

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИИ
В ЭЛЕКТРОНИКЕ**

**Материалы VI Международной
научно-технической конференции**

1–6 июня 2014 г.

НАЛЬЧИК 2014

УДК 621: 531.91

ББК 31.21

М 33

Редакционная коллегия

А. М. Кармоков (ответственный редактор)

О. А. Молоканов (ответственный секретарь)

Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VI Международной научно-технической конференции — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2014. — 510 с.

Публикуются материалы докладов, представленных на VI Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», проходившей в Эльбрусском учебно-научном комплексе Кабардино-Балкарского государственного университета 1—6 июня 2014 г.

Материалы докладов даны в авторской редакции.

ISBN 978-5-93680-789-3

СОДЕРЖАНИЕ

Секция 1. Физико-химические свойства, структурные и фазовые превращения материалов электронной техники	11
Электрохимические свойства гибридного оксидного слоя MnO_2-ZnO электрода псевдоконденсатора. <i>Иванова А.Г., Загребельный О.А., Дидух А.Н., Шилова О.А.</i>	13
Особенности коэффициента линейного расширения $Bi_{1-x}Dy_xFeO_3$. <i>Гаджиев Г.Г., Магомедов М-Р.М., Абдуллаев Х.Х., Амирова А.А., Резниченко Л.А., Хасбулатов С.В.</i>	18
Теплопроводность стекол системы TeO_2+Rb_2O и их расплавов. <i>Магомедов Я.Б., Гаджиев Г.Г., Биалалов А.Р.</i>	21
Dynamic particles method for solution of Solid Mechanics problems. <i>Oshkhunov M.M., Natukaev H.M., Tembotova M.M.</i>	26
Моделирование дендритообразования в пленках припоя, закристаллизовавшихся на алюминиевой подложке. <i>Камболов Д.А., Макаров Н.Г., Манукянц А.Р., Созаев В.А., Хасцаев Б.Д.</i>	28
Influence of process pressure on β -SiC growth by CVD. <i>Sultanov A.O., Ryn- dyu S.M., Gusev A.S., Kargin N.I., Pavlova E.P., Grekhov M.M.</i>	33
Электрические и магнитные свойства $Cd_{0.81}Mn_{0.19}GeP_2$ при высоком давлении. <i>Моллаев А.Ю., Камилев И.К., Арсланов Р.К., Арсланов Т.Р., Залибеков У.З., Маренкин С.Ф., Трухан В.М.</i>	38
Влияние нагрева в окислительной среде на состав и морфологию поверхности меди с добавками Al, Ge и Mn. <i>Сергеев И.Н., Бжухатлов К.Ч., Мурзабекова А.А., Чимова М.У.</i>	42
Адсорбция атомов добавки на внешней границе раздела и ее влияние на поверхностное натяжение сплавов (111)Cu-Ge и (100)Cu-Mn. <i>Сергеев И.Н., Бжухатлов К.Ч., Мурзабекова А.А.</i>	47
Моделирование профилей распределения элементов по глубине на основе данных ЭОС. <i>Бжухатлов К.Ч.</i>	52
Исследование химического состояния и профиля распределения компонентов в системе Al-Si и Al-SiO ₂ методом РФЭС. <i>Калажоков З.Х., Калажоков Заур Х., Карамурзов Б.С., Мустафаев Г.А., Калажоков Х.Х.</i>	57
Сепарация жидкостей магнитным и электрическим полями. <i>Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М.</i>	62
О скорости сходимости метода Рунге для нелокальной краевой задачи для вырождающегося псевдопараболического уравнения. <i>Бештоков М.Х.</i>	67

Процессы формирования и роста нано- и микрокристаллов галогенида серебра в желатиновом растворе. <i>Ципинова А.Х., Карданова З.И., Азизов И.К.</i>	73
Смачиваемость поверхности малоразмерной каплей и линейное натяжение. <i>Бесланеева З.О.</i>	79
Изотермы работы выхода электрона и адсорбции натрия в пленочных системах Sn-Na и In-Na. <i>Альсурайхи Абдулазиз Салех Али</i>	86
Влияние границ раздела фаз на термоэлектрические свойства теллурида свинца. <i>Усаев А.А., Калмыков Р.М., Кармоков А.М., Карамурзов Б.С.</i> ..	93
Механизм формирования центров скрытого изображения в рентгеновских пленках. <i>Ципинова А.Х., Зашакуев Б.А., Азизов И.К.</i>	98
Исследование процессов роста фрактальных агрегатов меди на структурно-модифицированной поверхности кремния. <i>Гаев Д.С., Бойко А.Н., Тимошенко С.П., Анахаев А.И., Ибрагим А.С.</i>	104
Freestanding flat silicon nanocrystals. <i>Orekhov A.S., Savilov S.V., Zakharov V.N., Yatsenko A.V., Aslanov L.A.</i>	109
Влияние полиморфного превращения в кварце на межфазные характеристики при взаимодействии с жидким свинцом. <i>Дышекова А.Х., Кармоков А.М., Мискарова А.Г., Дышеков М.Х.</i>	115
Комплексное исследование теплофизических свойств феррита висмута, модифицированными металлами $Bi_{1-x}M_xFeO_3$. <i>Гаджиев Г.Г., Каллаев С.Н., Абдуллаев Х.Х., Омаров З.М., Бакмаев А., Магомедов М.-Р.М., Амирова А.А., Резниченко Л.А., Хасбулатов С.В.</i>	118
Исследования химии поверхности нанокремния методами инфракрасной и катодолюминесцентной спектроскопии. <i>Иванников П.В., Кузьменков А.В., Габельченко А.И., Асланов Л.А., Захаров В.Н., Сенявин В.М.</i>	119
Исследование размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации наночастиц металлов. <i>Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Колосов А.Ю., Новожилов Н.В., Соколов Д.Н., Неверова Т.Н.</i>	124
Изучение эволюции структурных характеристик нанокластеров металлов при плавлении и кристаллизации. <i>Соколов Д.Н., Андрийчук А.П., Харитоновна М.А., Карташов И.В., Комаров П.В., Сдобняков Н.Ю.</i>	130
Исследование структурных превращений нанокластеров золота в процессе плавления/кристаллизации. <i>Мясниченко В.С., Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н.</i>	138
Исследование структуры и поверхностного сопротивления пленок оксида алюминия при фотонном отжиге. <i>Шубин Н.Е., Козырев Е.Н., Гончаров И.Н., Стратейчук Д.М., Аскеров Р.О.</i>	144

Секция 2. Технологии получения материалов нанoeлектроники .. 149

Получение пленок в системе SiC-AlN магнетронным распылением: структура Me/SiC-AlN/SiC. Сафаралиев Г.К., Билалов Б.А., Курбанов М.К., Рамазанов Ш.М., Ахмедов Р.Р.	151
Синтез и свойства металлооксидных пленок $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ ($x=0,5 \dots 1$) для прозрачной электроники. Рембеза С.И., Плотникова Е.Ю., Кошелева Н.Н., Рембеза Е.С.	154
Влияние оптического воздействия на газовую чувствительность пленок SnO_2 , легированных серебром и палладием. Рембеза С.И., Свистова Т.В., Багнюков К.Н., Овсянников С.В., Аль-Тамеми В.М.	159
Разрушение плавленого кварца при засветке образцов интенсивным импульсным лазерным излучением. Савинцев А.П., Гавашели Ю.О.	164
Исследование автоэмиссионных катодов на основе углеродных материалов. Хамдохов Э.З., Казадаева Е.В.	167
Особенности формирования пленок TiN электродуговым методом. Хамдохов А.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов Э.З., Хамдохов З.М., Калажюков З.Х., Калажюков Х.Х.	171
Объемная магнитострикция в магнитных полупроводниках $\text{CdGeP}_2:\text{Mn}$ и $\text{CdGeAs}_2:\text{Mn}$ при высоком давлении. Арсланов Р.К., Моллаев А.Ю., Камбаров И.К., Арсланов Т.Р., Залибеков У.З., Маренкин С.Ф.	174
Исследование влияния междуимпульсного интервала на процессы образования наночастиц и фракталов оксидов олова на поверхности стекла при напылении тонких пленок сдвоенными лазерными импульсами при атмосферном давлении воздуха. Воронай Е.С., Фадаиян А.Р., Альдигуи Х.А.Р., Зажогин А.П.	178
Спектральные исследования процессов при напылении тонких пленок оксидов цинка и меди из латуни на поверхность стекла сдвоенными лазерными импульсами при атмосферном давлении воздуха. Воронай Е.С., Фадаиян А.Р., Альдигуи Х.А.Р., Зажогин А.П.	181
Синтез нанокластеров оксидов железа, легированных цинком и медью из ортофосфатных солей, в пористых образцах при лазерной абляции. Зажогин А.П., Чинь Н.Х., Патапович М.П., Лэ Тхи Ким Ань, Булойчик Ж.И.	184
Синтез нанокластеров оксидов алюминия легированных кальцием и магнием из солей в пористых образцах при лазернохимическом активировании процессов. Зажогин А.П., Чинь Н.Х., Патапович М.П., Фам Уиен Тхи, Булойчик Ж.И.	187

