

## §2. Второй отборочный этап.

Второй отборочный этап проводится в командном формате в сети интернет так же с помощью платформы Stepic.org. Этот этап включает 4 задачи. Эти задачи носят междисциплинарный характер и моделируют отдельные процессы производства наноматериалов, либо стадии наноинженерных процессов. Продолжительность второго отборочного этапа — 2 недели. Задачи подобраны так, чтобы команда могла решить их все. Решение каждой задачи дает определенное количество баллов. Задачи могут приносить разное количество баллов — в зависимости от качества их решения. Система оценки организована так, что теоретически за этап команда может получить от 0 до 31 балла.

### Задача 2.1

В этом треке моделируется производство одного из элементов, необходимых в современной микроэлектронике.

#### 2.1.1 Постановка задачи

При работе с кристаллами, на базе которых создается микросхема, для получения той или иной структуры используется ряд типовых операций (которые могут быть использованы неоднократно и в разном порядке).

1) Нанесение фоторезиста (или, коротко, просто резиста).

Фоторезист является абсолютной защитой материала, на который он нанесен.

То есть зона материала, покрытая резистом, не подвергается модификации и травлению. В данной задаче предположим наличие исключительно одного типа резиста. Любое нанесение резиста происходит исключительно на верхнюю границу структуры и покрывает всю поверхность.

2) Экспонирование.

Под воздействием специального излучения фоторезист изменяется, после чего может быть удален с кристалла исключительно особым травителем (см травление).

Экспонирование производится через так называемый фотошаблон. Фотошаблон закрывает некоторые участки материала от экспонирующего излучения, так что фоторезист под закрытыми участками остается неизменным.

3) Травление. Процесс удаления какого-либо вещества. В данном задании доступны следующие травители:

- Для удаления, измененного резиста
- Для удаления неизмененного резиста
- Для удаления диэлектрика

Используемые травители абсолютно селективны, то есть удаляют исключительно указанное вещество. Травление происходит перпендикулярно плоскости основного материала.

4) Нанесение слоя диэлектрика. Любое нанесение диэлектрика происходит исключительно на верхнюю границу структуры и покрывает всю поверхность.

5) Модификация материала. Для упрощения понимания условно предположим следующее:

Изначально материал нейтрален. Модифицировать материал можно веществом А, несущим отрицательный заряд, либо веществом Б несущим положительный заряд. Модифицирующее вещество занимает тонкую приповерхностную область на всех участках, не покрытых резистом.

б) Нагревание. Вещество модифицирующее материал вносится на поверхность и при нагреве распределяется равномерно во все стороны от поверхности (вглубь материала). Вещества А и Б при нагревании впитываются в основное вещество абсолютно аналогичным образом. Чем дольше длится нагревание, тем сильнее происходит впитывание в основное вещество.

Тем не менее, падение концентрации не учитывается - в каждой точке вещества после нагревания остается один и тот же заряд - независимо от того, насколько глубоко впиталось вещество.

Нагрев применяется только к материалу целиком, нельзя нагреть отдельную зону. При проникновении в результате нагрева одного вещества в другое, их заряды складываются. Если итоговый заряд отрицателен - будем отмечать итоговое вещество как вещество А. В противном случае как Б.

Примеры:

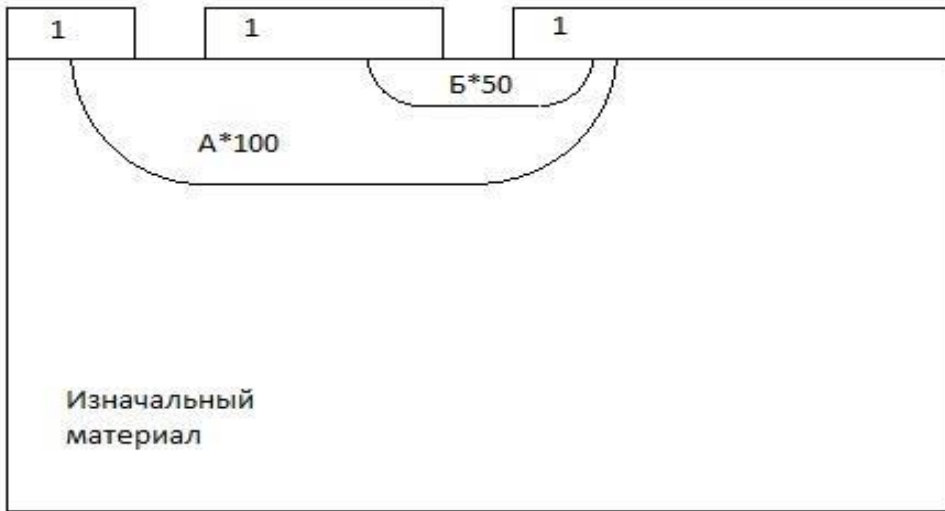
- Если в нейтральном материале находится вещество А с зарядом  $-1000$ , то после добавления вещества Б с зарядом  $+1001$ , полученное вещество в области занимаемой Б имеет заряд  $+1$ .
- Если в нейтральном материале находится вещество А с зарядом  $-1000$ , то после добавления вещества Б с зарядом  $+1000$ , полученное вещество в области занимаемой Б снова становится нейтральным.

