**Синтез наноразмерных структур металлов электроразрядным методом**

В последние годы все большее внимание уделяется исследованию физических и химических свойств наноразмерных структур, включая металлические и металлсодержащие структуры, разработке методов и изучению закономерностей их синтеза, выяснению возможностей их применений при создании сверхминиатюрных устройств. Уже сейчас на основе нанотехнологических разработок производятся и применяются материалы с повышенными прочностными характеристиками, бактерицидными, магнитными и каталитическими свойствами. Такие материалы необходимы для решения проблем современной энергетики, химической промышленности, биотехнологии, медицины, защиты окружающей среды. Для успешного внедрения нанотехнологий в промышленность необходимы эффективные методы синтеза наноразмерных частиц металлов и создания нанокомпозитных материалов с заданными свойствами.

Метод электрической эрозии в жидкости, применяемый для синтеза наноструктур сравнительно недавно, характеризуется низкой себестоимостью и достаточно высокой производительностью [1]. Среди преимуществ этого метода следует отметить высокую эффективность, простоту отделения нежелательных продуктов (микрочастиц) посредством седиментации, возможность создания композитных структур при участии атомов, образующихся в результате разложения молекул жидкости, в которой производится разряд. Продемонстрированы возможности данного метода для синтеза наноразмерных порошков металлов, их оксидов и карбидов [2].

В настоящей работе исследовано влияние параметров разряда и рабочей жидкости на

свойства, морфологию и компонентный состав наноструктур меди и оксида цинка формируемых методом электрической эрозии в жидких средах.

Экспериментальная установка схематически показана на рис. 1. Для инициирования электрического разряда в жидкости использовался модифицированный источник питания на базе генератора переменного тока типа ДГ-1. Генератор может работать в дуговом и искровом режимах, и рассчитан на работу от сети переменного тока с частотой 50 Гц и напряжением 220 В. Типичные осциллограммы зависимости тока от времени дугового (а) и искрового (б) разрядов приведены на рис. 2.

Импульсные разряды генерировались между двумя электродами, помещенными на глубину 3 см в 100 мл жидкости. В качестве материала электродов в данной работе были выбраны медь (Cu) и цинк (Zn). Электроды имели форму параллелепипеда с сечением 0,2×0,4 см и длиной 2 см, разрядный промежуток составлял 0,3 мм. Для исследования влияния рода жидкости и параметров разряда на морфологию и компонентный состав формируемых медьсодержащих наночастиц, их синтез был выполнен в 0,001 M водном растворе хлорида меди II и в этаноле. Для получения ZnO в качестве рабочей жидкости использовали дистиллированную воду, поскольку для практического применения важен оксид цинка [3], а применение органических жидкостей может приводить к формированию в зоне разряда углеродсодержащих частиц и собственно углерода.

Синтезированные образцы были получены в виде коллоидных растворов. После предварительного осаждения в течение 15 минут крупные частицы оседали на дно кюветы. Верхний слой жидкости сливался, исключая тем самым крупные частицы из образца. Коллоидные растворы были исследованы методами спектрофотометрии (спектрофотометр Cary – 500 Scan) и просвечивающей микроскопии (микроскоп LEO 906Е). Исследование фазового состава порошков, образуемых при испарении коллоидного раствора проводилось методом рентгеноструктурного анализа (XRD) на дифрактометре Bruker D8 – Advance.

Типчные ПЭМ-изображения наночастиц меди, полученных методом электрической эрозии представлены на рис. 3. Инициирование электрического разряда между двумя медными электродами в водном растворе хлорида меди II приводит к формированию наночастиц с размерами от 3 до 40 нм (рис. 3 (а, б)). Однако, как было установлено экспериментально из данных электронно-микроскопического анализа, параметры разряда существенно не влияют на морфологию частиц. Так, мелкие частицы (~ 3 нм), присутствуют в образцах полученных как в искровом (рис. 3 (б)), так и в дуговом разряде (на рис. 3 (а) не показано). Наличие вокруг частиц более светлой (по сравнению с ядром) оболочки (рис. 3 (а)), можно объяснить образованием оксидного слоя на поверхности медных частиц. Подобные частицы наблюдались также в образцах, получаемых и в искровом разряде.