Исследование процессов образования нанокластеров оксидов урана и алюминия на поверхности оксидированного алюминия сдвоенными лазерными импульсами. <i>Умрейко Д.С., Вилейшикова Е.В., Комяк А.И., Зажогин А.П., Умрейко С.Д.</i>	190
Спектральные исследования процессов фотохимического образования наноконплексов урана переменной валентности в ацетоне с ДМФА. <i>Умрейко Д.С., Вилейшикова Е.В., Комяк А.И., Зажогин А.П.</i>	193
Плотность и деформационно-прочностные характеристики полимерных композитов, модифицированных наночастицами сажи. <i>Жазаева Е.М., Пишихачев А.Г., Шомахов А.В., Тхакахов Р.Б.</i>	196
Инверсия знака поперечной термоэдс $p\text{-Mn}_{0,03}\text{Hg}_{0,97}\text{Te}$ в магнитном поле. <i>Атаев А.К., Билалов Б.А.</i>	200
Зависимость характеристики газовой выделенности от условий отжига изделий вакуумной электроники. <i>Лосанов Х.Х., Кармоков А.М., Молоканов О.А., Нагаплежева Р.Р., Шомахов З.В.</i>	202
Технология эмалирования проводов с применением активации эмалировочного лака магнитным полем. <i>Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г.</i>	205
Физико-химические основы разработки нового способа синтеза высокочистых порошков вольфрамата меди — перспективного материала электронной техники. <i>Шурдумов Г.К., Карданова Ю.Л.</i>	211
Физико-химические основы разработки рационального способа синтеза высокодисперсных поликристаллических порошков перспективного люминофора — вольфрамата цинка. <i>Шурдумов Г.К., Унежева З.Х.</i>	217
Исследования по синтезу микро- и нанодисперсных порошков оксидных вольфрамовых бронз вольфрама s -элементов ПА группы для создания нового класса медицинских имплантатов. <i>Шурдумов А.Б., Шурдумов М.Б., Кумышева М.Р.</i>	225
Исследование по синтезу микродисперсных порошков оксидных вольфрамовых бронз в расплавах системы $\text{Na},\text{Mg}/\text{PO}_3, \text{WO}_4$ для разработки новых медицинских имплантатов. <i>Шурдумов А.Б., Шурдумов М.Б., Кумышева М.Р.</i>	229
Температурная зависимость фотоэмиссии бинарного сплава индия с содержанием 6,74 ат. % рубидия. <i>Шебзухов М.Д.</i>	232
Спектральная зависимость интенсивности фотоэмиссии бинарных сплавов натрия с кадмием, индием, таллием и калия с таллием. <i>Шебзухов М.Д.</i>	234
Неразрушающие методы контроля процессов получения наноразмерных пленочных гетерокомпозиций. <i>Цыбульник А.В., Кургин Н.И., Кузнецов Г.Д., Симакин С.Б.</i>	236

Секция 3. Наноматериалы и нанотехнологии 239

Перспективы использования нанотехнологий и наноматериалов для активных воздействий на облачные процессы. Хучунаев Б.М., Тапасханов В.О., Панаэтов В.П., Хучунаев А.Б.	241
О зависимости решеточных свойств от размера и формы для нанокристаллов кремния и германия. Магомедов М.Н.	247
Размерная зависимость температуры контактного плавления нанобъектов. Гудиева О.В., Камболов Д.А., Коротков П.К., Созаев В.А.	254
Политермы углов смачивания расплавами олово-свинец поверхности алюминия. Камболов Д.А., Кашежеев А.З., Кутуев Р.А., Коротков П.К., Манукянц А.Р., Понежеев М.Х., Созаев В.А.	258
Электрохимический синтез нанопорошков интерметаллидов гольмия и никеля в галогенидных расплавах. Куишов Х.Б., Шампарова Р.А.	264
Высокотемпературный электрохимический синтез дисилицида вольфрама в галогенидно-оксидных расплавах. Куишов Х.Б., Адамокова М.Н., Мамхегова Р.М., Ахметова Б.Х., Аргишева Е.О.	269
Электроосаждение покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена. Куишов Х.Б., Кучмезова Ф.Ю., Адамокова М.Н., Аргишева Э.О.	274
Высокотемпературный электрохимический синтез магнитных наночастиц интерметаллида YCo_5 для магнитной записи информации. Куишов Х.Б., Асанов А.М., Шогенова Д.Л.	279
Анализ газочувствительных слоев с фрактально-перколяционной структурой. Бобков А.А., Налимова С.С., Мошников В.А.	284
Гетероструктуры (Al, In)gaas/gaas и транзисторы на их основе. Козловский Э.Ю., Селезнев Б.И.	289
Новый гибридный суперпарамагнитный наноматериал Со/полидифениламин. Озкан С.Ж., Карпачева Г.П.	294
Синтез гибридных магнитных наночастиц Fe_3O_4 /полидифениламин-2-карбоновой кислоты со структурой ядро-оболочка в межфазном процессе для феррожидкостей. Озкан С.Ж., Еремеев И.С., Карпачева Г.П. ...	300
Высокотемпературный электрохимический синтез дисилицида вольфрама в галогенидно-оксидных расплавах. Мамхегова Р.М., Куишов Х.Б., Адамокова М.Н., Ахметова Б.Х., Аргишева Е.О.	308
Спектральные свойства нанокремния в полимерных композитах, полученных в сверхкритическом CO_2 . Фекличев Е.Д., Захаров В.Н., Сенявин В.М., Асланов Л.А., Рыбалтовский А.О.	313
Цветная катодолюминесценция нанокремния, стабилизированного органическими лигандами. Иванников П.В., Кузьменков А.В., Габельченко А.И., Асланов Л.А., Захаров В.Н.	319

