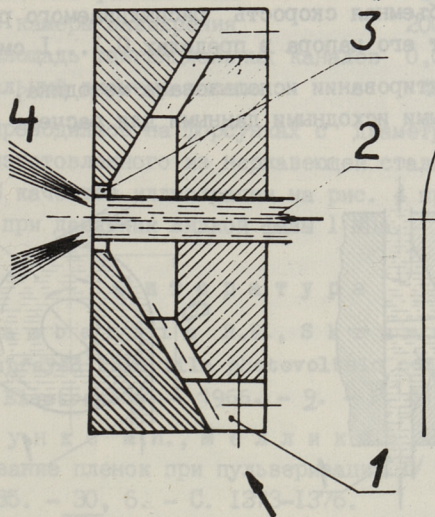


Рис. 2. Схема пневматической форсунки: 1 - подача воздуха; 2 - подача жидкости; 3 - сопло; 4 - факел.

форсунку подается сжатый воздух и, в качестве распыливаемой среды, раствор реагентов. Названный способ в основном обеспечивает требуемое в данном случае качество распыла - направленный узкий корпус факела с равномерным распределением капель в нем, а также тонкий, монодисперсный распыл [3].

Как показывает опыт, основным недостатком применения пневматических форсунок при изготовлении тонких полупроводниковых пленок является необходимость привлечения больших количеств воздуха, что влечет за собой дальнобойность распыла и сильные горизонтальные возмущения приповерхностного газового слоя, а также понижение температуры подложки. Далее из-за отсутствия компрессоров малой производительности и низкого давления факел распыла довольно нестабильный; от-

существуют также условия работы в неокисляемой среде.

Большинство перечисленных недостатков устранены в способах однофазного распыливания с применением механических форсунок, среди которых выгодно отличаются центробежные форсунки. Характерной чертой разработанной нами центробежной форсунки (схема на рис. 3) является ее малая производительность: объемная скорость распыливаемого раствора в зависимости от его напора в пределах $0,1 \dots 1 \text{ см}^3/\text{с}$.

При проектировании использована методика, предложенная в [4]. Основными исходными данными для расчета служили:

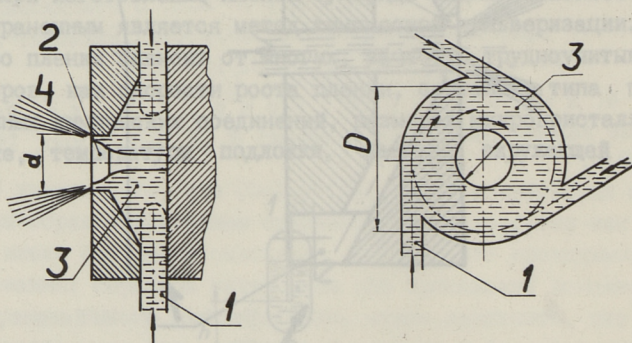


Рис. 3. Схема центробежной форсунки: 1 — подача жидкости; 2 — сопло с диаметром "d"; 3 — камера завихрения с диаметром "D"; 4 — факел.

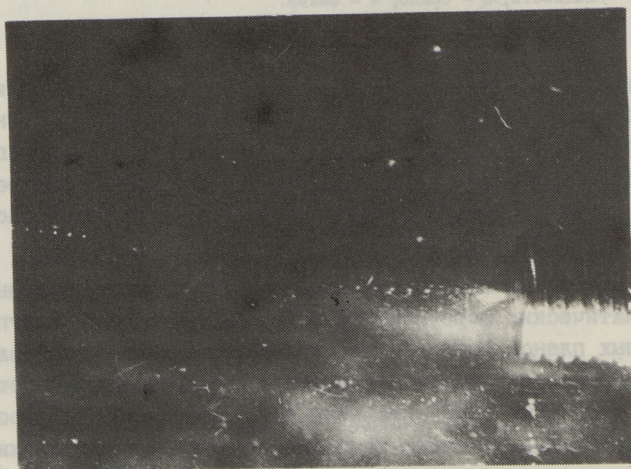


Рис. 4. Факел распыла центробежной форсунки.

производительность форсунки	до 1 кг/ч,
давление жидкости при входе	5...50 кгс/см ² ,
плотность жидкости	1000 кг/м ³ ,

Расчетные конструктивные размеры и рабочие параметры форсунки следующие:

диаметр сопла распылителя	80...170 мкм,
диаметр камеры завихрения	200...500 мкм,
общая площадь тангенциальных каналов	0,02...0,05 мм ² ,
максимальный диаметр капель	40...100 мкм.

Опыты проводились на форсунках с диаметром сопла 80 и 120 мкм, изготовленного из нержавеющей стали марки Х18Н9ТЮ. В качестве иллюстрации на рис. 4 приводится факел распыла при давлении жидкой фазы 1 МПа.