### **2.1.2 Учащимся необходимо создать:**

- Порядок операций для формирования структуры, изображенной на рисунке 1;
- Схематические изображения структуры после каждого этапа нагревания;
- Фотошаблоны для каждого этапа экспонирования (для того же разреза, что и искомая структура);

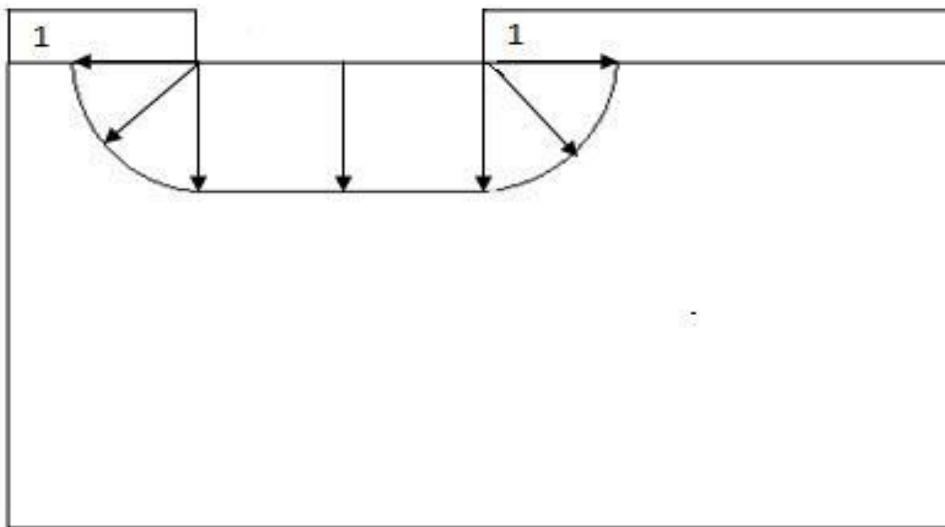
На фотошаблоне должны быть помечены зоны, куда проходит излучение и зоны тени в момент экспонирования.

### 2.1.3 Примеры изображений:



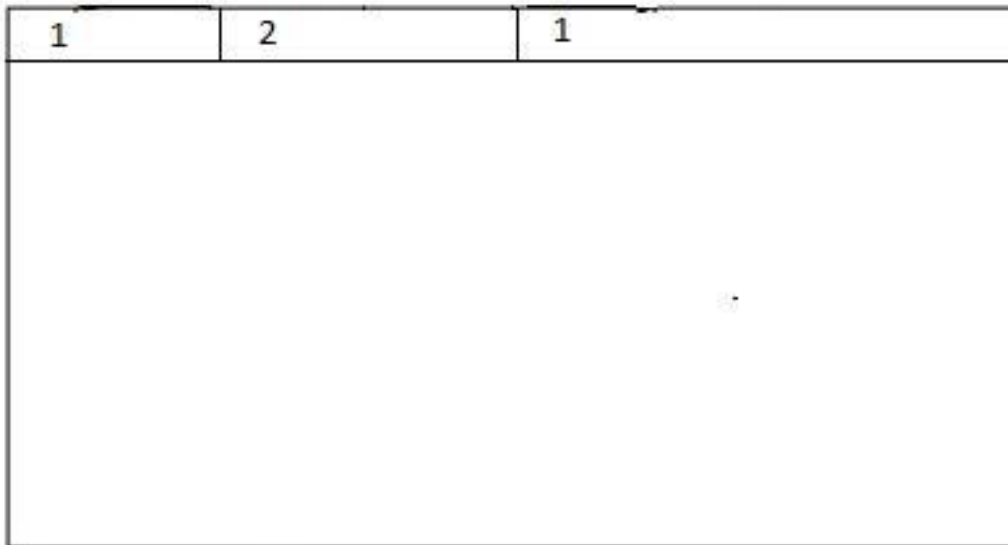
1- Слой диэлектрика

Итоговое изображение необходимой структуры. Разрез.