На рис. 3 (в) представлена микрофотография наночастиц меди, приготовленных в этаноле в искровом разряде. Образец содержит мелкие (~ 6 нм) частицы меди. При этом Однако при разряде в этаноле не наблюдается образования оболочечных частиц, вероятно, это происходит из-за наличия углерода в растворе, подавляющем окисление меди [4]. Фазовый анализ образцов показал, частиц определено, что синтезированный при искровом разряде в CuCl2 порошок содержит 46,1% Сu, 46,8% Cu2O и 7,1% Cu2(OH)3Cl, а в этаноле – 69,8% Сu и 30,2% Cu2O.

ПЭМ-изображения наноструктур оксида цинка приведены на рис. 4. Плотное расположение нанопроволок полученных при дуговом разряде в воде затрудняет корректное измерение размеров. Помимо беспорядочно расположенных наноструктур в образце приготовленном при искровом разряде между двумя цинковыми электродами наблюдаются агломерированные кластеры, состоящие из почти сферических частиц со средним размером около 15 нм. Рентгеноструктурный анализ образцов показал наличие в порошке более 90% оксида цинка.

Таким образом, в работе продемонстрировано, что электроразрядный метод синтеза позволяет получать наноразмерные частицы меди, компонентный состав и морфология которых зависят от сорта растворителя и практически одинаковы при синтезе в дуговом и искровом разрядах. Просвечивающая электронная микроскопия показала, что размеры формируемых частиц лежат в пределах 3 – 50 нм. Инициализация разряда в дистиллированной воде между двумя цинковыми электродами приводит к формированию нанопроволок оксида цинка, в случае искрового разряда возможно формирование сферических частиц, которые скапливаются в агломераты.

Мелкие по величине энергии связи электронов термодоноры (ТД) в электронном кремнии, происхождение которых чаще всего связывают с атомами кислорода [1], разрушаются при высокой температуре (900, 950, 1000°C), выдержка при которой сопровождается последующей закалкой [2]. Остающиеся после этого электроны в зоне проводимости при T=300°C определяются концентрацией основной легирующей примеси с мелким энергетическим уровнем в запрещенной зоне, например, фосфором. Если же охлаждение медленное, а время выдержки при высокой температуре в пределах часа, то количество термодоноров, успевающих вновь образоваться за время охлаждения, может превысить первоначальную концентрацию и только последующие циклы термообработки (ТО) способны удалить термодоноры в такой же мере как после закалки [2]. Из этих фактов, принимая во внимание одинаковость внешних манипуляций при каждом цикле, то есть одинаковость температурных воздействий на материал в каждом цикле, и немонотонность концентрации остающихся термодонорных состояний от цикла к циклу, можно предполагать, что строение термодоноров при цикле меняется в сравнении с исходными, хотя генетически они, возможно, взаимосвязаны. Например, присоединение какого-либо дефекта к исходному ТД в процессе медленного охлаждения, скорее всего, изменит величину энергии электронного связанного состояния в запрещенной зоне полупроводника. Если эти изменения зависят от числа присоединенных дефектов и доли ТД, таким образом модифицированных, то от цикла к циклу могут изменяться свойства ТД до полного, необратимого в данных условиях, исчезновения проявления ими свойств мелких донорных состояний. Немонотонность в концентрации ТД можно связать с наличием определенного резервуара атомов кислорода, которые при первых циклах способны образовать дополнительные ТД, идентичные исходным. Важно заметить, что хотя при закалке образца после первого цикла и после последовательности циклов (10 циклов) ТО удельные сопротивления одинаковы, что говорит об удалении ТД, но как видно из вышеописанных рассуждений, механизм этих удалений различен. Это подтверждается тем фактом, что закаленный образец после последующей обработки с медленным охлаждением уменьшает свое сопротивление почти до изначального значения, то есть восстанавливает ТД. Если считать, что эти ТД связаны с кислородом, то восстановление их концентрации свидетельствует, что при медленном охлаждении кислород возвращается в те позиции, которые он имел в исходном материале, то есть при закалке зародыши исходных ТД сохранились, образующие их атомы не ушли далеко от исходных позиций. На образцах после многих циклов такого изменения, естественно, нет: они становятся стабильными по величине удельного сопротивления к термообработкам в последующих аналогичных циклах. Контроль внутреннего состояния кристалла после различного числа циклов ТО проводился с помощью последующей диффузии золота при 900°C и 950°C в течение 1 ч с медленным нагревом и охлаждением. Используется хорошо известное свойство узельных атомов золота в кремнии связывать свободные электроны в заметном количестве (до 1014 см-3) даже при комнатной температуре, что обусловлено глубоким электронным энергетическим уровнем EC – 0.54 эВ и соответствующей величиной растворимости Au в Si при данных температурах. Обнаружилась особенность: в образцах с бóльшей концентрацией ТД (меньше число циклов предварительной ТО с медленным охлаждением) концентрация остающегося электрически активного акцепторного золота больше: примерно один атом на каждый ТД. Однако, если материалы затем без слоя золота на поверхности нагреть до температуры диффузии и закалить на воздухе (или в масле), то величины удельного сопротивления у всех образцов различного числа циклов становятся одинаково высокими, как у образцов с большим числом циклов предварительной ТО с медленным охлаждением сразу после диффузии золота. То есть получается, что атомы золота проявляют акцепторные свойства в двух каких-то разных состояниях, одно из которых связано с ТД (кислородом), а другое нет. Если же еще раз нагреть образцы до тех же температур и медленно охладить, концентрация электронов вновь возрастет (сопротивление упадет) для образцов с малым числом циклов предварительной ТО, а с большим числом циклов останется неизменной, то есть для этих материалов имеет место термостабильность по удельному сопротивлению. Она определяется тем, что в образцах необратимо уничтожены термодоноры предварительными ТО и акцепторное золото сохранено в местах наибольшей энергии связи (в узлах, рядом с фосфором, когда примерно 1 атом золота на 1 фосфора); избыточное золото, перемещаясь по межузлиям за время медленного охлаждения, связалось на внешних границах раздела фаз [3]. В области нахождения зародышей исходных ТД при высокой температуре должны быть определенные силовые поля, отличающиеся от средних в кристалле, способствующие локализации атомов золота даже при повышенных температурах. Однако реализация акцепторного свойства атомов золота зависит от состояния ТД, то есть от его устройства в решетке: при закалке оно таково, что не способствует проявлению акцепторного состояния, а при медленном охлаждении способствует. Концентрация ТД определяет остаточный фон электронов проводимости, если он превышает концентрацию от мелких доноров – атомов фосфора.