Л и т е р а т у р а

1. Chamberlin R.R., Skraman J.S. Chemically sprayed thin film photovoltaic converters // Solid State Electronics. - 1966. - 9. - P. 819-823.
2. Крункс М.И., Мелликов Э.Я., Сорк Э.Э. Образование пленок при пульверизации // Журн. неорг. химии. - 1985. - 30, 6. - С. 1373-1376.
3. Пажи Д.Г., Грахов А.М., Равикович Б.Б. Форсунки в химической промышленности. - М.: Химия, 1971. - 220 с.
4. Павлов В.А., Сторожук Л.П. Расчет и конструирование механических форсунок // Теплоэнергетика. - 1966. - 2.-С. 8-11.

L. Törn, E. Reiter

A Method for Chemically Sprayed Thin Film

Abstract

Methods for forming thin semiconducting films by chemical spraying are investigated. A method using mechanical low capacity spray nozzle is proposed; the main apparatus and flow characteristics of the nozzle are given.

ПОДГОТОВКА НАПРЯЖЕННЫХ ХРУПКИХ ОБРАЗЦОВ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ
ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Методика подготовки образцов для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) из большинства широко используемых полупроводниковых материалов хорошо разработана и в настоящее время не представляет особых трудностей [1, 2]. Обычно для этой цели используется химическое или электрохимическое травление и образец имеет форму диска с отверстием, края которого прозрачны для электронов. Однако, если необходимо исследовать приповерхностную область или тонкую пленку на поверхности образца, обладающую повышенной хрупкостью и/или высокими внутренними напряжениями, обычные методики мало применимы, т.к. тонкие области в процессе препарирования выкрашиваются. С такими трудностями сталкиваются, например, при исследовании нарушенных слоев на поверхности полупроводников, особенно при грубой механической обработке, результатов взаимодействия тонких слоев металла с полупроводником при термообработке, различных многослойных композиций для микроэлектроники: МДП, КНИ и т.п.

Нами разработана методика, позволяющая с хорошим выходом получать препараты для ПЭМ из подобных объектов, пригодные для изучения в электронном микроскопе с ускоряющим напряжением 100 кВ. Методика заключается в следующем.

1. Обычными методами, например, скрайбированием или ультразвуковой вырезкой изготавливаются диски (необязательно правильной формы) с размерами, соответствующими держателю микроскопа, обычно 2,8–3 мм и толщиной 200–400 мкм.

2. На исследуемую поверхность однопроцентным раствором коллодия в амилацетате наклеивается сетка-объектодержатель. Эту операцию необходимо производить очень аккуратно, жела-

тельно под стереомикроскопом, чтобы края сеточки совместились с краями образца. После совмещения на сеточку с края наносится капля коллодия, и после растекания избыток раствора отсасывается фильтровальной бумагой.

3. Дальнейшие процедуры зависят от материала полупроводниковой подложки. Рассмотрим их на примере а) – нарушенного слоя на кремнии и б) – границы раздела никель–арсенид галлия.

3а) Кремниевый образец наклеивается изучаемой стороной (сеткой) вниз на фторопластовую шайбу диаметром 10–12 мм и толщиной 1–2 мм при помощи пищеина так, чтобы края образца были полностью защищены, а в центре осталось открытым отверстие диаметром 1–1,5 мм (рис. 1). Далее проводят химико-динамическое травление во вращающемся со скоростью 60 об/мин фторопластовом стакане, наклоненном под углом 45° . В качестве травителя используется смесь плавиковой, азотной и уксусной кислот в соотношении 1:3:1 по объему.

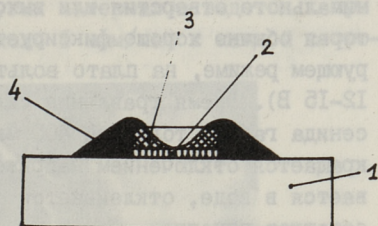


Рис. 1. Наклеенный образец кремния после химического травления

- 1 – фторопластовая шайба;
- 2 – поддерживающая сеточка;
- 3 – кремниевый образец;
- 4 – пищеин.

Время травления подбирается экспериментально и для образца кремния толщиной 200 мкм составляет 7–10 минут. После этого образец для дотравливания переносится в чашечку с тем же травителем, помещенную на объектный столик стереомикроскопа. Дотравливание проводится при визуальном контроле при освещении снизу, напросвет. Момент окончания травления легко фиксируется по цвету: при толщине слоя кремния около 15 мкм он приобретает темнокрасный цвет, при 9 мкм – оранжевый и при толщинах меньше 5 мкм – желтый и светло-желтый. Обычно травление ведут до образования отверстия минимальных размеров, так как при этом частично релаксируют внутренние напряжения и фольга получается менее изогнутой. Травление прерывается сбрасыванием образца в воду. Далее, после промывки в воде, образцы отклеиваются от фторопластовой шайбы и отмываются от пищеина 3–4-кратным

кипячением в толуоле. Обычно одновременно изготавливают несколько образцов и при определенном опыте за день можно из-готовить 15-20 препаратов.

3б) Образец арсенида галлия наклеивается на пластинку из нержавеющей стали изучаемой стороной вниз так, чтобы был обеспечен электрический контакт с образцом. Образец покрывается пиццином аналогично описанному для кремния. Далее проводится электролитическое травление в 5-10% водном растворе КОН на установке "ELIPOVIST" фирмы "Carl Zeiss, Jena" под контролем в стереомикроскоп до образования минимального отверстия или выхода на межфазную границу, которая обычно хорошо фиксируется. Травление ведется в полирующем режиме, на плато вольт-амперной характеристики (при 12-15 В). Время травления сильно легированного образца арсенида галлия толщиной 400 мкм 15-20 мин. Травление прекращается отключением напряжения. Образец тщательно промывается в воде, отклеивается от пластинки и отмывается от остатков пиццина.