Моделирование параметров солнечных элементов в системе GaN-Si. <i>Харламов Н.А., Сушков В.П., Каргин Н.И., Кузнецов Г.Д.</i>	324
Уточненная модель образования твердых растворов в системе SiC-AlN. <i>Харламов Н.А., Кузнецов Г.Д., Сафаралиев Г.К., Евсеев В.А., Билалов Б.А.</i>	326
Моделирование поверхностных и объемных дефектов наночастиц золота. <i>Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Новожилов Н.В., Михайлов А.С., Андрейчук А.П., Карташов И.В.</i>	329
Композиционный гранулированный теплоизоляционный материал на основе промышленного и бытового стеклобоя. <i>Анкарьян А.С., Смирнов Г.В.</i>	335
Теплоизоляция трубопроводов теплоизоляционным материалом — пеностеклокерамикой. <i>Анкарьян А.С., Смирнов Г.В.</i>	340
Компьютерное моделирование осаждения нанобъектов. <i>Денисенко В.А., Соцков В.А., Кетов А.А.</i>	345
Секция 4. Приборы и устройства микро- и нанoeлектроники, микросистемная техника	351
Приемники изображений ультрафиолетового диапазона. <i>Беспалов В.А., Ильичев Э.А., Климов Ю.А., Куклев С.В., Кулешов А.Е., Петрухин Г.Н., Потапов Б.Г., Рычков Г.С., Соколов Д.С., Якушов С.С.</i>	353
Flexural vibration test of a beam elastically restrained at one end: A new approach for Young's modulus determination. <i>Rafael M. Digilov</i>	359
Диоды Шоттки на нитриде галлия. <i>Желаннов А.В., Федоров Д.Г., Селезнев Б.И.</i>	369
Анализ поверхности РНЕМТ транзисторных структур, подвергнутых воздействию мощных СВЧ импульсов. <i>Платонов С.В., Селезнев Б.И.</i>	372
Формирование арсенид-галлиевых СВЧ транзисторных структур на пластине и контроль их параметров с применением тестового модуля. <i>Тимофеев Г.О., Лукьянцев О.А., Драгутъ М.В., Селезнев Б.И.</i>	375
Интеллектуальный измеритель параметров электроэнергетических объектов. <i>Лачин В.И., Соломенцев К.Ю., Нгуен Куок Уи</i>	379
Моделирование тонкопленочного полевого транзистора с нижним затвором в САПР TCAD. <i>Рембеза С.И., Плотникова Е.Ю., Арсентьев А.В., Винокуров А.А.</i>	384
Изготовление и исследование газовых сенсоров на основе тонких пленок нанокompозитов оксидов олова и лютетция, легированных сурьмой. <i>Гуляев А.М., Сарач О.Б., Варлашев И.Б., Митасов П.В., Чирков С.В., Дюдьбин Г.Д.</i>	389

О прогнозировании параметров канального тока в холловских датчиках малых магнитных полей на полевых транзисторах с затвором Шоттки. <i>Гринюк В.Н., Гудиева О.В., Созаев В.А.</i>	390
Полупроводниковые металлоокисные сенсоры для электронного носа. <i>Замятин Н.В., Севастьянов Е.Ю.</i>	395
Система управления группой объектов сетью Хопфилда. <i>Замятин Н.В., Иванов Е.О.</i>	400
Расчет статических характеристик термоанемометра постоянного тока. <i>Ханжонков Ю.Б., Семенов В.В., Асцатуров Ю.Г., Фетисов В.М.</i>	406
Исследование механических напряжений в микроструктурах на основе пленок карбида кремния. <i>Асташенкова О.Н., Корляков А.В.</i>	408
Исследование свойств гибких электролюминесцентных пленок. <i>Шубин Н.Е., Козырев Е.Н., Гончаров И.Н., Болотов М.И., Ивакин В.Ф.</i>	411
Сейсмоприемник на основе цилиндрического объемного резонатора с волной типа H_{01} . <i>Козырев Е.Н., Заалишвили В.Б., Симакин А.Г., Цориев Д.К.</i>	417
Нанокompозитный материал на основе хромсодержащего полиакрилонитрила для сенсора паров бензина. <i>Заруба О.А., Семенистая Т.В.</i>	420
О распределении намагниченности в микропроводниковых магнитоимпедансных элементах высокочувствительных датчиков магнитных полей. <i>Морченко А.Т., Панина Л.В.</i>	425
Способ и прибор контроля качества пропитки обмоток электрических машин. <i>Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г.</i>	432
Способ и прибор контроля отверждения пропитанной изоляции обмоток электротехнических изделий	437
<i>Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г.</i>	437
Моделирование процессов формирования ионно-легированных слоев в технологии изготовления ЛПД. <i>Хатукаев Х.М., Шауцуков А.Г., Богатырев А.З.</i>	443
Пленочные датчики на основе соединений и их применение <i>Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г.</i>	450
Влияние различных факторов на параметры интегральных элементов и их надежность характеристики. <i>Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г.</i> ..	453
Моделирование кластерной электрической проводимости композитов. <i>Соцков В.А., Забавин А.Н.</i>	456
Параллельные вычисления в перколяционных моделях электрической проводимости. <i>Денисенко В.А., Соцков В.А.</i>	460
Экспериментальное исследование одернизированного генератора хаотических колебаний Чуа. <i>Соцков В.А., Пирогов В.В.</i>	464

Усовершенствованная установка для плазменной обработки поверхности материалов. <i>Нагаплежева Р.Р., Нагоев Б.Н., Кармоков А.М., Лосанов Х.Х.</i>	468
Компьютерное моделирование ионизационных потерь ТТЛШ логического элемента. <i>Мустафаев Г.А., Панченко Д.В., Панченко В.А., Черкесова Н.В.</i>	470
Моделирование процессов взаимодействия одиночных заряженных частиц с кристаллом биполярной ИС с диодами Шоттки. <i>Мустафаев Г.А., Панченко Д.В., Панченко В.А., Черкесова Н.В.</i>	475
Влияние диффузии примеси на характеристики МОП-ПТ. <i>Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г.</i>	479
Полевые транзисторы со скрытым слоем. <i>Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г., Хатухов А.А.</i>	481
Применение фтора при формировании МДП-структур. <i>Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г., Уянаева М.М.</i>	483
Электронно-оптический преобразователь тепловой энергии с пироэлектрической матрицей. <i>Кармоков А.М., Карамурзов Б.С., Молоканов О.А., Бешалиев М.Х.</i>	485
Интеллектуальная система искусственного освещения растений в защищенном грунте. <i>Карамурзов Б.С., Каздохов А.Д., Кармоков А.М., Молоканов О.А.</i>	490
Автоматизированная система досветки растений, выращиваемых в закрытом грунте. <i>Карамурзов Б.С., Каздохов А.Д., Кармоков А.М., Молоканов О.А., Гуденко Ю.А., Шахраманьян М.А.</i>	497
Устройство регистрации ЭКГ по Bluetooth-каналу. <i>Гуденко Ю.А., Гуттов А.З., Курданов Х.А., Молоканов О.А.</i>	503
Указатели	505
Авторский указатель	505
Указатель организаций	508
Указатель городов	509

СЕКЦИЯ 1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНОГО ОКСИДНОГО СЛОЯ MnO_2 - ZnO ЭЛЕКТРОДА ПСЕВДОКОНДЕНСАТОРА

Иванова А.Г., Загребельный О.А., Дидух А.Н., Шилова О.А.

Институт химии силикатов, Санкт-Петербург

Оксиды переходных металлов, в особенности оксид марганца (IV), является перспективным материалом для электродов псевдоконденсатора (тип суперконденсатора, накапливающий энергию за счет быстрых, обратимых фарадеевских процессов и двойного электрического слоя), благодаря отличным электрохимическим характеристикам (широкое потенциальное окно до 0,9 В в водном электролите, высокая удельная емкость электродного слоя и скорость заряда-разряда), дешевизне и возможности быстро получить высококачественный материал. Однако низкая электропроводность оксидного слоя препятствует его широкому применению. В связи с этим, многие научные группы синтезируют и исследуют оксид марганца (IV) с различными электропроводящими материалами: разнообразные модификации углерода, электропроводящие оксиды (оксид цинка, допированный ионами III группы, главной подгруппы периодической таблицы Менделеева, оксид олова (IV), допированный HF, оксид ванадия (V), оксид вольфрама переменного состава $-WO_{3-x}$ и т.д.), проводящие полимеры [1—5].

Цель нашего научного исследования — синтез и анализ электрохимических характеристик модельного электрода псевдоконденсатора. Модельный электрод представляет собой платиновую или стеклоуглеродную подложку, на которую разными методами наносился недопированный или допированный алюминием слой оксида цинка (электролитическое осаждение, электрофорез). Порошок оксида цинка для нанесения электрофорезом был получен с помощью золь-гель технологии. Впоследствии полученный электродный материал служил подложкой для электролитического осаждения оксида марганца (IV) из 0,16 М раствора сульфата марганца (II). В качестве электролита для измерения электрохимических характеристик в трехэлектродной ячейке был выбран 1 М водный раствор нитрата калия.