1 фоторезист

Модификация + нагревание. Стрелками обозначено направление расхождения модифицирующего вещества при нагревании. Все расстояния, обозначенные стрелочками одинаковы и обусловлены распределением при нагревании.



1 измененный фоторезист  
2 неизмененный фоторезист

Экспонирование. Пример фотошаблона для экспонирования фоторезиста для создания необходимой области. (Данное изображение является просто пояснением задачи, учащимся необходимо создать свои схемы). Темная область на шаблоне обозначает зону тени, то есть место, куда не попадает излучение при экспонировании.

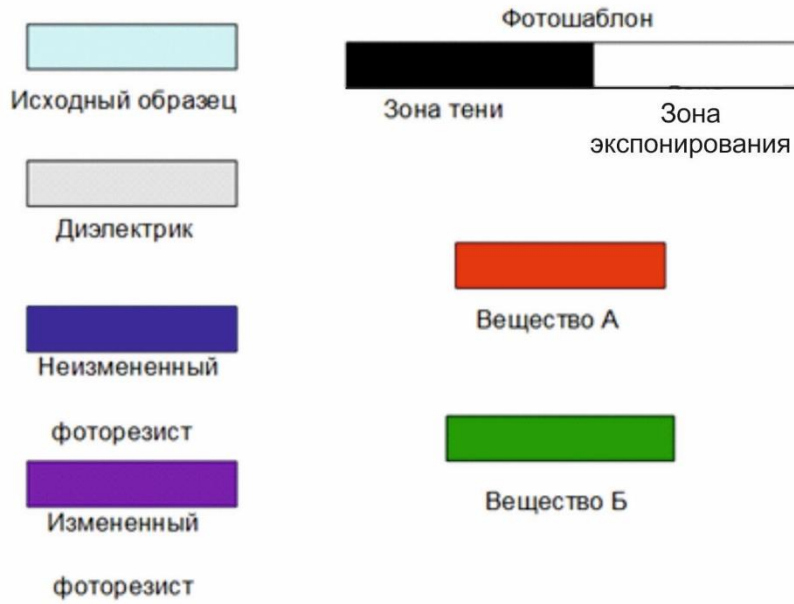
#### **2.1.4 Пример описания отдельных операций:**

- Внесение вещества А. Количеством 500 единиц.
- Экспонирование через шаблон №4.
- Травление диэлектрика травителем для диэлектрика.
- Травление фоторезиста травителем для измененного фоторезиста.
- Нагрев, обеспечивающий расхождение модифицирующего вещества на глубину 1 (отметить на рисунке)

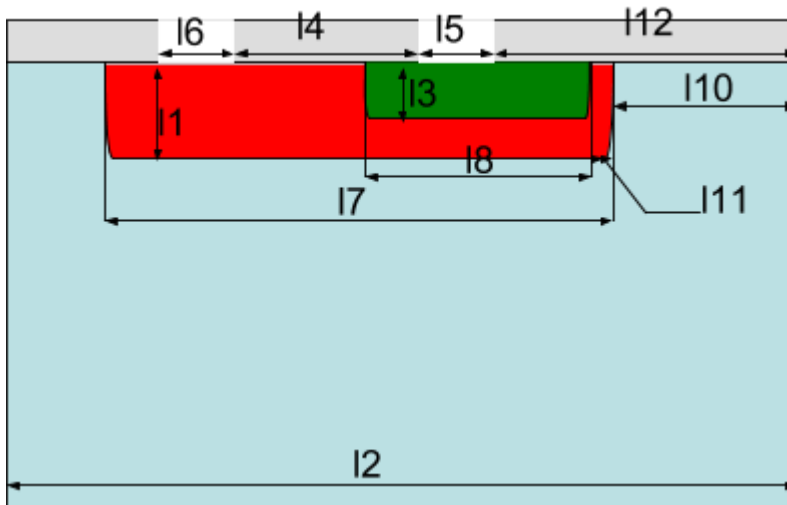
Данная задача в усложненном виде решается при производстве современных микросхем. Но с представленными упрощениями доступна уже вам. Удачи!

