ISSN 0868-4081 0868-4308

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI TOIMETISED

707

ТРУДЫ ТАЛЛИННСКОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

TRANSACTIONS OF TALLINN TECHNICAL UNIVERSITY

> ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

> > TALLINN 1990



707

ALUSTATUD 1937

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI TOIMETISED

TRANSACTIONS OF TALLINN TECHNICAL UNIVERSITY

ТРУДЫ ТАЛЛИННСКОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

УДК 621.3.048 + 546.621.51

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Полупроводниковые материалы X1

TALLINN 1990

621.3

Содержание

I.	М.И. Крункс, Э.Я. Мелликов. Термическое разло- жение тиомочевинных комплексов кадмия	3
2.	Ю.Й. Крустск, А.Э. Лыо, Т.Е. Пийбе. Влияние донорной примеси на характеристики электрон- фононного взаимодействия к-центров в сульфиде кадмия.	23
3.	В.Э. Валдна, А.И. Воронин, А.Л. Мере. Фото- электрические свойства твердых растворов селе- нотеллуридов кадмия	30
4.	А.Л. Мере, Э.К. Рейтер, Т.В. Руус. Термостиму- лированная деполяризация содалитовой керамики	40
5.	А.А. Гаврилов. Применение анодного окисления при исследовании электрофизических характери- стик полупроводниковых структур "кремний на изоляторе"	53
6.	Б.Л. Мейлер, М.М. Хацкевич, А.А. Ладочкин, В.Г. Фомин. Структура и глубина нарушенного слоя при грубой абразивной обработке монокои- сталлического кремния	60
7.	Б.Л. Мейлер, А.А. Ладочкин, В.Г. Фомин. Термо- обработка пластин кремния с нарушенным слоем.	72
8.	А.Д. Ронинсон. Решения магнитостатической и электростатической задач для эллиптического	-
9.	цилиндра В.А. Веймер, Л.Х. Курик. Измеритель сквозной проводимости.	87
10.	В.А. Веймер, Л.Х. Курик, В.В. Синивез. Управ- ляемое ПЭВМ устройство для определения диф-	107
Cadu a	чисти в защитные диэлектрические покрытия	116



С Таллиннский технический университет, 1990

Nº 707

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИННСКОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

УДК 546.22.48

М.И. Крункс, Э.Я. Мелликов

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТИОМОЧЕВИННЫХ КОМПЛЕКСОВ КАЛМИЯ

Метод химической пульверизации в технологии тонких пленок основан на распылении водных растворов солей соответствующих металлов и органического халькогенсодержащего соединения на предварительно нагретую подложку, где происходит образование термически более устойчивого соединения металла с халькогеном (CdS, ZnS, PbS и т.д.) [I-3].

Практическое освоение технологии пульверизации в промышленности требует знания механизма образования пленок, т.е. механизма взаимодействия исходных веществ с образованием соответствующего соединения (халькогениды металлов) наивысшей чистоты. Изучению свойств пульверизованных пленок сульфидов кадмия и цинка посвящено достаточное количество работ [2-7], а исследованию реакции их образования мало. Из предложенных разными авторами механизмов образования пленок сульфидов металлов при пульверизации раствора, содержащего хлорид соответствующего металла и тиомочевину, можно выделить следующее:

I. Суммарная реакция по Мартинуцци [8]:

$$CdCl_2 + SC(NH_2)_2 + 2H_2O \rightarrow CdS + 2NH_LCl^{\dagger} + CO_2^{\dagger}.$$
(1)

2. Реакция продуктов разложения тиомочевины с солями металлов [9]. По этому механизму с повышением температуры пульверисуемых капель тиомочевина разлагается на цианамид и сероводород, который в свою очередь реагирует с солями металла и образует сульфид металла:

$$SC(NH_2)_2 \xrightarrow{t^{\circ}} H_2CN_2 + H_2S$$
 (2)

$$Pb(CH_{3}COO)_{2}+H_{2}S \rightarrow PbS + 2CH_{3}COOH.$$
 (3)

3. Гидролизный механизм - взаимодействие продуктов гидролиза тиомочевины с ионами кадмия [IO]:

$$SC(NH_2)_2 \stackrel{H_2O}{\rightleftharpoons} H_2S + H_2CN_2$$
 (4)

 $CdCl_2 + H_2 S \rightarrow CdS + 2HCl$ (5)

$$H_2 C N_2 + H_2 0 \xrightarrow{353 \text{ K}} OC (NH_2)_2 \tag{6}$$

Г.А. Китаев [IO] доказал, что по этой схеме происходит образование пленок CdS при их получении методом химического осаждения из водных растворов, содержащих тиомочевину, соль кадмия и аммиак.

4. Комплексный механизм, т.е. прямое взаимодействие CdCl₂ и SC(NH₂)₂ с образованием комплексного соединения и последующее его термическое разложение, которое ведет к образованию сульфида кадмия как термически более устойчивого соединения [II-I5].

Такое разнообразие в объяснениях механизма образования пленок не позволяет определить наиболее важные технологические параметры процесса получения пленок, т.е. контролировать процесс пульверизации.

Целью данной работы является изучение процессов взаимодействия CdCl2 и SC(NH2)2 в водных растворах и термическое разложение образовавшихся комплексных соединений (КС). Выбранная методика выделения осадка КС и дальнейшего изучения его термораспада оправдана тем, что при пульверизации растворов исходных компонентов на нагретую подложку процесс образования пленок CdS идет аналогичным образом. Образование КС происходит уже в пульверизуемом растворе. При разбрызгивании раствора на нагретую попложку растворитель улетучивается и на подложке происходит термораспад сухого реакционного продукта. Я.Л. Угай с сотрудниками [13] показали, что существует генетическая связь между процессами, происходящими в водных растворах солей металлов и тиомочевины до их распыления, с процессами, протекающими на нагретой подложке. На основе изуче-

4

ния продуктов распыления растворов на нагретой подложке они определили, что процессы, идущие в исходных растворах при комнатной температуре и в условиях нагретой подложки, идентичны.

2. Аппаратура и методика эксперимента

2.1. Исходные материалы

Основными исходными материалами служили хлорид кадмия CdCl₂·2,5H₂O марки "ида" ГОСТ 4330-66 и тиомочевина SC(NH₂)₂ марки "осч", изготовленная по МРТУ 6-09-6263--69. До использования исходный CdCl₂ подвергался дополнительной очистке адсорбционно-комплексообразовательным хроматографическим методом [I4].

2. Методика синтеза комплексных соединений

Прямое получение КС на кварцевых или стеклянных подложках методом пульверизации позволяет изготовить их только в микроколичествах, недостаточных для проведения необходимого комплекса физико-химических анализов для определения их состава и пути термораспада. Поэтому КС синтезировали в больших количествах (в граммах) путем перемешивания нейтральных водных растворов CdCl, и SC(NH2), (концентрация I моль/л) при мольных соотношениях исходных компонентов CdCl₂: SC(NH₂)₂ = I:I, I:2, I:3, I:4, I:6. При всех соотношениях CdCl₂ и SC(NH₂)₂ в условиях комнатной температуры выпадает кристаллический осадок белого цвета, который в дальнейшем выделяли из раствора двумя способами: I) выпариванием при 333 К до получения сухого продукта - материалы типа "А" (температура выпаривания 333 К была выбрана на основе результатов ДТА как температура, до которой в системе не происходит никаких заметных термоэффектов); 2) отделение осадка декантированием, в дальнейшем осадок промывали дистиллированной водой, фильтровали и высушивали в термостате в течение суток при 333 К - материалы типа "Б".

5

2.3. Методы исследования КС

Поглощение в ИК-области спектра КС регистрировали на спектрофотсметрах UR -20 и IR -75 в диапазоне частот 400--4000 см⁻¹ на таблеточных образцах по методике, описанной в [15].

Определение содержания хлора провели методом потенциометрического титрования [16] с точностью определения <u>+</u>5 %.

Определение кадмия и цинка осуществляли на спектрометре SP-1900 Рус Unicom (Англия) по методике [17].

Определение содержания азота, углерода и водорода в КС провели с помощью элементного анализатора 240-В фирмы Perkin Elmer путем сжигания образцов при I473 К в чистом кислороде. Содержание элементов определяли по изменению теплопроводности несущего газа – гелия – из продуктов сжигания.

Рентгенофазовый анализ осуществляли на рентгеновской установке ДРОН-І методом Дебая ГІ8Ј. Порошковые образцы для измерений спрессовали в специальные подложки, которые имели два углубления для герметизации.

2.4. Термический анализ

Комплексный термический анализ (Т-ДТА, ГГ, ДТГ) проводили на деризатографе Паулик, Паулик, Эрдей марки ОД-102. Нагрев печи осуществляли программным управлением со скоростью 2,5-5,0 град/мин. Термический анализ проводили в средах воздуха, гелия, гелий + 10 % кислорода, аргона.

З. Результаты и их обсуждение

3. I. Состав комплексных соединений

Колебательные частоты характерных групп тисмочевины и образовавшихся при различных мольных соотношениях CdCl₂ и SC(NH₂)₂ КС приведены в табл. Г.

Как показывает сравнение спектров тирмочевины и синтезированных промежуточных солей, валентные колебания (CN)

группы Y(CN) и Y(NH) сдвинуты в высокочастотную область, а Y(CS) - в низкочастотную относительно характеристических частот некоординированной тиомочевины. Повышение частоти ((СН) указывает на то, что в образовавшемся соединении имеет место двойная связь между углеродом И азотом. Снижение валентных частот (CS) группы свидетельствует с восстановлении связи С = S [19]. Это позволяет утверждать, что при всех мольных соотношениях исходных вещесть образовалось координационное соединение, в котором координация тиомочевины с хлоридом кадмия реализуется через атом серы, поскольку при переходе от свободной тиомочевины к косрдинированной силовые постоянные связей К(CS) несколько уменьшаются, а К (CN) и К (NH) - увеличиваются. В материалах типа "A" при соотношениях CdCl₂: SC(NH₂)₂ = = 1:3, 1:4, 1:6 в ИК-спектрах наблюдаются дополнительные линии, соответствующие некоординированной тиомочевине (см. табл. I, графы 6 и 7).

Таблица І

Максимумы полос поглощения в ИК-спектрах (см⁻¹) $SC(NH_2)_2$ и соединений, полученных из водных растверов CdCl₂ и $SC(NH_2)_2$ с разными мольными соотношениями

0т-		Me	тод "Н	3"	Метод	Метод "А"		
He-	SC(NH2)2	· C	dCl2:	SC(NH	2)2	CdCl2: SC	(NH2)2	
ние	2. 194 9/	I:I	1:2	I:3	I:4	I:4	I;6	
	Ι	2	3	4	5	6	7	
1	3380	3420	3410	3400	3410	3400	3400	
V(NH2)	3275	3310	3300	3300	3300	3300	3300	
102	3190	3200	3200	3200	3200	3200	3200	
		I657	I655	1640	1650	I640	I640	
S(HNC)	IGII	I630	1630	I620	I630	1620	I620	
	. /					1600	I600	
	1480	I500	I500	1500	I500	1500	I495	
VICHIS					I480	I473	I480	
	1414	I448	I448	1448	I446	I448	I448	
V(HNC)		I405	I405	I407	I405	I420	I420	
0(05)						I400	I403	
V(CN)	I086	II08	II09	II05	1105	II03	IIOO	

7



Рис. 1. Рентгенофазовый анализ материалов, образовавшихся при взаимодействии хлорида кадмия с тиомочевиной (метод "Б") CdCl₂: SC(NH₂)₂ = 1:1 (1), 1:2 (2), 1:3 (3), 1:4 (4), 1:6 (5). $\Box - [Cd(SC(NH_2)_2)_2]Cl_2;$ $\times - CdCl_2; \vee - CdCl_2 \times nH_2O.$



Рис. 2. Комплексный термический анализ (Т-ТДА-ТГ-ДТГ) тиомочевины SC(NH₂)₂.Исходная навеска образца m₀ = 354 мг, скорость нагревания v = 5 град/мин.



Рис. 3. Комплексный термический анализ (Т-ДТА-ТГ-ДТГ) [Cd(SC(NH₂)₂)₂] Cl₂ в атмосфере воздуха. Исходная навеска m₀ = 51 мг, скорость нагревания v = 5 град/мин.



II

I	2	3	4	5	6	7
W(re) S			A	TT	732	735
735	720	720	718	718	718	720
V(CS)					640	638
5(NCN) 630	615	612	610	615	625	625
					610	615
O(NCN) 488	480	480	462	482	482	480
δ(NCS) 415	430	430	430	432	430	430

По ИК-спектрам трудно судить о том, сколько молекул тиомочевины координируется с хлоридом кадмия. Точный состав образовавшихся КС можно определить, применяя совместно методы химического и рентгенофазового анализов. В таблице 2 приведены данные по элементному анализу КС типа "Б". Результаты химического анализа свидетельствуют о том, что при всех мольных соотношениях исходных компонентов химический состав КС соответствует соединению $[Cd(Sc(NH_2)_2)_2]Cl_2 \cdot Это подтверждается и хорошим со$ впадением ИК-спектров, синтезированных КС (метод "Б"), с $ИК-спектрами <math>[Cd(Sc(NH_2)_2)_2]Cl_2$ [20].

Таблица 2

Химический состав КС, образовавшихся между CdCl₂ и SC(NH₂)₂ при разных соотношениях исходных компонентов (материалы типа "Б")

Puc. 8, KGages	Содержание элементов, мас.%						
CdC12: SC(NH2)2	נכוס	[N]	[C]	[Н]			
I:I	23,33	15,71	7,43	2,42			
I:2	21,4	16,27	7,36	2,55			
	не опр.	17,2	7,07	2,58			
I:4	20,2	16,67	7,96	2,79			
	не опр.	17,63	7,59	2,64			

Рентгенофазовый анализ КС типа "Б" (см. рис. I) доказывает, что выпавший из раствора кристаллический осадок в основном содержит орторомбическую фазу комплексного соединения [Cd(SC(NH₂)₂)₂]Cl₂ и непрореагировавшие компоненты в виде следов при всех использованных мольных соотношениях исходных компонентов. Образования комплексных соединений других составов в выпавшем осадке не обнаружено. Результаты химического и рентгенофазового анализов и ИК-спектроскопии говорят о том, что при выбранных препаративных условиях и при эквимолярном соотношении компонентов CdCl₂:SC(NH₂) = I:I, образования фаз

[Cd(SC(NH₂)₂)] Cl₂, которую наблюдал Дюто [2]]

[Cd(sc(NH₂)₂)(H₂0)]Cl₂, на которую указывал В.Н. Семенов [II], не происходит.

И

3.2. Термическое разложение тиомочевинных комплексов кадмия

Термогравитограммы термического разложения лиганда (тиомочевины) и КС $[Cd(SC(NH_2)_2)_2]Cl_2$ приведены на рис. 2 и 3, соответственно. Результаты по термическому разложению тиомочевины хорошо совпадают с данными, полученными Йона и Шрамко [22] и в дальнейшем пользовались их механизмом разложения тиомочевины. Термическое разложение КС не зависит от среды прокаливания (воздух, гелий + + 10 % кислорода, аргон) и весь изучаемый температурный интервал можно разделить на следующие основные этапы:

Ι	этап:	503 - 583 K
Π	этап:	583 - 683 K
Ш	этап:	выше 683 К

Плавление [Cd(SC(NH₂)₂)₂]Cl₂ начинается при температуре 483 К, на что указывает первый сильный эндотермический эффект на ДТА кривой с максимумом при 493 - 503 К, при котором еще не наблюдается изменение массы изучаемого объекта. Разложение начинается после полного плавления материала при температурах 503 - 513 К. При этом наблюдается значительная убыль массы исследуемого материала.Разложение на первом этапе сопровождается выделением тепла (экзотермический эффект) - пик ДТА кривой при 513-523 К, который совпадает с максимальной скоростью изменения на ДТГ кривой при 513 - 523 К.

Результаты количественного определения состава продуктов I этапа представлены на рис. 4 и в табл. 3.

Таблица З

		Т про-	Содер	ожание	элеме	HTOB, Ma	.c.%	Соотн.
<u>ما</u> [م	[CdCl2] [SC(NH2)2]	калй- вания К	[CI]	[[63]	[C]	[N]	[H]	числа атомов С:N:Н
	I:2	- 523	28,9	32,9	4,24	II,48	I,38	I:2,3:3,9
	I:2	518	34,6	54,9	4,II	12,23	I,4I	I:2,5:4,I
	I:4	528	3I,3	38,7	3,7I	IO,58	I,22	I:2,4:4,0
	I:2	663	22,I	51,4	4,52	8,89	0,46	I:I,7:I,2
	I:4	663	24,9	56,5	4,96	I0,I4	0,5I	I:I,8:I,2

Химический состав прокаленных КС

ИК-спектр прокаленного при 523 К ПКС [Сd(SC(NH₂)₂)₂]Cl₂ отличается от ИК-спектра непрокаленного материала тем, что в нем наблюдаются характеристические колебания (CS) группы около 630 и I4IO см⁻¹, причем они значительно ослаблены. Валентные колебания (CN) группы сдгинуты в оолее высокочастотную область (от I5I2 см⁻¹ для непрокаленного материала до I520 см⁻¹ для прокаленного). Это свидетельствует о том, что в прокаленном продукте сохраняется связь между атомами углерода и серы с одновременным упрочнением связи между атомами углерода и азота.

Данные химического анализа показывают, что прокаленные магериалы содержат продукты разложения органической части, причем рассчитанные соотношения числа атомов углерода, азота и водорода близки к C:N:H = I:2:4 (см. таблицу 3).

О присутствующих фазах в прокаленном осадке можно судить на основе результатов рентгенофазового анализа (см. рис. 4). На рентгенодифрактограммах прокаленного материала наблюдаются линии, которые соответствуют гексагональному CdS [I8], орторомбической фазе $[Cd(SC(NH_2)_2)]Cl_2$ [21] и орторомбической фазе тиомочевины [22]. На рентгенограммах отсутствуют линии орторомбической фазе $[Cd(SC(NH_2)_2)_2]Cl_2$. Дополнительно на дифрактограмме появляются линии неизвестной фазы. Следовательно, на первом этапе разложения комплексного соединения [Cd(SC(NH₂)₂)₂]Cl₂ происходит его деструкция с образованием нового промежуточного соединения

[Cd(Sc(NH₂)₂)]Cl₂ с отцеплением одной молекулы тиомочевины:

 $\left[\operatorname{Cd}(\operatorname{SC}(\operatorname{NH}_2)_2)_2\right]\operatorname{Cl}_2 \xrightarrow{503\,\mathrm{K}} \left[\operatorname{Cd}(\operatorname{SC}(\operatorname{NH}_2)_2)\right]\operatorname{Cl}_2 + \operatorname{SC}(\operatorname{NH}_2)_2. (7)$

Данные по убыли массы на рис. З несколько превышают рассчитанные по реакции 7 и элементный состав прокаленного материала точно не соответствует соединению [Cd(SC(NH₂)₂)]Cl₂. что естественно, так как необходимо учитывать параллельно протекающие процессы при 523 К:

- I) разложение [Cd(SC(NH₂)₂)₂]Cl₂ на [Cd(SC(NH₂)₂)]Cl₂ и SC(NH₂)₂;
- 2) разложение [Cd(SC(NH₂)₂)] Cl₂ с образованием сульфида кадмия;

3) разложение освобождающегося SC(NH₂)₂, с которым связаны наблюдаемые на термограмме экзотермические эффекты около 543-573 К.

Рентгенофазовый анализ показывает, что в прокаленном при 523 К продукте присутствует сульфид кадмия. По предложенной Дюто [15] схеме разложения [Cd(sc(NH₂)₂)] Cl₂ при разложении З молекул [Cd(sc(NH₂)₂)] Cl₂ выше 513 К образуется одна молекула сульфида кадмия. В дальнейшем количество CdS не увеличивается, происходит лишь ступенчатое разложение других продуктов пиролиза.

Второй этап разложения КС находится, по данным термического анализа, в интервале от 583 до 683 К (до начала плато на TT кривой). В этом температурном интервале Haблюдаются три эндотермические эффекта - около 603, 633 и 663 К, которые все сопровождаются изменениями массы 06разца. Особенно четко выражаются эти этапы разложения на термогравитограммах материалов, термический анализ которых проводили в атмосфере, содержащей кислород (Не+10% 0,) см. рис. 3. Убыль массы (Am) от исходного при комнатной температуре до наступления плато при 683 К составляет около 40 %. Термический анализ тиомочевины не дает в этом температурном интервале (573-673 К) термических эффектов

(см. рис. 2), т.е. все три эффекта связаны с разложением КС [Cd(SC(NH₂)₂)] Cl₂ или продуктов первого температурного этапа.

На ИК-спектрах материалов, прокаленных при T > 623 К, отсутствуют характерные полосы координированной тиомочевины, что указывает на разложение координированного соединения.

Прокаленный при 663 К материал содержит углерода, азота, водорода в довольно высоких концентрациях (табл. 3). Рассчитанные соотношения числа атомов углерода, азота и водорода в прокаленном продукте являются промежуточными между числом атомов в молекулах мелама $C_6 H_9 N_{11} (C:N:H =$ = I:I,63:I,5) и мелема $C_6 H_6 N_{10} (C:N:H) =$ I:I,66:I), которые, по данным [22], могут быть продуктами разложения меламина или роданида мелама. Доказательством содержания в продукте мелама и мелема можно считать и наблюдаемые в ИК-спектрах максимумы поглощения, которые характерны для материалов, содержащих триазиновое кольцо.

На рентгенограммах материалов, прокаленных в температурном интервале 623-703 К, наблюдаются рефлексы сульфида кадмия, хлорида кадмия, сульфата кадмия и дополнительные рефлексы неизвестных фаз, которые могут принадлежать меламину и продуктам его разложения, рентгеноструктурные данные для которых в литературе отсутствуют. С изменением температуры от 623 до 703 К комплекс неидентифицированных рефлексов изменяется, что указывает на изменение степени разложения, т.е. на разные промежуточные продукты разложения.

Для второго этапа характерно образование свободного хлорида кадмия при температурах 573-623 К. Следовательно, в этом температурном интервале происходит разложение промежуточного соединения, которое содержит хлорид кадмия в связанной форме, на фазу CdCl₂. По содержанию кадмия и хлора в прокаленном продукте при 663 К можно считать, что соотношения концентраций кадмия и хлора равняются

[Cd]:[Cl] = 2,33 и 2,26. Это указывает на то, что в системе образуются две молекулы CdCl₂ на одну молекулу

CdS([Cd] : [Cl] = 2,37) в суммарной реакции разложения $[Cd(SC(NH_2)_2)]Cl_2$, если предполагать, что в системе нет других фаз, кроме CdS и CdCl₂, содержащих кадмий и хлор.

На дальнейшей стадии термического анализа (Ш этап) происходит только "очистка" сульфида кадмия как термически самого устойчивсго соединения в системе от других продуктов разложения. Чистота полученного при этом сульфида кадмия определяется удалением из системы легколетучего CdCl₂ и степенью разложения органических фаз при выбранной температуре прокаливания.

Химический анализ продуктов термолиза на дериватографе (прокаливание до 873 К) свидетельствует о присутствии в них азота, углерода и водорода в значительных количествах (табл. 4).

Таблица 4

Химический состав твердого продукта, прокаленного на дериватографе до 873 К

(11)	Среда	Убыль	Содеря	кание эл	Соотношение	
[CdCl2] [SC(NH2)2]	лиза	$\Delta m, \%$	[N]	[C]	נאס	MOB C:N:H
00.38183	He	49	8,04	4,70	0,08	I:I,5:0,2
I:2	He +10%02	50	6,06	4,23	0,37	1:1,23:1,05
	He	54	8,32	5,00	0,14	I:I,43:0,34
I:4	He+10%0,	54	4,29	3,04	0,52	I:I,2I:2,05

Приведенные в табл. 4 относительные соотношения числа атомов углерода, азота и водорода в продукте при проведении процесса в инертной среде близки к соотношениям элементов в молекуле мелона $C_6 H_3 N_9 (C:N:H = I:I,5:0,5)$. Атмосфера, содержащая кислород, способствует более полному выделению органических компонентов.