Коллодиевая пленка на поверхности образца не только защищает тонкие края отверстия от выкрашивания, но и позволяет сохранить для просмотра тонкие кусочки фольги, не соединенные с поддерживающим краем, что особенно важно для образцов с рельефной, негладкой поверхностью. Кроме того, коллодий не растворяется в толуоле, что позволяет надежно отмывать образцы от пиццина, не опасаясь отклейки образца.

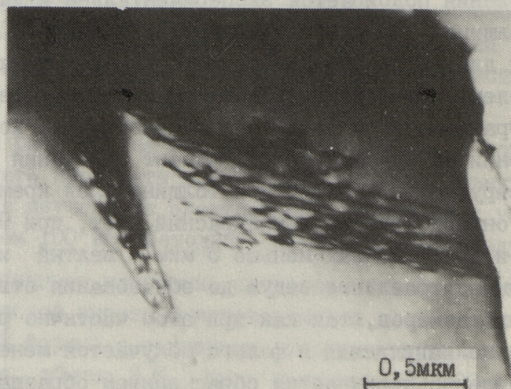


Рис. 2. Дислокации в нарушенном после резки поверхностном слое кремния.

4. Если коллодиевая пленка слишком толстая и мешает просмотру, либо фольга нуждается в дополнительном утонении (например, слой интерметаллидов), то очистка и окончательное утонение осуществляется ионным травлением в установке, аналогичной описанной в [3]. Такая установка легко может быть сделана на базе широко распространенных вакуумных постов ВУП-2 или ВУП-4. Коллодий полностью удаляется при ускоряющем напряжении 2-3 кВ и токе пучка 100-500 мкА за несколько минут. Травление других материалов ведется при тех же режимах со скоростью около 1 мкм/час с каждой стороны.

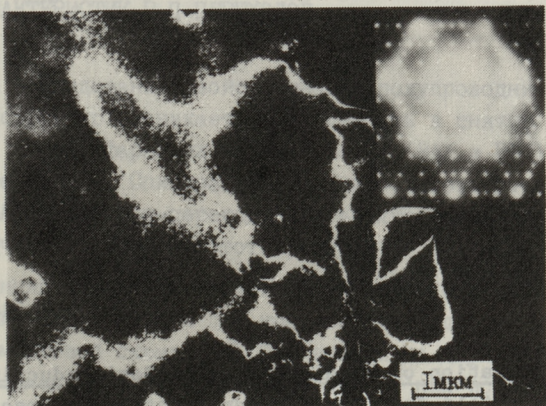


Рис. 3. Темнопольная микрофотография упорядоченного твердого раствора $GaAs-NiGa_4$, образовавшегося после вжигания Ni в GaAs при 300 °С. На врезке - электронограмма с этого образца.

В качестве примера использования данной методики приведены микрофотография дислокаций в нарушенном после резки слое кремния (рис. 2) и темнопольная микрофотография слоя интерметаллидов, образовавшихся при вжигании тонкого слоя никеля в поверхность (111)А арсенида галлия при 300 °С (рис. 3). Микрофотографии получены на электронном микроскопе УЭМБ-100 К при ускоряющем напряжении 100 кВ.

В заключение автор выражает искреннюю признательность Р.М. Аммосову за ознакомление с методикой травления кремния и Л.М. Моргулису за ценные советы и ознакомление с методикой ионного травления.

Л и т е р а т у р а

1. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П.Хирш, А. Хови, Р. Николсон и др. - М.: Мир, 1968.
2. Практические методы в электронной микроскопии /Под ред. О.М. Глоэра. - Л.: Машиностроение, 1980.
3. Вдовин В.И., Моргулис Л.М. Приготовление тонких фольг из многослойных гетероструктур методом ионного травления // Изв. АН СССР, сер. физическая. - 1977. - Т. 41. - № 7. - С. 1478-1482.

B. Meiler

Preparation of Strained Fragile Semiconducting Materials for Transmission Electron Microscopy

Abstract

A method of preparing thin foils of fragile strained semiconducting materials to investigate transmission electron microscopy has been developed.

The method consists of glueing the object to a supporting grid with collodion followed by chemical or electrochemical thinning, and cleaning or finish thinning by means of ion sputtering.

The application of the method in investigating silicon crystal surfaces damaged by sawing and interactions in the Ni-GaAs system is described.

А.А. Гаврилов

УСТАНОВКА ДЛЯ ЗАПИСИ ВОЛЬТАМПЕРНЫХ И ВОЛЬТФАРАДНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК Р-П-ПЕРЕХОДОВ

При исследовании свойств многих полупроводниковых приборов и структур возникает необходимость в снятии вольт-амперных и вольтфарадных характеристик (ВАХ и ВФХ) выпрямляющих переходов. Описываемая в данной работе установка для записи ВАХ и ВФХ р-п-переходов на двухкоординатном самописце облегчает и ускоряет этот процесс.