Форма кривых релаксации неравновесной фотопроводимости, возбуждаемой импульсным излучением с длиной волны 1055 нм, определяемая по форме соответствующего изменения отраженной от образцов мощности СВЧ диапазона (λ=3 см) [4], проявляет особенности в зависимости от термоистории. Для всех процессов ТО и диффузии золота с медленным охлаждением или закалкой время релаксации фотопроводимости (ВРФП), определяемое на полувысоте сигнала, τ падает от сотен микросекунд до десятков и долей микросекунд. При этом после первого цикла ТО с медленным охлаждением (МО), когда удельное сопротивление ρ уменьшается в сравнении с исходным, τ падает до величин ~10 мкс; после первичной диффузии золота с МО в исходный материал, когда ТО проходит одновременно с диффузией, удельное сопротивление падает до той же величины, но на кривой спада фотопроводимости проявляются два процесса: быстрый (τ≤1 мкс) и медленный (τ≥10 мкс), схожий с тем, что наблюдается на материале, прошедшем только ТО. Однако после первого цикла ТО с закалкой сопротивление возрастает более, чем на порядок в сравнении с исходным, а ВРФП падает до ~0.85 мкс, при этом процесс одностадийный. На материалах, где было восстановление части ТД при медленном охлаждении после процессов-циклов предварительной ТО, диффузии золота и закалки ВРФП составляло 4 мкс, а где не было (10 циклов предварительной ТО) – величина ВРФП составила лишь 0.17 мкс. Таким образом, особенности проявления акцепторного состояния золота заметны не только в величинах удельного сопротивления (концентрации свободных носителей) от числа циклов предварительной ТО, но и в величинах ВРФП от этого числа процессов-циклов.