На основе полученных экспериментальных результатов можно привести схему разложения $[Cd(sc(NH_2)_2)_2]Cl_2$ до сульфида кадмия. При выявлении применили некоторые моменты механизмов термораспада тиомочевины по [22] и $[Cd(sc(NH_2)_2)]Cl_2$ по [21]. I этап разложения в температурном интервале 503-583 К: $3 \{ CdCl_2 \cdot 2SC(NH_2)_2 \} \xrightarrow{503 \kappa} 3 \{ CdCl_2 \cdot SC(NH_2)_2 \} + (8)$ $+ 3SC(NH_2)_2$

$$3 SC(NH_2)_2 \xrightarrow{503 \text{ K}} \frac{1}{8} \{ C_6 H_9 N_{11} \cdot H SCN \} + \frac{7}{4} NH_4 SCN + (9) + \frac{1}{4} NH_3^4 + \frac{3}{8} (NH_2)_2 CS_3^4 \}$$

$$3 \{CdCl_{2} \cdot SC(NH_{2})_{2}\} \xrightarrow{513 \kappa} CdS + 2CdCl_{2} \cdot 2HCl \cdot CN_{2}H_{2} + 2SC(NH_{2})_{2}$$
(10)

$$2 SC(NH_2)_2 \xrightarrow{513 \text{ K}} \frac{1}{12} \{ C_6H_9N_{44}, HSCN \} + \frac{7}{6} NH_4 SCN + \frac{1}{6} NH_3 + \frac{1}{4} (NH_2)_2 CS_3 \}$$
(II)

-

$$\frac{5}{24} \{C_6H_9N_{44} \cdot H5CN\} \longrightarrow \frac{5}{24} C_6H_9N_{44} + \frac{5}{24} H5CN \uparrow$$
(12)

$$2CdCl_2 \cdot 2HCl \cdot CN_2H_2 \longrightarrow 2CdCl_2 + CN_2H_2 \cdot 2HCl$$
(13)

$$CN_2H_2 \cdot 2HCl \longrightarrow CN_2H_2 \cdot HCl + HCl \uparrow$$
(14)

$$CN_2H_2 \cdot HCl \longrightarrow CN_2H_2 + HCl \uparrow$$
(15)

$$CN_2H_2 \longrightarrow \frac{1}{3} C_3H_6N_6$$
(16)

$$\frac{1}{3}C_3H_6N_6 \longrightarrow \frac{1}{6}C_6H_9N_{44} + \frac{4}{6} NH_3 \uparrow$$
(17)

$$\frac{3}{8}C_6H_9N_{44} \longrightarrow \frac{3}{8}C_6H_6N_{10} + \frac{3}{8} NH_3 \uparrow$$
(18)

$$\frac{3}{8}C_6H_6N_{40} \longrightarrow \frac{3}{8}C_6H_3N_9 + \frac{3}{8} NH_3$$
(19)

Термическое разложение $[Zn(SC(NH_2)_2)_2]Cl_2$ можно представить аналогичным образом, причем деструкция по реакции 8 происходит при более низких температурах (473 К).

Из приведенной схемы разложения КС [Cd(SC(NH₂)₂)₂]Cl₂ следует:

I. Что сульфид кадмия образуется при температуре 513 К из КС [Cd(SC(NH₂)₂)₂] Cl₂ по ступенчатому процессу через пиролиз КС [Cd(SC(NH₂)₂)] Cl₂ : [Cd(SC(NH₂)₂)₂] Cl₂ \rightarrow \rightarrow [Cd(SC(NH₂)₂)] Cl₂ \rightarrow CdS.

Это определяет температуру, при которой возможно возникновение фазы CdS при получении его через КС

 $[Cd(SC(NH_2)_2)_2]Cl_2$ и является основной технологической рекомендацией при получении пленок CdS пульверизацией водных растворов CdCl_2 и SC(NH_2)_2 на нагретую подложку.

2. При температурах выше температуры деструкции [Cd(Sc(NH₂)₂)] Cl₂ происходит ступенчатая очистка сульфида кадмия как термически самого устойчивого продукта пиролиза [Cd(Sc(NH₂)₂)] Cl₂ от других продуктов термолиза.

З. Теоретический выход сульфида кадмия составляет ≈15 мас.%.

Литература

1. Chamberlin R.R., Skarman J.S. Chemical spray deposition process for inorganic films // J. Electrochem. Soc. 1966. Vol. 113. P. 86-89.

2. Chamberlin R.R., Skarman J.S. Chemically sprayed thin film photovoltaic converters // Solid State Electronics. 1966. Vol. 9. P. 819-823.

3. Mooney J.B., Radding S.B. Spray pyrolysis processing // Ann. Rev. Mater. Sci. 1982. Vol. 12. P. 81-101.

4. J o r d a n J.F. Low cost CdS-Cu₂S solar cells by the chemical spray method // Proceedings of 11-th Photovoltaic Specialists Conference. Scottsdale, Arizona, 1975. P. 508-513. 5. Варвас Ю.А., Керм К.В. Фоточувствительные пленки сульфида кадмия, полученные химическим путем // Тр. Таллиннск. политехн. ин-та. 1967. № 254. С. 75-81.

6. Martinuzzi S., Cabane-Brouty F., Cabot T., Franco A., Kalloinizis J. Etude de photopiles au Cu₂S-CdSZnS et de couches de CdS "spray" // Collog. Int. Elect. Solaire. Tolouse, 1976. P. 293-302.

7. G u p t a B.K., A g n i h o t r i O.P. Effect of cation-anion ratio on crystallinity and optical properties of cadmium sulfide films prepared by chemical spray deposition process // Solid State Commun. 1977. Vol. 23. P. 295-300.

8. Martinuzzi S., Cabane - Brouty F., Qualid J., Cervars J., Mostavan A., Gruier J. Some properties of CdS sprayed layers and photocells related to their structure and preparation conditions // Photovoltaic Solar Energy Conference. Luxemburg, 1977. P. 581-590.

9. Tyagi R.C., Agarwal S.K., Sethi V.S. Electrical and optical properties of chemically sprayed lead sulphide films // Indian J. Pure Appl. Phys. 1977. Vol. 15. N 9. P. 679-682.

10. Китаев Г.А. Исследование процессов получения пленок халькогенидов металлов в водных растворах, содержащих тио-, селеномочевину и селеносульфат натрия. Дис. докт. хим. наук. Свердловск, УПИ, 1971.

II. Семенов В.Н., Авербах Е.М., Михалева Л.А. ИК-спектроскопическое изучение взаимодействия тиомочевины с хлоридом кадмия при получении слоев СdS пульверизацией // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 4. С. 911-915.

I2. Керм К.В., Тиллинг А.О., Варвас Ю.А. Механизм образования и минетика роста пленок сульфида кадмия, химически осажденных пульверизацией // Тр. Таллиннск. политехн. ин-та. 1960. № 479. С. 101.

I3. Калинкин И.П., Алесковский В.Б., Симашкевич А.В. Эпитаксиальные пленки соединений А₂В₆, Л.: изд-во ЛГУ. 1978. ЗІО с. 14. M is heletti E.B., Mark P. Effects of chemisorbed oxygen on the electrical properties of chemically sprayed CdS thin films. Appl. Phys. Lett. 1967. Vol. 10, N 4. P. 136-138.

15. Dutault F., Lahaye J. Formation de sulfure de cadmium a partir d'une solution aqueuse de thiourée et de chlorure de cadmium // Bull. Soc., Chim. France. 1980. N 5-6. P. 236-240.

I6. Сонгина О.А., Захарев В.Н. Амперометрическое титрование. М.: Химия. 1979. 304 с.

17. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. М.: Химия, 1982. 223 с.

18. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматлит, 1961. 863 с.

19. Yamaguchi A., Penland R.B., Mizushima S., Lane T.J., Curran C., Quagliano J.W. Infrared absorption spectra of inorganic coordination complexes. XIV infrared studies of some metal thioerea complexes // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. P. 527-529.

20. Харитонов Ю.А., Брега В.Д., Аблов А.В., Проскина Н.Н. Онормальных колебаниях комплексных соединений Рd^п и Cd^п с тиомочевиной // Журн. неорган. химии. Т. 16. № 2. С. 572-573.

21. D u t a u l t F., L a h a y e J. Mise en evidence d'un intermédiaire au cours de la formation de sulfure de cadmium a partir d'une solution aqueuse de thiourée et de chlorure de cadmium // Bull. Soc. Chim. France. 1979. N 5-6. P. 145-149.

22. Jona E., Šramko T. Studium termolýsy tiomočoviny promocou gravimetrickej termjckej analýzy a infrač rvených absorpčných spektier // Chemicke Zvesti, 1966. Vol. 20, N 8. P. 569-576.

M. Krunks, E. Mellikov

Thermal Decomposition of Cadmium Chloride - Tiourea Complex Compound

Abstract

In this paper the formation of CdS films by spray pyrolysis of neutral aqueous solution of CdCl₂ and SC(NH₂)₂ is described. It was established that the process passes through the stage of the intermediate complex compound $[Cd(SC(N_2H_4)_2]Cl_2$. The thermal decomposition of $[Cd(SC(N_2H_4)_2]Cl_2$ to cadmium sulphide was studied.

M. Krunks, E. Mellikov

Kaadmiumi karbamiidsete kompleksühendite termiline lagundamine

Kokkuvote

Termilise, röntgenfaas- ja keemilise analuusi meetoditega on uuritud kompleksühendite moodustumist süsteemis kaadmiumkloriid - tiokarbamiid ja nende termilist lagunemist. Esitatakse moodustuvate kompleksühendite lagunemismehhanism kõrgetel temperatuuridel, mis on võimaldanud optimeerida CdS kilede saamismetoodikat CdCl₂ ja tiokarbamiidi pihustamisel kuumale alusele. ₩ 707

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИННСКОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

удк 621.315.592

Ю.И. Крусток, А.Э. Лью, Т.Э. Пийбе

ВЛИЯНИЕ ДОНОРНОЙ ПРИМЕСИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ К-ЦЕНТРОВ В СУЛЬФИЧЕ КАДМИЯ

Изучение влияния примесей на различные характеристики оптически активных центров в соединениях АПЗУІ является перспективной задачей в плане технологического управления оптоэлектронными свойствами данных материалов. В настоящее время установлено, что примеси определяют не только химическую природу и концентрацию, но существенным образом влияют и на физическую структуру соответствующих центров. Особенно отчетливо это проявляется у центров краевого излуче. Мя, поскольку эти центры дают спектры с хорошо выделенной фононной структурой [1]. Более сложно обстоит дело с широкими активаторными полосами, к которым относится И к-полоса в сульфиде кадмия. Благодаря сильной электрон-фононной связи соответствующих центров даже при низких температурах не удается наблюдать тонкой структуры спектров люминесценции. Тем не менее установлено, что примеси сильно влияют на форму этих широких полос [2]. Многие авторы отмечают также, что характеристики электрон-фононного взаимодействия активаторных центров весьма чувствительны к изменению технологических режимов приготовления материалов [3, 4], однако систематические исследования в этом направлении пока стсутствуют.

Целью настоящей работы было выявление заксномерностей изменения характеристик электрон-фононного взаимодействия к-центров при изменении концентрации донорной примеси хлора в CdS: Aq: Cl.

Методика эксперимента

В модели потенциальных кривых, которую часто используют для описания процессов рекомбинационной люминесценции, характеристики электрон-фононного взаимодействия можно получить при изучении зависимости полуширины полосы люминесценции от температуры, подчиняющейся формуле

$$W = W_o \left[\operatorname{coth} \left(\hbar \omega_e / 2 \, \mathrm{KT} \right) \right]^{\frac{1}{2}}, \qquad (I)$$

где

ћω_е - энергия "эффективного" фонона возбужденного состояния.

Образцы CdS: Ag: Cl приготовили по методике, описанной в [4]. Концентрация серебра во всех материалах была 10^{17} см⁻³, а концентрация примеси хлора варьировала в пределах 10^{16} - 10^{19} см⁻³. Фотолюминесценцию приготовленных образцов возбуждали линией 365 нм ртутной лампы ДРШ-250 и измеряли монохроматором SPM-2 в интервале температур 77 -450 К. Из полученных спектров выделили к-полосу с $\lambda_{max} =$ = 740 нм и определили ее полуширину.

Результаты и их обсуждение

Полученные зависимости полуширины к-полосы от температуры можно разделить на 3 группы, см. рис. І. К первой группе относятся зависимости образцов, для которых N_{Cl} < N_{Ag}. Можно заметить, что при температурах 100 и 250 К имеют место резкие изменения в полуширине к-полосы. Такие изменения впервые описаны уже в работе [4] и они свидетельствуют о наличии нескольких различных центров, дающих излучение в красной области спектра. Об этом говорит и положение максимума излучения, который сдвинут в более коротковолновую область по сравнению с обычной к-полосой.

Ко второй группе относятся зависимости образцов, для которых N_{Cl}≈N_{Ag}. Они во всем интервале температур подчиняются формуле (I). К третьей группе относятся образцы



Рис. 1. Зависимость полущирины к-полосы CdS:Ag:Cl от температуры. N_{Ag} = 10¹⁷ см⁻³.

с N_{CL}>> N_{Ag}. У этих образцов наблюдается резкое увеличение полуширины при T = 80-150 К. Начиная с температур T=150 К зависимости этой группы образцов также подчиняются формуле (I). Найденные экспериментальные параметры электрон-фононного взаимодействия сосредоточены в таблице I.

Таблица 1

Параметры электрон-фононного взаимодействия для к-центра в CdS: Aq: Cl.

N ct, CM ⁻³	W , 98	ħωe, 33	
1017	0,238	0,0286	I2,5
2.1017	0,236	0,0293	II,7
4 · 10 ¹⁷	0,239	0,0299	II,5
1018	0,247	0,0319	. 10,8
3.1018	0,316	0,0597	5,I
1019	0,385	0,0944	3,0

Как зидно из таблицы I, увеличение концентрации примеси хлора приводит к увеличению энергии эффективного фонона ћ ω_е и к уменьшению среднего числа испускаемых фононов S. Особенно резкие изменения начинаются с концент-

рации $N_{cl} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что указывает на резкие изменения в физической структуре к-центров. Возникновение при N_{CL} ≥ >3.1018 см-3 фононов с энергией намного превышающей энергию фононов невозмущенной решетки CdS [5] свидетельствует о локализации колебаний к-центра. Это может быть связано с уменьшением массы к-центра или же увеличением константы связи между центром и решеткой. Однако столь большие изменения в параметрах $\hbar \omega_{p}$ и S не характерны пля дефектов в объеме кристалла, поэтому мы вправе ожидать проявления поверхностных эффектов, поскольку при больших концентрациях хлора может иметь место выталкивание дефектов из объема на поверхность, в тонком слое которой поглощается и возбуждающее излучение. О связи наблюдаеных фектов с поверхностью говорит и изменение формы к-полосы при изменении длины волны возбуждающего света. Особенно это проявляется для образцов с $N_{CL} >> N_{Ag}$. Так при возбуждении этих образцов светом с $h_V < E_g$ полуширина к-полосы уменьшается, причем изменение полуширины обусловлено изменением длинноволнового крыла полосы. Таким образом можно утверждать, что чем ближе к поверхности находятся к-центры, TEM больше несимметричность к-полось. Согласно теории [6] несимметричность полосы люминесценции увеличивается при уменьшении числа испускаемых фононов S или же при увеличении энергии фононов ћа, Следовательно, наблюдаемые нами изменения этих параметров при NCI>> NAg скорее всего можно приписать именно изменениям в дефектной структуре вблизи поверхности. Как видно из рисунка I, эти поверхностные дефекты при N_{CL}>> N_{Ag} начинают полностью влиять на электронфононную связь только после температуры Т = 150 К. Можно предположить, что это связано с термической ионизацией соответствующих дефектов. Очевидно, что эти ионизированные дефекты создают определенный кулоновский потенциал, который должен влиять и на положение уровней к-центров в запрещенной зоне CdS. Для проверки данного положения мы провели исследование температурного тушения люминесценции. Была определена энергия активации температурного тушения к--полосы Е, в зависимости от концентрации примеси хлора, см. рис. 2. Как видно, при N_{CL}>> N_{Ag}.

 $E_{T} \sim N_{Cl}^{-\frac{4}{3}}$

(2)



Рис. 2. Зависимость энергии активации температурного тушения к-полосы CdS: Aq: Cl от концентрации хлора.

Следовательно, увеличение концентрации примеси хлора приведет к понижению уровня к-центров, что указывает на наличие положительно заряженных дефектов вблизи к-центров. Аналогичные эффекты экранирования положительно заряженными дефектами мы наблюдали и при краевом излучении сульфида кадмия [7].

Таким образом установлено, что исследование параметров электрон-фононного взаимодействия в зависимости от химических условий приготовления материалов может дать ценную информацию о процессах формирования оптически активных центров в полупроводниках.

Литература

I. Крусток Ю.Й., Пийбе Т.Э. Концентрационное уширение полос краевого излучения сульфида кадмия // Тр. Таллиннск. политехн. ин-та. 1988. № 659. С. 22-28.

2. Крусток Ю.Й. Центры рекомбинации в сульфидах цинка и кадмия. Дис. на соиск. уч. степени канд. физ.мат. наук. Таллинн. 1966. 172 с.

3. Ermolovich I.B., Matvievskaja G.I., Sheinkman M.K. Electron-phonon interactions at radiative carrier capture on deep centers in cadmium sulfide single crystals // J. Luminescence. 1975. Vol. 10. P. 58-68.

4. Крусток Ю.Й., Мядассон Я.Э., Алтосаар М.Э. Природа красной полосы люминесценции в CdS:Ag:Cl // Тр. Таллиннск. политехн. ин-та. 1986. № 620. C. 23-29.

5. Валах М.Я., Лисица М.П. Фононы в соединениях А^ПЗ^{УI}. Физика соединений А^ПЗ^{УI}. М.: Наука, 1966. С. II-34.

6. Пекар С.И. О влиянии дейормации решеток электронами на оптические и электрические свойства кристаллов // УФН, 1953. Т. 50, № 2. С. 197-252.

7. Krustok J., Kukk P. The effect of preparation conditions on the shape of green edge emission band in CdS // Mat. Sci. 1989. Vol. 15, N 3. J. Krustok, A. Loo, T. Piibe

Influence of Donor Impurity on the Characteristics of the Electron-Phonon Interaction of the k-Centres in Cadmium Sulphide

Abstract

The temperature dependence of halfwidth for the red luminescence band in CdS doped with argentum and chlorine was investigated as function of chlorine concentration. Using the data of these measurements the parametres of electron-phonon interaction were determined. It has been shown that in case of $N_{C1} > N_{Ag}$ the increase of chlorine concentration leads to the increase of energy of effective phonon and to the decrease of average number of radiated phonons. The effects observed are considered with the changes of defect structure on the crystal surface and especially with the coming out of donor defects on the surface.

J. Krustok, A. Loo, T. Piibe

Doonorlisandi mõju k-tsentrite elektron-foononvastasmõju karakteristikutele kaadmiumsulfiidis

Kokkuvote

Artikli autorid on uurinud hõbeda ja klooriga legeeritud kaadmiumsulfiidi fotoluminestsentsi k-riba poollaiuse sõltuvust temperatuurist erinevate kloori kontsentratsioonide korral. Saadud mõõtmistulemuste põhjal on maaratud elektron-foonon-vastasmõju parameetrid. On naidatud, et kloori kontsentratsiooni suurendamine viib efektiivse foononi energia suurenemisele ja kiiratavate foononite keskmise arvu vähenemisele, kui $N_{C1} > N_{Ag}$. Vaadeldud efekte seostatakse defektstruktuuri muutustega kristalli pinnal ja eriti doonordefektide väljumisega kristalli sisemusest pinnale. M 707

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИННСКОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

удк 537.311.33:546

В.Э. Валдна, А.И. Воронин, А.Л. Мере

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОИСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СЕЛЕНОТЕЛЛУРИДОВ КАДМИЯ

В последние годы возрастает интерес исследователей к теллуриду кадмия. Теллурид кадмия является почти идеальной подложкой для кадмий - ртуть - теллур фотоприемников [I, 2]. Фотоприемники из теллурида кадмия позволяют регистрировать излучение в широкой спектральной области - от инфракрасного до ультрафиолетового, а также рентгеновское и гамма-излучение [3-5]. Но теллурид кадмия кристаллизуется в структуре сфалерита [6], фоторезисторы из теллурида кадмия высокоомные и имеют малую фотократность. При термообработке теллурида кадмия вследствие различной летучести компонентов поверхностный слой кристалла обогащает-[7-9]. Теллурид кадмия легко окисляется теллуром Ся [IO, II]. Эти свойства теллурида кадмия заметно усложняют технологический процесс изготовления полупроводниковых приборов из него и требуют применения защитных покрытий на поверхности кристалла [9, 12]. С селенидом кадмия теллурид кадмия образует твердые растворы, которые в присутствии от 0 до 40 молярных процентов теллурида кадмия сохраняют вюрцитную структуру селенида кадмия [13].

В настоящей работе исследованы фотоэлектрические свойства твердых растворов селенотеллуридов кадмия, особенно возможности повышения фоточувствительности резистивных фотоприемников из этих составов в ультрафиолетовом диапазоне спектра.

Образцы в виде прессованных таблеток Ø 5 мм изготовляли из легированного медью и хлором порошка. Термосбработку таблеток проводили двухстадийно, чтобы избегать окисления теллурида кадмия [IO, II]. Вначале провод или спекание таблеток в закрытом объеме, в запаянных кварцевых ампулах при температуре несколько выше температуры эвтектики системы селенотеллурид кадмия - клорид кадмия. Следовал низкотемпературный отжиг в муфельной печи. Электроды на спеченные таблетки наносили термическим испарением индия.

Для измерения сопротивления образцов применяли тераомметр E6-IC. Источником света служил источник типа А, питаемый от полупроводникового стабилизатора. Освещенность в пределах от 0,I до 3000 лк изменялась нейтральными фильтрами типа HC.

Измерения спектральной чувствительности образцов в видимой и инфракрасной областях спектра производили монохроматором ЗМР-З со стеклянной призмой, калиброванной на постоянную мощность излучения по полометрическому датчику последовательным уменьшением входной и выходной щелей ЗМР-З от I мм при 440 нм до 0,105 и 0,115 мм при 1500 нм.

Чувствительность образцов в ультрафиолетовой области спектра измеряли монохроматором ЗМР-3 с кварцевой призмой при ширинах входной и выходной щелей І мм. Источником излучения служила лампа ЛД(,)-400 и кварцевый конденсор ¢ 60 мм. Ток в лампе был ЗА.

Зависимость сопротивления образцов от мощности излучения при 260 нм измеряли постепенным изменением входных и выходных щелей ЗМР-3 от 0,05 до 4 мм при токе ЛД(Д)--400 ЗА, дальнейшим увеличением тока ЛД(Д)-400 до максимально допустимого - 5А.

Временную стабильность в ультрафиолетовой области спектра при 280 нм измеряли при максимальной мощности источника излучения – ток ЛД(Д)-400 5А, ширина входной и выходной щелей ЗМР-3 4 мм.

Эксперименты доказали, что образцы из селенотеллуридов кадмия, изготовленные спеканием в открытой системе, по мере увеличения содержания теллурида кадмия быстро теряли свою фотократность, чувствительность в ультрафиолетовой области спектра была незначительная или отсутствовала. Образцы, изготовленные двухстадийной термообработкой, имели при содержании теллурида кадмия от 0 до 40 M% фотократнесть более 10⁷, фотократность в ультрафиолетовой области спектра достигала 10³ (рис. 1). Фотократность образцов





 R_{ϕ} -минимальное световое сопротивление при Е ≥ 20 000 лк. R_{ϕ} - световое сопротивление при Е = 200 лк. R_{280} - световое сопротивление при монохроматическом источником излучения с λ = 280 мм. R_{0} -остаточное сопротивление через 5 с.



