

РЕФЕРАТ

Отчет 42 с., 1 кн., 35 рис., 2 табл., 30 источн.

ПОРФИРИН, НАНОЧАСТИЦА, ТАНТАЛ, ТУННЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, АРСЕНИД ГАЛЛИЯ, ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ, СПЕКТР, УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ АЛМАЗЫ, АЛЮМИНИЙ, СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЕ, КОЭФФИЦИЕНТ ПРОПУСКАНИЯ

Объект исследования – тетрапиррольные соединения – продукты кислотно-основных равновесий в ядре тетрапиррольного макроцикла; кристаллические сферические наночастицы; слои на поверхности тантала, полученные при легировании ускоренными ионами переходных металлов; тонкие пленки поли[2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилена] (МЕН-PPV); образцы кристаллов (111) GaAs с имплантированными ионами Al⁺; фрезерный инструмент ZrN и Mo–N покрытия; характеристики пропускания полупроводниковых материалов в микроволновой области а магнитном поле.

Цель работы – Изучение спектрально-люминесцентных характеристик тетрапиррольных соединений – продуктов кислотно-основных равновесий в ядре тетрапиррольного макроцикла; разработка численно-аналитических методов статистического описания кристаллических систем; исследование микроструктуры и состава слоев на поверхности тантала, формируемых путем легирования ускоренными ионами переходных металлов; изучить возможность применения методов сканирующей туннельной спектроскопии и фотоассистированной сканирующей туннельной микроскопии для исследования локальных (на нанометровых масштабах) свойств поверхности тонкопленочных структур и наноструктур на основе органического полупроводника поли[2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилена] (МЕН-PPV); изучение кинетики накопления дефектов структуры в кристалле (111) GaAs, облучаемой ионами алюминия энергией 60 кэВ и различными дозами при комнатной температуре; сформировать методом конденсации с ионной бомбардировкой (КИБ) на лезвиях ножей из твердого сплава (WC – 3 вес.% Co) фрезерного инструмента ZrN и Mo–N покрытия, разработать методику осаждения и сформировать на поверхности ZrN и Mo–N покрытий, исследовать физико-механические свойства (структуру, фазовый и элементный состав, микротвердость, износостойкость) сформированных слоев и модифицированного инструмента; разработка методики эффективного управления пропусканием полупроводниковой пластины в микроволновой области, помещенной в магнитное поле, с помощью создания большой концентрации носителей.

Методы исследования – квантово-химические расчеты, абсорбционная спектроскопия; двухуровневый статистический метод описания неоднородных систем, основанный на одновременном использовании вариационного метода и модифицированного статистического метода условных распределений; сканирующая электронная микроскопия, рентгеновский энергодисперсионный электронно-зондовый микроанализ, спектрометрия резерфордовского обратного рассеяния; сканирующая туннельная спектроскопия, фотоассистированная сканирующая туннельная микроскопия; метод резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия с $E_0 = 1$ МэВ в сочетании с каналированием ионов (РОРКИ). Спектры РОРКИ ионов гелия регистрировались поверхностно-барьерным детектором с $\Delta E = 15$ кэВ в условиях стандартной ($\theta = 150^\circ$) геометрии. При этом достигалось разрешение по глубине в 8,8 нм/канал; ионно-плазменная обработка лезвий ножей; детектирование излучения инфракрасного, миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов.

нм/канал; ионно-плазменная обработка лезвий ножей; детектирование излучения инфракрасного, миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов.

Полученные результаты – Изучены взаимосвязи периферического замещения и основности ядра тетрапиррольного макроцикла. С использованием абсорбционной спектроскопии и цикла Фёрстера оценена величина изменений основности порфиринового макроцикла при заселении нижнего возбужденного S_1 состояния ΔpK_a для незамещенной молекулы порфина и шести 5,10,15,20-арилзамещенных производных, отличающихся количеством и расположением фенильных и мезитильных групп. Целью работы являлось изучение взаимосвязи периферического замещения и основности ядра тетрапиррольного макроцикла. Проведен анализ изменения основности для равновесий между свободным основанием и монопротонированной формой – ΔpK_{a3} , и между монопротонированной и дважды протонированной формами – ΔpK_{a4} . Установлено, что величина и направление изменения ΔpK_{a3} и ΔpK_{a4} существенно зависят от архитектуры периферического замещения макроцикла. Молекула порфина в нижнем возбужденном S_1 состоянии является более сильной кислотой, чем в основном, а для 5,10,15,20-арилзамещенных производных обнаружен рост основности в S_1 состоянии с увеличением количества фенильных заместителей.