Как видно из рис. 1, образец 1 — модельный электрод суперконденсатора на основе ZnO , нанесенного с помощью электрофореза в режиме: $U = 200—250$ В, $I = 4—6$ мА; растворитель: ацетилацетон/этиловый спирт 1:1; 2 г оксида цинка, — обнаружил емкость 0,14 Ф/г. Это существенно меньше, чем емкость 1,5 Ф/г, зафиксированная для образца 2 — модельный электрод на основе ZnO , нанесенного электролитическим осаждением в гальваностатическом режиме при потенциале 1,1 В и температуре 70 °С из 0,1 М водного раствора $Zn(NO_3)_2$. Этот эффект несомненно связан со свойствами образующегося оксида слоя. Оксид цинка, образующийся *in situ* в процессе электрохимического осаждения из раствора соли оказался

более предпочтительным в силу целого ряда причин, которые требуют дополнительного исследования.

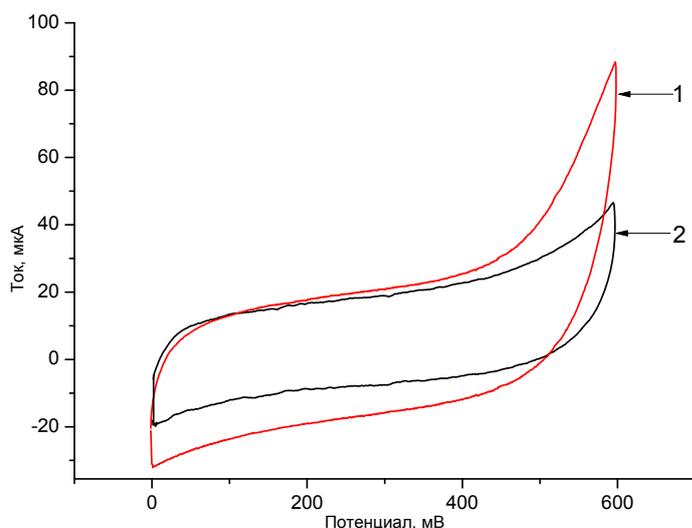


Рис. 1. Вольтамперограммы оксидных слоев ZnO, полученных электрофорезом (1) или электролитическим осаждением (2), электролит — 1 М водный раствор KNO_3 . Электрод сравнения — серебряная проволока

Немаловажным фактором при анализе вольтамперограммы является ее форма и наклон. Вольтамперограмма идеального конденсатора приближена к форме прямоугольника. Вольтамперограмма образца 1 имеет меньшее окно напряжения, которое определяется наличием нежелательных побочных окислительно-восстановительных реакций, что на вольтамперограмме проявляется в виде резких перегибов (пиков) и большим углом наклона. В то же время вольтамперограмма образца 2 более приближена к идеальной форме прямоугольника. Данные характеристики вольтамперограмм косвенно указывают на саморазряд электрохимической системы: чем больше наклон и величина тока пиков, тем выше скорость саморазряда, что весьма нежелательно. Так, образец 1 будет иметь существенно больший саморазряд, чем образец 2. Это отражается в полученных характеристиках: у образца 1 за 500 с в режиме открытой цепи падение напряжения достигает 90 %, тогда как образец 2 теряет до 70 %.

Для увеличения электропроводности оксид цинка допировали оксидом алюминия (в диапазоне: 0,4—14 мол. %). Рентгенограмма, представленная на рис. 2, отражает появление дополнительных пиков алюмината цинка (ZnAl_2O_4) при допировании оксида цинка в процессе золь-гель синтеза. Электропроводность допированных образцов оксида цинка на порядок превышает такую для образцов без допанта.

Как упоминалось выше, допирование оксида цинка соединениями алюминия необходимо для увеличения электропроводности слоя, что, в свою очередь, влияет на увеличение электропроводности слоя MnO_2 , наносимого электролитическим способом поверх оксида цинка. Так, на рис. 3 показаны циклические вольтамперограммы гибридных электродов из оксида марганца (IV) и оксида цинка, допированного различным количеством оксида алюминия, где видно, что площадь циклической вольтамперограммы образца 1 с большим содержанием оксида алюминия выше и, соответственно, удельная емкость образца № 1 — 13,05 Ф/г, а образца № 2 — 5,8 Ф/г.

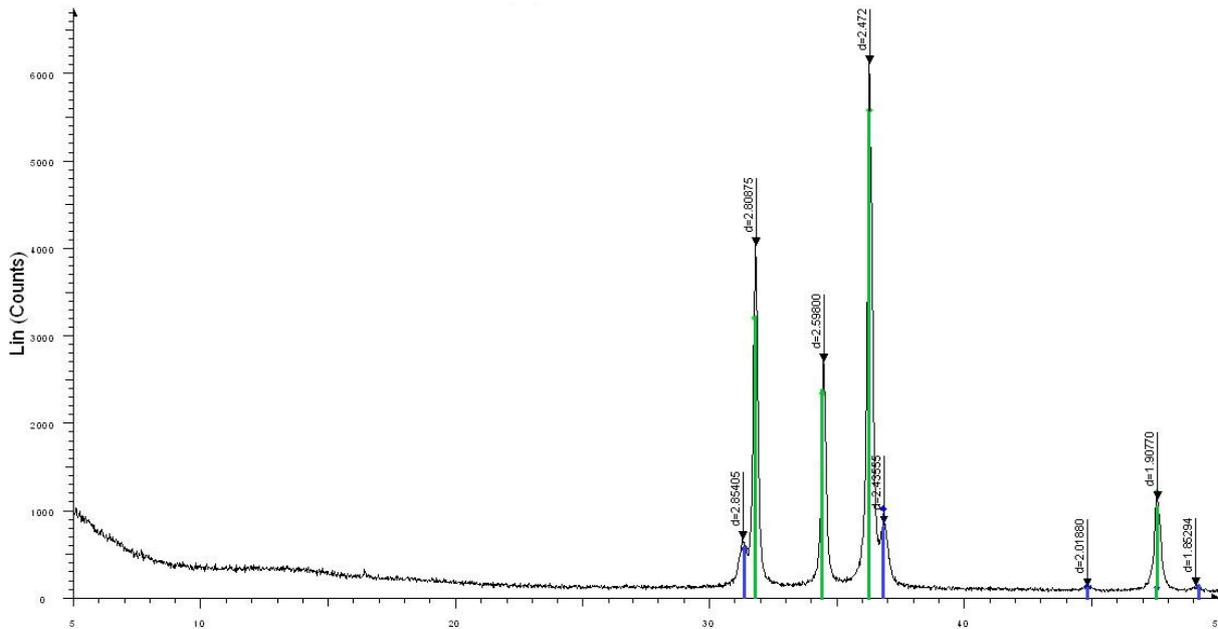


Рис. 2. Рентгенограмма ZnO, допированного Al_2O_3 (14 мол. %). \blacktriangle — Gahniti — ZnAl_2O_4 Cubic $a=8,06200$, $Fd = 3m$ (227), $Y: 15,92\%$; \blacktriangle — Zinc Oxide ZnO Hexagonal $a=3,24880$, $b=3,2880$, $c=5,20540$, $\alpha=90,000$, $\beta=90,000$, $\gamma=120,000$, $P 63mc$ (186) — $1/l_c$ P $DF 5,4$, $Y: 90,55\%$

Следовательно, внедрение ионов алюминия в материал электрода улучшает проводимость системы в целом и, как следствие этого, повышается удельная емкость оксидного слоя электрода. Однако форма вольтаграмм уступает прямоугольной форме вольтамперограммы идеального конденсатора. Если сравнить формы вольтамперограмм чистого оксида марганца, полученного электролитическим способом без оксида цинка и с оксидом цинка (рис. 4), то можно заметить, что вольтамперограмма образца 3 имеет форму, более приближенную к прямоугольной по сравнению с таковой для образцов 1 и 2. Для последних наблюдается больший наклон цикла что, соответственно, отрицательно сказывается на величине саморазряда.

Исследования показали, что величина саморазряда для образца № 1 в режиме открытой цепи в течение 1 ч составляет 70 %, падение напряжения, для образца № 2 — более 80 %, а для образца № 3 — около 50 %.