Решение:

Введем следующие цветовые обозначения



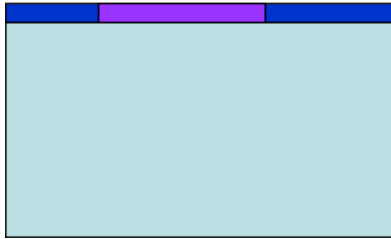
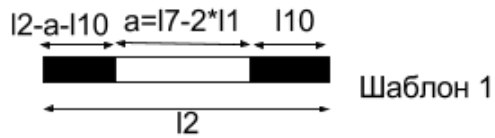
Кроме того введем обозначения длин отдельных участков схемы



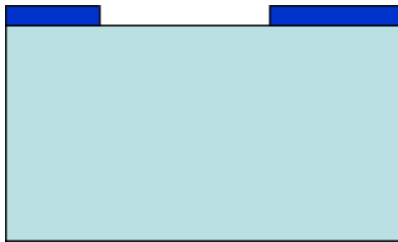
1 Нанесение слоя фоторезиста



2. Экспонирование фоторезиста через шаблон 1

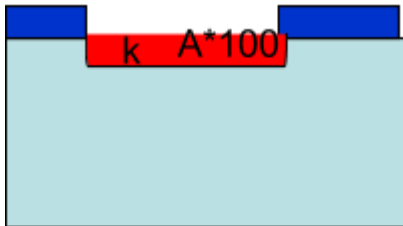


3. Травление травителем для измененного фоторезиста



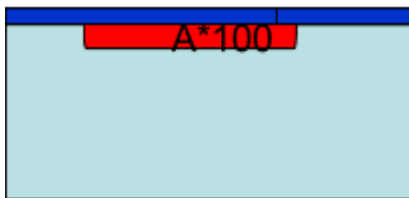
4. Внесение на открытую поверхность исходного вещества вещества А, концентрация 100

5. Нагревание для проникновения вещества А на глубину  $k = 11-13$

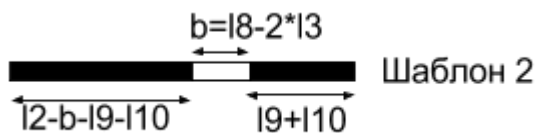


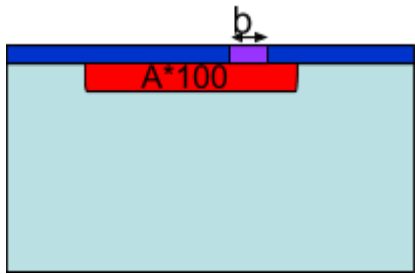
6. Травление травителем для неизменного фоторезиста

7. Нанесение слоя фоторезиста

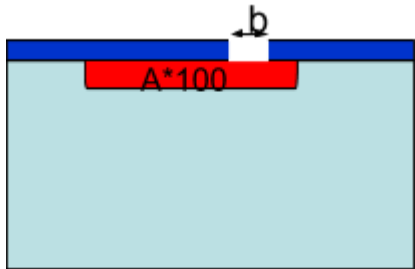


8. Экспонирование через шаблон 2



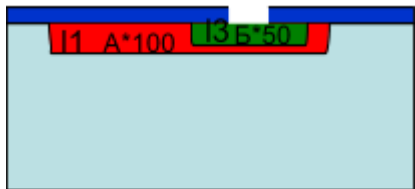


9. Травление травителем для измененного фоторезиста



10. Внесение на открытую поверхность образца вещества Б, в концентрации 150

11. Нагревание для проникновения вещества Б на глубину 13. Приэтом вещество А так же будет проникать в гллубь образца и к концу нагревания проникнет на глубину 11