Разработана методика расчета структурных и термодинамических характеристик молекулярных систем с наноразмерными неоднородностями полей плотности. В результате рассчитаны потенциалы средних сил, унарная и бинарная функции распределения, радиальное поле смещений узлов решетки на границе наночастицы, среднеквадратичные отклонения частиц от узлов деформированной решетки, функционалы энтропии, внутренней энергии, свободной энергии и большого термодинамического потенциала наночастицы и окружающей ее флюидной среды. Как следствие этого определено равновесное поле плотности в межфазной области системы «кристаллическая наночастица – однородная газовая среда» при температуре ниже тройной точки ($\theta = 0,6$).

Формирование легированных слоев на поверхности образцов из тантала проведено методом ионно-ассистированного осаждения металлов из плазмы электродугового разряда в режиме ассистирования ускоренными ионами осаждаемого металла. В качестве легирующих выбраны следующие переходные металлы: V, Er, Gd, Dy, Ho, Pt. Сформированы многокомпонентные слои, в состав которых входят атомы материала подложки (тантала), легирующих элементов, а также примеси кислорода.

Выполнено исследование пленок поли[2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилена (МЕН-PPV) методами сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) и фотоассистированной сканирующей туннельной микроскопии (фото-СТМ). Установлены особенности изменения полученных методом СТС локальных вольтамперных характеристик туннельного контакта платиноиридиевый сплав/МЕН-PPV в условиях освещения зеленым лазером. Обнаружено влияние освещения на СТМ-изображения поверхности пленок МЕН-PPV, проявляющееся в виде увеличения вертикальной координаты точек на участках изображения, полученных при освещении пленок светом с длиной волны, поглощаемой материалом пленки. Полученные результаты показывают возможность применения методов СТС и фото-СТМ для наномасштабного фазового анализа композитных пленок.

В результате выполненной работы с применением метода РОРКИ установлено, что имплантация больших доз ионов, приводящая к полной аморфизации поверхностного слоя кристалла, является нежелательным процессом, так как может приводить к ухудшению электрических свойств имплантированного слоя кристалла

GaAs. В нашем случае имплантация при комнатной температуре ионов алюминия до доз $1,35 \cdot 10^{15} \text{ Al}^+/\text{см}^2$ не приводит к аморфизации поверхностного слоя, а в случае применения более высоких доз имплантации для снижения слоевой концентрации дефектов потребуется дополнительный отжиг образцов. Рост уровня деканализации за пиком повреждений обнаруживает тот факт, что в кристалле GaAs могут формироваться дефекты структуры разного типа. Полученные зависимости повреждения структуры GaAs от дозы ионов в различных условиях согласуются с действующими моделями разупорядочения полупроводников при ионном внедрении.

Исследованы параметры резания экспериментального инструмента при плоском фрезеровании древесины дуба. Экспериментальным инструментом являлась торцевая фреза со сменными ножами. Ножи были изготовлены из быстрорежущей стали HS 18-0-1-5 (ISO 4957:1999). Два фрезерных ножа были дополнительно обработаны различными ионно-плазменными покрытиями методом КИБ. На поверхность ножа В было осаждено многослойное AlTiCrN покрытие, ножа С — MoC покрытие. Результаты измерений показали, что мощность резания для торцевого фрезерования увеличивается с увеличением длины фрезерования для всех трех исследуемых ножей фрезы. Максимальная мощность резания была измерена для фрезы с ножом С. Установлено, что параметр шероховатости Ra поверхности древесины практически не изменяется для ножей В и С во всем диапазоне применяемых скоростей подачи, а также незначительно уменьшается (до 5 мкм) при увеличении длины фрезерования и практически не зависит от обработки лезвий ножей фрезы.