Таким образом, подслои оксид цинка, допированный алюминием, улучшает емкостные характеристики электрода псевдоконденсатора, но негативно влияет на саморазряд модельного псевдоконденсатора, что, наиболее вероятно, связано с возникновением побочных электрохимических процессов с участием оксида цинка. Способ синтеза и нанесения на подложку также имеет существенное значение для получения положительной электрохимической характеристики модельного электрода псевдоконденсатора.

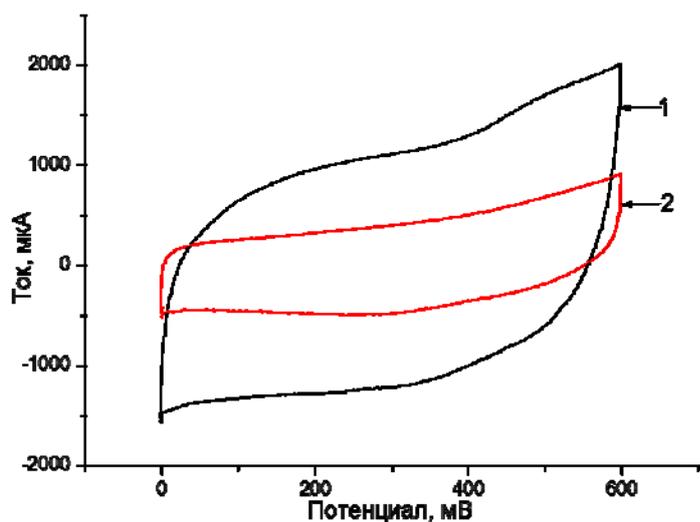


Рис. 3. Вольтаперограммы оксида марганца (IV), осажденного электролитически на оксид цинка, допированный оксидом алюминия: 9 мол. % (1) и 2,5 мол. % (2). Электрод сравнения — серебряная проволока

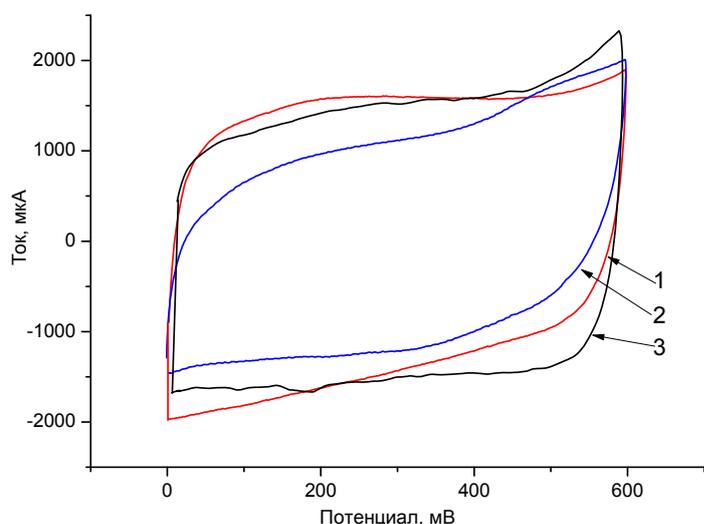


Рис. 4. Вольтаперограммы для электродов на основе оксида марганца (IV): осажденного на оксид цинка, полученный электролитически (1); осажденного на оксид цинка, нанесенный электрофорезом (2); без оксида цинка (3)

Литература

1. Mingpeng Yu, Hongtao Sun, Xiang Sun, Fengyuan Lu, Gongkai Wang, Tao Hu, Hong Qiu and Jie Lian. Hierarchical Al-doped and hydrogenated ZnO nanowire@MnO₂ ultra-thin nanosheet core/shell arrays for high-performance supercapacitor electrode // *Int. J. Electrochem. Sci.* V. 8. 2013. P. 2313—2329.
2. Peihua Yang, Xu Xiao, Yuzhi Li, Yong Ding, Pengfei Qiang, Xinghua Tan, Wenjie Mai, Ziyin Lin, Wenzhuo Wu, Tianqi Li, Huanyu Jin, Pengyi Liu, Jun Zhou, Ching Ping Wong and Zhong Lin Wang. Hydrogenated ZnO core/shell nanocables for flexible supercapacitors and self-powered systems // Published online 10.1021/nn306044d
http://www.nanoscience.gatech.edu/paper/2013/13_ACSN_02.pdf
3. Songhun Yoon, Eunae Kang, Jin Kon Kim, Chul Wee Lee and Jinwoo Lee. Development of high-performance supercapacitor electrodes using novel ordered mesoporous tungsten oxide materials with high electrical conductivity // *Chem. Commun.* V. 47. 2011. P. 1021—1023.

4. Иванова А.Г., Загребельный О.А., Цигас А.А., Шилова О.А. Синтез и электрофизические свойства наноксидного слоя псевдоконденсатора // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 6 (Письма в редакцию). С. 433—439.
5. Загребельный О.А., Иванова А. Г., Арсентьев М. Ю., Шилова О.А. Синтез, электрофизические свойства наноксидного слоя электродов псевдоконденсатора // Высокотемпературная химия оксидных наносистем. Тезисы докладов. СПб.: ИХС РАН, 2013. С. 43.

ОСОБЕННОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА
ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$
Гаджиев Г.Г.¹, Магомедов М-Р.М.¹, Абдуллаев Х.Х.¹,
Амирова А.А.¹, Резниченко Л.А.², Хасбулатов С.В.²

¹Институт физики ДНЦ РАН, Махачкала
Gadjiev@mail.ru

²НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону

Имеется большое количество работ, посвященных методам получения, микроструктуры, магнитных и диэлектрических свойств керамик феррита висмута и твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$ (где М — редкоземельный элемент). Однако исследования таких важных параметров, как теплопроводность, теплоемкость и КТР не проводилось.

В данной работе представлены экспериментальные данные температурной зависимости коэффициента линейного расширения — КТР мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ ($x=0,05; 0,10; 0,20$) в интервале 300—1000 К.

Измерения КТР проводились емкостно-дилатометрическим методом на установке, разработанной в Институте физики ДНЦ РАН [1]. Погрешность измерений в исследованном интервале температур составляла 3 %.

Образцы для исследований были синтезированы в НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону (отдел активных материалов), методом твердофазных реакций в течении 2,5 часов по обычной керамической технологии. Анализ состава твердых растворов осуществлялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в октане и составляли 7,62; 7,64; 7,20 г/см³ для $x=0,05; 0,10; 0,20$, соответственно [2].

На рисунке представлены экспериментальные данные температурной зависимости КТР исследованных составов от комнатной температуры до 960 К.

Обращает особое внимание вид температурной зависимости КТР, отличающийся от других исследованных пьезосегнетокерамик и мультиферроика BiFeO_3 .

Авторы [3], установили, что в недотериванном феррите висмута на температурной зависимости КТР наблюдаются два отчетливых пика: один при 533 К, а второй при 645 К, что соответствует антиферромагнитному переходу, а величина КТР после этого уменьшается от $14 \cdot 10^{-6}$ до $7 \cdot 10^{-6}$ при 750 К. Переход в область отрицательных значений КТР не наблюдался.

В составах, модифицированных диспрозием, мы обнаружили необычное поведение КТР.

