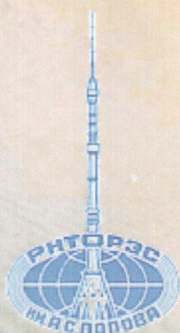


ТРУДЫ
ПЕРВОЙ РОССИЙСКО-БЕЛОРУССКОЙ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ

ЭЛЕМЕНТНАЯ БАЗА
ОТЕЧЕСТВЕННОЙ
РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

Посвящена 110-летию
со дня рождения О.В. Лосева

Том 1



11-14 сентября 2013
Нижний Новгород



РОССИЙСКОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО
РАДИОТЕХНИКИ, ЭЛЕКТРОНИКИ И СВЯЗИ ИМ. А.С. ПОПОВА

НИЖЕГОРОДСКОЕ РЕГИОНАЛЬНОЕ ОТДЕЛЕНИЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО
ОБЩЕСТВА РАДИОТЕХНИКИ, ЭЛЕКТРОНИКИ И СВЯЗИ ИМ. А.С. ПОПОВА

ТРУДЫ

**I-ой РОССИЙСКО-БЕЛОРУССКОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
ЭЛЕМЕНТНАЯ БАЗА ОТЕЧЕСТВЕННОЙ РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ**

Том 1

Посвящена 110-летию со дня рождения О.В. Лосева



11-14 сентября 2013 г., Нижний Новгород

Нижний Новгород 2013

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

Сопредседатели Программного комитета:

академик Алфёров Жорес Иванович, академик Гуляев Юрий Васильевич

Члены Программного комитета: академик Асеев А. Л., академик Бетелин В. Б., академик Бородакий Ю. В., академик Бугаев А. С., академик Гапонов С. В., академик Дианов Е. М., академик Достанко А. П., академик Красников Г. Я., академик Кузнецов Н. А., академик Лабунов В. А., академик Левин В. К., академик Олехнович Н. М., академик Орликовский А. А., академик Сигов А. С., академик Чурбанов М. Ф., член-корр. Абрамов С. М., член-корр. Андронов А. А., член-корр. Аристов В. В., член-корр. Гурский Л. И., член-корр. Гурьянов А. Н., член-корр. Двуреченский А. В., член-корр. Каляев И. А., член-корр. Кондратьев В. В., член-корр. Коршунов Ф. П., член-корр. Неизвестный И. Г., член-корр. Рогачёв А. В., член-корр. Салашенко Н. Н., член-корр. Чаплыгин Ю. А., член-корр. Черепенин В. А., Баранов Н. А., д. т. н. Ашурбейли И. Р., проф. Авдонин Б. Н., д. т. н. Созинов П. А., проф. Сухарев Е. М., проф. Фионов А. Н., д. в. н. Чельцов Б. Ф., к. ф.-м. н. Новиков М. А.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

Сопредседатели Организационного комитета:

проф. Снегирев С. Д., доц. Туляков Ю. М., Ягодкин В. Л.

Члены Организационного комитета: проф. Аджемов А. С., проф. Васильев А. Г., д. т. н. Войткевич К. Л., проф. Горнев Е. С., проф. Дмитриев С. М., проф. Зайцев А. В., д. т. н. Зольников В. К., проф. Катин С. В., проф. Костюков В. Е., проф. Кутузов В. М., проф. Малинкин В. Б., проф. Мартынов Л. М., проф. Петровский А. А., проф. Хранилов В. П., проф. Чупрунов Е. В., проф. Ямпурин Н. П., к. т. н. Белозеров С. Ю., к. т. н. Большаков С. Б., к. ф.-м. н. Горшков О. Н., к. в. н. Косяк И. В., к. м. н. Пурсанов К. А., доц. Самсонов Г. А., к. т. н. Синегубка Л. А., к. ф.-м. н. Шапошников Д. Е., Аверин И. М., Завьялов В. Н., Каширин В. А., Курнев О. И., Нефедов В. В., Рассадина А. Э., Санкин Ю. И.

МИССИЯ КОНФЕРЕНЦИИ:

- отстаивание отечественных приоритетов в области микроэлектроники и оптоэлектроники, связанных с именем О. В. Лосева (1903 - 1942), для объединения под эгидой РНТОРЭС им. А. С. Попова всех специалистов, заинтересованных в реальном развитии элементной базы отечественной радиоэлектроники;
- анализ современного уровня отечественных экспериментальных и теоретических исследований в области элементной базы радиоэлектроники, выросших из работ О. В. Лосева;
- объединение усилий российских и белорусских ученых в развитии фундаментальных исследований и прикладных разработок в микроэлектронике, в внедрении отечественных инноваций из микроэлектронной области в отраслях отечественной экономики, основанных на достижениях микроэлектроники: в связи, навигации, телекоммуникациях, дистанционном зондировании Земли и т. д., а также в импортозамещении и поддержке отечественного товаропроизводителя в сфере микроэлектроники, в том числе в выходе на внешние рынки.

Под ред. А. Э. Рассадина

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

Технологии получения материалов для элементной базы отечественной радиоэлектроники, а также методы их исследования: сканирующая зондовая микроскопия, рентгеноструктурный анализ и т.д. Оптическая, рентгеновская и электронная литография. Моделирование на суперЭВМ технологических процессов микроэлектроники.

СТРУКТУРНЫЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ХАЙКОКИТА $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$

доц. Корзун Б.В.¹, асп. Гавриленко А.Н.², проф. Соболев В.Р.³, проф. Матухин В.Л.², Prof. Schott S.^{4,5}

¹ГНПО «Научно-практический центр Национальной Академии наук Беларуси по материаловедению» (НПЦ НАНБ по материаловедению), ²Казанский государственный энергетический университет,

³Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка, ⁴Freie Universität Berlin, ⁵Helmholtz Zentrum Berlin für Materialien und Energie

Введение. Ранее было установлено, что в тройной системе Cu-Fe-S образуется целый ряд тройных соединений – халькопирит CuFeS_2 , борнит Cu_5FeS_4 , талнахит $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ и кубанит CuFe_2S_3 [1]. Впоследствии были обнаружены еще 2 соединения – моихукит $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ и хайкоцит $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ [2 - 4].

В структуре одного из этих соединений – халькопирита CuFeS_2 кристаллизуются тройные полупроводниковые соединения группы I-III-VI₂ (I - Cu, Ag; III - Al, Ga, In; VI - S, Se, Te), нашедшие применение при создании солнечных элементов и на основе которых уже получены лабораторные образцы с к.п.д. 19.9% [5]. Необходимость усовершенствования технологии получения этих полупроводниковых материалов с воспроизводимыми свойствами стимулирует также и исследование тройных соединений системы Cu-Fe-S, включая хайкоцит $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$. До настоящего времени в основном исследовались природные образцы этого соединения. Целью настоящей работы является получение синтетических образцов хайкоцита $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ и исследование его структурных и тепловых свойств.

Получение образцов. Образцы кристаллов хайкоцита ($\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$) были получены двумя методами, основанными на сплавлении элементарных компонентов - однозонным методом и двухзонным методом.

Однозонный метод получения кристаллов хайкоцита $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$. Исходными элементами для получения хайкоцита служили медь марки ВЗ, сера марки ОСЧ 16-5 с содержанием основного вещества не менее 99.9999 мас.%, а также железо “карбонильное” ОСЧ. Медь измельчали до размеров менее 2 мм и для удаления возможных поверхностных загрязнений и окисной пленки протравливали в травителе, состоящем из 100 частей HNO_3 , 100 частей H_2SO_4 и 1 части HCl . Затем кусочки меди многократно промывали в дистиллированной воде и просушивали фильтровальной бумагой и сжатым воздухом. Навеску, состоящую из химических элементов меди, железа и серы в стехиометрическом соотношении с общей массой 5 г загружали в кварцевую ампулу с наружным диаметром 16 мм.

После загрузки ампулу подсоединяли к откачному посту, откачивали, запаивали и помещали во вторую кварцевую ампулу с наружным диаметром 24 мм, которую также подсоединяли к откачному посту, откачивали и запаивали. В обоих случаях остаточное давление составляло $\sim 1.3 \cdot 10^{-3}$ Па. Использование двух ампул обусловлено необходимостью предотвратить окисление полученного вещества при возможном растрескивании или разрушении внутренней ампулы при охлаждении. В некоторых экспериментах использовали ампулу специальной конструкции, позволяющей разместить навеску серы в специальном кармане. После операций вакуумирования подготовленную ампулу размещали в вертикальной однозонной печи сопротивления таким образом, что предварительно приваренный к наружной ампуле в нижней её части держатель из тонкой кварцевой трубки с наружным диаметром 6-10 мм фиксировался в вибрационном приспособлении. После этого проводили синтез соединения, варьируя скорости нагрева шихты и выдержки при температурах реакций и с целью получения однородного расплава осуществляли нагрев ампулы до температур, на 20 - 30 К превышающей температуру плавления соединения. При этой температуре осуществляли выдержку в течение 2 - 4 ч при приложенном вибрационном воздействии на ампулу и ее содержимое. Затем вибрационное устройство отключали и охлаждали расплав со скоростью 1 – 10 К/ч. С целью гомогенизации полученного соединения проводили изотермический отжиг при температуре 1173 К в течение 336 часов. По завершении отжига печь отключали и охлаждение полученных слитков происходило вместе с печью.

Двухзонный метод получения кристаллов хайкоцита $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$. При разработке этого метода получения халькогенидных соединений необходимо учитывать то обстоятельство, что реакции взаимодействия халькогенов (сера, селен, теллур) с металлами идут интенсивно и с большим выделением тепла, что приводит к неконтролируемому разогреву, а иногда и взрыву ампулы. Чаще всего при получении халькогенидных соединений используют предотвращающий бурное течение реакции

двухзонный метод, который по способу расположения печи и ампулы возможно осуществлять в двух модификациях – вертикальной и горизонтальной.

Сущность двухзонного метода в горизонтальной модификации применительно к хайкоkitу $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ состояла в следующем. Исходными элементами для получения хайкоkitа служили медь марки ВЗ, сера марки ОСЧ 16-5 с содержанием основного вещества не менее 99.9999 мас.%, а также железо “карбонильное” ОСЧ. Медь измельчали до размеров менее 2 мм и для удаления возможных поверхностных загрязнений и окисной пленки протравливали в травителе, состоящем из 100 частей HNO_3 , 100 частей H_2SO_4 и 1 части HCl . Затем кусочки меди многократно промывали в дистиллированной воде и просушивали фильтровальной бумагой и сжатым воздухом. Взятую в стехиометрическом соотношении навеску (общая загрузка 15 - 20 г) металлов (меди и железа) загружали в тигель из кварцевого стекла (типа “лодочка”) и размещали в кварцевой ампуле. Кварцевую ампулу и тигель предварительно подвергали химико-термической обработке, состоящей в травлении в “царской водке”, многократном промывании в дистиллированной воде и просушке при 473 К в сушильном шкафу. После загрузки ампулу откачивали до остаточного давления $\sim 1.3 \cdot 10^{-3}$ Па, запаивали и помещали в двухзонную печь сопротивления в печи сопротивления, обеспеченной высокоточным регулированием температуры. Длину ампулы подбирали таким образом, что тигель с навесками металлов и противоположный конец ампулы с навеской серы находились в двух независимо нагреваемых зонах, условно называемых “горячая” зона и “холодная” зона. Обычно длина ампулы составляла 20 – 24 см, а её наружный диаметр 24 мм. После этого проводили получение соединения, учитывая результаты по условиям образования бинарных соединений CuS , Cu_2S , FeS и FeS_2 из элементов, варьируя температуры и выдержки этих температур для каждой из зон. Температуру в “горячей” зоне (температура T_2), где располагалась лодочка с металлическими компонентами, в течение 10 - 20 ч устанавливали 1323 К. В “холодной” зоне температуру постепенно повышали до 723 К с выдержкой при этой температуре в течение 1 ч, а затем до 973 К (температура T_1) и повторной выдержкой всей системы в течение 2 - 3 ч для протекания реакции между парами серы и металлическими компонентами. По истечении указанного времени выдержки температуру в “горячей” зоне со скоростью 60 - 100 К/ч понижали до температур на 50 - 100 К ниже температуры плавления соединения и с целью гомогенизации полученного соединения проводили изотермический отжиг с температурой отжига $T_{\text{отж}} = 1073$ К в течение 504 часов. По завершении отжига производили отключение печи, и охлаждение ампулы происходило вместе с печью.

Двухзонный метод позволил получить однородные кристаллические слитки хайкоkitа $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ массой 15 – 20 г с размерами отдельных кристаллических блоков, достигающими $5 \times 5 \times 3$ мм³ (Рис. 1). Морфология кристаллических блоков указывает на то, что при выращивании кристаллов хайкоkitа из расплава имеют место ступенчатые формы роста.



Рис. 1. Кристаллический слиток хайкоkitа $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$, полученный двухзонным методом.

Рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ был проведен на порошковых образцах с использованием $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения (1.5406 Å, величина шага 0.01° или 0.04° , время экспозиции 10 с, диапазон углов $2\Theta = 10 \div 140^\circ$) (Рис. 2). Моделирование по методу Ритвельда было произведено с

использованием программного обеспечения FullProf [6] с использованием кристаллической структуры халькопирита CuFeS_2 с дополнительными атомами железа в октаэдрической координации (Рис. 3). Установлено, что соединение кристаллизуется в тетрагональной структуре с параметрами решетки $a = b = 5.322(1) \text{ \AA}$ и $c = 10.629(2) \text{ \AA}$.

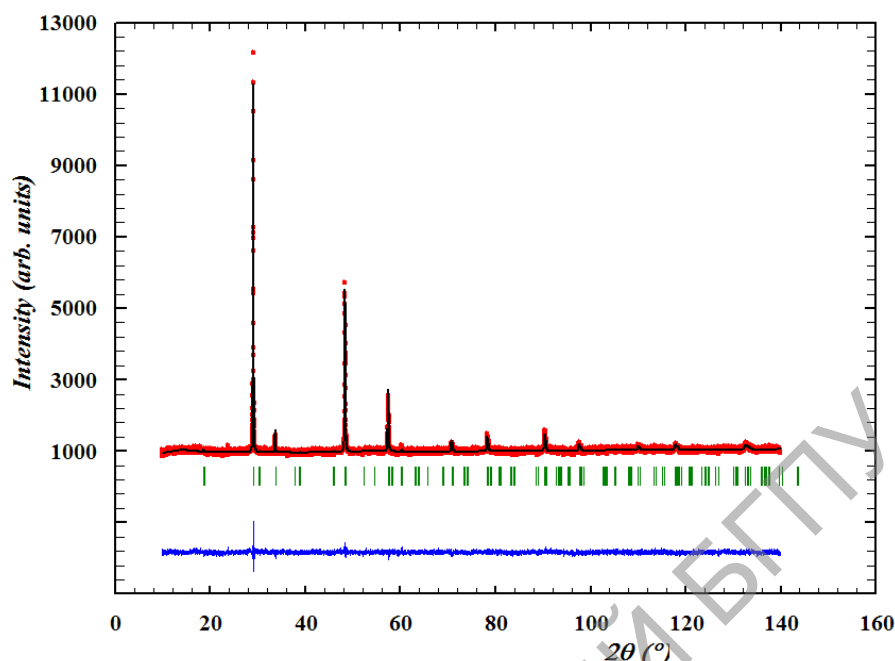


Рис. 2. Рентгенограмма хайкокиита $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$, полученного двухзонным методом. Сплошная линия показывает результаты моделирования по методу Ритвельда с использованием кристаллической структуры халькопирита CuFeS_2 с дополнительными атомами железа в октаэдрической координации.

Исследование химического состава. Химический анализ был выполнен методом электронного микропробного анализа с использованием установки JEOL-JXA 8200 EMPA с дисперсией по длине волны. Калибровка была проведена по элементарным составляющим – меди, железу и сере. Была обнаружена только одна фаза с составом, соответствующим атомарному соотношению $\text{Cu} : \text{Fe} : \text{S} = 4.13 : 4.85 : 8$ (Рис. 4), что близко к стехиометрическому составу хайкокиита с атомарным соотношением $\text{Cu} : \text{Fe} : \text{S} = 4 : 5 : 8$ и свидетельствует о том, что хайкокиит является фазой переменного состава.

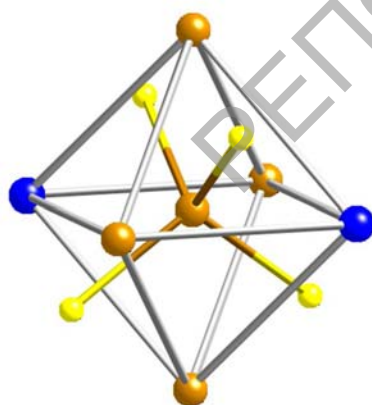


Рис. 3. Октаэдрическая координация дополнительных атомов железа в структуре хайкокиита $\text{Cu}_4\text{Fe}_4\text{FeS}_8$.

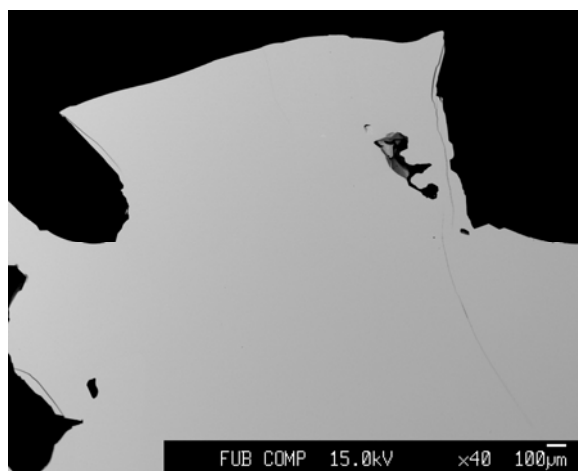


Рис. 4. Микрофотография шлифа образца хайкокиита $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$, полученного двухзонным методом.

Исследование теплового расширения. Для исследования теплового расширения использовали дилатометрический способ. Используемая измерительная система позволяла производить отсчет удлинения образца с погрешностью 0.5 мкм, что дало возможность измерять коэффициент теплового расширения с относительной погрешностью 6%. Во время эксперимента образец находился в вакууме

~1 Па. Измерения проводили в температурном интервале 77 – 800 К, нагрев образца осуществляли с помощью печи сопротивления со скоростью 3 – 5 К/мин. Калибровку дилатометра проводили с использованием образцов Cu марки ВЗ, данные для которой можно считать надежно установленными [7].

Во всём исследованном интервале температур относительное удлинение возрастает, что указывает на положительный коэффициент теплового расширения α_L (Рис. 5). В области температур 200 и 400 К наблюдаются 2 скачкообразных изменения α_L , указывающие на происходящие при этих температурах фазовые переходы. Природа этих переходов неясна, ими могут быть как структурные фазовые переходы, так и переходы из однофазной области в двухфазную область. Переходы носят обратимый характер, так как наблюдаются и при охлаждении образцов после нагрева. Величина коэффициента α_L при комнатной температуре составляет $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, в области осуществления фазового перехода при 400 К достигает $65 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а в области температур 550 – 800 К практически не изменяется, составляя $\sim 13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

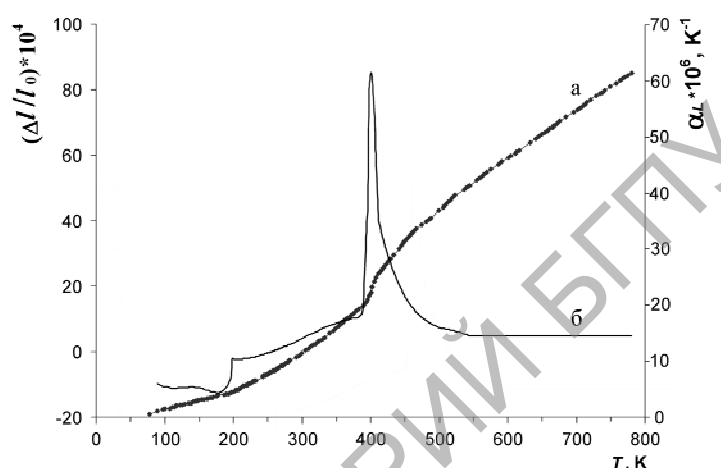


Рис. 5. Температурная зависимость относительного удлинения (а) и коэффициента теплового расширения (б) образца хайкопита $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$, полученного двухзонным методом.

Заключение и выводы. Разработаны 2 метода получения кристаллов хайкопита $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$, основанные на сплавлении элементарных компонентов - однозонный метод и двухзонный метод. Двухзонный метод позволил получить однородные кристаллические слитки хайкопита $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ массой 15 – 20 г с размерами отдельных кристаллических блоков, достигающими $5 \times 5 \times 3 \text{ мм}^3$. Морфология кристаллических блоков указывает на то, что при выращивании кристаллов хайкопита из расплава имеют место ступенчатые формы роста. Установлено, что хайкопит является фазой переменного состава и кристаллизуется в тетрагональной структуре. Для образцов с атомарным соотношением $\text{Cu} : \text{Fe} : \text{S} = 4.13 : 4.85 : 8$ параметры решетки равны $a = b = 5.322(1) \text{ \AA}$ и $c = 10.629(2) \text{ \AA}$. Впервые исследовано тепловое расширение и установлено, что в области температур 200 и 400 К наблюдаются 2 скачкообразных изменения коэффициента теплового расширения α_L , указывающие на происходящие при этих температурах фазовые переходы. Величина коэффициента α_L при комнатной температуре составляет $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, в области осуществления фазового перехода при 400 К достигает $65 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а в области температур 550 – 800 К практически не изменяется, составляя $\sim 13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Благодарности. Авторы благодарны Белорусскому республиканскому фонду фундаментальных исследований за частичное финансирование работы в рамках проекта Ф13МС-033.

Литература

1. R.A. Yund, G. Kullerud, Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system, J. Petrology, **7**, Part 3, 454-488 (1966).
2. L.J. Cabri, S.R. Hall, Mooihoekite and haycockite, two new copper-iron sulfides, and their relationship to chalcopyrite and talnakhite, American Mineralogist, **57**, 689-708 (1972).
3. L.J. Cabri, New data on phase relations in the Cu-Fe-S system, Econ. Geol. **68**, 443-454 (1973).
4. J.F. Rowland, S.R. Hall, Haycockite, $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$: a superstructure in the chalcopyrite series, Acta Cryst. **B31**, 2105-2112 (1975).
5. I. Repins, M.A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To, R. Noufi, 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor, Progr. Photovolt.: Res. Appl., **16**, 235-239 (2008).
6. J. Rodriguez-Carvajal. Physica **B192**, 55 (1993); <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>.
7. С.И. Новикова, Тепловое расширение твердых тел, М.: Наука, 1974. – 292 с.