Исследовано влияние внешнего магнитного поля и интенсивности облучения поверхности полупроводника (*n*-Si) на коэффициент пропускания субмиллиметровых волн. Получены и проанализированы зависимости коэффициента пропускания субмиллиметрового излучения от мощности фотовозбуждения и индукции магнитного поля.

ВВЕДЕНИЕ

Проявления основных свойств, которые заключаются в присоединении к атомам азота пирролениновых колец в ядре тетрапиррольного макроцикла одного либо двух протонов часто встерчаются для природных и синтетических порфиринов. Достаточно очень малой концентрации кислоты (для некоторых производных достаточной является концентрация протонов при растворении в протонных растворителях), чтобы произошло протонирование в ядре тетрапиррольного макроцикла [1], причем в зависимости от концентрации протонов (рН) в растворе можно стабилизировать как монопротонированные, так и дважды протонированные формы. Из-за легкости получения протонированных форм порфиринов, в отличие от их депротонированных форм, основные свойства порфиринового макроцикла детально изучены для большого числа производных порфиринов, которые различаются архитектурой периферического замещения [1–5]. Вместе с тем, необходимо отметить, что основное внимание в большинстве исследований уделялось изучению кислотно-основных свойств производных порфиринов в основном электронном состоянии, в то время как сведения о кислотно-основных равновесиях в возбужденных электронных состояниях порфиринов носят фрагментарный характер. Поэтому изучение кислотно-основных свойств в возбужденных состояниях является актуальной задачей. Полученные данные сопоставляются с изменениями молекулярной конформации исследованных соединений при формировании протонированных форм для дифференциации структурных и электронных вкладов в величину основности.

Актуальность проведенных статистических исследований свойств малых атомных или молекулярных кластеров, в том числе и наночастиц, в различных агрегатных состояниях, обусловлена тем обстоятельством, что в настоящее время практически повсеместно и весьма интенсивно разрабатываются различные экспериментальные методики получения наноматериалов, содержащих наночастицы, обладающие, как правило, уникальными свойствами.

Ранее в работах [6–9] была изложена методика численного решения полной системы интегральных и алгебраических уравнений для гетерогенной системы, содержащей кристаллическую наночастицу внутри флюидной среды (газа или жидкости), которая разработана в рамках двухуровневого статистического метода [10, 11]. Он базируется на совместном использовании метода коррелятивных функций Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона (ББГКИ), метода условных распределений Ротта [12] и метода термодинамических потенциалов. В случае неоднородных систем эти потенциалы являются функционалами поля плотности среды, которое задается дискретным полем чисел заполнения молекулами ячеек метода условных распределений Ротта. Двухуровневый статистический метод позволяет реализовать учет неоднородного распределения средних чисел заполнения n_i ячеек по всем объему V системы, форма и размеры которых претерпевают существенные изменения вблизи границ кристаллических наночастиц. Для этого используется R_{11} -приближение, которое учитывает множество наиболее вероятных состояний конденсированной системы из N молекул в объеме V . Количество микроячеек M в этом приближении превышает число N молекул в наночастице и окружающей ее флюидной среде. Поэтому некоторые микроячейки с определенной вероятностью могут быть вакантными. В результате числа заполнения n_i ячеек меньше единицы, а поле их распределения по объему отражает неоднородность поля плотности в объеме наночастицы и окружающей среде.

В двухуровневом статистическом методе используются потенциалы φ_{ij} средних сил [11, 12], которые в силу неоднородности гетерогенной системы являются функционалами от искомым полей чисел заполнения n_p ячеек. Центры ячеек принадлежат координационным сферам с номерами p ($p = 1, 2, \dots, P$) относительно центра сферической наночастицы.