Рис. 2. Фотократность поликристаллического $CdSe_xte_{1-x}$ фоторезистора в видимой области слектра. R_1 - световое сопротивление $CdSe_{0.7}Te_{0.1}$ фоторезистора. $R_2 - CdSe_{0.8}Te_{0.2} \cdot R_3 - CdSe_{0.7}Te_{0.3}$ $R_4 - CdSe_{0.8}Te_{0.4} \cdot R_{01-04}$ - остаточное сопротивление чероз 5 с. при увеличении содержания теллурида кадмия сверх 40 М% резко падает, что очевидно связано с переходом структуры кристаллической решетки от вюрцита к сфалериту [13]. Разброс точек на рис. І отражает результаты различных режимов термообработки образцов.

Максимум спектральной чувствительности твердых растворов CdSe_xTe_{1-x} при изменении x в пределах I - 0,6 сдвигается от 720 до 900 нм (рис. 2). Спад фотократности в ультрафиолетовой области спектра ниже 300-270 нм (рис. 3) может быть частично обусловлен влиянием поверхностного слоя, а также поглощением излучения в воздухе, в кварцевой оптике и уменьшением мощности излучения ЛД(Д)-400 в этой области спектра [I4].



Рис. 3. Фотократность поликристаллического CdSe_{0.7}Te_{0.1} фоторезистора в ультрафиолетовой области спектра. R_A - световое сопротивление. R₀ - остаточное сопротивление через 5 с.

Высокочувствительные образцы имеют линейную люксомную характеристику от 0,01-0,1 лк до 10 000 лк (рис. 4) и линейный участок 10^3 в ультрафиолетовой области спектра (рис. 5).

Воздействие ультрафиолетового излучения на стабильность фоторезисторов из соединений А^п В^{ч1} пока еще мало изучено. Можно ожидать, что воздействие ультрафиолетового излучения приводит к фотохимическим реакциям на поверхности кристаллов и в результате к заметному изменению проводимости образцов. Для выяснения возможного влияния ультрафиолетового излучения на стабильность фоторезисторов проводили испытания различными образцами.







Рис. 5. Зависимость фотократности поликристаллического CdSe_{0.7}Te_{0.1} фоторезистора от мощности излучения при монохроматическом источнике излучения с λ = 280 мм. R₂₆₀- световое сопротивление. R₀ - остаточное сопротивление через 5 с.


Рис. 6. Временный дрейф фотократности двух поликристаллических CdSe фоторезисторов. R₂₈₀ - световое сопротивление при монохроматическом источнике излучения с λ = 280 мм. R₀ - остаточное сопротивление через 5 с.



Рис. 7. Временный дрейф фотократности поликристаллического CdSe_{0.7} Te_{0.1} фоторезистора. R₂₈₀ - световое сопротивление при монохроматическом источнике излучения с $\lambda = 280$ мм. R₀ - остаточное сопротивление через 5 с. R₂₈₀, R₀ - повторное измерение после 10 мин. выдержки при E ~ 2000 лк.

На рис. 6 приведены результаты испытания двух CdSe фоторезисторов из одной партии, одинакового химического состава. Оба имели равновесное темновое сопротивление сверх 10¹¹ Ом. Образец 2 отличается от образца I предварительным нагревом от 20 до 180 $^{\circ}$ С в течение 3 часов, в криостате в вакууме 10^{-1} Па. Под воздействием ультрафиолетового излучения образец 2 быстро теряет фотократность. Счевидно, предварительный нагрев образца 2 изменил состояние поверхностного слоя. Выбор химического состава и режима термообработки позволяет получить стабильные к воздействию ультрафиолетового излучения фоторезисторы (рис. 7).

Таким образом, трудности создания высокочувствительных фотопроводников из теллурида кадмия и его твердых растворов заключаются в следующем:

I. При термообработке из-за большой разницы парциальных давлений компонентов происходит быстрое изменение фазового состава кристаллов, что значительно затрудняет получение материалов с заданными концентрациями донорно-акцепторных дефектов и требует строгого контроля всех термодинамических параметров технологического процесса.

2. Быстрое окисление теллурида кадмия приводит к образованию на поверхности слоя продуктов окисления, который может шунтировать объемную проводимость кристаллов. Даже тонкий слой окислов, который в видимой и инфракрасной областях спектра может повышать фотопроводимость за счет просветляющего эффекта, в ультрафиолетовом диапазоне, оссбенно в его коротковолновой области, может активно поглощать излучение и "ослепить" фоторезистор в этой сбласти спектра.

3. Высокая энергия ультрафиолетового излучения может привести к активным фотохимическим реакциям на поверхности кристаллов и следовательно к деградации фотопроводимости, что требует создания на поверхности приемников прозрачной к ультрафиолетовому излучению защитной стабилизирующей пленки. Отсюда следует также, что покрытие поверхностей, предназначенных для видимой и инфракрасной областей спектра фоторезисторов, непрозрачными в ультрафиолете компаундами защищает эти фоторезисторы от деградирующего воздействия ультрафиолетового излучения.

36

Литература

1. Enloe W.S., Parker J.C., Vespoli J., Myers T.H., Harper R.L., Schetzina J.F. An electroreflectance study of CdTe // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 61(5). P. 2005-2010.

2. Herman M.A., Pessa M. Hg_{1-x}Cd_xTe -Hg_{1-y}Cd_yTe (O<x, y<1) heterostructures: properties, epitaxy and applications // J. Appl. Phys.1985. 57(8).P. 2671-2694.

3. Мазин М.А., Павелец А.М., Сыпко С.А., Фурсенко В.Д. Фотоприемник широкого спектрального диапазона на основе поликристаллического теллурида кадмия // Онтоэлектроника и полупроводниковая техника. 1985. Вып. 8. С. 93-95.

4. Абдуллаев Н. Рентгеночувствительные датчики на основе АФН пленок СdTe // Известия вузов. Физика, 1987. Т. 30. Вып. 7. С. 102-103.

5. Bicknell R.N., Giles N.C., Schetzina J.F., Hitzman C. Controlled subtitutional doping of CdTe thin films grown by photoassisted molecular-beam epitaxy // J. Vac. Sci. Technol., Vol.A5(5). P. 3059-3063.

6. Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В. Полупроводниковая электроника. Свойства материалов / Справочник. Киев: Наукова думка. 1975. 704 с.

7. Аркадьева Е.Н., Гусева М.И., Матвеев О.А., Сладкова В.А. Роль дефектов решетки в эффективности ионного легирования кристаллов теллурида кадмия // ФТП. 1975. Т. 9. Вып. 5. С. 853-856.

8. Tomitori M., Kuriki M., Hayakawa S. DLTS study of heat treatments on n-CdTe crystals // Japan. J. Appl. Phys. 1987. Vol. 26(4). P. 588-591.

9. Meikle S.G., Thomson D.A. Rapid thermal annealing of ion implanted CdTe// J. Electron. Mat. 1987. Vol. 16(3). P. 157-161.

10. Patterson M.H., Williams R.H. Surface layers on cadmium telluride // J. Phys. D:Appl. Phys. 1978. Vol. 11. P. L83-L86. 11. Werthem J.G., Häring J.-P., Bube R.H. Correlation between cadmium telluride surface oxidation and metal junctions // J. Appl. Phys. 1983. Vol. 54 (2). P. 1159-1161.

12. Biglari B., Samimi M., Hage-Ali M., Siffert P. Passivation of high-resistivity cadmium telluride by hydrogen implantation // Appl. Phys. A. 1987. Vol. 43. P. 47-52.

I3. Ермолович И.Б., Шейнкман М.К., Санитаров В.А., Каменкин И.П., Александрова **Л.А.** Особенности примесной люминесценции твердых растворов на основе селенидов и теллуридов кадмия // ФТП. 1983. **Т.** П. Вып. 8. С. 1454-1458.

14. R e e d A.W. A brief survey of detectors responding to near ultra-violet, visible or near infra-red radiation // Meas. and Contr. 1971. Vol. 4(2). P. T15-T18. V. Valdna, A. Woronin, A. Mere

Photoelectrical Properties of the CdSe - CdTe Solid Solutions

Abstract

The photoelectrical properties of the CdSe - CdTe solid solutions doped with copper and chlorine have been investigated. It is stated that the surface layers may significantly influence device performance and stability in the ultraviolet spectral range.

V. Valdna, A. Woronin, A. Mere

Tahkete lahuste CdSe - CdTe fotoelektrilised omgdused

Kokkuvõte

Artikli autorid on uurinud vase ja klooriga legeeritud CdSe - CdTe tahkete lahuste fotoelektrilisi omadusi. On näidatud, et fotojuhtide tundlikkus ja stabiilsus spektri ultraviolettalas on määratud kristallide pinnakihi koostise ja paksusega. No 707

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИННСКОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

УДК 549.621.51+537.311.3

А.Л. Мере, Э.К. Рейтер, Т.В. Руус

ТЕРМОСТИМУ ЛИРОВАННАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ СОДАЛИТОВОЙ КЕРАМИКИ

Трехмерный алюмосиликатный каркас содалита образован из тетраздров AlO_4 и SiO_4 так, что все ионы O^2 - являются мостиковыми, т.е. общими для двух соседних тетраздров [1, 2]. При этом каркас формирует кубооктаздрические полости (β -ячейки по цеслитовой терминологии) с внутренним диаметром ~6,6 Å [3]. Из каждой ячейки можно попасть в соседние ячейки через 6 четырехчленных кислородных окошек (кинетический диаметр до 1,5 Å) и через 8 шестичленных кислородных окошек (кинетический диаметр до 2,6 Å) [3].

В стехиометрическом содалите β -полости заполнены тетраэдрами HolNa₄ (где Hol-галоид) так, что ион Hol расположен в центре ячейки, а ионы No⁺ на осях типа <III>, т.е. вблизи центров шестичленных окошек каркаса. Однако используемые в практике катодохромные содалиты являются сильнс нестехиометрическими системами. Поэтому химическую формулу их необходимо записывать в виде Na₆Al₆Si₆O₂₄.(HolNd)_{2x}, где индекс X, характеризующий величину нестехиометрии, показывает - какая доля из всех β -полостей содержит ион Hol. Например, если X \approx 0,7, то в I см³ содалита содержится $\sim 2.10^{21}$ бездефектных β -ячеек приблизительно 10^{21} ячеек, потерявших ионы Na⁺ и Hol⁻, содержат лишь по три исна Na⁺, а примерно 5.10¹⁸ ячеек содержат либо четыре иона Na⁺ либо три иона Na⁺ и ион Hol⁻ (катионную вакансию) [4, 5].

В работах по исследованию проводимости содалитов [5--7] и близких им каркасных алюмосицикатов [3, 8, 9] показано, что проводимость этих систем обусловлена движением обменных катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Этот вывод подтверждается и сравнением ионных диаметров полостных ионов с диаметром кислородных окошек, через которые они могут диффундировать: в содалитах только ионный диаметр Na⁺- I,96 Å [IO] - меньше кинетического диаметра шестичленного кислородного кольца - 2,6 Å [3].

Все вышеизложенное позволяет предположить, что и поляризационные эффекты в содалитах связаны с перестановками обменных катионов. Поэтому основная цель настоящей работы заключается в продолжении наших исследований ионных процессов в содалитах [4, II, I2], в частности, в определении энергетических характеристик термостимулированной деполяризации содалитовых керамик.

Методика эксперимента

Для измерения температурной зависимости удельной проводимости содалитовых керамик в широком интервале частот переменного тока (IO-IO⁵ Гц) была собрана измерительная установка (электрическая схема ее приведена на рис. I) на



Рис. 1. Схема для измерения малых проводимостей на разных частотах. 1 – векторный вольтметр "Model 186"; 2 – самописец, С_и – измерительная ячейка. базе векторного вольтметра. Векторный вольтметр "Model 186" позволял в непрерывном режиме записать изменения проводимости образца, помещенного в измерительную ячейку (С_И на рис. I).

Измерительный конденсатор с тепловым экраном закреплялся в металлическом криостате (безмасляный вакуум порядка 10⁻⁴ тор) и его можно было нагревать с постоянной скоростью 0,15 К.с⁻¹. Отметим, что тепловой экран, с одной стороны, необходим для уменьшения сорбции при низких температурах, а с другой стороны, при этом значительно уменьшается градиент температуры в объеме образца.

Термостимулированная деполяризация или, на языке физики электретов [I3], термостимулированный разряд (TCP) содалитовых керамик исследовался двумя способами. В первом случае к находящимся в криостате образцам с аквадаговыми электродами прикладывалось на IO-30 минут при разных температурах в интервале 200-500 К постоянное напряжение от IO до 500 В. Затем образцы охлаждались в постоянном электричексом поле до 80 К. После этого внешнее поле отключалось, а измерительный электрод подключался к электрометру 2М-6 и производился нагрев образца с постоянной схоростью 0, I5 К.с⁻¹. Кривые TCP записывались на самописце.

Во втором случае, для того, чтобы препятствовать инжекции зарядов из электродов, исследуемые образцы помещались в измерительный конденсатор, а между электродами и содалитовой керамикой положили высокоизоляционную фторопластовую пленку. Фторопластовая пленка гарантирует здесь, что процесс электризации вызывает появление в образце лишь вкутренней поляризации.

Термостимулированная ломинесценция (ТСЛ) предварительно возбужденных при ӨС К рентгеновской радиацией (трубка БСВ-2 Сч, 35 кв, 20 мА) образцов регистрировалась традиционным способом: фотоприемник типа ФЭУ-39 - усилитель постоянного тока - электронный самописец. Скорость нагрева, как и при ТСР - 0,15 К.с⁻¹.

Исследованные нами Вг. и І-содалитовые керамики изготовлялись методом рекристаллизационного прессования [14] порошксвых однофазных содалитов (0,5 < x < 0,9). Все измерения выполнялись на полированных образцах площадых около I см² и толщиной 0, I-0,2 мм. Перед измерением образцы в течение часа прогревались в вакууме при температуре 650 К. Это необходимо для дегидратации объектов исследования: повторяющиеся результаты получаются только на прогретых образцах.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Под действием электрического поля при подходящих температурных условиях имеющиеся в образце диполи ориентируются вдоль поля, а свободные носители заряда смещаются К электродам соответствующих знаков. Возникает поляризованное состояние керамики, которое можно стабилизировать IIVтем его охлаждения под полем до температуры, при которой подвижность зарядов стансвится ничтожно малой. При равномерном нагревании заполяризованного образца, закороченного через чувствительный электрометр, в цепи возникает термостимулированный ток деполяризации или, на языке физики электретов [13], термически стимулированный разряд (TCP) образца.





На рис. 2 приведена кривая TCP для Br-содалитовой керамики, закаленной от 430 К (напряженность электрического поля $\sim 10^5$ B.m⁻¹). На ней наблюдаются два максимума – первый при T = 260 К, второй при T = 315 К. Это несомненно показывает, что процесс деполяризации содалитовой керамики связан с двумя механизмами перераспределения зарядов.

В работе [5] было показано, что одним механизмом, вызывающим поляризацию содалитов, является перестановка ионов Na⁺ внутри β-ячеек, содержащих моновакансию иона Na⁺ Именно с переориентациями натриевых релаксаторов внутри β-ячеек связан пик на кривой температурной зависимости



Рис. 3. Изменение удельной проводимости о Вг-содалитовой керамики от температуры Т при разных частотах f измерительного поля. 2 - f = 12 Ги (масштаб для о увеличен 10 раз); 3 - f = 100 Ги; 4 - f = 500 Ги; 5 - f = 1 кГи; 1 - кривая ТСР (поляризация при T = 290 К). диэлектрических потерь содалитов. Это заставило и нас обратиться к измерениям диэлектрических потерь содалитовых керамик.

На рис. З в качестве примера представлены температурные изменения проводимости Вг-содалитовой керамики на частотах I2, I00, 500 и I000 Гц. Сдвиг максимума с ростом частоты в сторону больших температур доказывает релаксационную природу рассматриваемых изменений проводимости [I5]. Перестроив данные рис. З в координатах $ln \sigma - T^{-I}$, можно по углу наклона прямой определить энергию активации E_{d} релаксатора. В полном соответствии с ожидаемым все измеренные нами в пределах от I2 до I0000 Гц кривые дают практически совпадающие результаты $E_{d} = 0,4$ эВ (имеется, правда, небольшая тенденция к уменьшению E_{d} с ростом частоты электрического поля).



Рис. 4. Ток ТСР в заполяризованной при Т = 230 К I -содалитовой керамике (1) и изменение удельной проводимости ее от температуры на частоте 1 кГц (2).

Аналогичные измерения для I-содалитовой керамики (см. и рис. 4, где в качестве примера представлено температурное изменение проводимости ее на частоте I кГц) дают $E_a =$ = 0,45 эВ. Увеличение E_a с увеличением ионного радиуса галогена имеет видимо чистое геометрическое объяснение: увеличиваются трудности прохода иона Na между кислородными стенками полости и большим центральным анионом Hal-

Сопоставление кривых 2, 3, 4 и 5 (а также I) на рис. 3 показывает, что с понижением частоты электрического поля максимум изменения удельной проводимости В р -содалитовой керамики приближается к ЗІО-ЗІ5 К. Это означает, что именно второй пик (при T = ЗІ5 К) на кривой ТСР определяется переориентациями натриевых релаксаторов внутри β -ячеек, содержащих моновакансию обменного катиона.

Если процесс поляризации содалитовой керамики провести при температурах 220-230 К, то на кривой ТСР ее наблюдается только один, низкотемпературный пик – максимум при T = 250-260 К (см. рис. 4, где в качестве примера приведена соответствующая кривая ТСР для I-содалитовой керамики). Этот пик явно элементарный и перестрсив данные рис. 4 в координатах $\ln I - T^{-I}$, можно по углу наклона прямой определить энергию активации деполяризации $E_{\rm d}$. Для I-содалитовой керамики $E_{\rm d} = 0,28$ эВ. Аналогичные расчеты для Вг-содалитовой керамики дают $E_{\rm d} = 0,30$ эВ.

Энергию активации можно найти и через полуширины пика термотока. Чем выше значение E_a, тем уже пик при данной температуре максимума T_m. Для связи E_a с полушириной Δ T можно получить [I3]:

Вычисленные по данной формуле энергии активации деполяризации, определяющей низкотемпературный пик TCP содалитовой керамики, с большой точностью совпадают с полученными выше результатами для Е_d. Такая хорошая согласованность расчетных значений этой величины несомненно показывает, что процесс деполяризации в данной области температур связан с диполями с одной единственной частотой релаксации. Предполагаемая модель такого релаксатора – прыжки обменных катионов из одной β -ячейки в другую.

46

В пользу такой модели говорят относительно малая энергия активации деполяризации и ее уменьшение с ростом постоянной решетки образца (для Вг-содалита $E_a = 0,30$ эВ, а для I-содалита $E_a = 0,28$ эВ), а также данные работы [II], где прямо показано, что дрейф ионов Nd в Вг-содалите начинается именно в этой температурной области.

Процессы, определяющие TCP кристаллов, часто совпадают с процессами, приводящими к термостимулированной люминесценции (TCЛ) их. Близки и теоретические основы TCP и TCЛ. Следовательно, результаты, полученные этими методами, во многом должны дополнять и уточнять друг друга.



Рис. 5. Интегральная ТСЛ Вг -содалитовой керамики, предварительно рентгенизованной в течение 20 минут при 80 К. 1 - образец предварительно не прогрет; 2 - образец предварительно прогрет до 220 К; 3 - образец предварительно прогрет до 300 К.

На рис. 5 представлены кривые интегральной ТСЛ, предварительно окрашенной при 80 К в течение 20 минут рентгеновской радиацией Вг -содалитовой керамики. Видно, что кривая ТСЛ содалитовой керамики сложная (см. кривую I) на ней наблюдаются три широкой полосы свечения с максимумами при температурах I50, 250 и 315 К.

В работе [16] было показано, что в порошковых содалитах в интервале температур от 100 до 200 К происходит активное разрушение мелких электронных центров, созданных ВУФ или рентгеновской радиацией. Поэтому можно с большой вероятностью сказать, что наиболее низкотемпературный пик ТСЛ содалитовых керамик при T = 150 К связан с разрушением мелких электронных центров, природа которых остается пока невыясненной.

Полосы ТСЛ с максимумами при 250 и 315 К связаны с освобождением дырок. Центрами рекомбинации служат здесь в основном каркасные центры излучения, так как в спектрах излучения ТСЛ в этих температурных областях доминирует свечение с энергией кванта 2,9 эВ (отметим, что в работах [16-18] доказано, что излучение при 2,9 эВ связано с кислородными дефектами алюмосиликатного каркаса содалитов).

Для выделения отдельных пиков ТСЛ применен метод предварительных прогревов. На рис. 5 приведены кривые интегральной ТСЛ Вг-содалитовой керамики предварительно прогретой до 220 и 300 К (кривые 2 и 3, соответственно). Перестроив низкотемпературные участки этих кривых в координатах $\ln I - T^{-I}$, можно по углам наклона прямых определить энергии активации процессов, приводящих к ТСЛ в рассматриваемых интервалах температур. Полученные нами здесь энергии активации 0,3I и 0,46 эВ (для первой и второй пслосы, соответственно) очень близки к энергиям активации деполяризации Е_с, вычисленные по кривым ТСР.

Близость энергий активации максимумов TCP и TCЛ указывает на то, что носители заряда, участвующие в TCP и TCЛ, освобождаются в результате одного и того же процесса. Это позволяет в будущем при необходимости заменить некоторые спектроскопические исследования содалитовых керамик электрическими и наоборот, некоторые электрические измерения содалитов бесконтактными оптическими измерениями.

48

Заключение

Проведенное нами комплексное исследование электрических и оптических характеристик В г-и I -содалитовых керамик позволило сделать следующие выводы.

I. На кривых термически стимулированного разряда (TCP), закаленных от Т > 300 К содалитовых керамик, наблодаются два максимума. Низкотемпературный пик (максимум при T = 250-260 К) явно элементарный и связан с диполями с одной единственной частотой релаксации. Энергия активации деполяризации здесь 0,28 и 0,30 эВ для I - и Вг-содалитовой керамики, соответственно.

2. Второй пик (максимум при T = 310-320 К) на кривых TCP содалитовых керамик связан с переориентациями натриевых релаксаторов внутри β -ячеек, содержащих моновакансию обменного катиона. Соответствующий максимум на кривых диэлектрических потерь сдвигается с ростом частоты измерительного поля в сторону больших температур, но измеренные на разных частотах (от 12 до 10 000 Гц) энергии активации релаксатора, дают практически совпадающие результаты: 0,4 эВ для Вг-содалитовой керамики и 0,45 эВ для 1-содалитовой керамики.

3. Полосы с максимумами при 250 и 315 К наблюдаются и на кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ) содалитовых керамик. Соответствующие им энергии активации очень близки к энергиям активации деполяризации, вычисленные по кривым ТСР. Это указывает на то, что носители заряда, участвующие в ТСЛ и ТСР, освобождаются в результате одного и того же процесса.

В заключение авторы работы приносят свою глубокую благодарность в.н.с. ИФ АН ЭССР В.П. Денксу за обсуждение полученных результатов, а также В.А. Демиденко и Р.В. Милениной за представление объектов исследования и выполнение химических обработок.

Литература

1. Pauling L. The structure of sodalite and helvite // Zeits. Kristallogr. 1930. Bd. 74, N 2. S. 213-225. 2. Löns J., Schulz H. Strukturverfeinerung von Sodalith Na₈Si₆Al₆O₂₄Cl₂ // Acta Cryst. 1967. Bd. 23, N 5. S. 434-436.

3. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.

4. Денкс В.П., Руус Т.В., Тале И.А. Термическое разрушение центров окраски в галогенсодержащих содалитах // Труды ИФ АН ЭССР, 1979. Т. 50. С. 55-78.

5. Денисов Р.А., Денкс В.П., Фрорип А.Г. Проводимость и диэлектрические потери в нестехиометрических содалитах // Труды ИФ АН ЭССР. 1982. Т. 53. С. III--123.

6. Pcul D.K., Chang J.F. Electrical properties of synthetic sodalites // J. Electron. Materials. 1974. Vcl. 3. P. 709-729.

7. Annersten H., Hassib A. Blau sodalite // Canadian Mineralogist. 1979. Vol. 17, N 4. P. 39-46.

8. Jansen F.J., Schoonheydt R.A. Electrical properties of crystalline synthetic zeolites types X and Y, exchanged with monovalent cations // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1973. Part I, Vol. 69, N 8. P. 1338-1355.

9. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Дж. А. Рабо. М.: Мир, 1980. Т. I. 506 с.

IO. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1974. 991 с.

II. Денкс В.П., Мере А.Л., Руус Т.В. Ионные процессы в каркасных алюмосиликатах // Труды Таллиннск. политехн. ин-та. 1983. № 545. С. 35-51.

I2. Мере А.Л. Электрические характеристики содалитовых керамик // Труды ИФ АН ЭССР. 1986. Т. 58. С. 153-158.

I3. Электреты / Под ред. Г. Сесслера. М.: Мир, 1983. 487 с. I4. А.с. I02I682 (СССР). Фото и/или катодохромный материал на основе щелочногалоидного алюмосиликата / Ф.К.
Волынец, В.А. Демиденко, Р.А. Денисов, В.П. Денкс, А.Э.
Дудельзак, Э.М. Рыжков, Е.А. Терентьева. Опубл. в Б.И.,
I983. № 21; Patent 2092168 (England) - Nov. 9, 1983.

15. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. М.: ИЛ, 1962. 222 с.

I6. Грабовскис В.Я., Денкс В.П., Кангро А.Р., Руус Т.В. Туннельная и рекомбинационная люминесценция катодохромных содалитов // Труды ИФ АН ЭССР. 1979. Т. 49. С. 116-139.

17. Денисов Р.А., Денкс В.П., Дудельзак А.Э., Миленина Р.В., Руус Т.В. Люминесценция и окрашивание галогенсодержащих содалитов и цеолита Ж // Труды ИФ АН ЭССР. 1977. Т. 47. С. 142-167.

18. Денкс В.П. Электронные и ионные процессы в содалитовых запоминающих материалах // Труды ИФ АН ЭССР. 1984. Т. 55. С. 14-71.

Thermally Stimulated Depolarisation of Sodalite Ceramics

Abstract

Yodine and bromide sodalite ceramics have been investigated by thermally stimulated carrier relaxation method, by the method of dielectric losses and by thermally stimulated luminescence method. It is shown that carriers of the charge which take part in the thermally stimulated carrier relaxation and in the thermally stimulated luminescence at the temperatures between 200 and 350 K are released by the same processes. The activation energies of these processes are determined. The mechanism of the internal thermostimulated depolarisation in sodalite ceramics is presented.

A. Mere, E. Reiter, T. Ruus

Sodaliitkeraamikute termostimuleeritud depolarisatsioon

Kokkuvõte

Br- ja I-sodaliitkeraamikute termostimuleeritud depolarisatsiooni (TDP), dielektriliste kadude ja termoluminestsentsi (TL) kompleksse uurimisega on näidatud, et laengukandjad, mis temperatuurivahemikus 200-350 K osalevad TDP-s ja TL-s, vabanevad ühtede ja samade protsesside tulemusena. On määratud nende protsesside aktivatsioonienergiad ja esitatud sodaliitkeraamikute termostimuleeritud sisemisele depolarisatsioonile viivate mehhanismide mudelid. TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИННСКОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

УДК 621.315.592

А.А. Гаврилов

ПРИМЕНЕНИЕ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР "КРЕМНИИ НА ИЗОЛЯТОРЕ"

Для создания полупроводниковых приборов весьма перспективными являются структуры "кремний на изоляторе" (КНИструктуры) [1]. Важнейшими характеристиками рабочего ROLD подобных структур являются, как обычно, концентрация И подвижность основных носителей и их распределение по глубине. Важна также общая толщина слоя. Эти параметры в **HO**лупроводниковых слоях чаще всего определяют измерением электропроводности и эффекта Холла в сочетании с прецизионным удалением тонких слоев методом анодного окисления и стравливания окисла [2]. Однако при исследовании КНИ-структур эта методика, насколько нам известно, пока не применялась. Из-за диэлектрической прослойки, расположенной по глубине за полупроводниковым слоем, она требует планарного контакта, что технически неудобно. Кроме того, в этом случае остается открытым вопрос о степени равномерности окисления слоя.

Исходя из сказанного, целью работы и являлось изучение возможности использования анодного окисления при исследовании электрофизических свойств кремниевых слоев КНИ-струк – тур.

Для исследований применялись образцы КНИ-структур с минимумом сертификатных данных. Ориентировочно были известны лишь толщина Si-слоя (~0,5 мкм) и толщина SiO₂ (~0,6 мкм). Подложкой служил кремний.

Автор благодарит В.В. Иванова за предоставленные образцы. Проведенные нами измерения показали, что за счет двуокиси кремния рабочий слой имеет достаточно хорошую изоляцию от подложки. В большинстве случаев это сопротивление было заведомо большим, чем 10⁶ Ом^{*} см².

На шести образцах, вырезанных из КНИ-шайбы, химически были вытравлены мезаструктуры в виде "клеверного листа"[3]. На "листы" структур были нанесены индий-галлиевые контакты. Затем на образцах методом Ван-дер-Пау были измерены электропроводность и эффект Холла. Знак холловского напряжения показал, что слои являются дырочного типа. По измеренным образцам среднее поверхностное сопротивление вместе со среднеквадратичной погрешностью составило при комнатной температуре:

 $P_{e} = (14, 7 \pm 1, 5) \text{ kOm/} \sigma$

а эффективная холловская подвижность:

 $\mu_{eff, h} = (230 \pm 20) \text{ cm}^2/\text{B.c}$

(погрешности здесь приведены с доверительной вероятностью 0,7).

Послойные измерения эффекта Холла и электропроводности были проведены на четырех образцах. Один шаг включал в себя анодное окисление центральной части "клеверного листа", стравливание окисла в HF, промывание, нанесение индий-галлиевых контактов и измерение. Далее контакты смывались и начинался следующий шаг.

Окисление проводилось в гальваностатическом режиме на установке, описанной в работах [4, 5]. Площадь окисления составляла ~ 0,07 см² и ток - I мА. Планарный контакт был изготовлен из алюминиевой фольги. Окисление проводилось в этиленгликолевом электролите до роста напряжения на окисле - 200 В. Исследования показали, что в этом случае толщина окисных пленок составляет ~ 900 Å. После стравливания окисла пересчет на толщину удаленного кремния осуществлялся по данным работы [6].

Опыты показали, что до глубины слоя кремния ~ 0,4 мкм интерференционная окраска анодированного пятнышка была однородной, что указывает на равномерность окисла по толщине. Это обусловлено тем, что и в случае планарного кольцевого контакта плотность тока анодного окисления оказывается практически одинаковой по анодируемой поверхности. Отметим, что изготовить ограничивающую площадь окисления резиновую шайбу [4] с кольцевым электрическим контактом, допускающую многократные удаление и установку образца, довольно сложно. После нескольких циклов поэтому часто замечалось подтекание электролита от центральной окисляемой части к периферии (контакту). Однако по визуальной оценке за пределами окисленного центрального пятнышка окисления замечено не было. По-видимому, сопротивление электролита в этих местах из-за малой толщины "пленки" электролита велико.

Подобным образом на образцах были получены зависимости эффективной холловской подвижности дырок и поверхностного сопротивления от глубины верхнего слоя кремния КНИструктуры (см. рис. I). Из рисунка видно, что воспроизворезультатов для подобных экспериментов ЛИМОСТЬ вполне достаточна (даже при использовании периодически удаляемых поверхностных контактов). По усредненным кривым этого рисунка были вычислены зависимости сбъемной концентрации дырок и холловской их подвижности по глубине. Они приведены на рис. 2. Из него видно, что концентрация дырок в легированной части слоя меняется слабо и составляет величи-(6 - 10) · 10¹⁷ см³. Легированная область имеет HV HA глубине 0,20 - 0,22 мкм резкую границу. Подвижность дырок высока и по расчетам даже несколько больше эмпирических значений подвижности по Ирвину [7].

Для двух из шести исследованных образцов были сняты зависимости скорости анодного окисления (в единицах B/c) от глубины верхнего слоя. Они приведены на рис. З. Из рисунка видно, что до глубины ~ 0,4 мкм скорость постоянна и не зависит от степени легирования слоя (по всей видимости, и от дефектности слоя).

Начиная с глубины ~ 0,4 мкм для обоих образцов наблюдается подьем скорости анодного окисления. С этих глубин нарушается и однородность интерференционной окраски окисленного слоя. Исследования показывают, что из-за неоднородности толщины слоя кремния при финальных стравливаниях образуются островки кремния, электрически изолированные от кольцевого контакта. Ток окисления через них не протекает и в этих местах окисление заканчивается. Из-за по-



Рис. 1. Зависимости эффективной холловской подвижности (1) и поверхностного сопротивления (2) от глубины КНИ-слоя для четырех образцов. Утопщенные кривые являются усредненными - по ним рассчитывались объемные характеристики слоя (см. рис. 2).

стоянства тока окисления (гальваностатический режим) плотность тока в остальных местах повышается, увеличивая тем самым скорость анодного окисления. Данный подъем характеристики свидетельствует о границе рабочего слоя. Как видно из рисунка, экспериментальные результаты по толщине рабочего слоя согласуются с предварительными данными по образцам.



Рис. 2. Зависимости холловской подвижности дырок (1) и их концентрации (3) от глубины КНИ-слоя. Кривая 2 - подвижность дырок при данной концентрации по данным работы [7].

В целом, проведенные опыты показывают, что анодное окисление в гальваностатическом режиме может служить и для КНИ-структур эффективным методом удаления тонких, однородных по толщине слоев кремния. Электрическим контактом к рабочему слою в этом случае служит кольцевой планарный электрод. Одновременное измерение электропровсдности и эффекта Холла дает при этом, как обычно, возможность установить зависимости концентрации основных носителей и их подвижности по глубине рабочего слоя. Скорость анодного окисления, являясь нечувствительной к концентрации дырок до 10^{10} см⁻³, на протяжении всей глубины рабочего слоя остается постоянной. При измерении этой величины рост ее может служить индикатором границы $p-S_1$ на SiO_2 .





Литература

I. Данилин А.Б. Зарубежная электронная техника. 1986. № 4. С. 62-81.

2. Дирнли Г., Фримен Дж. Х., Гард Дж.А., Уилкинс М.А. // Сб. Легирование полупроводников ионным внедрением / Пер. сангл. М.: Мир, 1971. С. 52-64.

3. Сб.: Технология ионного легирования / Пер. с японского. М.: Сов. радио, 1974.

4. Гаврилов А.А. Тр. Таллиннск. политехн. ин-та,1986. № 620. С. 73-78.

5. Гаврилов А.А., Кошелап А.В. Тр. Таллиннск. политехн. ин-та. 1988. № 659. С. 94-99.

6. Данилин А.Б., Налбандов Б.Г., Самсонов Е.С. Электронная техника. Сер. З. 1979. Вып. 3 /81/ С. 79-83.

7. Irvin I.C. Bell. Syst. Techn. J. 1962. <u>41</u>, N 2. F. 387-410.

Application of Anodic Oxidation by the Investigation of Electrophysical Characteristics of "Silicon on Insulator" Structure

Abstract

In the present paper anodic oxidation is shown as an effective method for the removal of the thin layers of silicon which are of the same thickness, in order to investigate the electrophysical characteristics of the "silicon on insulator" structure.

A. Gavrilov

Anoodoksudeerimise kasutamine pooljuhtstruktuuride "räni dielektrikul" elektrofuusikaliste karakteristikute uurimisel

Kokkuvõte

Antud töös on näidatud, et anoodoksudeerimist võib pidada efektiivseks meetodiks, mis võimaldab õhukeste tasaparalleelsete ränikihtide eemaldamist, selleks et uurida struktuuride "räni dielektrikul" elektrofuusikalisi omadusi. ₩ 707

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИННСКОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

УДК 548.4

Б.Л. Мейлер, М.М. Хацкевич, А.А. Ладочкин, В.Г. Фомин

СТРУКТУРА И ГЛУБИНА НАРУШЕННОГО СЛОЯ ПРИ ГРУБОЙ АБРАЗИВНОЙ ОБРАБОТКЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Интерес к изучению структуры и глубины нарушенного слоя при абразивной обработке поверхности полупроводников обусловлен несколькими причинами. Во-первых, абразивная обработка - резка, шлифовка, полировка, - неотъемлемые операции подготовки полупроводниковых пластин, оптимизация которых в значительной степени определяет стоимость. качество и процент выхода готовых изделий. Во-вторых, структура нарушенного слоя определяет величину микро- и макронапряжений, а через них - изгиб и прочность пластин. Этот аспект приобретает все большую важность в связи с ростом диаметра используемых пластин и все более жесткими требованиями к точности фотолитографии. Особый ИНтерес к структуре нарушенного слоя и ее изменениям при термообработках проявился в связи с сообщениями 0 его гетерирующей активности. И, наконец, с точки зрения физики твердого тела значительный интерес представляют механизмы генерации структурных дефектов и релаксации напряжений в приповерхностных слоях полупроводников, остающиеся до сих пор дискуссионными.

Определение глубины нарушенного слоя и его структуры, проведенное разными авторами на различно подготовленных образцах и, что особенно важно, различными физическими и физико-химическими методами, привели к значительно, иногда на порядок, расходящимся результатам [I-3]. Были предложены многослойные модели области нарушений, в которой выделялись верхняя профилированная, поликристаллическая область, ниже – слой с трещинами и дислокациями, еще

60

глубже - слой с повышенной плотностью дислокаций и затем с повышенным уровнем внутренних напряжений. Другие авторы не выделяют отдельно слой с повышенной плотностью дислокаций. Более близкая к реальности модель нарушенного при грубой абразивной обработке слоя предложена в [2]: тонкий поликристаллический слой на поверхности, затем слой с трещинами и дислокационными скоплениями, составляющий основную часть нарушенного слоя, имеющий мозаичную структуру. Плотность и размеры трещин убывают с глубиной, а упругие напряжения локализованы между трещинами и, преимущественно, вблизи их вершин.

Для определения глубины нарушенного слоя привлекается множество методов [I]: металлографический (по косому шлифу либо с послойным химическим травлением), рентгеновской топографии, двухкристальной рентгеновской спектрометрии по изменению радиуса кривизны или по уширению брегговской линии, электронной микроскопии и элкетронографии, скорости химического травления и т.д. Во всех случаях фиксируется изменение параметра с глубиной до его значения, характерного для заведомо ненарушенного MOHOкристалла, и эта глубина принимается за глубину нарушенного слоя. Абразивная обработка связана со мнскественными случайными актами генерации дефектов структуры распределение их по глубине близко к вероятностному, поэтому есть вероятность, отличная от нуля, встретить пефект на любой глубине [1]. Очевидно, что различные методы обладают различной чувствительностью, поэтому и определяемая ими глубина нарушенного слоя будет различаться.

В настоящей работе с использованием методов электронной микроскопии, рентгеновской топографии, двухкристальной рентгеновской спектрометрии (по радиусу кривизны и по полуширине кривой качания), а также скорости химического травления изучена природа дефектов и распределение их по глубине нарушенного слоя при грубых абразивных обработках – резке и шлифовке свободным и связанным абразивами и показано, какой метод измерения к каким дефектам структуры чувствителен, и насколько. Рассмотрено также, как происходит процесс химического полирующего травления нарушенного слоя.

Методика эксперимента

Исследовались пластины кремния толщиной 200-450 мкм и диаметром 40 мм, ориентированные по плоскости (III). Изучались поверхности после следующих видов обработки: резки алмазным диском с внутренней режущей кромкой, шлифование свободным абразивным порошком карбида кремния КЗМ 40/28, шлифование связанными алмазными абразивами с размером зерна 40/28 и 28/20 мкм. Послойное травление велось в полирующем травителе на основе плавиковой, азотной и уксусной кислот со средней скорсстью около I мкм/мин. Толщина удаленного слоя определялась по высоте ступеньки травления часовым индикатором с точностью I мкм.

Морфология поверхности изучалась методами растровой электронной микроскопии и методом самооттененных платиноуглеродных реплик по обычной методике [4], а подготовка образцов для просвечивающей электронной микроскопии, представляющая определенные трудности, изложена наки отдельно [5]. Методика рентгеновских измерений и основные их результаты были изложены нами ранее в [6]. Наиболее полно и комплексно анализ нарушенного слоя был проведен на образцах после резки.

Результаты и обсуждение

Сравнение результатов изучения нарушенного слоя показывает, что при всех четырех исследованных видах грубой абразивной обработки строение нарушенного слоя, в общих чертах, качественно, одинаково, отличаясь вместе с тем в некоторых достаточно существенных деталях.

При обработке связанным абразивом происходит микрорезание и царапание, в результате которого на поверхности образуются характерные вытянутые следы (рис. Ia), тогда как при обработке свободным абразивом основное разрушение определяется вдавливанием единичных зерен и микроскалыванием, приводящим к равномерно нарушенной матовой поверхности (рис. Iб). Это различие проявляется и в форме изгиба: в первом случае пластина изгибается цилиндрически, а во втором – более сферически симметрично.

Тщательный анализ реплик показал, что при шлифовании свободным абразивом поверхность несет только следы хрупкого разрушения, (рис. 26), тогда как при обработке связанным - острые грани скруглены, т.е. наблюдается и пластическое течение материала (рис. 2а).



фования: а - связанным абразивом, б свободным абразивом. Общий вид.

Рис. 1. Поверхность кремния после шли- Рис. 2. Характер разрушения при механической обработке кремния.

> а - следы пластического течения, связанный абра-ЗИВ,

б - хрупкое разрушение, свободный абразив,

Дифракционная просвечивающая электронная микроскспия показала совершенно однозначно, что во всех четырех рассмотренных случаях в приповерхностной области нарушенного слоя наряду с трещинами, т.е. результатом хрупкого разрушения, наблюдается и высокая плотность дислокаций. Это означает, что кроме хрупкого разрушения в приповерхностной области происходит и пластическая деформация. При обработке связанным абразивом участки с хорошо различаемыми дислокациями встречаются достаточно часто, так что хорошо удается наблюдать за ними и при ускоряющем напряжении 100 кВ (рис. За).



Рис. 3. Дислокации в кремнии после механической обработки. а – шлифование свизанным абразивом, б – шлифование свободным абразивом.

При обработке свободным абразивом плотность дислокаций в скоплениях слишком велика и их удается увидеть только при ускоряющем напряжении 1000 кВ (рис. 36). Как правилс, дислокации образуют скопления с плотностью не ниже 10^9-10^{10} см⁻² и наблюдаются только в самом поверхностном слое, преимущественно на выступах рельефа. После удаления 4-5 мкм изображения дислокаций больше не встречаются. Не подтверждается и предположение о том, что дислокации связань с вершинами трещин. В исходном состоянии их нет, но, как показано в [7], они интенсивно генерируются от вершин трещин даже при низкотемпературных термообработках.





а - приповерхностный слой, б - на глубине 7 мкм,





Рис. 5. Изменение при последовательном стравливания нарушенного резкой слоя:

1 - раднуса кривизны 1/R, 2 - полуширины кривой качания рефлекса (111) В _{H/2}, 3 - скорости травления V.

Представляется вероятным, что при обработке связанным абразивом за счет высокой энергии ударного взаимодействия зерна с поверхностью происходит локальный нагрев, который совместно с очень высоким уровнем напряжений приводит к некоторому скольжению дислокаций от источника, что облегчает их обнаружение.

Кроме дислокаций, в приповерхностном слое обнаруживаются трещины как в плоскостях, примерно параллельных плоскости поверхности, так и в наклонных. Трещины идентифицируются по характерному полосчатому контрасту [8]. При травлении на глубину 7-10 мкм (для образцов после резки) трещины, параллельные поверхности исчезают, плотность наклонных трещин резко уменьшается и на большей глубине встречаются только единичные царапилы без значительного поля упругих напряжений. При еще большей глубине травления структурные нарушения методом электронной микроскопии не выявляются (рис. 4).

На рис. 5 представлены зависимости измеряемого параметра: полуширины кривой качания В_{н/2} отражения (III), радиуса кривизны 1/R и скорости химического травления V E зависимости от толщины химически сполированного поверхностного слоя. Исследовалась поверхность образцов после резки. Из рисунка видно, что кривизна пластин практически перестает изменяться уже после удаления верхних 5-10 мкм. Глубина. нарушенного слоя, определенная по изменению В н/2 и 1/R, практически совпадает и составляет 15-20 мкм. А по данным рентгеновской топографии по Лангу только при стравливании 30-35 мкм исчезает основная масса нарушений и начинают разрешаться отдельные структурные нарушения, т.е. нижележащий слой может рассматриваться как монокристалл с отдельными дефектами. Вместе с тем единичные дефекты встречаются и на глубине свыше 100 мкм.

Растровая электронная микрсскопия поверхности показала, что химическое травление не только удаляет поверхностный слой, но и приводит к интенсивному растравливанию трещин, и прежде всего, к скруглению их вершин. На рис. ба-г приведены фотографии нарушенного слоя после удаления с поверхности соответственно 0, 4, 7 и 16 мкм. Собственно говоря, уже после стравливания 15-20 мкм ширина трещин становится сравнима с расстоянием между ними и в дальнейшем идет сглаживание рельефа. Конечно, отдельные наиболее глубокие трещины прослеживаются как углубления на значительно большем уделении от поверхности.



Рис. 6. Изменение рельефа поверхности образца после резки при последовательном химическом полирующем травлении на глубину:

а - без травления, б - 4 мкм, в - 7 мкм, г - 18 мкм.

Таким образом, сравнение результатов показывает, что при химическом полирующем травлении поверхности образцов кремния после резки прежде всего релаксируют упругие механические макронапряжения, что приводит к выпрямлению пластин (т.е. перестает изменяться величина 1/ R). Это достигается уже при стравливании 5-10 мкм, что соответствует удалению слоя с повышенной плотностью дислокаций и трещинами, параллельными поверхности. Одновременно, видимо, происходит и некоторая релаксация напряжений, связанных с основной массой трещин за счет растравливания их вершин. После удаления слоя толщиной 15-20 мкм, что соответствует удалению основной массы трещин, перестает изменяться скорость травления и исчезает уширение кривой качания. Последнее, как было установлено в [6], соответствует разориентации блоков в нарушенном слое. На этом этапе удаляется и большинство источников упругих микронапряжений. Дальнейшее полирующее травление приводит к сглаживанию рельефа и за наличием остатков нарушенного слоя можно следить только методами, фиксирующими единичные структурные нарушения на достаточно большой площади (металлография, рентгеновская топография).

Заключение: модель нарушенного слоя

Результаты проведенной работы достаточно однозначно свидетельствуют в пользу модели нарушенного слоя, состоящего из трех частично перекрывающих друг друга зон.

Наиболее близкая к поверхности зона I разупорядочена наиболее сильно. В ней наряду с хрупким разрушением происходит также интенсивный процесс пластической деформации, сопровождающийся образованием высокой плотности дислокаций И, видимо, точечных деректов. Последнее подтверждается как наблюдавшейся нами легкостью движения дислокаций при низких гомологических температурах, так и данными 00 энергии релаксации напряжений при низкотемпературном OTжиге [7]. Значительный вклад образования точечных дебектов и их роль в формировании структуры нарушенного слоя показана также в [9]. Глубина первой зоны в наших условиях не превышает нескольких микрометров. Ее удаление приводит к релаксации изгиба пластин.