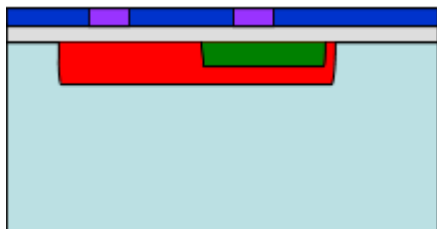


12. Травление травителем для неизмененного фоторезиста

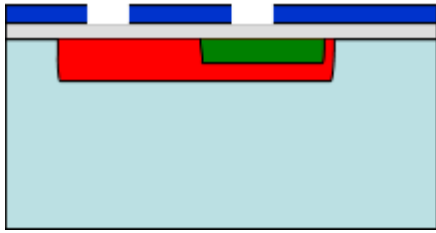
13. Нанесение слоя диэлектрика

14. Нанесение слоя фоторезиста

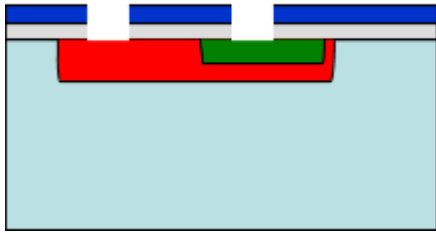
15. Экспонирование через шаблон 3



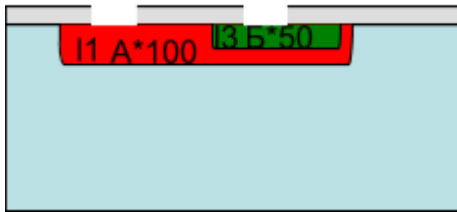
16. Травление травителем для измененного фоторезиста



17. Травление травителем для диэлектрика



18. Травление травителем для неизмененного фоторезиста



*Критерии оценки:*

Пункты решения	Возможные баллы
Фоторезист и травление отверстия под вещество А	1
Впитывание вещества А на глубину (полного впитывания-глубина впитывания вещества Б)	1
Нанесение и травление фоторезиста - отверстие под вещество Б	1
Вещество Б в концентрации 150 на глубину его впитывания	1
Нанесение слоя диэлектрика и флюа фоторезиста поверх него	1
Указаны все этапы снятия предыдущих слоев фоторезиста	1
Есть описание всех стадий, относительных размеров шаблонов и глубин впитывания	1
<b>Максимально возможное число баллов за задачу</b>	<b>7</b>



## Задача 2.2

В научной деятельности математические пакеты, как правило, используются для двух основных задач:

- 1) Математическое моделирование
- 2) Обработка статистических данных

Эта задача посвящена именно обработке данных

*Условие:*

На вход подается primer.txt, содержащий одну строку, в которой записано произвольное количество вещественных чисел, разделенных пробелами.

Необходимо:

- 1) Отсортировать значения в порядке возрастания
- 2) Вывести в новый файл значения, отклонение которых от среднеарифметического составляет не более 25%. Значения должны быть отсортированы согласно пункту 1.

*Пример содержимого файла:*

1 1.25 5 0.698 10.21 5.01 6.58 7.37 2.34 3 4.42 7.36 11.986

*Требования к ответу:*

Ответом является файл с кодом. В названии файла указать команду, язык и версию программного обеспечения (пример: team1\_matlab7.0). Контрольный файл при проверке преподавателем отличается от файла примера, но имеет то же название и значения записаны в том же формате.

*Решение:*

Пример решения в среде обработки данных Matlab:

```
prim=fopen('primer.txt');
M=fscanf(prim,'%f');
C=M';
c=sort(C,'ascend');
m=mean(c);
d=m*0.25;
x=[];
n=m-d;
o=m+d;
t=0;
l=0;
for i=1:length(c);
    if (c(i)>=n)&&(c(i)<=o)
        t=t+1;
        x(t)=c(i);
    end;
end
disp(x);
f=fopen('my.txt','w+');
fprintf(f,'%f',x);
fclose(f)
```

*Критерии оценки:*

Критерий оценки	Баллы
Код полностью рабочий, при введении отличного от приведенного в примере задания выдает правильный ответ	3
Код не работает/ выдает неправильный ответ, но содержит часть правильного решения	1
Код не работает и решение полностью не правильное	0

**Максимально возможное число баллов за задачу - 3**

### **Задача 2.3**

Квантовые точки – нанокристаллы, созданные на основе полупроводниковых материалов. Передвижение носителей заряда (электронов) в таких кристаллах ограничено их малыми размерами, что приводит к появлению интересных электронных и оптических свойств, которые зависят от размера квантовых точек и отличаются от свойств объемного материала. Одним из таких свойств является люминесценция, причем длина волны фотона, испускаемого при люминесценции зависит от размера частиц.