Принципиальная схема установки приведена на рис. 1. Для ее питания используются два выпрямителя, один из которых собран по мостовой схеме (VD1), а второй по двухполупериодной схеме на диодах VD2 и VD3. Первый из них используется при измерениях ВАХ р-п-переходов в области больших сопротивлений (до напряжения 200 В и токов порядка нескольких миллиампер), а второй при исследовании ВАХ, обладающих сравнительно низкими сопротивлениями (до напряжения 40 В и тока до одного ампера). В первом случае это обычно обратные ветви ВАХ, а во втором — прямые. Второй выпрямитель используется также для питания электронной схемы измерения ВФХ, собранной на транзисторах VT3 — VT5. Для проведения измерений исследуемый р-п-переход подключают к клеммам XS1 и XS2, а самописец к клеммам XS3 — XS6.

При записи ВАХ р-п-переходов переключатель SA2 устанавливается в соответствующее положение ("I-V прям." или "I-V обр."). При нажатии кнопки "Пуск" включается реле KI и цепь его питания блокируется контактами реле KI.1. Через контакты KI.2 и KI.3 конденсаторы C3 и C4 начинают заряжаться. Время заряда можно регулировать потенциометрами R3 и R8. Если положение переключателя SAI — "200 В", то на-

пряжение с конденсатора СЗ подается на цепочку, состоящую из последовательно включенного измерительного резистора RI6 и измеряемого р-п-перехода. Падение напряжения на резисторе RI6, пропорциональное току через р-п-переход, подается на вход "У" самописца, а напряжение с р-п-перехода на вход "Х". Причем, если положение переключателя SA2 - "I-V обр", то полярности этих напряжений противоположны полярностям входов самописца и последний фиксирует "обратное" напряжение и "обратный" ток. Если же положение этого переключателя - "I-V прям.", то полярности совпадают и ход пера самописца: слева-направо по координате "Х" (напряжение) и снизу-вверх по координате "У" (ток). Скорость хода пера при этом можно изменять потенциометром R3. Возрастание напряжения на цепочке "RI6 - р-п-переход" фиксируется вольтметром PA1. При нажатии кнопки "Стоп" реле KI отключается и конденсатор СЗ разряжается через резистор R11, возвращая перо самописца в начало предварительно нанесенных осей "напряжение - ток".

При изменениях в положении переключателя SA1 - "40 В" (ток через р-п-переход до одного ампера) принцип действия аналогичен вышеописанному. Различие здесь состоит в том, что напряжение на р-п-переход подается с выхода эмиттерного повторителя, собранного на составном транзисторе VT1-VT2. Управляющим при этом служит напряжением конденсатора С4. Максимальное напряжение на р-п-переходе (и скорость пера самописца) в данном случае можно изменять и дискретно переключателем SA4.

В приведенном варианте измерительный резистор RI6 применен общий - как при измерениях прямых, так и обратных ВАХ. Во многих случаях более оптимальным будет являться использование для этих целей двух отдельных резисторов (в переключателе SA 2.4), поскольку величина этого резистора определяет чувствительность прибора по току. Например, при использовании самописца с чувствительностью 0,2 мВ/см и входным сопротивлением 250 кОм можно выбрать $RI6 = 2,0 \text{ кОм}$ (входное сопротивление самописца не должно шунтировать RI6). В этом случае чувствительность самописца по току повысится до 100 нА/см.

Измерения ВАХ р-п-переходов производятся по следующему известному принципу. Если переменное напряжение подано на це-

почку, содержащую последовательно соединенные конденсатор и резистор, то при условии емкостного характера тока в цепочке напряжение на резисторе пропорционально емкости конденсатора. В приведенной схеме на транзисторе VT5 собран генератор синусоидальных колебаний частотой 1,5 МГц. Напряжение с генератора величиной 100 мВ подается с резистора R26 на цепочку, состоящую из обратносмещенного р-п-перехода (конденсатор) и измерительного резистора R25. Сигнал с резистора усиливается транзисторами VT3 и VT4, детектируется диодом VD5 и подается при положении переключателя SA2 — "С — V" на вход "У" самописца. Обратное запирающее р-п-переход напряжение, изменяющееся от 0...200 В или от 0...40 В, при соответствующем выборе положения переключателя SA1 подается на вход "Х" самописца. Для нанесения эталонных отметок "1 пФ", "10 пФ" и "100 пФ" на график используется переключатель SA3.

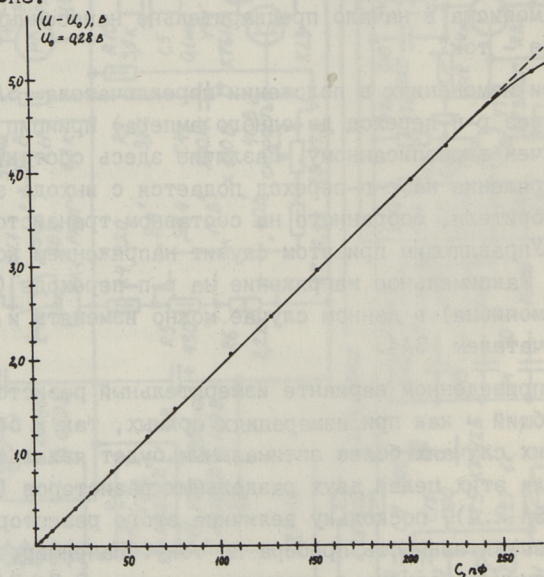


Рис. 2. Зависимость разности выходного напряжения детектора и напряжения сдвига от измеряемой емкости.