Зона II - это область преимущественно хрупкого разрушения. Она состоит из отдельных слегка разориентированных блоков, отделенных друг от друга трещинами. Здесь же, видимо, сосредоточена значительная часть упругих микронапряжений, связаная с вершинами трещин. Эта зона начинается от поверхности и распространяется на глубину 15-30 мкм, не имея резкої границы. С этой зоной связана основная масса структурных дефектов и с ее удалением перестает изменяться скорость травления и полуширина кривой качания. Третья зона – зона наиболее глубоких трещин и связанных с ними локальных микронапряжений. Она тоже начинается с поверхности и захватывает всю глубину нарушенного слоя, в случае резки – около IOO мкм.

Учитывая сказанное выше, становится ясным, что само понятие глубина нарушенного слоя не является четко определенным, а зависит от метода его определения. В практической деятельности необходимо исходить из цели, для которой глубина нарушенного слоя определяется. Очевидно, что если нарушенный слой используется, например, как источник диффузии или как гетерирующий слой, то при определении его глубины надо, видимо учитывать только зоны I и II, тогда как при разработке технологии подготовки пластин к эпитаксии, где браком являются и единичные царапины, необходимо будет учитывать все три зоны.

Литература

I. Методы контроля нарушенных слоев при механической обработке монокристаллов / Татаренков А.И., Енишерлова К.Л., Русак Т.Ф., Гриднев J.H. М.: Энергия, 1978. 64 с.

2. Обработка полупроводниковых материалов / Карбань В.И. и др. Киев: Наукова думка, 1982. 256 с.

3. Карбань В.И., Борзаков D.И. Обработка монокристаллов в микроэлектронике. М.: Радио и связь, 1966. 104 с.

4. Мейлер Б.Л. Электронная михь оскопия. Методическое пособие для пользователей. Таллинн: Таллиннский технический университет. 1990.

5. Мейлер Б.Л. Подготовка напряженных хрупких образцов полупроводниковых материалов для просвечивающей электронной микроскопии // Тр. Таллиннск. политехн. ин-та. 1967. № 652. С. 44-48.

6. Мильвидский М.Г., Фомин В.Г., Хацкевич М.М., Павлов В.Ф., Щеголькова Л.А., Мейлер Б.Л. Комплексное рентгенодифракционное исследование строения нарушенного слоя, обусловленного резкой кремния // Физика и химия обработки материалов. 1986. № 2. С. 122-125.

69

7. Мейлер Б.Л., Ладочкин А.А., Фомин В.Г. Термообработка пластин кремния с нарушенным слоем // См. наст. сб., с. 72.

8. Рожанский Н.В. Дефектообразование в приповерхностных слоях германия в процессе термического окисления // Поверхность. 1985. № 6. С. 129-137.

9. А л е х и н В.П., К у в а л д и н Д.А. Неконсервативное движение дислокаций в области хрупкого разрушения кристаллов с высоким барьером Пайерлса // Физика и химия обработки материалов. 1987. № 1. С. 139.

> B. Meiler, M. Hatskevich, A. Ladochkin, V. Fomin

The Structure and Depth of the Damaged Layer of Monocrystalline Silicon after Rough Abrasive Treatment

Abstract

A complex investigation of the structure of the damaged layer and defects distribution with layer depth after rough treatments (sawing and grinding with free or bounded abrasive) has been undertaken. Methods of electron microscopy, X-ray double crystal spectrometry (by rocking curve halfwidth and slice curvature), X-ray topography and chemical etching velocity have been applied.

A three-zone model of the damaged layer has been presented. It is shown that the upper zone is responsible for the slice curvature. After removing the second zone the rocking curve and etching velocity remain constant. The third zone of the deepest cracks determines the whole thickness of the damaged layer.

70
B. Meiler, M. Hatskevitš, A. Ladotškin, V. Fomin

Jameda abrasiiviga lihvitud monokristalse rani rikutud kihi struktuur ja sugavus

Kokkuvote

Artikli autorid on uurinud rikutud kihi struktuuri, defektide jaotust ja kihi sugavust pärast räni monokristalse plaadi jämedat mehaanilist töötlust. Rikutud kiht tekitati teemantkettaga lõikamise või vaba või seotud abrasiiviga lihvimise teel.

Uurimiseks kasutati kompleksmeetodeid: elektronmikroskoopiat, kahekristalset röntgenspektromeetriat (kõverusraadiuse või difraktsioonijoone laiuse kaudu), röntgentopograafiat ja keemilise söövitamise kiiruse määramist.

On välja töötatud kolmekihiline mudel ja näidatud, et plaadi kõverdumise põhjustab ülemine tsoon. Peale teise tsooni eemaldamist jäävad konstantseks söövitamiskiirus ja difraktsioonijoone laius. Kolmas, kõige sügavamate pragude tsoon, määrab kogu rikutud kihi sügavuse. No 707

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИННСКОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

удк 539.25:621.315.592

Б.Л. Мейлер, А.А. Ладочкин, В.Г. Фомин

ТЕРМООБРАБОТКА ПЛАСТИН КРЕМНИЯ С НАРУШЕННЫМ СЛОЕМ

Термообработки при высоких температурах являются непременными технологическими операциями при изготовлении полупроводниковых приборов. При этом часть упругих напряжений, обусловленных абразивной обработкой, релаксирует. Доля релаксации и ее механизмы зависят от температуры, длительности и среды термосбработки, а также, естественно, от структуры нарушенного слоя. В []] было показано, что часть макронапряжений (изгиба пластин из-за эффекта Тваймана, вызванного разной обработкой поверхностей пластины) релаксирует уже в процессе нагрева, причем каждой температуре отжига соответствует свой удовень остаточных напряжений, который почти не меняется при удлинении термсобработки. Было также установлено, что энергия активации релаксации различна в низкотемпературной T ≤ 950 °C и высокотемпературной T ≥ 950 °C областях и составляет соответственно ~0, I и I эВ для пластин после шлифования свободным абразивом КЗМ 40/28. Близкая по характеру зависимость релаксации от термообработки была получена в [2] при моделировании абразивных нарушений вдавливанием алмазного индентора.

В [3, 4] нами было предпринято комплексное исследование процесса релаксации механических напряжений в пластинах кремния с нарушенным слоем при термообработках. Данная работа служит продолжением этих исследований [I, 3, 4] и обобщает полученные нами результаты по изучению поведения нарушенного при грубых механических обработках слоя кремния в процессе термообработок.

Методика эксперимента

Подложки кремния диаметром 40 мм и толщиной 250 мкм были изготовлены из бездислокационных монокристаллов, выращенных бестигельной зонной плавкой или методом Чохральского. Исследуемый нарушенный слой создавался шлифованием поверхности (III) свободным абразивом КЗМ 40/28 или связанным абразивом АСМ 40/28. Обратная сторона во всех случаях имела минимальный нарушенный слой (финишная полировка суспензией SiO₂).

Измерение кривизны подложек проводилось при нагреве от комнатной температуры до I200 °C "in situ" в лабораторном экспериментальном эпитаксиальном реакторе, совмещенном с двухкристальным рентгеновским спектрометром (положение кристаллов "Брэгг-Брэгг", (4, -4), излучение Си Ка, и Ка, отражение 444). При нагреве в водороде измерения проводились непосредственно в процессе нагрева, в аргоне - после охлаждения. В [1] было показано, что результаты измерения кривизны дают в обоих случаях близкие результаты. Изучение дефектности проводилось на образцах, прошедших изотермическую выдержку при температурах от 400 до 1200 °С в течение двух часов. Использовались методы трансмиссионной дифракционной электронной микроскопии (ТЭМ) при послойном травлении нарушенного слоя в полируюцем травителе. Образцы для ТЭМ готовились по методике, описанной в [5], химическим травлением со стороны, обратной изучаемой. Рельеф поверхности исследовался методом платиноуглеродных реплик.

Результаты эксперимента

Структура нарушенного слоя непосредственно после шлифования подробно описана нами в работе [6] в настоящем сборнике, поэтому здесь мы на этом не останавливаемся, приведя только основные выводы. При грубой обработке поверхности кремниевых пластин как свободным, так и связанным абразивом образуется нарушенный слой, состоящий из трех частично перекрывающихся зон: І-й верхней, профилированной, толщиной в несколько микрометров, содержащей устья трещин и дислокационные скопления, а также высокую плотность точечных дефектов; 2-й зоны хрупкого разрушения - от поверхности до глубины 15-30 мкм, содержащей основную массу трещин: 3-й зоны наиболее глубоких трещин, распространяющейся от поверхности на всю глубину нарушенного слоя. Макронапряжения (изгиб пластин) релаксируют уже при удалении первой зоны. Различия между абразивными обработками свободным и связанным абразивами состсит в том, что в первом случае нарушенный слой формируется за счет скалывания при вдавливании отдельных зерен и равномерен и изотропен по всей поверхности, а во втором - микрорезанием закрепленных в шлитовальнике отдельных зерен и сформирован дугообразными следами их воздействия. Для обработки связанным абразивом характерно также более значительное разбегание дислокаций от их источников уже в процессе шлифования. В исходном состоянии главная кривизна пластин после обработки связанным абразивом (цилиндрический изгиб) оказалась примерно в два раза меньше, чем у подложек, обгаботанных свободным абразивом и имевших сферический изгиб. Глубина нарушенного слоя при обработке связанным абразивом также несколько меньше.

Процесс релаксации макронапряжений (изгиба) носит двухстадийный характер. В низкотемпературной (дс T = 900-950 °C) области он характеризуется энергией активации E = = 0,12 эВ, а в высокотемпературной области – E = 0,85 эВ для свободного абразива и 0,35 эВ – для обработки связанным абразивом. Среда отжига и легирование подложек на эти величины влияния не оказывает.

Вместе с тем, электронно-микроскопические исследования показызают, что среда оказывает довольно значительное влияние на процессы, происходящие при термообработке.Рассмотрим их подробнее.

I. Термообработка в водороде

В области низких температур, т.е. Т ≤ 900-950 °С ≈ ≈0,7 Тпл термообработка не сопровождается заметным изменением формы поверхности. Как и в исходном состоянии, поверхность несет следы хрупкого разрушения, грани сколов острые и резкие (рис. Ia), только при температурах выше 800 °С наблюдается некоторое сглаживание острых граней



Рис, 1. Рельеф поверхности после термсобработки в водороде, свободный абразив: C, 6 - T = 850 °C. = 600



Рис. 2. Рекристаллизация рельефа при высокотемпературном отжиге в водороде. Т = 1200 ^ОС. а - свободный абразив, б - связанный абразив.

(рис. Iб). При T ≥ ICOO ^оС наблюдается интенсивная рекристаллизация по ерхности, связанная с переносом массы с выступов рельефа во впадины. Этот процесс сопровождается огранением рельефа гранями с низкими индексами. Хорошо заметны ступени роста (рис. 2). Процесс протекает одинаково как при обработке свободным, так и связанным абразивом, возможно, в первом случае несколько интенсивнее.



Рис. 3. Дислокационная структура нарушенного слоя при низкотемпературном отжиге в водороде, свободный абразив: а - T = 400 °C, б - T = 600 °C, в - T = 850 °C, г - T = = 600 °C, стравлено 8 мкм.

Интенсивное движение дислокаций отмечено уже при температуре 400 ^ОС (рис. За). Плотность дислокаций очень велика на "вершинах" рельефа и меньше – во впадинах. При низкотемпературных термообработках дислокации преимущественно прямые или дугообразные, с плоскостями скольжения (III), параллельными поверхности. Процесс скольжения, видимо, сопровождается поперечным скольжением винтовых сегментов, а также образованием сидячих дислокаций Ломер-Коттрела (рис. 3б). С повышением температуры часто встречаются дислокационные сплетения (рис. 3в).

Послойное травление показало, что до глубины 3-4 мкм характер дислокационной структуры практически постоянен. На глубине 6-8 мкм наблюдается уже резкое уменьшение плотности дислокаций (на 2-3 порядка) и встречаются преимущественно вершины дислокационных полупетель большого диаметра. Их плоскость скольжения близка к плоскости поверхности (III), но прерывистый контраст показывает, что ветви ИХ все же наклонены к поверхности фольги (рис. Зг). Не часто. но все же встречаются длинные прямые дефекты упаковки или двойники. На глубине 15-20 мкм и глубже дислокации никогда не встречались. Попадаются следы единичных царапин с незначительным полем деформации, так как они видны только вблизи точного отражающего положения.

Изображения трещин в значительной степени теряют характерный полосчатый контраст либо за счет трансформации их в дислокационные скопления, либо за счет маскировки последними изображений трещин. Вершины как, видимо, и концентраторы напряжений на поверхности трещин служат интенсивными дислокационными источниками.

Таким образом, по данным ТЭМ, при низкотемпературной термообработке (T < 0,7 Тпл) область нарушенного слоя представляет собой картину, типичную для низкотемпературной пластической деформации и характеризуемую преимущественно консервативным движением дислокаций. Дислокации скользят, в основном, параллельно поверхности и не распространяются вглубь подложки.

Высокотемпературная область характеризуется значительным вкладом диффузионных процессов. Кроме поверхностной диффузии, приводящей к выравниванию и огранке рельефа, существенную роль играет миграция точечных дефектов. Выравнивание поверхности происходит благодаря эпитаксиальному нарастанию в "низинах" кремния, перенесенного с вершин выступов. При этом в наросшем слое образуется высокая плотность дефектов упаковки (рис. 4). Анализ контраста показал, что большинство, если не все, дефекты упаковки имеют вакансионный характер. Размеры тетраэдров дефектов упаковки увеличиваются с ростом температуры отжига экспоненциально с энергией активации около 2,8 эВ. Оценка по ним толщины наросшего слоя приводит к величине 0,6-0,7 мкм при 1200 °C. Происходит интенсивное залечивание трещин и



Рис. 4. Тетраэдры дефектов упаковки в рекристаллизованном поверхностном слое при отжиге в водороде. Т = 1200 °C.



Рис. 5. Высокотемпературные дислокационные конфигурации: а - сетка дислокаций, б - стенка дислокаций.

полигонизация дислокаций. На месте трещин образуются стенки или сетки дислокаций (рис. 5). Существенную роль при этом играет неконсервативное движение дислокаций и дислокационные реакции, в частности, расщепление четвертого узла на два тройных. Благодаря этой реакции из скользящих пересекающихся дислокаций формируется малоподвижная сетка с гексагональными ячейками, аналогичная хорошо известной сетке эмиттерных дислокаций или дислокаций несоответствия.

Для высокотемпературной рекристаллизации характерно разбиение дефектного слоя на зерна и вытеснение основной массы дислокаций на границы зерен. Этот процесс приводит к формированию в обработанном свободным абразивом нарушенном слое примерно равноосных зерен размером в несколько микрометров с относительно бездефектным объемом, разделенных дислокационными сетками, стенками и скоплениями, а в обработанном связанным абразивом – сильно вытянутых малодефектных зерен шириной в единицы и длиной в десятки микрометров, разделенных близкого размера сильно дефектными зонами (рис. 6а,6).



Рис. 6. Разбиение нарушенного слоя на зерна после высокотемпературного отжига в водороде: а - свободный абразив, б - связанный абразив.

Следует отметить, что все процессы рекристаллизации протекают в тонком приповерхностном слое, толщиной менее 5 мкм. В более глубоких слоях обнаруживаются только следы микротрещин с частично релаксированным полем напряжений и единичные скользящие дислокации. Распространение основной массы нарушений, в том числе и дислокаций, после отжига не превышает для обработки связанным абразивом 7 -10 мкм и 10 - 15 мкм для обработки свободным абразивом.

2. Термообработка в аргоне

Влияние среды термообработки на процессы релаксации исследовалось на образцах, шлифованных свободным абразивом КЭМ 40/28 при температурах 600, 800, IOOO и IIOO ^OC.

Рельеф поверхности во всем исследованном диапазоне температур оказался практически неизменным, за исключением небольшого скругления острых граней и углов на изломах при самых высоких температурах, т.е. перенос массы по поверхности практически отсутствует. Дефектная структура нарушенного слоя изменяется при отжиге в аргоне, в общем, так же, как и в водороде, за двумя существенными исключениями:

- ни в одном из образцов не наблюдались тетраэдры дефектов упаковки, что подтверждает отсутствие переноса массы по поверхности;

- при всех температурах на поверхности микротрещин или следах залеченных микротрещин наблюдаются точечные выделения второй фазы размером порядка IO нм (рис. 7а,6). Ни на скользящих дислокациях, не связанных с поверхностью трещин, ни в неповрежденном объеме кремния такие выделения не наблюдались. На картинах микродифракции рефлексы от выделений отсутствовали.

В остальном так же, как и при термообработках в водороде, при низких температурах (600, 800 °C) наиболее характерны микротрещины с полосчатьм контрастом, дислокации и дислокационные полупетли, скользящие в плоскости (III), параллельной поверхности. В отдельных случаях встречаются линейные дефекты упаковки или микродвойники (рис. 8а,б). При высоких температурах (I000, II00 °C) наряду со скольжением реализуется переползание дислокаций и дислокационные реакции, приводящие к полигонизации дислокаций, образованию дислокационных сеток, стенок и т.д. (см. рис. 5). Распределение дефектности по глубине такое же, как и при термообработке в водороде.



Рис. 7. Выделения второй фазы на поверхности залеченных трещин при термообработке в аргоне: а - Т = 600 °С, 6 - Т = 1100 °С.



Рис. 8. Структура нарушенного слоя после термообработки в аргоне при низких температурах: а - скользящие дислокационные полупетли, б - линейные дефекты упаковки.

Обсуждение результатов

Как было показано нами в [6], макронапряжения (изгиб) связаны только с самой верхней частью нарушенного слоя, зоной І. Именно в ней и происходят основные процессы релаксации напряжений при термообработке.

Если принимать за критерий процесса релаксации его энергию активации, то из анализа полученных результатов следует заключить, что поверхностный перенос материала и огранка поверхности, образование тетраэдров дефектов упаковки и преципитация особой роли не играют, так как энергия активации процесса от них не зависит. Вместе с тем существенным фактором оказался в высокотемпературной области вид обработки – связанным или свободным абразивом.

Непосредственные экспериментальные оценки макронапряжений по радиусу кривизны пластин и микронапряжений по радиусу дислокационных петель показали, что они близки и составляют 10⁷-10⁸ Н/м². Очень малая величина энергии активации релаксации, существенно меньшая энергии активации, определяющей движение дислокаций (0,8-1,2 эВ для тонких приповерхностных слоев и 1,5-2,2 эВ для объемного монокристалла [7]) затрудняет объяснение процесса релаксации напряжений только пластической деформацией, т.е. консервативным движением дислокаций. Столь малая величина энергии активации характерна для первой стадия процесса рекристаллизации (возврата), связываемого со стоком избыточных точечных дефектов [8], однако обычно наблюдаемых при высокой избыточной концентрации точечных дефектов геликоидальных дислокаций либо ступенек на дислокационных линиях мы при низких температурах не наблюдали. Вместе с тем исключительно высокая плотность стоков - до 10¹¹ см⁻² дислокаций, поверхность микротрещин, рельефная поверхность образца - позволяют снять очень высокое пересыщение по точечным дефектам без видимых даже в электронный микроскоп проявлений. Вероятно оба процесса - и сток точечных дефектов, и распространение дислокаций - дают свой вклад в релаксацию микронапряжений. Это тем более вероятно, что одновременное присутствие в нарушенном слое как дислокаций (наблюдавшихся нами непосредственно), так и точечных дефектов (достаточно надежно установленное в [7]), по-видимому не вызывает сомнений.

При высокотемпературном отжиге релаксация, видимо, тоже определяется целым рядом физических процессов: скольжением и переползанием дислокаций, дислокационными реакциями, взаимодействием с примесными атмосферами и т.д., происходящими вблизи поверхности и в условиях все еще высоких локальных напряжений. Поэтому процессы полигонизации будут чувствительны к размерам зерен, а они, как было показано выше, равноосны и имеют размер 5-10 мкм для обработки свободным абразивом и десятки микрометров в длину для обработки связанным абразивом. Последнее облегчает движение дислокаций в объеме таких зерен и вместе с тем облегчает генерацию точечных дефектов в граничных сильно дефектных областях, что, вероятно, и определяет несколько более низкую энергию активации релаксации изгиба для этого случая.

Наличие преципитации при термообработках в аргоне, видимо, можно объяснить тем, что примеси и окислы, адсорбированные или захваченные микротрещинами в процессе шлифования, при термообработках в водороде образуют летучие соединения и возгоняются, а в аргоне - замуровываются и образуют преципитаты. Определенную роль может играть и распад твердого раствора кислорода, инициируемый локальными потоками точечных дефектов вблизи трешин [9]. В этой же работе [9] показана роль регулирования потока точечных дефектов окислением (инжекция межузельных атомов) либо, наоборот, отжигом в хлорсодержащей атмосфере (экстракция межузельных атомов) на особенности дислокационной структуры. Наличие окисной пленки на поверхности препятствует при отжиге в аргоне и поверхностной диффузии, обеспечивающей рекристаллизацию и огранку поверхности при отжиге в водороде, и обмен точечными дефектами нарушенного слоя с поверхностью.

Выводы

I. Зависимость релаксации макронапряжений от температуры термообработки носит экспоненциальный характер с энергией активации 0,12 эВ в низкотемпературной области (T ≤ 950 °C) независимо от вида обработки (свободный или связанный абразив) и 0,35 и 0,85 эВ соответственно для связанного и свободного абразива при T ≥ 950 °C независимо от атмосферы отжига (H₂ или Ar). 2. При T ≤ 950 ^оС основное изменение структуры связано с верхней зоной нарушенного слоя толщиной 4-5 мкм и определяется преимущественно консервативным движением дислокаций и залечиванием микротрещин. Заметное скольжение дислокаций наблюдалось уже при T = 400 ^оС. При отжиге в аргоне на залеченных трещинах наблюдается преципитация.

3. При температуре термообработки выше 950 ^оС наряду с консервативным развивается неконсервативное движение дислокаций, дислокационные реакции и полигонизация дислокаций, приводящие к формированию малодефектных зерен, окруженных областями с высокой плотностью дислокаций.

4. Высокотемпературная термообработка в водороде сопровождается рекристаллизацией поверхности и огранкой неровностей за счет поверхностной диффузии. При отжиге в аргоне этого не происходит.

5. Во всех случаях дислокации движутся преимущественно в плоскостях, параллельных поверхности, и не распространяются в подложку глубже второй зоны нарушенного слоя, то есть 15-20 мкм.

Литература

I. Дороничева Н.И., Ладочкин А.А., Мильвидский М.Г., Соколова Н.С., Фомин В.Г., Юшков Ю.В. Исследование процесса релаксации механических напряжений в подложках кремния при нагреве в реакторе от комнатной температуры до температуры наращивания эпитаксиальных слоев // Сб.: Технология полупроводниковых приборов. Таллинн: Валгус, 1982. С. 82-87.

2. Горелик С.С., Литвинов Ю.М., Приходько А.В. Релаксация локальных механических напряжений в приповерхностных слоях кремния // Поверхность. 1985. № 5. С. 80-83.

3. Дороничева Н.И., Ладочкин А.А., Мейлер Б.Л., Мильвидский М.Г., Фомин В.Г., Юшков Ю.В. Релаксация механических напряжений при термообработке пластин кремния // Кристаллография. 1984. Т. 29. № 2. С. 337-342. 4. Дороничева Н.И., Ладочкин А.А., Мейлер Б.Л., Фомин В.Г. Рентгено-дифрактометрическое и электронно-микроскопическое исследование процессов релаксации механических напряжений в пластинах кремния при термообработке // Тезисы докладов Всесоюзного совещания "Проблемы рентгеновской диагностики несовершенства кристаллов". Цахкадзор. 1985. С. 14-17.