*Рис. 1. Люминесценция (флуоресценция) взвесей наноразмерных частиц халькогенидов кадмия после облучения УФ-светом. В зависимости от своего размера частицы флуоресцируют разными цветами.*

*Условие:*

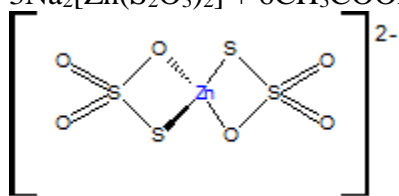
Для получения квантовых точек сульфида цинка берут раствор соли **A** с массовой долей цинка 35,52%. **A** – соль одноосновной органической кислоты. К раствору соли **A** приливают раствор тиосульфата натрия, в результате чего образуется комплексное соединение **B**. Раствор комплекса **B** подкисляют уксусной кислотой, в результате чего начинает выпадать белый осадок наночастиц сульфида цинка и выделяется смесь газов **C** и **D**. Газ **C** имеет запах тухлых яиц.

- Предложите два способа получения сульфида цинка. (2 балла)
- Определите вещество **A**. Ответ подтвердите расчетами (молярную массу Zn примите равной 65 г/моль). (1 балл)
- Напишите уравнения описанных реакций. (2 балла)
- Предположите строение комплекса **B**. (1 балл)
- Какой объем 0,25М раствора **A** надо взять для получения осадка сульфида цинка массой 1 г. Выход в реакции считайте равным 70%. (1 балл)
- Сколько грамм сухого дигидрата соли **A** надо взять для приготовления 15 мл 0,25М раствора. (1 балл)

- При получении сульфида цинка по предложенной методике, осадок может загрязняться веществом **Е**. Определите вещество **Е** и напишите побочную реакцию, в результате которой оно получается. Предложите методику очистки сульфида цинка от вещества **Е**. (3 балла)

*Решение:*

- $\text{Na}_2\text{S} + \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{ZnS} + 2\text{NaCl}$   
 $\text{Zn} + \text{S} \rightarrow \text{ZnS}$
- Молярная масса всей соли:  $65 \text{ г/моль} / 0,3552 = 183 \text{ г/моль}$ .  
Молярная масса кислотного остатка:  $(183 \text{ г/моль} - 65 \text{ г/моль}) / 2 = 59 \text{ г/моль}$  – это ацетат.  
Таким образом, **А** –  **$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$** .
- $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + 2\text{CH}_3\text{COONa}$
- $3\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + 6\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 3\text{ZnS} + 6\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{S} + 8\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



- $1 \text{ г} / 0,7 = 1,43 \text{ г}$   
 $1,43 \text{ г} / 97 \text{ г/моль} = 0,015 \text{ моль}$   
Объем:  $0,015 \text{ моль} / 0,25 \text{ М} = 0,06 \text{ л}$
- $n(\text{соли}) = C \cdot V = 0,015 \cdot 0,25 = 0,00375 \text{ моль}$   
 $m(\text{соли}) = n \cdot M = 0,00375 \cdot (183 + 2 \cdot 18) = 0,82 \text{ г}$ .
- Побочное вещество, которое может образовываться – элементарная сера, выделяющаяся при диспропорционировании тиосульфатов в кислой среде:  
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
В отличие от сульфида цинка, сера легко растворяется в некоторых органических растворителях, например, в сероуглероде  $\text{CS}_2$ .

*Критерии оценки:*

Вопрос	Критерии оценки ответа	Возможные баллы за каждый пункт решения	Максимальный балл за вопрос
Вопрос 1	Правильное описание каждого способа получения сульфида цинка.	1	2
	Описание способа получения сульфида цинка не правильное, но содержит элементы правильного решения	0,5	
Вопрос 2	Правильно определено вещество А. Приведены подтверждающие ответ расчеты	1	1
	Вещество А определено, но в расчетах содержится ошибка	0,5	
Вопрос 3	Каждое из 2 уравнений реакций написано верно	1	2