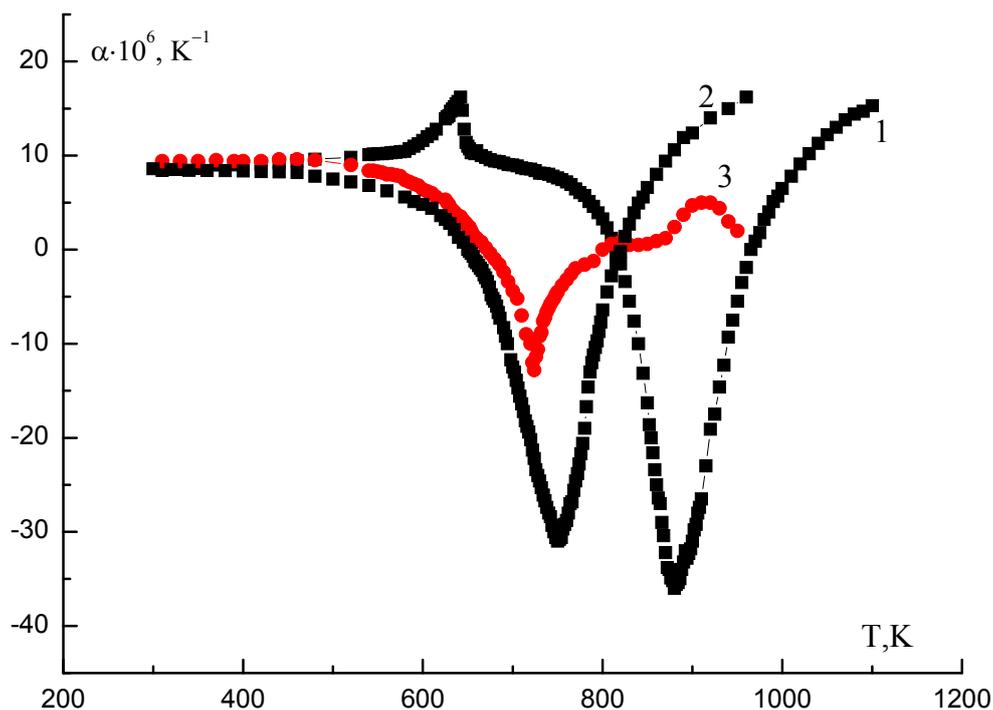


Рис. Температурная зависимость КТР $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$:
1 — $x=0,05$; 2 — $x=0,10$; 3 — $x=0,20$

В $\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{FeO}_3$ вплоть до 570 К КТР с температурой растёт незначительно, далее наблюдается интенсивный рост с пиком при 636 К (вблизи температуры Кюри), которая соответствует антиферромагнитному переходу (магнитное урорядочение). Здесь, скорее всего, наблюдается концентрационный переход с существованием ромбоэдрической (P_3) в смесь двух фаз — P_3 и моноклинная, где возможно разрыхление структуры. В дальнейшем, КТР интенсивно уменьшается (от 570 до 880 К), где принимает отрицательное значение до $-36 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, т.е. гигантское отрицательное значение. Здесь происходит размытый фазовый переход от смеси P_3 и моноклинной (М) к псевдокубической, где происходит сжатие перовкситной ячейки. Далее, выше 880 К КТР резко растёт до 970 К с переходом в кубическую структуру, далее КТР растёт как в многокомпонентных системах.

$\text{Bi}_{0,90}\text{Dy}_{0,10}\text{FeO}_3$. В отличие от $x=0,05$ КТР с температурой уменьшается почти линейно до 500 К, далее его интенсивное снижение до 660 К (размытый фазовый переход). В этой области возможно сосуществование ромбической, ромбоэдрической и тетрагональной структур, где с повышением температуры роль P_3 -фазы начинает превалировать и, частично, переходить в моноклинную структуру.

Гигантское уменьшение КТР от 680 до 880 К, видимо, связано с размытым фазовым переходом P_3 -М — псевдокубические, где происходит резкое сжатие ячейки.

$\text{Bi}_{0,80}\text{Dy}_{0,20}\text{FeO}_3$. Как и в $\text{Dy}_{0,10}$, КТР с температурой уменьшается с размытым фазовых переходом в области 620—724 К, где при 726 К КТР

имеет отрицательный знак $\alpha = -18 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, в дальнейшем — его рост. В области 890—960 К в этом составе обнаружена вторая аномалия.

Наблюдается корреляция между составом и отрицательными значениями КТР. От $\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{FeO}_3$ к $\text{Bi}_{0,90}\text{Dy}_{0,10}\text{FeO}_3$, где наблюдается смещение минимумов КТР в сторону более низких температур от $x=0,05$ к $x=0,2$.

Нами, также, исследована температурная зависимость КТР состава $x=0,15$. В этом твёрдом растворе наблюдаются некоторые аномалии, отличные от других составов. Это подтверждается и по данным теплоемкости и температуропроводности.

Литература

1. Магомедов М-Р.М., Камиллов И.К., Омаров З.М. и др. // ПТЭ. — 2007. — № 4. — С. 165.
2. Андрюшин К.П., Павленко А.А., Вербенко И.А., Резниченко Л.А. и др. // Известия РАН. Серия физическая — 2011. — Т. 75.— № 8. — С. 1143.
3. Амиров А.А., Батдалов А.Б., Каллаев С.Н. и др. // ФТТ. — 2009. — Т. 51. — В. 6. — С. 1123.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ
СИСТЕМЫ $\text{TeO}_2+\text{Rb}_2\text{O}$ И ИХ РАСПЛАВОВ

Магомедов Я.Б., Гаджиев Г.Г., Билалов А.Р.

Институт физики ДНЦ РАН, Махачкала
gadjiev@mail.ru

В отличие от исследованных ранее халькогенидных стекол [1—3], в которых структурные единицы связаны ковалентными связями, в представленной работе исследована теплопроводность теллуритного стекла переменного состава $\text{TeO}_2+\text{Rb}_2\text{O}$, в которых между структурными единицами действуют ковалентно-ионные связи.

Теллуритные стекла являются новым классом неорганических стекол, в которых стеклообразующей компонентой выступает диоксид теллура (парателлурит TeO_2). Физико-механические свойства и структура этих стекол исследованы частично [4, 5], а теплопроводность, данные по которой необходимы и для улучшения технологического режима получения материалов и для расчета рабочего режима приборов и устройств на их основе, не исследована.

Нами исследована в широкой области температур (300—800 К) теплопроводность стекол $\text{TeO}_2+\text{R}_2\text{O}$, где R_2O (модификатор для стекла) в мол. % составляют: Na_2O — 12, 16, 20, 28; K_2O — 13, 16, 19, 22; Rb_2O — 12, 16, 19; Li_2O — 20, 25; Cs_2O — 12.

Для исследования температурной и концентрационной зависимости теплопроводности использован абсолютный метод в стационарном тепловом режиме [6]. Исследуемый образец цилиндрической формы диаметром 30 мм и толщиной 6—8 мм закладывали в кварцевое кольцо и зажимали между нагревателем и холодильником из спектрально чистого графита. Тепловые потери с поверхности нагревателя и боковых поверхностей образца контролировали полупроводниковым термопреобразователем и компенсировали компенсационным нагревателем. Исследование теплопроводности проводили в закрытых автоклавах, заполненных спектрально чистым аргоном после предварительного вакуумирования. Погрешность измерений не превышала 7—8 % при 800 К.

Полученные нами экспериментальные данные по температурной и концентрационной зависимости теплопроводности стекол $\text{TeO}_2+\text{R}_2\text{O}$ представлены в таблице.

На рисунке представлена температурная зависимость теплопроводности стекол $\text{TeO}_2+\text{Rb}_2\text{O}$. Качественно такая же зависимость от температуры и концентрации щелочного металла наблюдается и для других стекол, только величина и температурная протяженность аномального пика в температурной зависимости теплопроводности в области размягчения стекол

и коэффициент температурной зависимости теплопроводности в твердом состоянии и в расплаве стекол зависит от состава и типа модификатора.