Для работы в линейной части выпрямляющей характеристики диода VD5 параллельно измеряемой емкости обратносмещенного р-п-перехода подключен конденсатор C12, обеспечивающий сдвиг

в ВАХ этого диода $U_0 = 0,28$ В. Это выходное напряжение соответствует "нулю" емкости, фиксируемой самописцем. На рис. 2 представлена зависимость разности выходного напряжения с детектора и напряжения сдвига от измеряемой емкости. Из рисунка видно, что эта зависимость линейна до значений емкости 250 пФ.

В приведенной схеме максимальное значение измерительного высокочастотного сигнала на емкости р-п-перехода не превышает 100 мВ. Это создает возможность записи ВФХ р-п-переходов с резко изменяющейся емкостью (т.н. "сверхрезкие" р-п-переходы).

В простейшем случае эквивалентную схему р-п-перехода можно представить в виде идеальной емкости, соединенной параллельно с сопротивлением утечки R_p и сопротивлением R_s , включенного последовательно с указанной структурой. При измерениях малых значений емкости основную погрешность при этом вносит сопротивление R_p , а при больших — R_s . Их значения можно оценить по прямым и обратным ветвям ВАХ и, следовательно, в дальнейшем оценить и погрешности измерений емкости, обусловленные этими факторами. Например, при значении емкости 1 пФ сопротивление $R_p = 50$ кОм вносит относительную погрешность величиной ~ 60 %. При емкости 10 пФ она уменьшается до ~ 6 % и при 100 пФ становится меньше 1 %. Аналогичным образом влияет и сопротивление R_s . Если при величине $C = 250$ пФ последовательное сопротивление $R_s = 100$ Ом вызывает погрешность ~ 4 %, то при $C = 100$ пФ она уменьшается практически до нуля. Отметим здесь, что для стандартных р-п-переходов (например, обычных кремниевых полупроводниковых диодов) данными поправками, как правило, можно пренебречь, поскольку эти приборы характеризуются высокими значениями R_p и низкими значениями R_s .

Apparatus for Recording Voltampere and
Volfaraday Characteristics of p-n-Junctions

Abstract

In the given article an apparatus for recording volt-ampere and voltfaraday characteristics of p-n-junctions is described. The apparatus allows recording forward voltampere characteristics for a current through a junction to 1 A and reverse characteristics for a voltage across a junction to 200 V. It is possible to measure the voltfaraday characteristics for reverse voltage 0...200 V. The frequency of the measuring signal is 1.5 MHz and its voltage is not more than 100 mV. The range of measurements barrier capacity is from a few picofarads to 250 ones.

ПРИБОР ДЛЯ ИНДИКАЦИИ УРОВНЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО
СОПРОТИВЛЕНИЯ ИЗОЛЯЦИИ РАЗЪЕДИНЕНИЙ

Важным звеном средств автоматизации производства являются устройства индикации и сигнализации превышения некоторого допустимого значения классификационного параметра монтируемого или испытываемого узла или устройства. Таким параметром в электроразъединениях может быть электрическое сопротивление диэлектрика. При этом непрерывный контроль за качеством разъединения дает возможность своевременно определить нарушение требуемых параметров.

Описываемое устройство было сконструировано с учетом ряда требований, выполнение которых позволяет его использование как индикатора качества разъединений в самых различных случаях и условиях. Такими требованиями были:

1. Возможность установки и селективной индикации нескольких пределов классификационных параметров.
2. Низкое значение измерительного напряжения, что требовалось для безопасности в обращении с прибором.
3. Возможность присутствия в составе контролируемого объекта контактных э.д.с.
4. Возможность работы прибора в условиях наводок от сети тока промышленной частоты.

Кроме этого прибор должен был обеспечить световую и звуковую индикацию при малом потреблении тока для достаточно продолжительной работы с одним комплектом источников питания. Прибор должен иметь малые габариты и массу, для работы в цеховых и полевых условиях, а для случая последних иметь также высокую брызго- и влагозащищенность и достаточно широкий диапазон рабочих температур.

Структурная схема прибора для индикации качества электроразъединений, отвечающего перечисленным требованиям, представлена на рис. 1. В настоящем исполнении он имеет четыре уровня индикации: $R_x > 100 \text{ кОм}$, $100 \text{ кОм} > R_x > 10 \text{ кОм}$, $10 \text{ кОм} > R_x > 1 \text{ кОм}$ и $R_x < 1 \text{ кОм}$; где R_x контролируемое сопротивление. Имеется возможность перекалибровки с целью установления по необходимости других уровней индикации и сигнализации.