Вопрос 4	Правильно описано строение строения комплекса В	1	1
	Строение комплекса В описано в целом не правильно, но решение содержит элементы правильного ответа	0,5	
Вопрос 5	Правильно рассчитан объем 0,25М раствора А необходимый для получения осадка сульфида цинка массой 1 г	1	1
	Ответ дан неверный, но решение содержит элементы правильного ответа	0,5	
Вопрос 6	Правильно рассчитана масса сухого дигидрата соли А надо взять для приготовления 15 мл 0,25М раствора	1	1
Вопрос 7	Определено вещество Е	1	3
	Написана побочная реакцию, в результате которой оно получается.	1	
	Предложена правильная методика очистки сульфида цинка от вещества Е	1	
	Любой из пунктов ответа решен не правильно или не до конца, но решение содержит элементы правильного ответа	0,5	
<b>Максимально возможное число баллов за задачу</b>			<b>11</b>

#### Задача 2.4

Интересным свойством водорода является его способность внедряться в пустоты в кристаллических решетках металлов, образуя твердые растворы. Такие твердые растворы используются для хранения водорода.

Одним из металлов, с которыми водород образует твердые растворы, является неодим (Nd). Неодим может существовать в различных модификациях. Кристаллическая решетка  $\alpha$ -Nd представляет собой гексагональную плотнейшую упаковку (ГПУ). На рисунках 1а и 1б схематически показано положение атомов в ГПУ.

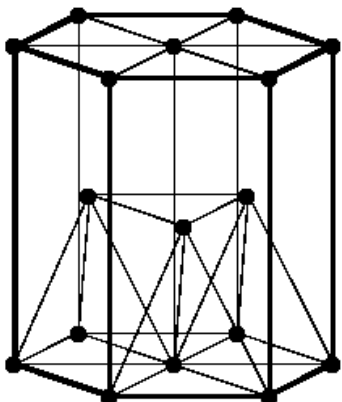


Рис. 1а. Гексагональная плотнейшая упаковка: часть решетки.

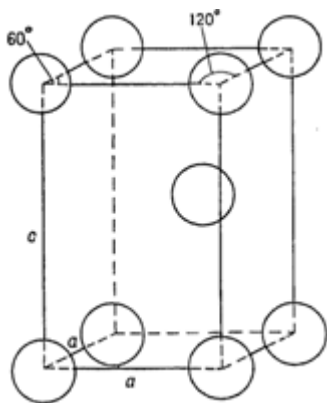


Рис. 1б. Элементарная ячейка ГПУ-решетки.

Элементарная ячейка кристалла - это тот минимальный воображаемый объём кристалла, параллельные переносы которого в трёх измерениях позволяют как из кирпичиков построить трёхмерную кристаллическую решётку в целом.

Модификация  $\beta$ -Nd обладает объёмно-центрированной кубической решёткой (ОЦК), элементарная ячейка которой представлена на рисунке 2.

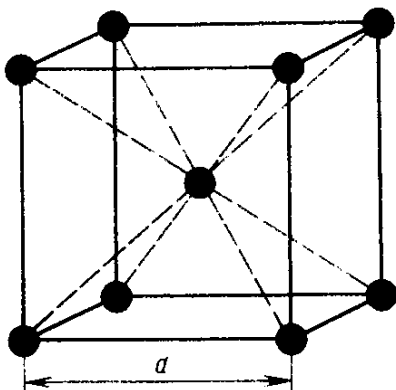


Рис. 2. Элементарная ячейка объёмно-центрированной кубической решетки.

Между атомами металла в этих упаковках образуются пустоты двух разных форм: тетраэдрические и октаэдрические. Именно в эти пустоты и внедряются атомы водорода. На рисунках 3а и 3б показаны примеры тетраэдрической и октаэдрической пустоты в ОЦК.

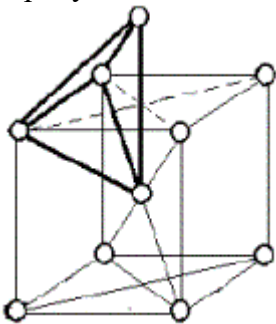


Рис. 3а. Тетраэдрическая пустота в ОЦК.

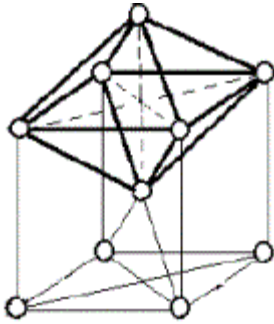


Рис. 3б. Октаэдрическая пустота в ОЦК.