5. Мейлер Б.Л. Подготовка напряженных хрупких образцов полупроводниковых материалов для просвечивающей электронной микроскопии // Тр. Таллиннск. политехн. ин-та. 1987. № 652. С. 44-48.

6. Мейлер Б.Л., Хацкевич М.М., Ладочкин А.А. Фомин В.Г. Структура и глубина нарушенного слоя при грубой абразивной обработке монокристаллического кремния. См. наст. сб., с. 60.

7. А л е х и н В.П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов. М.: Наука, 1983. 279 с.

8. Полухин П.И., Горелик С.С., Воронцов В.К. Физические основы пластической деформации. М.: Металлургия, 1982. 584 с.

9. Воронков В.В., Енишерлова К.Л., Мильвидский М.Г., Резник В.Я., Русак Т.Ф. Особенности дефектообразования в абразивно обработанных пластинах кремния при отжиге // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 5. С. 1314-1316.

B. Meiler, A. Ladochkin, V. Fomin

Annealing of Monocrystalline Silicon Slices

with Damaged Layer

Abstract

The damaged layer structure, defects distribution and layer depth after annealing in Ar or H_2 in the temperature range of 400 to 1200 ^OC have been studied. The damaged layer was created on monocrystalline silicon slices by grinding with free or bounded abrasives. Two temperature intervals of stress relaxation process have been determined: low temperature ($T \lesssim 950$ °C) with mainly conservative dislocations motion and high temperature ($T \gtrsim 950$ °C) where diffusion and nonconservative dislocations motion play the most important role.

The possible influence mechanisms of abradging kind and annealing atmosphere on relaxation processes have been discussed.

B. Meiler, A. Ladotskin, V. Fomin

Raniplaatide rikutud kihi termotootlus

Kokkuvote

Artiklis käsitletakse rikutud kihi struktuuri muutumist räniplaatide termotöötluse käigus. Plaadid olid lihvitud jämeda vaba või seotud abrasiiviga. Termotöötlus teostati vesiniku või argooni keskkonnas temperatuurivahemikus 400-1200 ^OC.

On leitud kaks relaksatsiooniprotsessi temperatuurivahemikku: madaltemperatuurne (T ≤ 950 °C), kus peamine on dislokatsioonide konservatiivne liikumine, ja kõrgtemperatuurne (T $\gtrsim 950$ °C), kus peamist osa mängivad difusiooniprotsessid ja dislokatsioonide mittekonservatiivne liikumine.

Kasitletakse ka termotöötluse keskkonna ja lihvimise viisi võimalikke relaksatsiooniprotsessi mõjutamise mehhanisme. № 707

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИННСКОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

УДК 538.12;53:51

А.Д. Ронинсон

РЕШЕНИЕ МАГНИТОСТАТИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧ ДЛЯ ЭЛЛИПТИЧЕСКОГО ЦИЛИНДРА

Рассматривается случай, когда вектор напряженности внешнего однородного магнитного или электрического поля перпендикулярен продольной оси бесконечно длинного эллиптического цилиндра, то есть случай, когда поле, обусловленное поляризацией эллиптического цилиндра, является плоскопараллельным. З принципе возможны два способа решения данной задачи. В первом случае путем конформного отображения задача для бесконечно длинного эллиптического цилиндра сводится к задаче для бесконечно длинного круглого цилиндра, решение которой является более простым. Во втором случае задача решается путем интегрирования уравнения Лапласа для магнитостатического и электростатического потенциалов в эллиптической системе координат. Этот вариант решения излагается в данной статье. Сначала рассмотрим магнитостатическую задачу для ферромагнитного сполшного цилиндра при условии, что вектор напряженности внешнего равномерного магнитного поля Z, параллелен малой полуоси Z эллипса (рис. I).

Магнитостатический потенциал внешнего равномерного магнитного поля Ψ_{o} определяется выражением

Здесь у и « - текущие координаты эллиптической системы координат, угол « отсчитывается от оси ч.

Магнитостатические потенциалы магнитного поля, обусловленные полем Z_0 и намагничением эллиптического цилиндра в этом поле, для областей в теле цилиндра Ψ^{I} и во внешней области Ψ^{II} выражаются так:

$$\Psi^{I} = -Z_{0}c \cdot sh_{V} \cdot sin\alpha + D \frac{sh_{V}}{sh_{V}} \cdot sin\alpha$$
(I)
$$\Psi^{I} = -Z_{0}c \cdot sh_{V} \cdot sin\alpha + D \frac{e^{-Y}}{e^{-Y}} \cdot sin\alpha .$$

Здесь D – произвольная постоянная, определяемая с помощью граничных условий.



Рис. 1. а и 6 - большая и малая полуоси эллиптического цилиндра, Р - фокусы, 2с - фокусное расстояние, уд=const - поверхность сплошного эллиптического цилиндра.

I – область в теле цилиндра, II – внешняя область, Z₀, E_{ξ0} и H₀, E₄₀-векторы напряженности внешнего равномерного магнитиого и электрического полей, направленные параллельно соответственно осям ž и y.

Граничные условия

$$\mu \frac{\partial \eta_{\rm I}}{\partial \lambda} = \frac{\partial \lambda_{\rm I}}{\partial \lambda} | \lambda = \lambda^{1}.$$
 (5)

Подставляя (I) в граничные условия (2), после несложных преобразований получим

$$D = Z_0 \cdot c \cdot ch \gamma_1 \cdot \frac{\mu - 1}{1 + \mu \frac{ch \gamma_4}{sh \gamma_1}}$$
 (3)

Tak kak $ch \chi_1 = \frac{d}{c}$,

$$sh_{\chi_1} = \frac{b}{c} \quad a \quad e^{-\gamma_1} = \frac{a-b}{c} , \qquad (4)$$

то выражение (3) преобразуется так

$$D = Z_{0} \cdot d \frac{\mu - 1}{1 + \mu \frac{d}{b}} = Z_{0} \cdot b \frac{\mu - 1}{\mu + \frac{b}{d}}$$
(5)

А теперь рассмотрим ту же задачу при условии, что вектор напряженности внешнего равномерного магнитного поля Но параллелен большой полуоси эллипса (рис. I).

Магнитостатический потенциал внешнего равномерного магнитного поля Ψ_0 определяется выражением

$$H_0 = -H_0 c \cdot chy \cdot cosa$$
.

В этом случае выражения для ψ^{I} и ψ^{I} будут выглядеть так:

$$\Psi^{I} = -H_{0} \cdot c \cdot ch_{\gamma} \cdot cos\alpha + D \frac{ch_{\gamma}}{ch_{\gamma}} \cdot cos\alpha$$

$$\Psi^{I} = -H_{0} \cdot c \cdot ch_{\gamma} \cdot cos\alpha + D \frac{e^{-\gamma}}{e^{-\gamma_{1}}} \cdot cos\alpha.$$
(Ia)

Подставляя (Ia) в граничные условия (2), получим выражение для произвольной постоянной D.

$$D = H_0 \cdot c \cdot sh \chi_1 \frac{\mu - 1}{1 + \mu} \frac{sh \chi_1}{ch \chi_2}$$
(6)

С учетом выражения (4) получим

$$D = H_0 \cdot b \cdot \frac{\mu - i}{1 + \mu \frac{b}{a}} = H_0 \cdot a - \frac{\mu - i}{\mu + \frac{a}{b}}$$
(7)

Если рассматривать электростатическую задачу для сплошного бесконечно длинного эллиптического цилиндра из диэлектрического или сегнетоэлектрического материалов, то решение будет таким же, получим аналогичные формулы с той лишь разницей, что в них вместо относительной магнитной проницаемости μ будет фигурировать относительная диэлектрическая проницаемость ϵ , а вместо Z_{o} и H_{o} - соответственно $E_{z_{o}}$ и $E_{u_{o}}$.

Рассмотрим теперь магнитостатическую задачу для ферромагнитной оболочки в форме бесконечно длинного эллиптического цилиндра, находящейся во внешнем равномерном магнитном поле, вектор напряженности которого Z₀ параллелен малой полуоси эллипса (рис. 2).



Рис. 2. ¥₁=const и ¥₂=const - соответственно внутренняя и внешняя поверхности эллиптической цилиндрической оболочки, d₂ и b₂ большая и малая полуоси внешней поверхности, d₁ и b₁ - большая и малая полуоси внутренней поверхности, P - фокусы, 2c - фокусное расстояние, I - полость оболочки, II - тело оболочки, II - внешняя область, Z₀, E₂₀ и H₀, E₃₀ - векторы напряженности внешнего равномерного магнитного и электрического полей, направленные параллельно соответственно осям и и ч.

Внешняя и внутренняя поверхности оболочки конфокальны.

Магнитостатические потенциалы магнитного поля, обусловленного полем Z_o и намагничением оболочки в этом поле, для областей в полости оболочки ψ^{I} , в теле оболочки ψ^{I} и во внешней области ψ^{II} выражаются так:

$$\Psi^{I} = -Z_{0}c \cdot sh\gamma \cdot sin\alpha + D \frac{sh\gamma}{sh\gamma_{1}} \cdot sin\alpha + F \frac{sh\gamma}{sh\gamma_{2}} \cdot sin\alpha,$$

$$\Psi^{I} = -Z_{0}c \cdot sh\gamma \cdot sin\alpha + D \frac{e^{-\gamma}}{e^{-\gamma_{1}}} \cdot sin\alpha + F \frac{sh\gamma}{sh\gamma_{2}} \cdot sin\alpha,$$
 (8)

$$\Psi^{II} = -Z_0 \cdot c \cdot sh_{\gamma} \cdot sin\alpha + D \frac{e^{-\gamma}}{e^{-\gamma_1}} \cdot sin\alpha + F \frac{e^{-\gamma}}{e^{-\gamma_2}} \cdot sin\alpha.$$

Здесь D и F - произвольные постоянные, относящиеся соответственно к внутренней и внешней поверхностям ЦИлиндра и определяемые с помощью граничных условий.

Граничные условия:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial m_{\rm I}} = h \frac{\partial \lambda}{\partial m_{\rm II}} \Big| \begin{array}{l} \lambda = \lambda v \\ \lambda = \lambda v \end{array} + \frac{\partial \lambda}{\partial m_{\rm II}} = \frac{\partial \lambda}{\partial m_{\rm II}} \Big| \begin{array}{l} \lambda = \lambda s \\ \lambda = \lambda s \end{array}$$
(3)

Соотношение между параметрами оболочки и функциями эллиптической системы координат:

$$ch \gamma_{4} = \frac{a_{1}}{c}, \quad ch \gamma_{2} = \frac{a_{2}}{c}, \quad sh \gamma_{1} = \frac{b_{1}}{c}, \quad sh \gamma_{2} = \frac{b_{2}}{c}, \\ e^{-\gamma_{1}} = \frac{a_{1} - b_{1}}{c}, \quad e^{-\gamma_{2}} = \frac{a_{2} - b_{2}}{c}.$$
(10)

Подставляя (8) в граничные условия (9), с учетом соотношений (IO), получим

$$D = -Z_{0}(\mu - 1) \cdot \frac{a_{1}b_{1}(a_{1} - b_{1})(a_{2} + b_{2})}{\mu^{2}[b_{1}(a_{2} - a_{2}b_{2})] + \mu[(a + b)(a_{2} - b_{2})] + \mu[(a + b)(a_{2} - b_{2})]}, \quad (II)$$

$$\frac{\mu_{5}[\rho^{1}(\alpha^{1}\rho^{5}-\alpha^{5}\rho^{1})] + \mu[(\alpha^{1}+\rho^{3})(\alpha^{5}\alpha^{1}-\rho^{5}\rho^{3})] + [\alpha^{1}(\alpha^{1}\rho^{5}-\alpha^{5}\rho^{1})]}{(11)}$$

$$F = Z_0(\mu - 1) \cdot b_2 \cdot$$

$$\cdot \frac{\mu b_1(a_1 b_2 - a_2 b_1) + a_4(a_2 a_1 - b_2 b_1)}{\mu^2 [b_1(a_1 b_2 - a_2 b_1)] + \mu [(a_1 + b_1)(a_2 a_1 - b_2 b_1)] + [a_4(a_1 b_2 - a_2 b_1)]}, \quad (I2)$$

$$\frac{D}{sh\chi_{1}} + \frac{F}{sh\chi_{2}} = Z_{0}c(\mu - 1) \cdot \frac{(a_{1}b_{2} - a_{2}b_{4})(\mu b_{1} - a_{4})}{\mu^{2}[b_{1}(a_{1}b_{2} - a_{2}b_{4})] + \mu[(a_{1} + b_{4})(a_{2}a_{4} - b_{2}b_{4})] + [a_{1}(a_{1}b_{2} - a_{2}b_{4})]}, \quad (I3)$$

$$\frac{D}{e^{-\chi_{1}}} + \frac{F}{e^{-\chi_{2}}} = Z_{0}C \frac{(\mu-1)}{(a_{2}-b_{2})} \cdot \frac{(a_{1}b_{2}-a_{2}b_{1})(\mu b_{2}b_{1}+a_{2}a_{1})}{\mu^{2}[b_{1}(a_{1}b_{2}-a_{2}b_{1})] + \mu[(a_{1}+b_{1})(a_{2}a_{1}-b_{2}b_{1})] + [a_{1}(a_{1}b_{2}-a_{2}b_{1})]} \cdot (14)$$

Рассистр:м теперь ту же задачу, но при условии, что вектор напряженности внешнего равномерного магнитного поля Но параллелен большой полуоси эллипса (рис. 2).

Магнитостатические потенциалы магнитного поля, обусловленного полем H_o и намагничением оболочки в этом поле, для областей в полости оболочки Ψ^{I} , в теле оболочки Ψ^{I} и во внешней области Ψ^{II} выражаются так:

$$\begin{split} \Psi^{I} &= -H_{0} \cdot c \cdot ch \gamma \cdot cos\alpha + D \frac{ch\gamma}{ch\gamma_{1}} \cos \alpha + F \frac{ch\gamma}{ch\gamma_{2}} \cdot cos\alpha ,\\ \Psi^{II} &= -H_{0} \cdot c \cdot ch \gamma \cdot cos\alpha + D \frac{e^{-\gamma}}{e^{-\gamma_{1}}} \cos \alpha + F \frac{ch\gamma}{ch\gamma_{2}} \cdot cos\alpha , \quad (15)\\ \Psi^{III} &= -H_{0} \cdot c \cdot ch\gamma \cdot cos\alpha + D \frac{e^{-\gamma}}{e^{-\gamma_{1}}} \cos \alpha + F \frac{e^{-\gamma_{1}}}{e^{-\gamma_{2}}} \cdot \cos \alpha . \end{split}$$

Подставляя (I5) в граничные условия (9) и учиты ая соотношения (10), получим

$$\begin{split} D &= -H_{0}(\mu - 1) \cdot \\ &\cdot \frac{a_{1} b_{1}(a_{1} - b_{1})(a_{2} + b_{2})}{\mu^{2}[a_{1}(a_{1} b_{2} - a_{2} b_{1})] + \mu[(a_{1} + b_{1})(a_{2} a_{1} - b_{2} b_{1})] + [b_{1}(a_{1} b_{2} - a_{2} b_{1})]}, \end{split} \tag{16}$$

$$\begin{aligned} F &= H_{0}(\mu - 1) a_{2} \cdot \\ &\cdot \frac{\mu a_{4}(a_{4} b_{2} - a_{2} b_{4}) + b_{2}(a_{2} a_{4} - b_{2} b_{4})}{\mu^{2}[a_{4}(a_{1} b_{2} - a_{2} b_{1})] + \mu[(a_{4} + b_{1})(a_{2} a_{4} - b_{2} b_{4})] + [b_{1}(a_{1} b_{2} - a_{2} b_{4})]}, \end{aligned} \tag{17}$$

$$\begin{aligned} \frac{D}{ch\gamma_{1}} + \frac{F}{ch\gamma_{2}} = H_{0}c(\mu - 1) \cdot \\ &\cdot \frac{(a_{4} b_{2} - a_{2} b_{4})(\mu a_{4} - b_{4})}{\mu^{2}[a_{4}(a_{4} b_{2} - a_{2} b_{4})] + \mu[(a_{4} + b_{4})(a_{2} a_{4} - b_{2} b_{4})] + [b_{4}(a_{4} b_{2} - a_{2} b_{4})]}, \end{aligned} \tag{16}$$

$$\begin{aligned} \frac{D}{ch\gamma_{1}} + \frac{F}{ch\gamma_{2}} = H_{0}c(\mu - 1) \cdot \\ &\cdot \frac{(a_{4} b_{2} - a_{2} b_{4})(\mu a_{4} - b_{4})}{(a_{2} - a_{2} b_{4})(a_{2} a_{4} - b_{2} b_{4})] + [b_{4}(a_{4} b_{2} - a_{2} b_{4})]}, \end{aligned} \tag{16}$$

$$\begin{aligned} \frac{D}{ch\gamma_{1}} + \frac{F}{ch\gamma_{2}} = H_{0}c(\mu - 1) \cdot \\ &\cdot \frac{(a_{4} b_{2} - a_{2} b_{4})(\mu a_{2} a_{4} - b_{2} b_{4})] + [b_{4}(a_{4} b_{2} - a_{2} b_{4})]}, \end{aligned} \tag{16}$$

$$\begin{aligned} \frac{D}{c^{2}\gamma_{1}} + \frac{F}{c^{2}\gamma_{2}} = H_{0}c(\frac{(\mu - 1)}{(a_{2} - b_{2})} \cdot \\ &\cdot \frac{(a_{4} b_{2} - a_{2} b_{4})(\mu a_{2} a_{4} - b_{2} b_{4})] + [b_{4}(a_{4} b_{2} - a_{2} b_{4})]}, \end{aligned} \tag{19}$$

Если рассматривать электростатическую задачу для бесконечно длинной эллиптической цилиндрической оболочки из диэлектрического или сегнетоэлектрического материалов, то решение будет таким же, получим аналогичные формулы с той лишь разницей, что в них вместо μ будет фигурировать ϵ , а вместо Z_o и H_o - соответственно E_{zo} и E_{yo}.

Внешнее электрическое поле обуславливает появление на внешней и внутренней поверхностях оболочки смещенных электрических зарядов (рис. 3). Эти заряды на внешней и внутренней поверхностях оболочки имеют противоположные знаки. Заряды на внешней поверхности создают внутри области, ограниченной этой поверхностью, электрическое поле, направленное навстгечу внешнему полю. Заряды на внутренней поверхности создают в полости оболочки электрическое поле,



Рис. 3. §₁=const и §₂=const - соответственно внутренняя и внешняя поверхности эллиптической цилиндрической оболочки, Р - фокусы, 2с - фокусное расстояние, + и - - смещенные электрические заряды, 1 и 2 - силовые линии электрического поля соответственно от зарядов на внутренней и внешней поверхностях, Е₂₀ - вектор напряженности внешнего равномерного электрического поля.

направленное согласно с внешним полем. Тем самыл смещенные заряды на внешней поверхности оболочки обуславливают экранирование внешнего электрического поля, а смещенные заряды на внутренней поверхности оболочки ослабляют экранирование этого поля. Все это является физическим обоснованием того факта, что в выражениях (II, I2, I6, I7) произвольные постоянные D и F, связанные соответственно с внутренней и внешней поверхностями оболочки, имеют противоположные знаки. Для магнитостатической задачи (то есть для случая намагничивания ферромагнитной оболочки в поле Z_o или H_o) такие же рассуждения можно вести применительно к так называемым фиктивным магнитным зарядам.

Для учета изменения μ в функции напряженности магнитного поля в геле ферромагнетика решение магнитостатической задачи производится методом последовательных приближений в соответствии с [5]. При этом в случае оболочки, когда магнитное поле, обусловленное ее намагничением, в теле оболочки неравномерно, следует учитывать изменение μ для той ее части, в которой результирующее магнитное поле (то есть суммарное магнитное поле от внешнего источника и от намагничения оболочки) максимально, ибо эта часть вносит наибольший вклад в общее магнитное поле оболочки. При внешнем магнитном поле \mathbb{Z}_0 это будут точки, где z = 0, y = $= \pm b_2, \alpha = 0$ и $\alpha = \pi$, а при внешнем магнитном поле H_0 это будут точки, где y = 0, $z = \pm b_2$, $\alpha = \frac{\pi}{2}$ и $\alpha = \frac{3}{2}\pi$.

Рассмотрим далее случай, когда источник магнитного поля находится в полости оболочки. В качестве источника рассмотрим бесконечно тонкую пленку тока в форме эллиптического цилиндра, в которой линии тока параллельны образующим ферромагнитного эллиптического цилиндра, а поверхность токовой пленки конфокальна с поверхностями этого цилиндра (рис. 4). Если плотность тока в пленке меняется по закону $\mathbf{j} = \mathbf{j}_0 \cdot \cos \alpha$, то в объеме, охватываемом ею (то есть в объеме, охватываемом поверхностью $\gamma_3 = \operatorname{const}$), создается равномерное магнитное поле, вектор напряженности которого параллелен или антипараллелен оси \mathbf{z} . Если же

 $j = j_0 \cdot \sin \alpha$, то в этом те объеме создается равномерное магнитное поле, вектор напряженности которого параллелен или антипараллелен оси у. В обоих случаях магнитное поле токовой пленки во внешней области неравномерно.

При j=j, соза малнитостатический потенциал магнитного поля токовой пленки (токового настила) определяется выражениями

$$\Psi_1^{I} = M' \cdot sh_{\gamma} \cdot since \qquad \Psi_1^{II} = \Psi_1^{III} = \Psi_1^{III} = M \cdot e^{-\gamma} \cdot since, \quad (20)$$

а при $j = j_0 \cdot \sin \alpha$ — выражениями $\Psi_1^{I} = M_1^{I} \cdot ch_1 \cdot cos\alpha$ $\Psi_1^{II} = \Psi_1^{III} = \Psi_1^{III} = M_1 \cdot e^{-Y} \cos \alpha \cdot (2I)$ Здесь M', M, $M_1^{!}$, M_1 – постоянные токового настила, зависящие от плотности тока j_0 , от величины и соотношения полуосей a_3 и b_3 .



Рис. 4. Сун бу, С, и бу – большая и малая полуоси соответственно внешней и внутренней поверхностей эллинтического цилиндра, Сун бу – большая и малая полуоси токового настила, Р – фокусы, 2с – фокусное расстояние, ун = const и уг = constсоответственно внутренняя и внешняя поверхность эллиптического цилиндра, уз = const – поверхность токового настила, конфокальная с поверхностями цилиндрической оболочки: 1 – область, охватываемая поверхностью уз = const, 11 – область в между поверхностями уз = const и уч = const, 111 - область в теле оболочки, уч – внешняя область.