Потенциалы φ_{ij} средних сил численно определяются в результате решения достаточно сложной системы статистических интегральных и алгебраических уравнений. В модифицированной численной методике решения этой системы усреднение потенциала Леннард-Джонса и других функций проводится по областям локализации функций распределения в виде сфер с радиусами b_p , внутри которых унарные функции \bar{F}_{11}^* считаются постоянными. Эти радиусы связаны со среднеквадратичными отклонениями σ_p молекул от центров ячеек, т. е. ГЦК решетки. В результате микро- и макроструктура сферической наночастицы с неоднородным радиальным профилем плотности описывается дискретными наборами чисел заполнения n_p и радиусов b_p сфер.

Легирование поверхности материалов с применением ионных пучков обеспечивает возможность введения в очень тонкий приповерхностный слой контролируемых количеств любой примеси на атомном уровне в неравновесных условиях. Определенный интерес представляет ионно-лучевое легирование атомами металлов функциональных материалов, свойства которых определяются в основном составом поверхности. К числу таких материалов относятся катализаторы химических реакций, в частности электрокатализаторы (электроды электрохимических устройств).

Материалы, используемые в качестве основы электрокатализаторов, должны обладать электропроводностью, достаточной химической и электрохимической стабильностью. Перечисленным требованиям удовлетворяют так называемые вентильные металлы (алюминий, титан, тантал), на поверхности которых в атмосферных условиях образуются плотные оксидные пленки, защищающие от коррозии.

Тантал – редкий металл, в земной коре на его долю приходится 0,0002 %. Характеризуется высокими механическими свойствами, к которым можно отнести пластичность и твердость, сочетание которых нехарактерно для других металлов. Плотность тантала составляет $16\,654\text{ кг/м}^3$; температура плавления 3017°C ; удельное электрическое сопротивление – $12,45 \cdot 10^{-8}\text{ Ом}\cdot\text{м}$. Тантал относится к вентильным металлам; благодаря наличию на поверхности плотной оксидной пленки, он в высокой степени устойчив к химической коррозии; взаимодействует лишь с HF и расплавами щелочей. Обладает геттерными свойствами, биологической совместимостью [13]. Благодаря совокупности свойств металл находит самые разнообразные применения.

Одним из таких применений является изготовление электродов электрохимических устройств – электролизеров и топливных элементов [14]. Соответствующие электрохимические процессы в таких устройствах требуют наличия катализаторов. В качестве каталитических используются металлы платиновой группы и другие переходные металлы.

Целью работы явилось формирование на поверхности тантала слоев, легированных обладающими каталитическими свойствами переходными металлами, и исследование микроструктуры и состава получаемых слоев.

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) является одним из мощных современных методов исследования морфологии и локальных свойств поверхности твердого тела, нашедшим широкое применение в различных областях науки и тех-

нологии [15]. Фотоассистированная сканирующая туннельная микроскопия (фото-СТМ) представляет собой сканирующую туннельную микроскопию в условиях внешнего освещения исследуемой поверхности и сочетает высокое пространственное разрешение сканирующей туннельной микроскопии с энергетической селективностью оптической спектроскопии, благодаря чему может быть использована для наномасштабного фазового анализа [16]. Сканирующая туннельная спектроскопия (СТС) заключается в измерении функции $dI/dU(U)$, т. е. производной вольт-амперной характеристики туннельного зазора, которая отражает локальную плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми [17]. Обладая рекордным латеральным разрешением в несколько ангстрем, СТС позволяет получать информацию об электронной структуре. Полимерный полупроводник поли[2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилена] (МЕН-PPV) является широко исследуемым материалом, перспективным для использования в органических солнечных элементах (OPV-cells), органических полевых транзисторах (OFET), органических светоизлучающих диодах (OLED) и перовскитных солнечных элементах [18].

Цель данной работы – изучить возможность применения методов сканирующей туннельной спектроскопии и фотоассистированной сканирующей туннельной микроскопии для исследования локальных (на нанометровых масштабах) свойств поверхности тонкопленочных структур и наноструктур на основе органического полупроводника поли[2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилена] (МЕН-PPV).