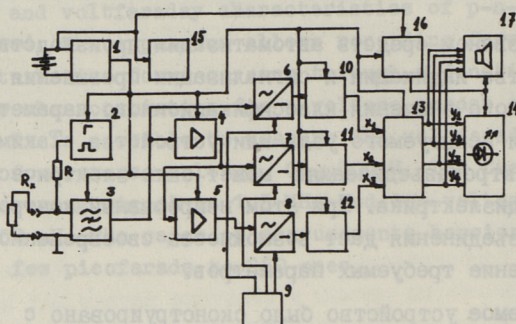


Рис. 1. Функциональная схема прибора:

1. Стабилизатор напряжения. 2. Генератор (70 Гц) меандра.
3. Режекторный фильтр. 4, 5. Усилители. 6, 7, 8. Детекторы.
9. Схема установки выходных уровней индикации. 10, 11, 12. Компараторы. 13. Логический преобразователь. 14. Индикация на светодиодах. 15. Индикатор напряжения источника питания.
16. Прерыватель питания индикации. 17. Схема звуковой сигнализации.

Для исключения влияния контактных потенциалов и поляризационных потенциалов измерения ведутся на переменном токе низкой частоты – около 70 Гц. Дальнейшее уменьшение частоты приводит к увеличению габаритов используемых разделительных конденсаторов во входных цепях прибора. При более высоких частотах начнет сказываться реактивное сопротивление исследуемых объектов, особенно при высоком уровне сопротивлений, т.е. при индикации вблизи границ уровней $R_x > 100 \text{ кОм}$ и $10 \text{ кОм} < R_x < 100 \text{ кОм}$.

Устройство имеет автономное питание, осуществляемое от стандартных батарей типа 373. При этом потребление их энергии прибором настолько мало, что один комплект элементов позволяет работать прибору в течение месяца (при односменном рабочем дне). Это достигнуто применением в схемном решении прибора микросхем серии К176 и импульсного питания индикации и сигнализации.

Индикация уровней сопротивлений - светодиодная; сигнализация - звуковая. Последнюю удобно использовать при ярком освещении, когда свечение светодиодов наблюдать трудно. Прибор позволяет управлять и другими средствами сигнализации. В приборе имеется индикатор разряда батарей питания.

Принцип работы прибора следующий. Генератор (2) генерирует "меандр" с частотой 70 Гц и стабилизированной амплитудой. Это калиброванное напряжение поступает на делитель, состоящий из внутреннего сопротивления R и сопротивления R_x исследуемого объекта.

Так как R значительно больше выходного сопротивления генератора (2), то амплитуда напряжения колебаний на делителе R, R_x практически не зависит от сопротивления R_x измеряемого объекта. Амплитуда напряжения на измеряемом сопротивлении R_x зависит только от отношения R_x и R , т.е.:

$$U_{R_x} \approx \frac{R_x}{R + R_x} = \frac{1}{\frac{R}{R_x} + 1},$$

где U_{R_x} - амплитуда колебаний напряжения на R_x .

Отсюда видно, что U_{R_x} однозначно и монотонно возрастающе зависит от R_x , вследствие чего может быть использовано для индикации диапазона R_x .

Для снижения влияния сигнала промышленной частоты, наведенного на измеряемый объект, на вход измерительной цепи напряжение U_{R_x} поступает через режекторный фильтр (3). С выхода фильтра сигнал усиливается двумя последовательными усилителями переменного тока (4) и (5). Полученные три сигнала - с выхода фильтра и с выходов двух усилителей - детектируются соответственно детекторами (6), (7) и (8). Уровни постоянного тока на выходах детекторов подбираются

потенциометрами схемы установки уровней индикации (9) и поступают на входы компараторов напряжений (10), (11) и (12).

Такая структурная схема выбрана по причине широких пределов изменения индицируемого сопротивления. При непосредственной подаче сигнала с выходов детекторов на входы компараторов уровни срабатывания компараторов окажутся существенно различными. При этом пострадает точность сравнения малых сигналов вследствие сравнимости величины сигнала и дрейфа нуля компаратора. У представленной структурной схемы этот недостаток отсутствует, так как коэффициент усиления переменного напряжения можно подобрать с высокой точностью и поэтому уровни сравнения слабых сигналов можно, благодаря предварительному усилению, выбрать достаточно высокими.

Если величина сопротивления $R_x > 100 \text{ кОм}$, сигнал, поступающий с выходов детекторов, достаточен для срабатывания всех компараторов. При более низких значениях сопротивления R_x исследуемого образца срабатывают только компараторы (11) и (12), если $10 \text{ кОм} < R_x < 100 \text{ кОм}$, или компаратор (12), если $1 \text{ кОм} > R_x > 10 \text{ кОм}$. Если же $R_x < 1 \text{ кОм}$, то сигнал будет настолько мал, что ни один из компараторов не срабатывает.

В таблице I приведены значения истинности положений выходов компараторов x в зависимости от значения R_x (выход компараторов инверсный).