Как известно [4], $\frac{\partial \Psi_1^{T}}{\partial Y} = \frac{\partial \Psi_1^{T}}{\partial Y} | Y = Y_3$

следовательно, $M' = -M \frac{e^{-13}}{ch_{13}} = -M \frac{d_3 - b_3}{d_3}$

$$M'_{1} = -M_{1} \frac{e^{-l_{3}}}{shl_{3}} = -M_{1} \frac{d_{3}-b_{3}}{b_{3}}$$

Магнитостатические потенциалы, обусловленные магнитным полем токового настила и намагничением эллиптической цилиндрической оболочки в поле этого настила, выражаются так:

(22)

a.
$$c_{TY}$$
 with $j = j_0 \cdot c_0 \leq \alpha$
 $\psi^{I} = M^{1} \cdot sh_{Y} \cdot sin\alpha + D \frac{sh_{Y}}{sh_{Y_1}} \cdot sin\alpha + F \frac{sh_{Y}}{sh_{Y_2}} \cdot sin\alpha$
 $\psi^{II} = M \cdot e^{-Y} \cdot sin\alpha + D \frac{sh_{Y}}{sh_{Y_1}} \cdot sin\alpha + F \frac{sh_{Y}}{sh_{Y_2}} \cdot sin\alpha$
 $\psi^{III} = M \cdot e^{-Y} \cdot sin\alpha + D \frac{e^{-Y}}{e^{-Y_1}} \cdot sin\alpha + F \frac{sh_{Y_2}}{sh_{Y_2}} \cdot sin\alpha$
 $\psi^{III} = M \cdot e^{-Y} \cdot sin\alpha + D \frac{e^{-Y}}{e^{-Y_1}} \cdot sin\alpha + F \frac{sh_{Y_2}}{sh_{Y_2}} \cdot sin\alpha$

(23)

6.
$$c_{II}yuati$$
 $j = j_{0}sin\alpha$
 $\Psi^{I} = M_{1}ch_{V}cos\alpha + D\frac{ch_{V}}{ch_{V_{1}}} \cdot cos\alpha + F\frac{ch_{V}}{ch_{V_{2}}} \cdot cos\alpha$
 $\Psi^{II} = M \cdot e^{-V} \cdot cos\alpha + D\frac{ch_{V}}{ch_{V_{1}}} \cdot cos\alpha + F\frac{ch_{V}}{ch_{V_{2}}} \cdot cos\alpha$ (24)
 $\Psi^{III} = M \cdot e^{-V} \cdot cos\alpha + D\frac{e^{-V}}{e^{-V_{1}}} \cdot cos\alpha + F\frac{ch_{V}}{ch_{V_{2}}} \cdot cos\alpha$
 $\Psi^{III} = M \cdot e^{-V} \cdot cos\alpha + D\frac{e^{-V}}{e^{-V_{1}}} \cdot cos\alpha + F\frac{ch_{V}}{ch_{V_{2}}} \cdot cos\alpha$

Граничные условия

8

$$\frac{\partial \psi^{II}}{\partial i} = \mu \frac{\partial \psi^{III}}{\partial i} \Big|_{i} = \chi_{1} \qquad \mu \frac{\partial \psi^{III}}{\partial i} = \frac{\partial \psi^{III}}{\partial i} \Big|_{i} = \chi_{2}$$
(25)

Подставляя (23) и (24) в (25) и учитывая выражения (10), получим

а. случай ј = јо соза

$$D = -M(\mu - 1) \frac{(a_1 - b_1)b_1}{c} \cdot \frac{\mu(a_1 b_2 - a_2 b_1) + (a_2 a_4 - b_2 b_4)}{c} \cdot \frac{\mu(a_1 b_2 - a_2 b_1) + \mu[(a_1 + b_1)(a_2 a_4 - b_2 b_4)]}{c} \cdot (26)$$

$$F = M(\mu - 1) \frac{(a_1 - b_4)b_2}{c} \cdot$$

$$\frac{(a_2 - b_2)(a_1 + b_1)}{\mu^2 [b_1(a_1b_2 - a_2b_1] + \mu [a_1 + b_1)(a_2a_1 - b_2b_1] + [a_1(a_1b_2 - a_2b_1)]} \times (27)$$

$$\frac{D}{sh_{\lambda_1}} + \frac{F}{sh_{\lambda_2}} = -M(\mu^2 - 1) \cdot (a_1 - b_2 - a_2b_1) + \mu [a_1(a_1b_2 - a_2b_1)] + \mu [a_1(a_1b_2 - a_2b_1)]} \times (27)$$

$$\frac{D}{\mu^2 [b_1(a_1b_2 - a_2b_1)] + \mu [(a_1 + b_1)(a_2a_1 - b_2b_1)] + [a_1(a_1b_2 - a_2b_1)]} \times (27)$$

$$\frac{D}{\mu^2 [b_1(a_1b_2 - a_2b_1)] + \mu [(a_1 + b_1)(a_2a_1 - b_2b_1)] + [a_1(a_1b_2 - a_2b_1)]} \cdot (a_1 - b_2 - a_2b_1)] + \mu [a_1(a_1b_2 - a_2b_1)] \cdot (a_1 - b_2 - a_2b_1)] + \mu [a_1(a_1b_2 - a_2b_1)] + \mu [a_1(a_1b_2 - a_2b_1)] \cdot (a_1 - b_2 - a_2b_1)] + \mu [a_1(a_1b_2 - a_2b_1)] \cdot (a_1 - b_2 - a_2b_1)] + \mu [a_1(a_1b_2 - a_2b_1)] + \mu [a_1(a_1b_2 - a_2b_1)] \cdot (a_1 - b_2 - a_2b_1)] + \mu [a_1(a_1b_2 - a_2b_1)] + \mu [a_1(a_1b_2 - a_2b_1)] \cdot (a_1 - b_2 - a_2b_1)] + \mu [a_1(a_1b_2 - a_2b_1)] + \mu [a_1(a_1b_2 - a_2b_1)] \cdot (a_1 - b_2 - a_2b_1)] + \mu [a_1(a_1b_2 - a_2b_1)] + \mu [a_1(a_1b_2 - a_2b_1)] \cdot (a_1 - b_2 - a_2b_1)] + \mu [a_1(a_1b_2 - a_2b_1)] + \mu [a_1(a_1b_2 - a_2b_1)] \cdot (a_1 - b_2 - a_2b_1)] + \mu [a_1(a_1b_2 - a_2b_1)] + \mu [a_1(a_1b_2 - a_2b_1)] \cdot (a_2 - a_2b_2) + \mu [a_1(a_1b_2 - a_2b_1)] \cdot (a_2 - a_2b_1)] + \mu [a_1(a_1b_2 - a_2b$$

Наконец, рассмотрим случай относительно тонкой эллиптической цилиндрической оболочки во внешнем равномерном магнитном или электрическом поле.

Под относительной толщиной оболочки δ здесь понимается отношение $\frac{b_2 - b_1}{b_2}$, где $b_2 - b_1 = \Delta_{max}$ - максимальная абсолютная толщина оболочки.

$$\delta = \frac{b_2 - b_4}{b_2} = \frac{\Delta_{max}}{b_2}$$
(30)
$$b_1 = b_2 - \Delta_{max}$$

$$b_1^2 = b_2^2 - 2b_2 \Delta_{max} + \Delta^2_{max} \cong b_2^2 - 2b_2 \Delta_{max},$$

так как для относительно тонкой оболочки значением Δ_{max}^{r} здесь можно пренебречь $a_2 - a_1 = \Delta_{min}$.

Для относительно тонких оболочек практически справедливо равенство. $\frac{a_2}{b_2} = \frac{\Delta_{max}}{\Delta_{min}}$.

С учетом изложенного формулы (I3), (I4) и (I8), (I9) для относительно тонких оболочек будут выглядеть так (при $\mu^2 >> 1$):

$$\frac{D}{sh\chi_1} + \frac{F}{sh\chi_2} = Z_0 c \frac{\delta\left(\mu - \frac{d_2}{b_2}\right)}{\mu\delta + \frac{d_2}{b_2}\left(\frac{d_2}{b_2} + 1\right)}$$
(I3a)

$$\frac{D}{e^{-\gamma_{1}}} + \frac{F}{e^{-\gamma_{2}}} = Z_{0} C \frac{b_{2}}{a_{2} - b_{2}} \cdot \frac{\delta\left(\mu + \frac{a_{2}^{2}}{b_{2}^{2}}\right)}{\mu\delta + \frac{a_{2}}{b_{2}}\left(\frac{a_{2}}{b_{2}} + 1\right)}$$
(14a)

$$\frac{D}{ch\gamma_1} + \frac{F}{ch\gamma_2} = H_0 C \frac{\mu\delta}{\mu\delta + \frac{q_2}{b_2}(\frac{q_2}{b_2} + 1)}$$
(I8a)

$$\frac{D}{e^{\gamma_{1}}} + \frac{F}{e^{-\gamma_{2}}} = H_{0} \cdot c \frac{\alpha_{2}}{\alpha_{2} - b_{2}} \cdot \frac{\mu \delta}{\mu \delta + \frac{\alpha_{2}}{b_{2}} (\frac{\alpha_{2}}{b_{2}} + 1)}, \quad (I9a)$$

При $\frac{d_2}{b_2} \le 2$ возможно дальнейшее упрощение формул (I3a) и (I4a)

$$\frac{D}{sh\chi_1} + \frac{F}{sh\chi_2} = Z_0 \cdot c \cdot \frac{\mu \delta}{\mu \delta + \frac{d_2}{b_2} \left(\frac{d_2}{b_2} + 1\right)},$$
 (I36)

$$\frac{D}{e^{-\gamma_2}} + \frac{F}{e^{-\gamma_2}} = Z_0 \cdot C \frac{b_2}{a_2 - b_2} \cdot \frac{\mu \delta}{\mu \delta + \frac{a_2}{b_2} \left(\frac{a_2}{b_2} + 1\right)} \cdot$$
(146)

Применение метода тонких оболочек позволяет максимально упростить решение задач данного класса и связанные с этим расчеты. Формулы для тонких оболочек с достаточной для инженерной практики точностью можно применять и для нетонких оболочек, а во внешней области – вплоть до сплошных тел.

Рассмотрим теперь экранирование внешнего равномерного магнитного поля ферромагнитной эллиптической цилиндрической оболочкой вдоль малой оси Кэкр_г и вдоль большой оси Кэкр_ч

$$K \Im \kappa p_{z} = \frac{Z_{o}}{-\frac{\partial \psi_{1}}{\partial z}} = \frac{\mu^{2} [b_{1}(a_{1}b_{2}-a_{2}b_{1})] + \mu[(a_{1}+b_{1})(a_{2}a_{1}-b_{2}b_{1})] + [a_{1}(a_{1}b_{2}-a_{2}b_{1})]}{\mu(a_{2}+b_{2})(a_{1}^{2}-b_{1}^{2})}$$
(31)

$$K \Im \kappa p_{\mathcal{Y}} = \frac{H_{0}}{-\frac{\partial \Psi^{T}}{\partial \mathcal{Y}}} = \frac{\mu^{2} [a_{1}(a_{1}b_{2}-a_{2}b_{1})] + \mu [(a_{1}+b_{1})(a_{2}a_{4}-b_{2}b_{4})] + [b_{1}(a_{1}b_{2}-a_{2}b_{1})]}{\mu (a_{2}+b_{2})(a_{4}^{2}-b_{1}^{2})} (32)$$

$$\frac{K \Im \kappa p_{\mathcal{A}}}{K \Im \kappa p_{z}} = \frac{\mu^{2} [a_{1}(a_{1}b_{2}-a_{2}b_{1})] + \mu [(a_{1}+b_{1})(a_{2}a_{1}-b_{2}b_{1})] + [b_{1}(a_{1}b_{2}-a_{2}b_{1})]}{\mu^{2} [b_{1}(a_{1}b_{2}-a_{2}b_{1})] + \mu [(a_{1}+b_{1})(a_{2}a_{1}-b_{2}b_{1})] + [a_{1}(a_{1}b_{2}-a_{2}b_{1})]} \cdot (33)$$

На основании выражения (33) видим, что $K \Rightarrow K p_y > K \Rightarrow K p_z$. Только при $a_2 >> b_2$, когда $\frac{a_2}{b_2} > \mu$, это отношение стремится к единице.

При экранировании внешнего равномерного электрического поля эллиптической цилиндрической оболочкой из диэлектрического и сегнетоэлектрического материала выражения для

Кэкр_z, Кэкр_y и Кэкр_y/Кэкр_z будут такими же, только µ следует всюду заменить на с. В таблице I приведен расчет Кэкр₂ для $\frac{d_2}{b_2} = 2$ и $\frac{d_2}{b_2} = 10$ при различной толщине оболочек и различных значениях μ .

Анализ данных, приведенных в таблице I, позволяет сделать следующие выводы:

I. При одинаковой толщине оболочек и одинаковых значениях µ величина Кэкр_г растет с уменьшением отношения a₂/b₂.

2. При µ ≥ 100 максимальная экранирующая способность оболочки Кэкр_₹ наблюдается при δ ≃ 0,5. Дальнейшее увеличение толщины оболочки приводит не к росту, а к уменьшению экранирующей способности Кэкр₃.

3. При ряде эначений µ и б величина Кэкр₂<1, то есть вместо экранирования имеет место усиление магнитного поля в полости оболочки. Каково математическое и физическое толкование полученных результатов?

I. По мере уменьшения отношения $\frac{d_2}{b_2}$ при $\Delta_{max} = const$, то есть по мере приближения формы эллиптической цилиндрической оболочки к форме круглой цилиндрической оболочки, растёт величина Δ_{min} , вследствие чего уменьшается сопротивление на пути силовых линий вдоль тела оболочки. А это приводит к усилению эффективности экранирования оболочкой магнитостатического и электростатического полей.

2. При $\delta \cong 0.5$ или при $\frac{b_1}{b_2} \cong 0.5$ (если $\mu \ge 100$) дальнейший рост толщины оболочки приводит к уменьшению толщины воздушного зазора вдоль оси Ξ . Если при этом учесть, что величина $a_2 - a_1 = \Delta_{min}$ значительно меньше величины $b_2 - b_1 = \Delta_{max}$ (рис. 2), то существуют некоторые предельные значения μ , ниже которых магнитное сопротивление вдоль воздушного зазора будет меньше магнитного сопротивления по пути вдоль ферромагнитного тела оболочки через сужение $a_2 - a_1 = \Delta_{min}$. Определим математически толщину оболочки

 $b_2 - b_1 = \Delta_{max}$, при которой будет максимум Кэкр $_z$. Заданными величинами являются a_2 , b_2 и μ . Необходимо взять производную от выражения (31) по b_1 и приравнять ее нулю. В результате получим аблица

H

H

кр₂ для эллиптического цилиндра

Значения Какр₂

660000 '1 0,998718 0,865096 0,851892 0,852406 0,999683 0, 963824 0,916197 0,934411 1 = 2 $\mu = 100$, I60370 I,772309 0,877480 2,471409 4,597165 I,5868I0 $\frac{d_2}{b_2} = 2$ 4,484580 2,3954I7 5,20807. 8,942245 9,747839 2,856594 $\mu = 10.00$ 2,647198 45,34539 39,33016 17,74218 I6, I44I0 37,25450 0,999635 0,998160 0,996263 988290 0,979680 0,970095 0,957262 0,955088 0,95993I р = 2 0,919659 $\frac{a_2}{b_2} = 10$ 1,008010 0,957475 1,072022 I, I26696 I,000404 [,038262 , I62313 ,180621 $\mu = 100$ I,808679 $\mu = 1000$ 1,089006 2,882834 I,739368 1,000453 I,426954 3,230803 2,850354 I.347194 <u>b2-b4</u> b2 5=-0,99 0.70 0,95

$$b_1 = a_1 \frac{\mu a_2 + b_2 - c\sqrt{\mu^2 - 1}}{a_2 + \mu b_2} \quad (34)$$

Обозначим

$$L = \frac{\mu a_2 + b_2 - c \sqrt{\mu^2 - 1}}{a_2 + \mu b_2}$$
(35)

 $b_1 = La_1$, $a_1^2 - b_1^2 = c^2$, $b_1 = \frac{Lc}{\sqrt{1-L^2}}$, (35a)

$$\Delta_{\max} = b_2 - b_1 = b_2 - \frac{Lc}{\sqrt{1 - L^2}}, \quad \delta = 1 - \frac{Lc}{b_2 \sqrt{1 - L^2}}.$$
 (36)

При $\frac{a_2}{b_2} = 10$ и $\mu = 100$ $\frac{b_4}{b_2} = 0,5448$ и $\delta = 0,4552$, а при $\mu = 1000$ $\frac{b_1}{b_2} = 0,4981$ и $\delta = 0,5019$. При $\frac{a_2}{b_2} = 2$ и $\mu = 100$ $\frac{b_1}{b_2} = 0,4950$ и $\delta = 0,5050$, а при $\mu = 1000$ $\frac{b_1}{b_2} = 0,4826$ и $\delta = 0,5174$.

В случае экранирования электрического поля диэлектрическим экраном, когда $\varepsilon < (2-5)$, максимальное значение Кэкр₂ будет при меньшей относительной толщине оболочки. Как это видно из таблицы I, при $\frac{a_2}{b_2} = 10$ и $\varepsilon = 2$ Кэкр₂max будет при $\delta = 0.05$, а при $\frac{a_2}{b_2} = 2$ и при $\varepsilon = 2$ Кэкр₂max будет при $\delta = 0.01$.

Дальнейшее же увеличение толщины экрана приведет к снижению эффективности экранирования и к перерасходу ферромагнитного и диэлектрического материалов.

Все изложенное справедливо и для случая, когда источник магнитного или электрического поля находится в полости экранирующей оболочки.

Что же касается экранирования вдоль оси у (вдоль большой полуоси эллипса), то в этом случае рост толщины оболочки всегда будет сопровождаться ростом эффективности экранирования.

3. С ростом µ и соответственно є эффективность экранирования поля Z_o (E₃) растет, так как в формулах (II) и (I2) величина F растет, а величина D уменьшается. С уменьшением μ и ϵ эффективность экранирования снижается. Как это видно из формулы (I3), при $\mu = \frac{a_1}{b_1}$ внешнее поле не экранируется, а при $\mu < \frac{a_1}{b_1}$ вместо экранирования происходит усиление внешнего поля в полости оболочки. При $\mu < \frac{a_1}{b_1}$ (и соответственно $\epsilon < \frac{a_1}{b_1}$) имеет место $\left| \frac{D}{sh_{31}} \right| > \left| \frac{F}{sh_{32}} \right|$ и как следствие этого, плотность зарядов σ_1 на внутренней поверхности оболочки растет и приближается к плотности зарядов σ_2 на внешней поверхности оболочки, ибо, как известно [4],

$$\sigma_{1} = \frac{1}{h\gamma} \cdot \frac{\partial \psi^{\mathrm{I}}}{\partial \gamma} - \frac{1}{h\gamma} \frac{\partial \psi^{\mathrm{I}}}{\partial \gamma} \Big|_{\gamma=\gamma_{1}} \sigma_{2} = \frac{1}{h\gamma} \cdot \frac{\partial \psi^{\mathrm{I}}}{\partial \gamma} - \frac{1}{h\gamma} \frac{\partial \psi^{\mathrm{II}}}{\partial \gamma} \Big|_{\gamma=\gamma_{2}} (37)$$

Здесь hү – масштабный коэффициент для координаты ү. Магнитостатический потенциал магнитного поля, созданного поверхностными зарядами, определяется по формуле

$$\Psi = \frac{1}{4\pi} \oint_{S} \frac{\sigma}{r} dS. \qquad (38)$$

Здесь S – одна из поверхностей эллиптического цилиндра, г – расстояние от dS до точки, в которой определяется Ψ . Следует заметить, что при $\mu < \frac{a_1}{b_1}$ (соответственно $\varepsilon < \frac{a_1}{b_1}$) сохраняется соотношение $\left|\frac{F}{e^{-Y_2}}\right| > \left|\frac{D}{e^{-Y_1}}\right|$, то есть во внешней области поле от внешней поверхности больше, чем от внутренней. Из выражения (I4) следует, что $\frac{D}{e^{-Y_1}} + \frac{F}{e^{-Y_2}} = 0$ при $\mu = -\frac{a_2a_1}{b_2b_1} < 0$, но, как известно, $\mu > 0$ и $\varepsilon > 0$.

Если же источник поля расположен в полости оболочки, то, как видно из формулы (27), при $\mu = \frac{d_1}{b_1}$ он не экранируется, а при $\mu < \frac{d_1}{b_1}$ вместо экранирования будет иметь место усиление поля источника. В этом случае плотность зарядов на внешней поверхности σ_2 растет и приближается к плотности зарядов σ_1 на внутренней поверхности. Следует заметить, что в случае экранирования магнитного поля речь идет о так называемых фиктивных магнитных зарядах.

Таким образом, эллиптическая цилиндрическая оболочка позволяет не только экранировать, но и усиливать магнитное или электрическое поля в направлении малой полуоси эллипса. В направлении же большой полуоси эллипса магнитное или электрическое поля могут только экранироваться, в этом направлении усиление их невозможно.

Литература

I. Ронинсон А.Д. Определение магнитостатических полей тонких ферромагнитных оболочек, ограниченных поверхностями второго порядка // Тр. Таллиннск. политехн. ин-та. 1978. № 408. С. 45-58.

2. Курнев С.Н., Волков М.Г. Экранирование внешнего однородного статического поля полым эллиптическим цилиндром // Известия вузов. Электромеханика. 1968. № 8. С. 3-7.

 Лебедев Н.В. Специальные функции и их приложение. М.-Л.: Госиздат физ.-мат. лит. 1963. С. 358.

4. Тамм И.Е. Основы теории электричества. М.: Госиздат техн.-теор. лит. 1954. С. 620.

5. Ронинсон А.Д. Общее решение магнитостатической задачи для сплошных ферромагнитных тел, ограниченных поверхностями второго порядка. Дефектоскопия АН СССР. 1983. С. 54-63.

6. Аполлонский С.М. Справочник по расчету электромагнитных экранов. Л.: Энергоатомиздат, 1988. С. 59.

A. Roninson

Solution of Magnetostatic and Electrostatic Problems for the Elliptical Cylinder

Abstract

The article gives the optimal and systematic solution of magnetostatic and electrostatic problems for the elliptical cylinder. For the first time the mathematical grounding and physical interpretation of the magnetostatic and electrostatic field anomalous screening effect in the direction of a smaller axis of the elliptical cylinder entanglement are presented. It is proved that the exceeding increase of screen thickness does not lead to the strengthening but to the lessening of screening efficiency in the direction of this axis. The material described enables an adequate operation on the screens having no circular or spherical symmetry, including their application not only for screening but also for enforcing magnetostatic and electrostatic fields in the direction of the minimum size screening entanglement. In the article greater requirements to the electric insulation materials quality are envisaged, since the presence of microcracks may lead to the increase of electric fields tension in the cracks cavities as well as to the insulation breakthrough.

A. Roninson

Magnet- ja elektrostaatilise ülesande lahendus elliptilise silindri jaoks

Kokkuvõte

Artiklis esitatakse magnet- ja elektrostaatilise ülesande kõige taielikum ja susteemikindlam lahendus elliptilise silindri jaoks. Esmakordselt on antud matemaatiline pohjendus ja fuusikaline selgitus magnet- ja elektrostaatiliste valjade anomaalse varjestamise efektile elliptilis-silindrilise katte luhema telje suunas. Samuti on tõestatud, et varje paksuse liigne suurendamine ei vii varjestusefektiivsuse suurenemisele selle telje suunas, vaid hoopiski vahenemisele, Artiklis esitatu võimaldab oskuslikumalt tootada varjetega, mis ei oma ring- või sfaarilist summeetriat. ja kasutada neid mitte ainult varjestamiseks, vaid ka magnet- ja elektrostaatiliste valjade tugevdamiseks varjestava katte luhima moodetega telje suunas. Artiklis toodu pohjal võib öelda, et isolatsioonmaterjalide kvaliteedinõuded tuleb muuta rangemaks, sest mikropraod võivad põhjustada pragude õõnsuses elektrivälja tugevnemist ja läbilööki.
₩ 707

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI TOIMETISED TPYJH TAJJJHHHCKOFO TEXHIYECKOFO YHIBEPCITETA

УДК 621.3.048 В.А. Веймер, Л.Х. Курик

ИЗМЕРИТЕЛЬ СКВОЗНОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Сквозная проводимость характеризует основное качество изолирующих покрытий, нанесенных на поверхность металла, защищаемого от корродирующего воздействия окружающей среды.

Ранее нами был описан индикатор качества противокоррозионной защиты [1], применение которого предполагает знание зависимости характеристик сплошности покрытий от сквозной проводимости.