Имплантация ионов Al^+ в GaAs интересна в связи с возможностями синтеза арсенида алюминия–галлия – тройного соединения мышьяка с трехвалентными алюминием и галлием, переменного состава, который выражается химической формулой $Al_xGa_{1-x}As$. При этом возможно также получение AlGaAs применяемого в промежуточных слоях полупроводниковых гетероструктур для вытеснения электронов в слой чистого арсенида галлия. Соединение AlGaAs может быть использовано для создания полупроводниковых лазеров ИК-диапазона, фотодатчиков, использующих эффект квантовой ямы [19].

При имплантации ионов в полупроводниковые материалы электрофизические свойства модифицированных поверхностных слоев в значительной степени определяются не только видом и количеством добавок, но и еще и формирующимися в них во время и после имплантации радиационными дефектами.

Современное развитие технологии деревообработки требует применения износостойкого материала инструмента, выдерживающего большие динамические и вибрационные нагрузки в связи с использованием высоких скоростей резания. При использовании в качестве материала инструмента быстрорежущих сталей большое значение приобретает их теплостойкость.

Известно, что твердость материала лезвия ножа инструмента имеет важное значение для сохранения остроты режущей кромки лезвия. С другой стороны, кромка лезвия ножа не должна испытывать хрупкий излом или скалывание в процессе работы. Поэтому для создания лучшей комбинации указанных двух характеристик применяют различные виды обработки материала лезвия (термообработка, шлифовка и т. п.) или ее поверхности (метод конденсации из газо-плазменной фазы с ионной бомбардировкой (КИБ), магнитно-импульсная обработка и др.). Установлено, что одним из наиболее эффективных способов модификации поверхности стальных и твердосплавных лезвий ножей инструментов является метод КИБ, с помощью которого сформированные ионно-плазменные покрытия на базе нитри-

дов тугоплавких металлов (Ti, Mo, Zr, Cr и др.) существенно увеличивают период стойкости инструмента.

Кроме того, кинематические параметры резания существенно влияют на период стойкости лезвия ножа. При оптимальном подборе кинематических параметров резания увеличивается период стойкости ножа. Шероховатость поверхности как одно из важнейших свойств конечных изделий из дерева во многом зависит от особенностей структуры древесины, направления волокон древесины и характеристик режущего инструмента.

Поэтому целью работы, представленной в данной статье, было исследование влияния КИБ обработки ножей торцевой фрезы на ее режущую способность.

Возможность управления потоками СВЧ-излучения через полупроводниковые пластины с помощью поверхностно-рекомбинационных и плазменно-резонансных эффектов исследовалась в работах [25, 26]. Показано [27], что при толщине полупроводникового образца, меньшей характерной диффузионной длины носителей, отражение от полупроводника существенно зависит от свойств поверхности полупроводникового элемента и в частности от скорости поверхностной рекомбинации носителей. Применение эффекта Фарадея для регулирования потока СВЧ-излучения является малорезультативным из-за низкой постоянной Верде.

Одним из способов эффективного управления пропусканием полупроводника в области частот 50–300 ГГц является создание достаточно большой концентрации носителей в объеме в сочетании с наложением магнитного поля. В указанной области частот для широкого круга полупроводниковых материалов существуют резонансные частоты. Резонансы соответствуют определенным сочетаниям плазменной и циклотронной частот, при которых диэлектрическая проницаемость образца и коэффициент пропускания имеют экстремальные значения. Применение вспомогательного магнитного поля, в которое помещается образец, приводит к магнитоплазменному резонансу, который может достигаться при изменении магнитного поля.

Избыточная концентрация, определяющая плазменную частоту, может создаваться излучением от внешнего источника. Циклотронную частоту определяет эффективная масса носителей, магнитное поле и его ориентация. Подбирая мощность фотовозбуждения полупроводникового элемента и магнитное поле, можно добиться эффективного ослабления потока СВЧ-излучения. Наиболее предпочтительным является использование таких частот, избыточных концентраций и магнитных полей, при которых имеет место плазменное отражение. При таких параметрах диэлектрическая проницаемость близка к нулю и коэффициент пропускания минимален. В данной работе исследовалось влияние внешнего магнитного поля и интенсивности облучения поверхности полупроводника на коэффициент пропускания миллиметровых волн.