Результаты работы перекликаются с результатами работ [5, 6] о возможности существования сложных дефектов на основе кислорода и фосфора с золотом, но в нашем случае такой вывод приходит их анализа экспериментальных данных иного содержания, чем в работах [5, 6]. Возможность получения таких данных связана как с применением систематически последовательности оригинальных температурных воздействий на материал, так и с удачным соотношением концентрации ТД и фосфора в исследуемом исходном материале кремния.

Заметим, что при МО с печью после ТО при 900, 950°C материал довольно долго по времени находится при пониженных температурах 430°C и 500°C, при которых возможно формирование классических термодоноров на основе кислорода и углерода [1, 7]. Отдельно проведенные опыты с выдержкой при этих температурах в течение 1 ч для 430°C и (0.5, 1, 2, 5 ч) для 500°C показали, что при МО после первого цикла ВРФП τ остается на уровне исходного, а ρ уменьшается. И только при последующих циклах τ начинает постепенно уменьшаться, доходя до значения ~ 4⋅10-2 от начального τ после восьми циклов при выдержке по 5 ч при 500°C. Величина ρ при этом сохраняется на уровне значений, возникших после первого цикла. Эти отличия по изменению параметров {ρ, τ} от тех, что происходят при температурах выдержки 900 и 950°C и МО, наглядно демонстрируют отличие обустройства внутренних силовых полей определяемых дефектами материала, которые проявятся и в реализации различных акцепторных состояний золота при МО при последующей диффузии его. То есть экспериментально по изменениям {ρ, τ} можно качественно оценить различие в преобразованиях системы дефектов при различных температурах ТО; можно утверждать, что в температурном интервале (950, 900 ÷ 500°C) формируется мощный канал рекомбинации носителей, параллельно с образованием или разрушением мелких ТД, за эту рекомбинацию не отвечающих.

Выражаем благодарность Воронову Ю.А. и Орловой Л.К. за предоставленную возможность проведения стандартных технологических процессов на кремнии в лаборатории кафедры «Микроэлектроника» МИФИ. Благодарим Сальника О.С. за предоставление исходного материала.

В работе [1] на примере пространственно однородного полуограниченного легкоосного антиферромагнетика было показано, что вследствие квадратичного магнитооптического взаимодействия внешнее постоянное электрическое поле может качественно изменить условия локализации магнитных поляритонов не только ТЕ, но и ТМ типа вблизи границы раздела «легкоосный антиферромагнетик – немагнитный диэлектрик». В связи с этим несомненный интерес представляет анализ особенностей поляритонной динамики одномерных магнитных гиротропных фотонных кристаллов (1D МФК) помещенных в постоянное внешнее электрическое поле.

В частности, для 1D МФК в электрическом поле [2] было показано следующее:

1. При отличном от нуля внешнем электрическом поле спектр не только ТЕ, но и ТМ поляритонов приобретает зонный характер.
2. Максимум коэффициента прохождения объемной электромагнитной волны *p –* типа через рассматриваемый 1D МФК имеет место при условии, что частота и угол падения волны одновременно удовлетворяют закону дисперсии поверхностной *p –* волны, бегущей вдоль границы раздела «1D МФК – идеальный немагнитный металл».
3. Для мелкослоистого полубесконечного 1D МФК в явном виде найден спектр поверхностных магнитных ТМ поляритонов, формирующихся вблизи границы раздела «1D МФК – идеальный немагнитный металл». Условия существования этого типа волн зависят от величины и знака проекции внешнего электрического поля на направление нормали ***n*** к границе раздела. Спектр указанной поверхностной поляритонной волны не имеет коротковолновой точки окончания (относится к поверхностным поляритонам первого типа). При этом глубина проникновения объемной электромагнитной волны в 1D МФК изменяется обратно пропорционально толщине антиферромагнитных слоев сверхрешетки и величине постоянного внешнего электрического поля.
4. В присутствии постоянного внешнего электрического поля на границе раздела «1D МФК – немагнитный диэлектрик» (с нормалью параллельной внешнему электрическому полю и легкой оси антиферромагнетика) имеет место формирование поверхностных ТЕ и ТМ волн. Спектр обоих типов поверхностных поляритонов обладает коротковолновой точкой окончания (относится к поверхностным поляритонам второго типа), а условия локализации существенно зависят от относительной толщины антиферромагнитного и немагнитного слоев 1D МФК, а также и от относительной ориентации вектора нормали и внешнего электрического поля.