Т а б л и ц а I

Значения истинности логического преобразователя

№	R_x	Входы x			Выходы y			
		x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	y_4
1.	$> 100 \text{ кОм}$	0	0	0	1	0	0	0
2.	$100 \text{ кОм} - 10 \text{ кОм}$	1	0	0	0	1	0	0
3.	$10 \text{ кОм} - 1 \text{ кОм}$	1	1	0	0	0	1	0
4.	$< 1 \text{ кОм}$	1	1	1	0	0	0	1

x - состояние компараторов - входов логического преобразователя,

y - состояние выходов логического преобразователя.

Эти логические сигналы поступают на входы логического преобразователя (I3), состояния на выходе которого (y) указаны также в таблице I. Отсюда видно, что при каждом из четырех возможных пределов R_x , только на одном из выходов логического преобразователя появляется высокий уровень логического сигнала. Эти сигналы передаются на индикатор (I4) и сигнализатор (I7), причем включается соответствующий светодиод или устройство сигнализации.

Схема питания состоит из восьми элементов типа 373, включенных последовательно. Для стабилизации напряжения питания служит стабилизатор (I); для уменьшения потребления тока световыми индикаторами и звуковым сигнализатором их питание осуществляется через прерыватель питания (I6). Индикатор разряда батарей (I5) включается при снижении напряжения питания ниже уровня работоспособности прибора.

Герметичный корпус прибора и использование в его схемном решении деталей, параметры которых слабо зависят от температуры, позволили обеспечить точность индикации уровней 10 % в диапазоне температур от -15°C до $+30^{\circ}\text{C}$ при влажности до 100 %. Низкое потребление тока прибором обеспечивает его непрерывную работу до 300 часов с одним комплектом батарей питания. Масса прибора менее одного килограмма.

V. Veimer, L. Kurik

Apparatus for Indicating the Electrical Resistance of the Interrupters Isolation

Abstract

In the present paper an apparatus for the indication of the electrical resistance level of the interrupters isolation at field or factory conditions is described. The apparatus has a light and sound signal; it can work at the presence of contact electromotive forces and at the induction of industrial network frequency.

В.А. Веймер, Л.Х. Курик, А.Э. Силас

УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИСТЕРЕЗИСА СМАЧИВАНИЯ

Гистерезис смачивания – это способность жидкости иметь при контакте с твердым телом несколько устойчивых статических краевых углов, отличных от равновесного значения. Гистерезис представляет чрезвычайно важную, фундаментальную особенность смачивания реальных твердых тел. Во многих случаях без учета гистерезиса нельзя правильно интерпретировать экспериментальные данные и осуществлять управление смачиванием в желаемом направлении [1].

На горизонтальной однородной поверхности краевые углы, которые образует капля жидкости, одинаковы со всех сторон капли. При наклонении поверхности образуются так называемые углы натекания θ_n и оттекания θ_o (рис. 1). При дальнейшем наклоне θ_n увеличивается, а θ_o уменьшается, достигая экстремальных значений при угле наклона ψ^* , при котором капля начнет двигаться.

Количественной оценкой гистерезиса смачивания может служить величина $\cos \theta_n^* - \cos \theta_o^*$, где θ_n^* и θ_o^* значения углов натекания и оттекания в момент начала движения капли называемая амплитудой гистерезиса смачивания.

В работе [2] указано, что для случая невысоких капель ($h < R$, где h высота, а R радиус основания капли на горизонтальной поверхности) можно получить соотношения для амплитуды гистерезиса смачивания и удельной критической силы смачивания (силы сопротивления стекания капли на единицу длины границы смачивания):

$$\cos \theta_n^* - \cos \theta_o^* = \frac{mg}{\sigma_{жз} \cdot d} \sin \psi^*$$

и

$$F = \frac{mg}{2d} \sin \psi^*,$$

где θ_n^* и θ_0^* – экстремальные углы натекания и оттекания;
 m – масса капли;
 g – ускорение свободного падения;
 $\sigma_{жг}$ – поверхностное натяжение капли на границе раздела фаз жидкость–газ;
 d – эффективная ширина капли (d принято равным $1,5R$ для невысоких капель);
 ψ^* – критический угол наклона поверхности исследуемого образца.

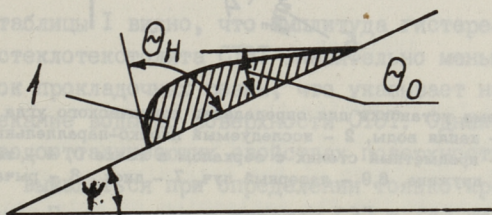


Рис. 1. Образование углов натекания θ_n и оттекания θ_0 .

1 – сечение капли, ψ – угол наклона поверхности исследуемого образца.

Как видим из приведенных соотношений, для определения амплитуды гистерезиса смачивания и критической силы смачивания требуется определение ψ^* .

Для определения предельного угла устойчивости капли на плоской поверхности образца была сконструирована установка, принципиальная схема которой приведена на рис. 2.

Исследуемый плоскопараллельный объект (2) устанавливается на наклоняемый предметный столик (3), который может вращаться вокруг оси (7) при помощи рычага (8) и фиксироваться пружиной (5) и тормозом (4).

Угол наклона ψ предметного столика по отношению к горизонту определяется по углу отклонения луча лазера (9) от зеркала, находящегося в точке O в центре предметного столика. Двойной угол наклона считывается со шкалы (10). Предельный угол ψ^* определяется в момент потери устойчивости капли (1) на поверхности исследуемого образца.