Таблица. Температурная и концентрационная зависимость теплопроводности стекол $\text{TeO}_2+\text{R}_2\text{O}$

Состав	R_2O , мол. %	Температура, К						
		300	400	500	600	650	700	800
$\text{TeO}_2+\text{Na}_2\text{O}$	12	0,51	0,65	1,40	1,53	1,36	1,31	1,39
	16	0,46	0,63	0,93	1,44	1,34	1,30	1,35
	20	0,43	0,60	0,90	1,10	1,28	1,16	1,26
	28	0,41	0,47	0,63	0,94	1,18	1,12	1,21
$\text{TeO}_2+\text{K}_2\text{O}$	13	0,48	0,59	0,75	1,20	1,10	0,90	1,10
	16	0,40	0,45	0,63	0,95	0,85	0,87	0,97
	19	0,35	0,40	0,55	0,86	0,83	0,80	0,85
	22	0,30	0,36	0,45	0,80	0,77	0,73	0,79
$\text{TeO}_2+\text{Li}_2\text{O}$	20	0,53	0,61	0,82	1,51	1,59	1,40	1,53
	25	0,54	0,55	0,69	1,20	1,42	1,28	1,41
$\text{TeO}_2+\text{Cz}_2\text{O}$	12	0,38	0,42	0,60	0,81	0,88	0,95	1,10

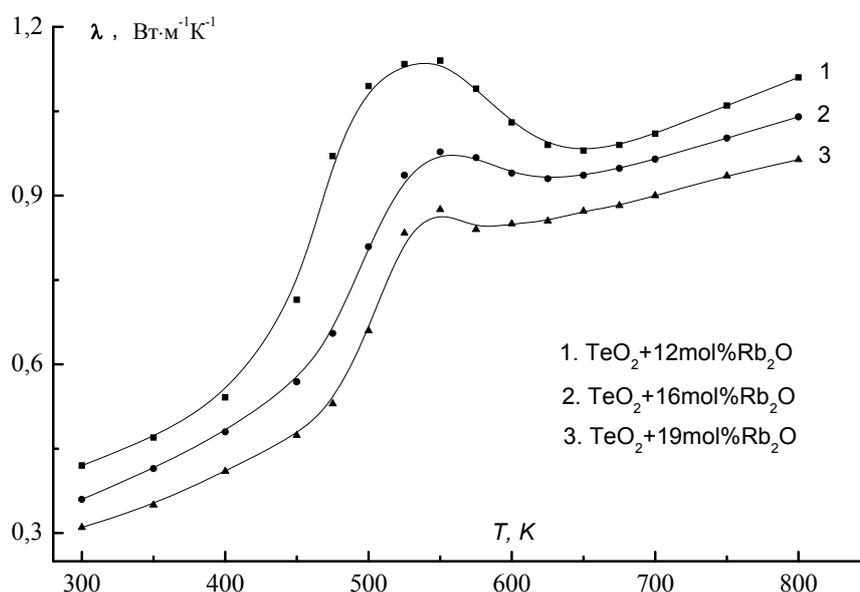


Рис. Температурная зависимость теплопроводности стекол $\text{TeO}_2+\text{Rb}_2\text{O}$ и их расплавов

Для всех стекол с ростом температуры в твердом и жидком состоянии теплопроводность растет.

Температурный коэффициент теплопроводности для стекол данной системы уменьшается с увеличением содержания модификатора.

Для стекол разных составов с определенным содержанием модификатора (12 мол. % R_2O) температурный коэффициент теплопроводности

уменьшается с увеличением среднего атомного веса модификатора (или среднего молярного объема).

Для объяснения экспериментальных данных и выяснения вклада различных механизмов теплопроводности в процесс теплопереноса мы измеряли электропроводность некоторых составов стекол этой системы. Для исследования электропроводности был использован четырехзондовый компенсационный метод [7].

Величина электропроводности как в твердом, так и в жидком состоянии не превышает 10^{-13} — 10^{-12} Ом⁻¹м⁻¹, что дает нам основание пренебречь вкладом носителей заряда в теплопроводность исследованных стекол.

Слабая температурная зависимость и хорошая корреляция величины теплопроводности при комнатной температуре с другими физическими свойствами (плотность, микротвердость), которые в основном определяются структурой кристаллической решетки и типом химической связи между структурными единицами, дает нам основание приписать измеренной теплопроводности при этих температурах фононную природу.

Если исходить из концепции, что фононную теплопроводность можно определить формулой Дебая, то малую величину и слабую температурную зависимость при температурах, близких к комнатным, можно объяснить независимой от температуры малой величиной длины свободного пробега фононов в стеклах, равной, в среднем, расстоянию между структурными единицами стекловидной сетки. При добавлении модификатора и изменении состава стекла меняется, в основном, плотность и тип связей между структурными единицами, меняются упругие параметры решетки, которые определяют теплоемкость и скорость распространения тепловых волн, а эти параметры определяют фононную теплопроводность решетки стекол.

Уменьшение теплопроводности данного состава при добавлении модификатора можно объяснить уменьшением теплоемкости и скорости распространения фононов в результате разрыва ковалентных мостиковых связей и замены их менее жесткими объемными ионными связями.

Усиление концентрационной зависимости теплопроводности стекол в зависимости от типа и содержания модификатора также объясняется более сильным влиянием на тип химической связи ионного радиуса щелочного металла — модификатора: при одинаковом содержании модификатора, чем больше ионный радиус модификатора (молярный объем стекла данного состава) тем большему разрыву подвергается ковалентные связи Те-О, которые заменяются ионными цепями $\text{Te-O-R}^+(\text{RO})^-\text{Te}^+$ и т. д., тем больше будет тепловое сопротивление стекловидной сетки.

Температурная и концентрационная зависимости теплопроводности стекол $\text{TeO}_2+\text{R}_2\text{O}$ в твердом и жидком состоянии.

В области размягчения стекол наблюдаются аномальные пики в температурном ходе теплопроводности. Величина пика и температурная протяженность зависят также от состава стекла. Для стекол данной системы

величина пика в температурном ходе теплопроводности и его температурная протяженность уменьшается с увеличением содержания модификатора.

Такое же изменение происходит и при увеличении среднего атомного веса для стекол с определенным содержанием модификатора.

Резкое увеличение теплопроводности в области температуры размягчения стекла наблюдали ранее и для халькогенидных стекол [1—3]. Такие аномальные пики в температурной зависимости теплопроводности халькогенидных стекол согласуются с температурной зависимостью теплоемкости этих стекол при тех же температурах [8, 9].

Скачки теплоемкости и теплопроводности стекол начинаются при температурах, близких к температуре стеклования T_c , когда появляется возможность переключения (трансформации) валентных связей. В стеклах с разнородным структурно-химическим составом при температурах, близких к температуре размягчения, увеличение амплитуды колебания атомов стекловидной сетки приводит к появлению возможности в разных точках объема хаотической перегруппировки атомов, которая предшествует переключению мостиковых связей с одного комплекса атомов на другой [10]. На эту перегруппировку и переключения связей расходуется определенная внутренняя энергия вещества, что сопровождается увеличением теплоемкости и фононной теплопроводности.

С увеличением температуры вероятность трансформации связей увеличивается до насыщения, уменьшается количество энергии, необходимой для переключения связей и перегруппировки атомов и температурная кривая теплоемкости и теплопроводности стекол проходит через максимум. При дальнейшем нагревании на переключение связей требуется мало энергии и трансформация связей происходит часто и перегруппировка атомов на теплоемкость и теплопроводность не влияет.

Рост теплопроводности в расплаве можно объяснить увеличением теплоемкости за счет роста числа степеней свободы тепловых колебаний атомов в результате дальнейшего разрыва жестких ковалентных мостиковых связей.

Чем больше ионный радиус (молярный объем) модификатора тем слабее связи между атомами в стеклах и больше вероятности их разрыва, что и наблюдается; температурный коэффициент теплопроводности расплавов увеличивается при увеличении молярного объема модификатора и при увеличении содержания модификатора в стеклах данной системы.

Постепенным разрывом ковалентных связей между структурными единицами стекловидной сетки объясняется зависимость величины и температурной протяженности аномального пика в температурной зависимости теплопроводности исследованных стекол в области их размягчения от концентрации и типа модификатора.