Условие:

- Посчитайте сколько октаэдрических и тетраэдрических пустот приходится на 1 атом в ОЦК решетке  $\beta$ -Nd. Обратите внимание, что атомы в вершинах общие для нескольких элементарных ячеек. То есть 1 атом в вершине является общим для 8 ячеек и принадлежит ячейке лишь на  $1/8$ . (4 балла)
- Определите максимальный размер сфер, которые могут быть вписаны в каждую из этих пустот. Какие справочные данные необходимы для этого расчета? В какие пустоты может входить атом водорода в  $\alpha$  и  $\beta$  модификациях неодима? (3 балла)
- В какой модификации неодима ( $\alpha$  или  $\beta$ ) больше растворимость водорода в расчете на единицу массы металла? Почему? Примите радиус атома водорода равным  $0,46 \text{ \AA}$ . (3 балла)

Таблица 1. Размеры пустот для разных типов кристаллических решеток.

Тип пустоты	ГПУ		ОЦК	
	Октаэдрическая	Тетраэдрическая	Октаэдрическая	Тетраэдрическая
Число пустот на один атом	1	2	?	?

*Решение:*

- Октаэдрические пустоты лежат на всех гранях ( $1/2$  пустоты принадлежит ячейке) и на всех ребрах ( $1/4$  пустоты принадлежит ячейке). Итого на ячейку приходится  $6/2 + 12/4 = 6$  октаэдрических пустот. В ячейке 2 атома (один в центре и 8 в вершинах на  $1/8$  принадлежат ячейке, итого  $1 + 8/8=2$ ), значит на 1 атом приходится  $6/2 = 3$  октаэдрических пустоты.  
Тетраэдрические пустоты лежат по 4 на каждой грани. Итого  $4*6/2=12$  на ячейку или **6** на атом.
- ГПУ  
Октаэдрическая:  $r = 0,41 * R$   
Тетраэдрическая:  $r = 0,22 * R$   
ОЦК  
Октаэдрическая:  $r = 0,154 * R$   
Тетраэдрическая:  $r = 0,291 * R$   
Для расчёта необходим радиус  $R$  атома неодима.  
 $R = 1,82 \text{ \AA}$   
ГПУ  
 $r_{\text{окт}} = 0,75 \text{ \AA} > r_{\text{ат}}(\text{H})$   
 $r_{\text{тетр}} = 0,40 \text{ \AA} < r_{\text{ат}}(\text{H})$   
ОЦК  
 $r_{\text{окт}} = 0,28 \text{ \AA} < r_{\text{ат}}(\text{H})$   
 $r_{\text{тетр}} = 0,53 \text{ \AA} > r_{\text{ат}}(\text{H})$   
Следовательно, водород входит в тетраэдрические пустоты в ОЦК и октаэдрические в ГПУ.
- ГПУ: только октаэдрические пустоты  $\Rightarrow$  1 атом водорода на 1 атом металла.  
ОЦК: только тетраэдрические пустоты  $\Rightarrow$  6 атомов водорода на 1 атом металла.  
Растворимость водорода больше в  $\beta$ -Nd.

*Критерии оценки:*

Вопрос	Критерии оценки ответа	Возможные баллы за каждый пункт решения	Максимальный балл за вопрос
Вопрос 1	Верно посчитано число октаэдрических и тетраэдрических пустот приходящееся на 1 атом в ОЦК решетке $\beta$ -Nd.	4	4
	Ответ на 1 из подпунктов вопроса не верен или допущена ошибка в решении	3	
Вопрос 2	Определен максимальный размер сфер, которые могут быть вписаны в каждую из этих пустот.	1	3
	Указаны справочные данные необходимы для этого расчета	1	
	Указаны пустоты, в которые может входить атом водорода в $\alpha$ и $\beta$ модификациях неодима	1	

	Ответ на любой из вопросов дан неверно, но присутствуют элементы правильного решения	0,5	
Вопрос 3	Указана модификации неодима ( $\alpha$ или $\beta$ ) в которой растворимость водорода больше в расчете на единицу массы металла.	3	3
	Ответ не верен, но содержит элементы правильного решения	1,5	
<b>Максимально возможное число баллов за задачу</b>			<b>10</b>

### 2.5 Критерии определения призеров и победителей

Количество баллов, набранных при решение всех задач суммируется. Призерам второго отборочного этапа было необходимо набрать не менее 5 баллов.