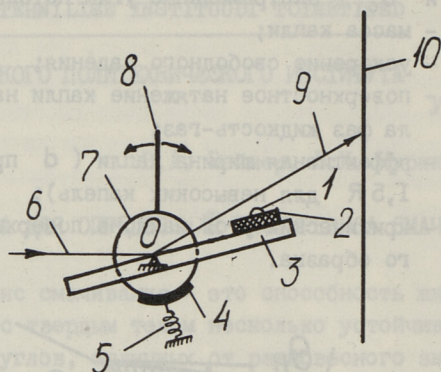


Рис. 2. Схема установки для определения критического угла ψ^* .

- 1 - капля воды, 2 - исследуемый плоско-параллельный объект,
3 - предметный столик с зеркалом в точке О, 4 - тормоз,
5 - пружина, 6, 9 - лазерный луч, 7 - диск, 8 - рычаг, 10 - шкала.

Описанная система не содержит прецизионных механических деталей, проста в настройке и достаточно надежная в эксплуатации. Точность определения ψ около 1° .

Стандартная капля получалась выжиманием из капилляра семи капель, которые опускались с малой высоты в одну точку исследуемой области поверхности образца и сливались в одну каплю. Масса стандартной капли определялась взвешиванием на торсионных весах и оказалась равной $75 \cdot 10^{-6}$ кг.

Эффективная ширина капли d определялась из условия $d = 1,5 R$, где R - радиус основания капли на поверхности образца. Для определения радиуса основания капли на горизонтальной поверхности образца увеличенное изображение капли проектировалось с помощью телекамеры на экран монитора вместе с масштабными метками.

Результаты измерений и вычислений приведены в таблице I. При этом для воды принято $\sigma_{ж2} = 72,6 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

Измерения проводились при следующих параметрах окружающей среды:

температура воздуха $t = (21 \pm 3)^\circ \text{C}$,

атмосферное давление $P = (100 \pm 5) \cdot 10^3$ Па,

относительная влажность $E = (60 \pm 3) \%$.

Т а б л и ц а I

№	Обозначение объекта	Предельный угол ψ^* [°]	Эфф. ширина капли $d \cdot 10^3 \text{ м}$	Сила сопр. $F \cdot 10^3 \text{ Н/м}$	Ампл. гистерезиса угла смач. $\cos \theta_m^* - \cos \theta_0^*$
1	ИРП-1074	52	5,14	56,4	1,55
2	ИРП-1075	44	5,14	49,7	1,37
3	СТЭТ	18	7,62	14,9	0,41
4	МБ	54	6,75	44,1	1,22

Из таблицы I видно, что амплитуда гистерезиса смачивания для стеклотекстолита СТЭТ значительно меньше, чем для всех марок прокладочных резин, что указывает на более легкое растекание воды по поверхности СТЭТ. Однако такое различие в водоотталкивающих свойствах поверхности образцов может не выявляться при определении только краевых углов смачивания. Приведенное в работах [3] и [4] сравнение гидрофобности некоторых изоляционных материалов показало ее сильную зависимость от состояния поверхности (загрязнения, микроструктура).

Однако измерения углов смачивания неповрежденной очищенной поверхности стеклотекстолита СТЭТ и прокладочной резины марки ИРП-1074 дают одинаковые значения (96°). Это указывает на то, что процессы смачивания и растекания у этих диэлектриков существенно различны и что для точного их учета в конкретных случаях практического применения следует наряду с определением углов смачивания измерять и амплитуду гистерезиса смачивания. Эти оба параметра могут быть определены на описанной здесь установке.

Л и т е р а т у р а

1. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. - М.: Химия, 1976. - 232 с.
2. Отчет по договорной работе № 029/I-II9-700703/0702, ТПИ, 1983.
3. Веймер В.А., Бендер В.П., Курик Л.Х., Удрис В.С. Исследование углов смачивания некото-

рых диэлектрических материалов // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1983. - № 545. - С. 69-78.

4. Отчет по договорной работе № 029/2-1301701, ТПИ, 1985.

V. Veimer, L. Kurik, A. Silas

Device for the Determination of
Wetting Hysteresis

Abstract

A device for measuring the wetting hysteresis amplitude for the plane-parallel samples is described. Our results show the importance of the determination of wetting hysteresis amplitude for the estimation of moisture resistance of isolating materials.

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
Труды ТПИ № 652

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ A¹¹B^{У1}
Полупроводниковые материалы УШ

На русском языке

Редактор Ю. Варвас

Техн. редактор В. Раяник

Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 2.12.87

Подписано к печати 7.12.87

МВ-09631

Формат 60x90/16

Печ. л. 4,0 + 0,25 приложение

Уч.-изд. л. 3,4

Тираж 300

Зак. № 545

Цена 70 коп.

Таллинский политехнический институт,
200108 Таллин, Эхитаате tee, 5

Роталприт ТПИ, 200006 Таллин, ул. Коскла, 2/9

EESTI AKADEEMILINE RAAMATUKOGU



1 0200 00082400 7

Цена 70 коп.