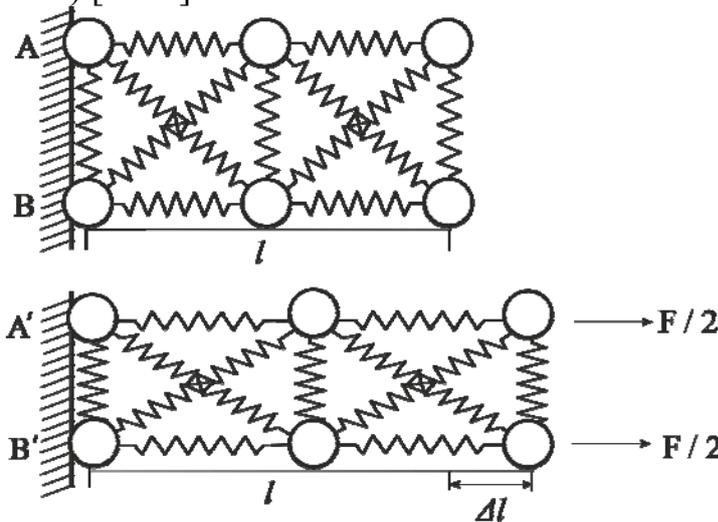
Литература

1. Амирханов Х.И., Магомедов Я.Б., Исмаилов Ш.М., Алиева Х.О. / Структура и свойства некристаллических полупроводников. Из.-во Наука, Ленинград. 1976. С. 390—395.
2. Амирханов Х.И., Магомедов Я.Б., Исмаилов Ш. М., Алиева Х.О. // ФТП, **13**, в. 3. 1979. С. 595—597.
3. Amirkhanov Kh.I., Magomedov Ja.B., Ismailov Sh.M., Kramynina N.L. // Phys. Stat. Sol. **A53**, № **1**. 1979. P. 361—366.
4. Lindqvist O. // Acta. Chem. Scand., **22**. 1968. P. 977—981.
5. Земан И. // Крист. **24**. 1968. С. 319—323.
6. Магомедов Я.Б., Гаджиев Г.Г. // ТВТ, **28**, в. 1. 1990. С. 185—186.
7. Магомедов Я.Б., Алиев С.Н., Лугуева Н.В., Айдамиров М.А. // ПТЭ, **в. 6**. 2003. С. 117—120.
8. Urban E. Schans, Ann Marshall and Cornelius T. Moynihan // J. of the Amer. Cer. Society, **55**. 1972. P. 180.
9. Муромцев В.А, Балмаков М.Д., Орлова Г.М. // ФХС, **7**. 1981. С. 228—231.
10. Немиллов С.В. // ФХС, **4**. 1978. С. 662—668.

DYNAMIC PARTICLES METHOD FOR
SOLUTION OF SOLID MECHANICS PROBLEMS
Oshkhunov M.M., Hatukaev H.M., Tembotova M.M.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

Let consider another method for solution Solid Mechanics problems in particular, Elasticity problem. Let divide the continue medium into particles. Summary mass of particles is equal to the mass of continue medium. Elasticity properties of continue medium are analogy to discrete system of particles (picture 1) [1—3].



Picture 1. The dynamic of particles are describe according to second Newton's law of form

$$m_i \ddot{u}_i + \alpha_i \dot{u}_i + \sum_{j=1}^k \beta_{ij} (u_i - u_j) = F_i(t), \alpha_i > 0, \beta_{ij} > 0, i = 1, 2, \dots, n$$

Here n — total number of particles, m_i — mass of particle, β_{ij} — coefficient of Elasticity between i, j particles, α_i — damping factor, $F_i(t)$ — force vector.

In order to solve these systems we transform this equation to the system of ordinary differential equation of first order. And finally we can solve this system by Runge-Kutta method.

$$\begin{aligned} y_1^{(j+1)} &= y_1^{(j)} + \frac{h}{6} \left[(a_1 + 2a_2 + 2a_3 + a_4)y_1^{(j)} + (b_1 + 2b_2 + 2b_3 + b_4)y_4^{(j)} + c_1 + 2c_2 + 2c_3 + c_4 \right], \\ y_3^{(j+1)} &= y_3^{(j)} + \frac{h}{6} \left[(a_1 + 2a_2 + 2a_3 + a_4)y_3^{(j)} + (b_1 + 2b_2 + 2b_3 + b_4)y_6^{(j)} + c_1 + 2c_2 + 2c_3 + c_4 \right], \\ y_4^{(j+1)} &= y_4^{(j)} + \frac{h}{6} \left[(1 + 2\alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_3)y_1^{(j)} + (2\beta_1 + 2\beta_2 + \beta_3)y_4^{(j)} + 2\gamma_1 + 2\gamma_2 + \gamma_3 \right], \\ y_5^{(j+1)} &= y_5^{(j)} + \frac{h}{6} \left[(1 + 2\alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_3)y_2^{(j)} + (2\beta_1 + 2\beta_2 + \beta_3)y_5^{(j)} + 2\gamma_1 + 2\gamma_2 + \gamma_3 \right], \\ y_6^{(j+1)} &= y_6^{(j)} + \frac{h}{6} \left[(1 + 2\alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_3)y_3^{(j)} + (2\beta_1 + 2\beta_2 + \beta_3)y_6^{(j)} + 2\gamma_1 + 2\gamma_2 + \gamma_3 \right]. \end{aligned}$$

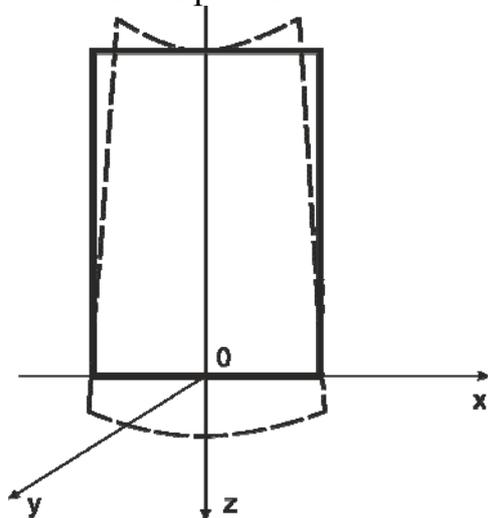
In according to this algorithm was created a program. We consider the some numerical results.

The deformation of the beam on gravitational field has the following solution (see [4]):

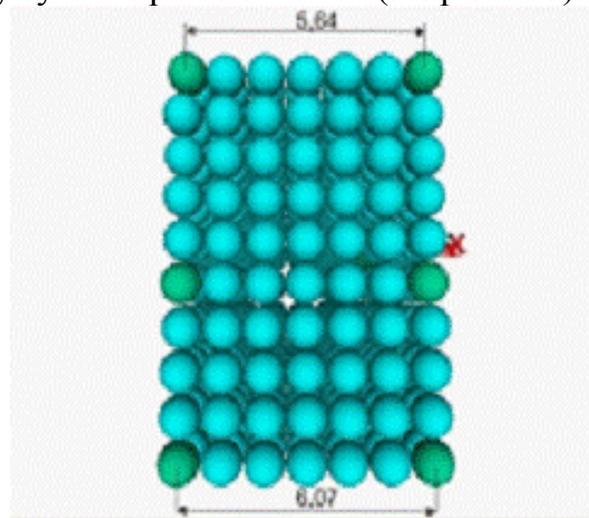
$$\begin{aligned} u &= \frac{\nu}{E} \rho g (z-l)x, \\ v &= \frac{\nu}{E} \rho g (z-l)y, \\ w &= -\frac{\rho g}{2E} [z^2 + \nu(x^2 + y^2) - 2lz] \end{aligned} \quad (1)$$

Here l — length of beam; E — Yongs module; u, v, w — the displacements in directions x, y, z ; g — gravitation constant; ρ — mass density. The maximal value of w obviously $w = \rho g l^2 / (2E)$.

The same problem has been solved by dynamic particle method (see picture 3).



Picture 2



Picture 3

Comparison of the numerical results with exact solution see (1) are showing good agreement (errors about 10 %).

Literature

1. Oshkhunov M.M. About existence of solutions of physically nonlinear problems // Ukrainsky matematichesky jurnal, № 6 (48), AN Ukrainy. 1996.
2. Oshkhunov M.M., Ozden S. The general stress and strain relationship in non-linear materials // Int. Journal of Non-Linear Mechanics, 35. 2000. P. 763—767.
3. Nagoev Z.V., Oshkhunov M.M. Discrete dynamic particle method in Solid Mechanics problems // Izvestija RAN. Mekhanika tverdogo tela. 2011. №4. P. 155—169.
4. Liav A.E. Mathematical Theory of Elasticity. M., ONTI, 1935.

УДК 532.7:532.783:539.213

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕНДРИТООБРАