

## Конкурс «Академический подход» - 1. Наноматериалы прошлого

### 1. Название:

«Лазерный синтез оксидных полупроводниковых стекол».

### 2. Сведения об авторе:

Новикова Анастасия Александровна, Херсонский национальный технический университет, кафедра «Физическая и биомедицинская электроника», кандидат технических наук, доцент; научная специализация – биомедицинская электроника, биоинженерия и нанотехнологии.

### 3. Аннотация научная:

Рассмотрены некоторые аспекты лазерной технологии получения пленочных структур оксидных стекол (ОСП), в основе которой лежит инициирование химических реакций с помощью лазерного излучения (ЛИ). Метод позволяет за счет стабильности параметров ЛИ достигать хорошей воспроизводимости технологических режимов при получении тонких пленок ОСП. [1, 2]

Разработаны различные сырьевые смеси для синтеза ОСП по лазерной технологии. При использовании подложек различных классов получены стекла следующих составов:  $\text{CuO-CaO-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuO-CaO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO-CaO-PbO}$ ,  $\text{CuO-NiO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO-PbO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO-ZnO-PbO}$  и др. [3]

Перечисленные ОСП благодаря разнообразию электрических, физико-химических и механических характеристик могут быть использованы при создании электронных и оптических элементов в микро- и наноэлектронике.

### 4. Аннотация для неспециалистов:

Разработан метод получения неорганических полупроводниковых стекол, в основе которого лежит инициирование химических реакций процесса стеклообразования ЛИ. Технология использует следующую технологическую последовательность:

- исходные компоненты стекла в виде водных растворов нитратов или карбонатов + кислота стеклообразователя → получение однородного раствора смеси компонентов → напыление раствора на разогретую подложку, материал которой прозрачен для ЛИ (получение слоя однородного спека на поверхности подложки) → лазерное воздействие на спек → просветление спека (лазерно-химическая реакция) → вывод избыточной энергии ЛИ через прозрачную подложку. [4]

Метод (рис. 1) позволяет за счет стабильности ЛИ достигать хорошей воспроизводимости технологических режимов при получении тонких пленок ОСП. Разработаны различные сырьевые смеси и определены технологические режимы.

Определены возможные направления применения.

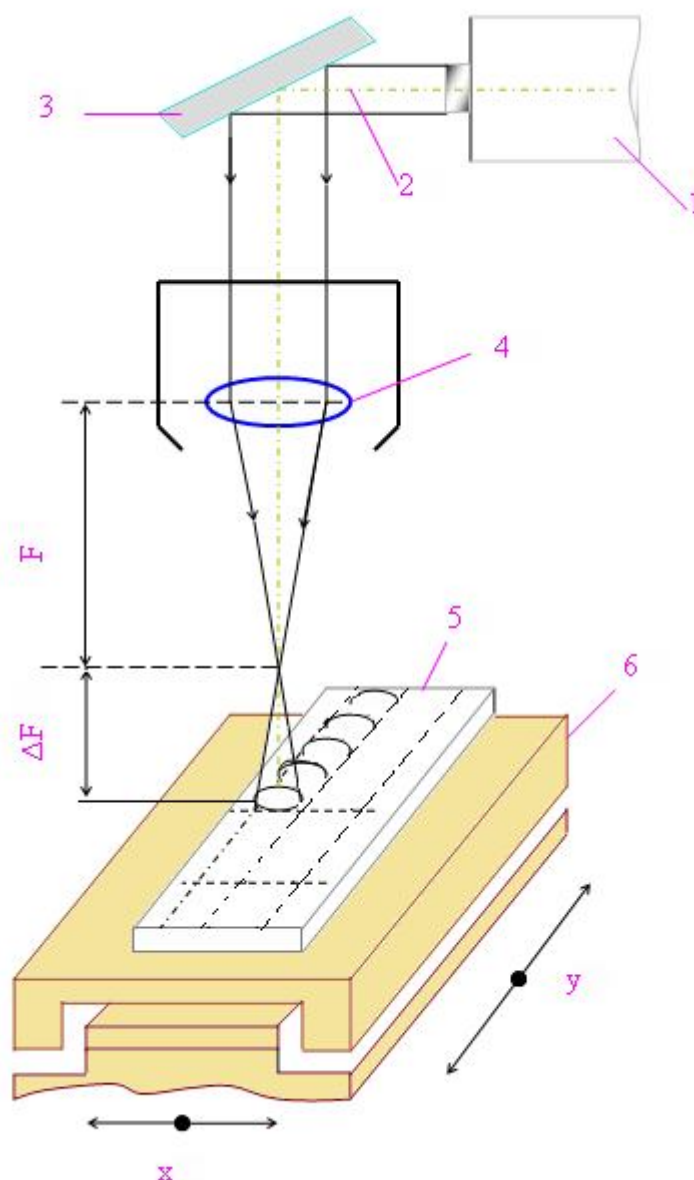


Рис. 1. Принципиальная схема процесса: 1 – лазер импульсного или непрерывного действия; 2 – луч лазера; 3 – поворотное зеркало; 4 – оптическая система; 5 – подложка с сырьевой смесью; 6 – рабочий стол установки

#### 5. Актуальность, новизна, текущее состояние дел:

Докторская диссертация Новикова А.А. «Физико-химические основы синтеза медь-фосфатных стеклообразных покрытий при воздействии лазерного излучения» была защищена в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета в год развала СССР [4]. Ее автор из-за политических соображений был вынужден бросить работу в ЛПИ и переехать в г. Херсон.

С другой стороны идея лазерно-химических реакций в процессе

стеклообразования не была понята стекольщиками – сторонниками термической природы стеклообразования, хотя и была признана физиками, занимающимися лазерной технологией.

В настоящее время на Украине нет никаких перспектив возродить эту тематику с позиции современных нанотехнологий.

Говорят: «Новое – хорошо забытое старое». Возможно, идеи, выдвинутые при изучении «лазерного стеклообразования» найдут воплощение в других разработках «уже современных» нанотехнологий.

6. Что рассматривается в работе и какую цель и задачи она преследует?

80-е годы прошлого столетия характеризовались активными поисками новых конструкционных материалов, совершенствованием технологий, в том числе и лазерных; интенсивным изучением свойств ряда новых аморфных материалов, среди которых определенное место занимали, и такие аморфные материалы как халькогенидные и оксидные полупроводниковые стекла.

В то время термин «нанотехнологии» еще не применялся, хотя многие научные поиски того времени смело можно отнести к области нанотехнологий.

К таким работам следует отнести научную разработку: «Физико-химические основы синтеза медь-фосфатных стеклообразных покрытий при воздействии лазерного излучения». [4, 5]

Целью данной работы стала разработка технологии получения оксидных полупроводниковых стекол (ОСП) с применением «лазерной химии», для достижения которой необходимо было решить ряд задач:

1. Разработать физико-химические основы синтеза стеклообразных медь-фосфатных покрытий при воздействии лазерного излучения.
2. Определить механизмы «лазерного» стеклообразования и разработать некоторые теоретические аспекты процессов, происходящих в системе под действием ЛИ.
3. Изучить физико-химические свойства и структурные особенности полученных стекол.
4. Разработать технологические приемы создания слоистых и планарных структур на основе ОСП для нужд микроэлектроники.
5. Изучить свойства синтезированных ОСП, сравнить их с ОСП, полученными традиционными методами с целью определения их применения.

7. Введение:

К стеклам относят все аморфные тела, полученные путем переохлаждения

расплава независимо от их состава и температурной области затвердевания, и, обладающие в результате постепенного увеличения вязкости механическими свойствами твердого тела, причем процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым. [6] Стекло согласно Менделеевским представлениям и современным концепциям, не просто сплав окислов, а продукт их сложного химического взаимодействия происходящего в ходе плавления [7]. Поэтому получение расплава [7 , 8] является термическим процессом. При этом получается химическое соединение, из которого состоит стекло. Последовательность традиционного стеклообразования можно представить в виде: шихта (окислы стеклообразователя, модификатора структуры, модификатора свойств) → нагрев до температуры плавления всех компонентов шихты → выдержки (осветление) → резкое охлаждение.

#### 8. Рассмотрение проблемы:

В основе лазерной технологии получения ОСП лежит элемент растворной технологии [9] до стадии получения высокодисперсного порошка окислов или солей – спека.

Логическая последовательность получения спека может быть представлена следующим образом:

- исходные компоненты (соли азотной кислоты + кислота стеклообразователя +  $H_2O$ ) → ультрадисперсное состояние (смесь истинного раствора и золя кислоты различной степени концентрации) → нанесение раствора на разогретую подложку методом напыления → получение твердого окисла – спека в метастабильном состоянии (рыхлость, напряжение химических связей, подвижность валентность).

Далее полученная композиция подвергается воздействию ЛИ (рис. 1). Следует подчеркнуть, что необходимым условием прохождения лазерного стеклообразования является наличие в спеке ионов переходных металлов (ПМ), которые являются основными поглотителями энергии ЛИ [10]. Т.е. осуществляется селективное введение энергии с последовательным энергообменом между компонентами входящими в состав стекла. Т.е. происходит переход энергии электронного возбуждения иона ПМ на колебательные степени свободы иона-стеклообразователя и снижается активационный барьер переноса энергии на величину энергии электронного возбуждения молекулы. Подвижная валентность ионов ПМ осуществляет переключение связей в объеме квазимолекулы химического соединения стекла, вызывающих прохождение твердофазных реакций и полиморфных превращений.

Такой переход в соответствии с результатами теоретической работы [11] является синергетически выгодным при сильном возбуждении вещества, в состав которых входят ионы ПМ.

Происходящие в спеке под действием ЛИ превращения являются энергетически выгодными, поскольку происходит такая перестройка системы, когда она становится оптически прозрачной, т.е. переходит в стеклообразное состояние. На рис. 2 представлены условия осуществления лазерного синтеза [4].

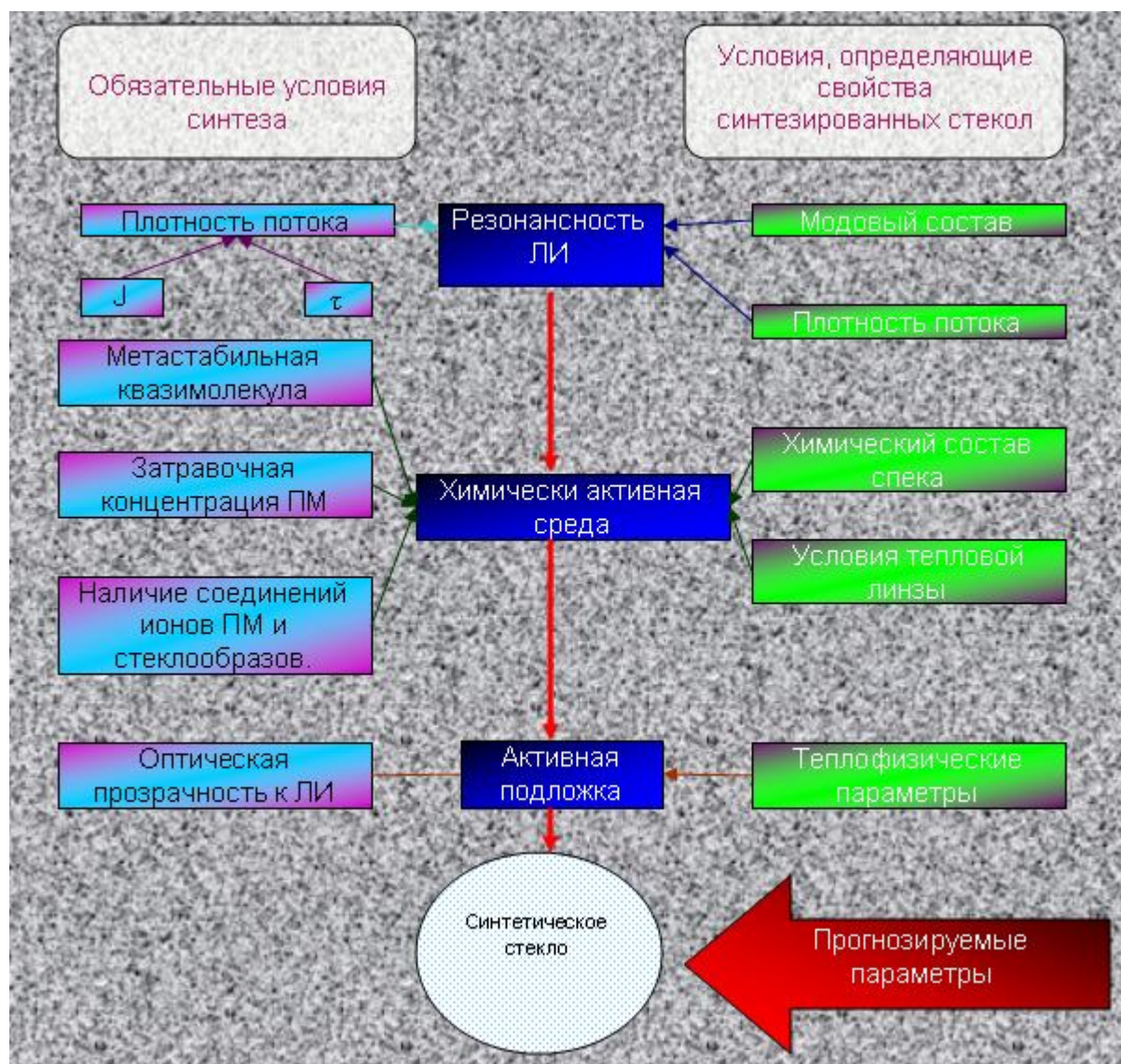


Рис. 2. Условия осуществления лазерного синтеза

Результаты работы были сведены к следующему:

1. Впервые, используя принципы лазерной химии, изучен процесс стеклообразования под действием лазерного излучения. Показана определяющая роль переходных металлов в стеклообразовании, обеспечивающих как возбуждение всей облучаемой системы, так и

перестройку ее по типу порядок-беспорядок.

2. Изучены физико-химические факторы, влияющие на процессы лазерного стеклообразования и качество полученного стекла. Определены условия формирования сложных структур типа подложка-металл-стекло. На основе анализа взаимосвязи параметров действующего лазерного излучения с составом и свойствами получаемых исходных компонентов стекла создан технологический режим синтеза оксидных полупроводниковых стекол.
3. Определено, что при стеклообразовании в специфических условиях лазерного излучения формируются тонкие микро- и макроструктуры, которые невозможно получить в обычных условиях. Все стекла померенные под воздействием лазерного излучения отличаются уплотненной структурой, повышенной микротвердостью и химической стойкостью. В зависимости от модового состава и частоты лазерного излучения возможно формирование как однородных, так и периодических структур.

Все это позволило оформить заявку на открытие под названием «Явление стеклообразования при воздействии лазерного излучения» [5] со следующей формулой:

«Явление синергетического, неадиабатического стеклообразования, заключающиеся в энергетически выгодной перестройке атомно-ионной подсистемы ультрадисперсной смеси оксидов и солей посредством резонансного поглощения высокочастотного лазерного излучения активной ее частью –  $d$  – элементами переходных металлов».

Отсутствие академической поддержки и развал СССР не позволил довести дело до конца.

#### 9. Заключение:

Данная работа является иллюстрацией того, что в «донанотехнологическую эру» было много научных разработок, которые были незаслуженно забыты. Лазерная технология получения ОСП является не единственной.

Современное исследовательское оборудование, нетрадиционное научное мышление нанотехнологов должны вдохнуть новую жизнь в наноразработки прошлого.

## 10. Список использованных источников:

1. Шевченко В.В., Новиков А.А. Оценка возможности синтеза неорганических стекол при лазерном воздействии // Тез. Всесоюзного совещания по стеклообразному состоянию. – Л.: 1986. – 311 с.
2. Новиков А.А. Лазерная технология получения полупроводниковых стекол // Применение лазеров в технологии и системах передачи и обработки информации. Ч. 1. – Таллинн. 1987. – С. 136-137.
3. А.с. 1419081 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 03 С 17/02. Раствор для получения тонкой пленки полупроводникового стекла / А.А. Новиков, В.В. Шевченко, П.Н. Полянычко. Приоритет 19.07.86.
4. Новиков А.А. Физико-химические основы синтеза медь-фосфатных стеклообразных покрытий при воздействии лазерного излучения. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – 1988. Львов. ЛолПИ. – 334 с.
5. Заявка на открытие явления стеклообразования при воздействии лазерного излучения / А.А. Новиков, В.В. Шевченко. № ОТ - 11728. Заявлено 1988. – 18 с.
6. Борисенко А.И., Николаева Л.В. Тонкослойные стеклоэмалевые и стеклокристаллические покрытия. – Л.: Наука. 1970. – 70 с.
7. Шульц М.М. Кислотно-основная концепция в применении к оксидным расплавам и стеклам и учение Д.И. Менделеева о стеклообразном состоянии // Физика и химия стекла. – 1984. – Т. 10. - № 2. – С. 129-138.
8. Химическая технология стекла и ситаллов / Под ред. Н.М. Павлушкина. – М.: Стройиздат. 1983. – 432 с.
9. А.с. 1405573, МКИ<sup>4</sup> С Н С II/34. Способ изготовления пленок полупроводникового оксидного стекла / А.А. Новиков. Приоритет 29.09.86.
10. Новиков А.А. Лазерный синтез оксидных стекол // Физико-химические свойства материалов для волоконных световодов: Сборник научных трудов. – М. 1989. – С. 52-54.
11. Новиков А.А., Шевелевич Р.С. Условия формирования структуры стекла при лазерном синтезе // Физико-химические свойства материалов для волоконных световодов. – М. 1989. С. 54-56.