В настоящей работе, с учетом квадратичного магнитооптического взаимодействия, выяснены особенности распространения электромагнитных волн *s-* и *p –* типа через магнитную сверхрешетку в скрещенных постоянных магнитном ***H*** и электрическом ***Е*** полях. В качестве примера рассмотрен 1D МФК типа «легкоосный антиферромагнетик – немагнитный диэлектрик» в приближении эффективной среды  (***k*** – волновой вектор,  – период сверхрешетки). Внешнее электрическое поле параллельно легкой оси антиферромагнетика и перпендикулярно магнитному полю (***E***|| ***l  H,*** ***l*** – вектор антиферромагнетизма). В частности, при анализе выяснено:

1. Уже в бесконечном 1D МФК спектр нормальных магнитных поляритонов *s-* и *p –* типа становится невзаимным (ω(***k***)ω(-***k***)) вдоль направления нормали к плоскости в которой лежат вектора ***Е*** и ***Н***. При этом в отсутствии внешнего электрического поля формирование дисперсии у нормальных магнитных ТМ поляритонов в рассматриваемом магнитном фотонном кристалле вообще невозможно. Спектр формирующихся коллективных поляритонных возбуждений *p-* или *s –* типа рассматриваемого1D МФК можно рассматривать как результат гибридизации нормальных поляритонных TM или ТЕ колебаний соответственно отдельных идентичных антиферромагнитных пластин, которые связаны между собой через немагнитные диэлектрические слои постоянной толщины.
2. На границе раздела «1D МФК – вакуум» (***n***|| ***l***, ***n*** – орт нормали к поверхности сверхрешетки) имеет место формирование поверхностных магнитных поляритонов ТМ и ТЕ типа. Вид спектра обоих типов поляритонных волн существенным образом зависит от отношения электрического и магнитного поля . В частности, при определенных условиях возможно формирование реальных и виртуальных поляритонов. Так же условия локализации электромагнитной волны зависят от взаимной ориентации векторов ***E***, ***H*** и ***n***.
3. В случае, когда нормаль к поверхности 1D МФК ортогональна легкой оси антиферромагнетика, то на границе раздела «1D МФК – вакуум» возможно формирование поверхностных магнитных поляритонов как *p –* так и *s –* типа. Для этой магнитооптической конфигурации при одновременном отличии от нуля значений напряженностей полей ***Е*** и ***Н***, возможно формирование только таких поверхностных поляритонов, у которых поле вглубь магнитной сверхрешетки спадает с осцилляциями.
4. Для всех изученных геометрий найдены и проанализированы коэффициенты отражения ТМ и ТЕ волн, падающих извне на поверхность рассматриваемого 1D МФК. В соответствии с общими положениями теории волновых процессов в слоистых средах их полюса определяют спектр поверхностных поляритонных волн распространяющихся вдоль внешней поверхности рассматриваемого полуограниченного 1D МФК.
5. Если в бесконечном 1D МФК, рассматриваемого типа, присутствует дефектный диэлектрический слой, то в постоянном внешнем электрическом поле вблизи этого слоя становится возможным локализация распространяющихся вдоль дефектного слоя магнитных поляритонов ТМ и ТЕ типа. Количество ветвей в спектре этих волн зависит от толщины дефектного слоя и для заданных значений волнового числа и частоты может изменяться от нуля до двух.
6. В полуограниченном 1D МФК на границе раздела «сверхрешетка – немагнитный диэлектрик» возможно существование трех основных вариантов поверхностных магнитных ТМ и ТЕ поляритонов, которые различаются характером парциальных волн, формирующихся на одном элементарном периоде исследуемой сверхрешетки. При этом некоторые из указанных разновидностей поляритонных возбуждений (являющиеся результатом взаимодействия двух гиперболических однопарциальных волн соседних слоев сверхрешетки) существуют только при наличии квадратичного магнитооптического взаимодействия и постоянного внешнего электрического поля. Число ветвей в спектре указанных возбуждений и степень их локализации вблизи поверхности 1D МФК зависят как от величины и направления внешнего электрического поля, так и от относительной толщины магнитного и немагнитного слоя.