Хотя в случае использования в датчиках одного конкретного электролита проводимость участка покрытия, ограниченного полем измерения, линейно зависит от площади сквозных дефектов в покрытии, то в случае применения электролита с другой удельной проводимостью, сквозная проводимость того же участка покрытия будет иной. Поэтому, при помощи описанного в [I] индикатора будет трудно оценить истинное качество покрытия.

Кроме того, для установки уровней индикации, необходимо при оценке коэффициента сплошности $K_{c} = I - S_{g} / S_{o}$, где S_{g} - площадь сквозных дефектов, S_{o} - площадь поля измерения, иметь возможность не только относительно, но и абсолютно определить уровень качества участка покрытия.

В основу индикации качества покрытия заложен принцип линейной зависимости сквозной проводимости G от коэффициента сплошности:

$$G = \chi_e \frac{S_o}{\langle d_i \rangle} (1 - K_c), \qquad (I)$$

где χ_e – удельная проводимость электролита, $\langle d_i \rangle$ – средняя длина токовой линии от измерительного электрода до металлической основы покрытия. Можно считать, что $\langle d_i \rangle \approx \langle d \rangle$, где $\langle d \rangle$ – средняя толщина изолирующего покрытия. При выводе формулы (I) считалось, что удельное сопротивление материала покрытия значительно больше, чем у электролита.

Как следует из (I), проводимость участка зависит также от толцины покрытия, которое реально может меняться в достаточно широких пределах (от долей до нескольких миллиметров). Это может привести к изменению G, при прочих равных условиях на один-два порядка. В случае индикации качества это не сказывается на объективности оценок, так как утончение покрытия (по сравнению с эталонным, относительно которого и ведется сравнительное измерение) приводит также к увеличению проводимости G как и уменьшение К_с, что также сигнализирует об ухудшении качества покрытия.

По другому обстоит дело при разработке нормативов на качество покрытий и выяснении причин ухудшения качества, то есть необходимости количественного определения уровня индикации. В этом случае необходимо измерение проводимости. Тогда, если известна удельная проводимость χ_e используемого электролита и средняя толщина покрытия <d>, можно определить коэфтициент сплошности

$$K_c = 1 - \frac{G < d}{\chi_e S_o}$$

то есть количественно определить качество покрытия.

Описываемый в данной работе измеритель сквозной проводимости позволяет определять сквозную удельную проводимость в пределах от 10⁻⁶ См/м до 10⁻² См/м на площади измеряемой поверхности I дм² на четырех диапазонах измерения с точностью ±10 % от предельного значения диапазона измерений.

Разработка прибора проходила в два этапа. Прибор, созданный на первом этапе, служил объектом тщательного исследования, в ходе которого выяснялись некоторые принципиальные недостатки схемы измерения, вызывающие систематические ошибки, учет которых оказался невозможным. Эти ошибки оказались связанными с процессами во входных цепях измерительной схемы, при попытке расширить пределы измерения прибора в сторону меньших величин удельной проводимости. Поэтому во втором варианте прибора была применена обработка измерительного сигнала, исключающая влияние указанных переходных процессов. Это позволило расширить на порядок предел измерения и повысить достоверность измерений. Ниже приводим описание принципа действия разработанного измерителя сквозной проводимости.

I. Принцип измерения

Прибор содержит три основные части: генератор меандра, датчик тока проводимости и измерительный блок.

С генератора меандра сигнал (с частотой З Гц и напряжением <u>+5</u> В относительно аппаратного нуля) подается на металлическую подложку покрытия.

Датчик, помещаемый на поверхность покрытия, представляет собой измерительный электрод с фиксированной площадью (стандарт – I дм²), ограниченный охранным кольцом. Из-за естественных неровностей исследуемого покрытия непосредственное наложение измерительного электрода на покрытие невозможно. Поэтому датчик и охранное кольцо покрыты мягким впитывающим влагу материалом, который покрыт тканью [1].

Измерительный электрод и охранное кольцо соединены в измерительную схему так, что их потенциалы равны, что и определяет аппаратный нуль.

Электрод смачивается водопроводной водой и прижимается к исследуемому участку. Измеряется сила тока, протекающего через промежуток: подложка покрытия – измерительный электрод. Из сказанного выше ясно, что величина силы этого тока несет информацию о качестве покрытия.

2. Блок-схема прибера

Блок-схема прибора приведена на рис. 1, а эпюры напряжений на рис. 2.

Генератор (I) генерирует прямоугольные импульсы с частотой 6 Гц (эпора I), а мультивибратор (2) формирует из их положительных фронтов короткие импульсы отрицательной полярности (эпора 2). Задний фронт этих импульсов запуска-



Рис. 1. Блок-схема измерителя сквозной проволимости.

ет делитель частоты (3), который формирует амплитудно-стабильный меандр частоты 3 Гц, строго симметричный относительно нуля и по длительности полупериодов (этора 3).

Через усилитель мощности (4) этот сигнал поступает на подложку контролируемого покрытия.



Рис. 2. Эпюры импульсов.

Селектор импульсов (5) формирует сигналы, управляющие ключами (IO) и (II) синхронного детектора (эпоры 4 и 5).

Сигнал с измерительного электрода поступает на вход прибора. Входную цепь образует дифференциальный операционный усилитель (6) со ступенчато регулируемой обратной связью (7). Прямой вход усилителя находится при нулевом потенциале, а измеряемый сигнал подается на инвертирующий вход. При таком включении выходное напряжение усилителя пропорционально входному току, т.е. току через исследуемый участок покрытия, причем потенциал измерительного электрода практически равен нулю (из-за обратной связи). Поэтому, можно заземлить охранный электрод, что позволяет исключить возникновение паразитных токов между измерительным электродом и охранным кольцом, а также создается возможность экранировки измерительного электрода, для уменьшения влияния внешних паразитных наводок.

Ступенчато изменяемая обратная связь (7) позволяет ступенчато изменять чувствительность прибора, т.е. зависимость выходного напряжения усилителя (6) от величины СИЛЫ входного тока, тем самым переключать диапазоны измерения. Резисторы обратной связи подобраны так, что на всех диапазонах измерения величина их сопротивления будет в десять раз меньше минимального сопротивления на данном пределе измерения. Поэтому значительно уменьшается влияние контактных потенциалов, так как напряжение смещения на входе усилителя, вызванное контактным э.д.с. между измерительным электродом и подложкой покрытия, будет по крайней мере в десять раз меньше, чем сама величина контактной э.д.с. Это, в свою очередь, исключает попадание усилителя в нелинейный режим усиления и кроме того уменьшает не менее чем в десять раз постоянную времени перезарядки емкости между подложкой покрытия и измерительным электродом.

С выхода усилителя (6) сигнал подается через симметризирующий конденсатор СІ на вход усилителя (8). Конденсатор СІ позволяет симметризировать измерительный сигнал относительно нулевого потенциала. Усилитель (8) (усиление по напряжению в ІО раз) обеспечивает требуемую для дальнейшей обработки величину сигнала. Усилитель (9) является инвертирующим повторителем (усиление равно единице).

Форма сигналов на выходах усилителей (8) и (9) приведена на эпюрах 6 и 7. Это одинаковые противофазные сигналы. Начальная часть полупериодов этих сигналов представляет собой экспоненциально спадающий участок импульса напряжения, которое устанавливается на некотором уровне. Такая форма сигнала обусловлена переходными процессами перезарядки емкости между подложкой покрытия и измерительным электродом. Конечная часть полупериода измеряемого сигнала, где процессы установления входного тока закончились, характеризует измеряемое активное сопротивление покрытия. Для выделения из полного сигнала именно этой части используется импульсное синхронное детектирование. Синхронный детектор состоит из ключей (IO) и (II), конденсатора C2 и согласующего усилителя (I2). В конце положительного полупериода измерительного сигнала открыт ключ (IO), в конце отрицательного полупериода – ключ (II). Конденсатор C2 заряжается до максимального значения напряжения в конце каждого полупериода (эпюра 8 на рис. 2). Резистор R предназначен для придания синхронному детектору интегрирующих свойств. Применение такого синхронного детектора позволяет значительно уменьшить влияние паразитных наводок.

Повторитель на усилителе (12) необходим для получения высокого входного сопротивления с целью избежания утечки заряда с конденсатора С₂ через низкое сопротивление стрелочного вольтметра (13).

Так как показание вольтметра (13) пропорционально силе тока в цепи измерительного электрода, то линейная шкала вольтметра проградуирована в единицах проводимости. Вторая, гиперболическая шкала проградуирована в единицах сопротивления.

Сопротивление (проводимость) реальных покрытий может меняться в зависимости от объекта в очень широком диапазоне. Поэтому, для удобства измерений в приборе предусмотрен автоматический выбор диапазона измерений (АВДИ). Система АВДИ собрана на двух компараторах (14) и (15) и логическом элементе (16), которые управляют блоком дискретной обратной связи (7) входного усилителя. При этом, компаратор (14) срабатывает, если измеряемое вольтамперметром (I3) напряжение заходит за предел шкалы. Компаратор (15) срабатывает, если напряжение на входе вольтметра больше, чем 0, I от конечного значения шкалы вольтметра. Таким образом система АВДИ стремится поддерживать показание вольтметра в пределах шкалы, ведя направленный поиск подходящего диапазона измерений. Выбранный прибором предел измерений индицируется блоком светодиодных индикаторов (17). Данный прибор имеет четыре диапазона измерений. Так как всегда устанавливается какой-либо один диапазон, то при включенном приборе всегда светится один из светодиодов, что одновременно индицирует включение прибора.

Пороговые элементы, включенные в цепь питания светодиодов, позволяют осуществить индикацию разряда батарей питания прибора. При недостаточной зарядке батарей, когда качественное измерение невозможно, светодиодный индикатор не срабатывает.

Прибор имеет малые габариты и массу (менее I кг) и он малочувствителен к различным климатическим условиям.

Эксплуатация прибора показала удобство в обращении с ним и достаточную надежность измерений, что по мнению авторов позволяет его принять в качестве прототипа для премышленной разработки. Тем более, что по данным, известным авторам, аналогов описанного измерителя сквозной проводимости не имеется.

Литература

I. Веймер В.А., Курик Л.Х., Синивеэ В.В. Индикатор качества противокоррозионной защиты // Тр. Таллиннск. политехн. ин-та. 1988. № 659. С. 109-115.

V. Veimer, L. Kurik

Cross-Conductance Measuring Device

Abstract

A device for measuring the cross-conductance of corrosion-protective layers is described in the article. With the help of the device the quality of improved protective layers could be tested. An original circuit design minimizes the effect of relaxation and polarisation processes upon the results.

An independent power supply and small dimensions make the above described device convenient to use.

V. Veimer, L. Kurik

Labivjuhtivuse mootja

Kokkuvõte

Artiklis kirjeldatakse seadet, mis võimaldab mõõta korrosioonivastaste kaitsekatete läbivjuhtivust. Seade võimaldab määrata kõrgendatud kaitseomadustega katete kvaliteeti. Originaalne skeem võimaldab minimeerida relaksatsiooni- ja polarisatsiooniprotsesside mõju mõõtmistulemustele.

Autonoomne toide ja väikesed gabariidid teevad seadme kasutamise mugavaks väge erinevate tingimuste korral. № 707

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИННСКОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

удк 621.3.048

В.А. Веймер, Л.Х. Курик, В.В. Синивеэ

УПРАВЛЯЕМОЕ ПЭВМ УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИФФУЗИИ ВЛАГИ В ЗАЩИТНЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

Важнейшими свойствами изолирующих диэлектрических противокоррозионных покрытий являются их малая водопроницаемость и высокая влагостойкость. Эти свойства определяются, с одной стороны, особенностями структуры покрытия – такими ::ак толщина, сплошность и слоистость, с другой – стойкостью к гидрохимическим процессам – таким как набухание, растворение водой составляющих покрытия, ускорение деполимеризации в присутствии влаги.

При разработке технологии нанесения и оценке качества покрытия необходимо знать, как начальные изолирующие свойства, так и динамику их изменения, вызванную проникновением воды в покрытие.

Процесс проникновения или степень диффузии влаги можно оценить определяя зависимость сквозного сопротивления от времени нахождения покрытия в воде или во влажной среде. Недостатками способа являются трудности технического характера в случае покрытий с высоким удельным сопротивлением материала, многослойных покрытий с различным удельным сопротивлением слоев, при наличии повреждений покрытия в виде микротрещин или дефектов других видов.

Больше информации о процессе диффузии дает конденсаторный метод, принцип которого разъясняет рис. І. Двумя обкладками конденсатора являются наполненный водой металлический цилиндр (І) и основание (З), на которое нанесено исследуемое покрытие (2). Емкость такого конденсатора в начальный момент (до проникновения воды в диолектрик) определяется размерами электродов, толщиной и диолектриче-

II6

ской проницаемостью материала покрытия (или прокладки между электродами). Так как диэлектрическая проницаемость воды значительно больше, чем у большинства некристаллических диэлектриков, то проникновение воды в диэлектрик сопровождается изменением емкости конденсатора C_x .



Рис. 1. Принципиальная схема датчика: 1 – металлический цилиндр; 2 – исследуемое покрытие или прокладка; 3 – металлическая основа; 4 – водяной электрод.

Эквивалентная схема рассмотренного конденсатора для переменного тока в первом приближении представляется в виде параллельно подключенных емкости C_x и сквозного сопротивления R_x , которые оба изменяются по мере проникновения воды в диэлектрик. Одновременное определение динамики этих величин дает дополнительную информацию о характере проникновения воды. Поясним это подробнее.

Изменение R_x обуславливается тем, что удельное сопротивление даже слабого электролита, каковой является применяемая в данной работе водопроводная вода, на много порядков меньше удельного сопротивления материала диэлектрического покрытия. Поэтому значительное уменьшение R_x при незначительном увеличении C_x указывает на замыкание электродов каналами электролитической проводимости, то есть на наличие в покрытии сквозных микротрещин, отверстий и других дефектов, тем самым, на нарушение начальной сплошности покрытия. Если, наоборот, росту C_x сопутствует сравнительно медленное уменьшение R_x , то можно сделать вывод о постепенной диффузии воды в материал покрытия по всей поверхности соприкосновения с водой, а по величине изменения C_x оценить среднюю глубину проникновения воды.

Исследуя динамику C_{\times} и R_{\times} одновременно, можно получить сведения об изменении характера диффузии в различные ее этапы. Это особенно важно в случае многослойных покрытий, которыми часто являются лако-красочные покрытия антикоррозионной защиты.



Рис. 2. Блок-схема измерения. Цифры указывают на эпюры напряжений, приведенные на рис. 3.

Принципиальная схема измерения приведена на рис. 2, а эпюры напряжения на входе (1) эквивалентной схемы измеряемого конденсатора и на выходе (4) измерительного усилительпреобразователя (УП) на рис. З под соответствующими номерами.

Применение линейно изменяющегося переменного напряжения позволяет сравнительно просто получить разделение информации об активной и реактивной составляющей полного сопротивления исследуемого конденсатора. Это поясняется на рис. 3. Так, если реактивная (емкостная) составляющая тока пренебрежимо мале ($C_x \rightarrow 0$), то ток на выходе эквивалентной схемы следует пропорционально входному напряжению, то есть активная составляющая выходного напряжения УП совпадает по форме с выходным напряжением генератора (эпюра 2 на рис. 3). Наоборот, если отсутствует активная составляющая тока ($R_x \rightarrow \infty$), то выходное напряжение УП будет иметь вид меандра с частотой входного напряжения. Для реального конденсатора форма выходного напряжения УП приобретает вид эпюры 4 (напряжение на выходе УП пропорционально току через исследуемый конденсатор).



Рис. 3. Эпюры напряжений:

1 - напряжение генератора; 2 - напряжение на выходе УП, если $C_{\chi} \rightarrow O$; 3 - то же, если $R_{\chi} \rightarrow \infty$; 4 - то же для реального объекта; 5 - временной спектр импульсов запуска измерительного цикла.

Для нахождения величин R_x и C_x следует определить напряжения в трех, указанных на эпюре 5, моментах времени и зная длительность t полупериода входного напряжения и его амплитуду U, можно рассчитать R_x и C_x по формулам:

$$R_{x} = \frac{2 R U(t - 2\Delta t)}{|U_{1} - U_{3}|t} \quad \text{M} \quad C_{x} = \frac{|U_{1} - U_{2}|t}{2RU},$$

где R - сопротивление обратной связи УП;

 U_1, U_2 и U_3 - напряжения на выходе УП в моменты времени t_1, t_2 и t_3 соответственно.

В принципе, для нахождения R_x и C_x было бы достаточно определить выходное напряжение УП в два момента времени, однако фиксация напряжения в трех точках позволяет исклочить влияние дрейфа нуля УП и этим существенно повысить точность измерений.



Рис. 4. Блок-схема устройства:

1 - управляемый по частоте генератор переменного линейно изменяющегося напряжения; 2 - эквивалентная схема измеряемого объекта; 3 - управляемый по усклению измерительный усилитель - преобразователь (УП); 4, 5, 6 - коммутируемые блоки аналоговой памяти; 7 - управляемый коммутатор, управляемый акалого-цифровой преобразователь (АЦП).

Полная блок-схема устройства приведена на рис. 4. Она содержит управляемый УП (3), выходное напряжение которого пропорционально входному току. При этом коэффициент преобразования ступенчато подбирается ЭВМ так, чтобы соблюдался оптимальный режим работы усилителя.

Выходное напряжение УП фиксируется элементами аналоговой памяти (4, 5, 6) в моменты поступления от генератора (I) трех маркировочных импульсов, соответствующих трем моментам времени в течение одного периода переменного тока.

Управляемый коммутатор (7) подбирает, согласно командам ЭВМ, в определенной последовательности напряжения U₁, U₂, U₃ и U, которые поступают на аналого-цифровой преобразователь (8). АЩП преобразсвывает эти напряжения, по командам от ЭВМ, в восьми-битовый двоичный код, который поступает на шину данных ЭВМ.

В свою очередь, с шины управления ЭВМ производится управление блоков устройства согласно программе и в зависимости от величины измеряемых параметров. Сигнал на выходе объекта измерения (2) зависит от величин C_x и R_x . Поэтому для выделения необходимых уровней напряжений U_c и U_R для различных объектов или при их изменении в процессе исследования одного объекта, необходимо автоматически изменять условия измерения. Так для сохранения U_c в оптимальных пределах следует автоматически подбирать частоту генератора (1), а для U_R - усиление УП (3). Соответствующее управление этими блоками производится ЭЗМ согласно разработанной программе.

Установка, созданная согласно описанному принципу, была испытана на реальных объектах.

В таблице I приведены результаты измерений двух марок прокладочной резины, а в таблице 2 трехслойного покрытия на эпоксидной основе.

Таблица І

Диффузия воды в резину

Образец I			Образец 2		
MUH R, MOM	С, пФ	Время, мин	R. MOM	С*, пФ	
I38	I47,8	0	35,6	209,I	
135	149,0	26	33,3	216,4	
I33	151,5	136	30,8	227,0	
I30	I53,0	220	29,7	233,2	
	ин R _x , Мом I38 I35 I33 I30	пин R _x , МОм С _x , пФ I38 I47,8 I35 I49,0 I33 I51,5 I30 I53,0	1 пин R _x , MOм C _x , пФ Зремя, мин 138 147,8 0 135 149,0 26 133 151,5 136 130 153,0 220	1 Образец / пин R _x , МОм С _x , пФ Зремя, мин R _x , МОм I38 I47,8 0 35,6 I35 I49,0 26 33,3 I33 I51,5 I36 30,8 I30 I53,0 220 29,7	

Таблица 2

Диффузия воды в краску

Образец І			Образец 2		
Время, мин	R _x , MOM	С _х , нФ	Время, мин	R _x , MOM	С _х , нФ
0	3,00	0,995	60	2,91	I,0I0
3 3	2,96	I,000	178	2,90	1,015
25	2,94	I,003	299	2,92	I,0I6
34	2,91	I,008	351	2,92	I,020

Плоские одинаковой толщины (5 мм) образцы резины накладывались на металлическую пластину. Цилиндрический электрод приклеивался к резиновому образцу (см. рис. I). Выход генератора подключался к плоскому электроду, а вход УП к цилиндрическому. Отсчет времени измерений начинался с момента заполнения цилиндрического электрода водой. Приведенные в таблицах значения R_xи C_x получены в результате усреднения двухсот измерений, проведенных за время околс одной минуты.

Как видно из таблицы I, первый образец резины значительно лучше по своим изолирующим и диффузионным свойствам, так как за примерно одинаковое время его сопротивление уменьшилось менее 6 %, а у второго образца почти на 17 %. С другой стороны, одинаковые пропорции изменений R_x и C_x (5,7 и 3,5 % для первого образца и I6,6 и I0,3 % для второго образца) указывают на одинаковый механизм проникновения воды, который судя по постепенному одновременному изменению R_x и C_x происходит предположительно по всей поверхности образцов (канальный характер проникновения незначительный).

Методика измерения диффузии в краску была аналогичная, описанной для резины. По результатам, приведенным в таблице 2, можно сделать вывод о канальном характере быстрого проникновения воды в краску (за полчаса R_x уменьшилось примерно на 3 % и далее не менялось). Однако глубина проникновения (или количество каналов) невелико. Тот факт, что C_x при этом за время около шести часов менялось плавно, указывает на постепенное заполнение водой поверхностного слоя храски или, что также вероятно, на межслойное растекание воды.

Приведенные примеры измерений показывают, что описанная установка позволяет, в результате применяемого в ней принципа измерения и возможности достаточно быстрой и обширной статистической обработки результатов измерений, выявить тенденции изменений измеряемых величин, которые в случае обычных одиночных измерений на реальных сбъектах не просматриваются, из-за сильного фона случайных отклонений.

I22

L. Kurik, V. Veimer, V. Sinivee

Computer Controlled Device Measures the Diffusion of Water in Dielectric Protective Layers

Abstract

A device that enables to estimate the diffusion of water into dielectric corrosion-protective layers by means of measuring the deviation of capacity C and cross-resistance R is described in the paper. Lineary changing alternative current is used for measurements.

The above described device is controlled by a computer programme which enables to find most suitable conditions for measuring by varying the gain of input amplifier and output frequency of the generator.

High speed of measuring and advanced data processing allow to learn more about the peculiarities of the diffusion of water. Results showing the diffusion of water in layers of rubber and colour are also given.

The device described could also be used for measuring the impedance on low frequencies of various objects.

V. Veimer, L. Kurik, V. Sinivee

Personaalarvutiga juhitav seade vee difusiooni maaramiseks dielektrilistes kaitsekihtides

Kokkuvõte

Artiklis kirjeldatakse seadet, mis võimaldab mahtuvuse ja läbivtakistuse muutuste määramise kaudu uurida vee difusiooni korrosioonivastastesse dielektrilistesse katetesse. Seade, mis töötab lineaarselt muutuval vahelduvvoolul, on juhitav arvutiga, mille programmi alusel toimub automaatne sobivate möötmistingimuste (sisendvõimendi võimendusteguri ja generaatori sageduse) valik.

Kullaldane töökiirus ja möötmistulemuste statistiline töötlus võimaldab uurida vee difusiooni isearasusi.

Näidetena on esitatud mõõtmistulemused vee difusiooni kohta kunni- ja värvikihtides.

Seadet võib kasutada madalsagedusliku impedantsi mõõtmiseks mitmesugustel objektidel.

I24

ТАЛЛИННСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ Труды ТТУ № 707

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ Полупроводниковые материалы X1

На русском языке Отв. релактор А. Сауга Техн. редактор В. Ранник Сборник утвержден коллегией Трудов ТТУ 2/ Подписано к печати 03.12.90 Формат 60х90/16 Печ. л. 7,75 + 0,5 приложение Уч.-изд. л. 6,55 Тираж 300 Зак. № 875 Цена 3 руб. 30 коп. Таллиннский технический / 200108 Таллинн, Эхитая / Ротаприят ТТУ, 2000/

Цена 3 руб. 30 коп.

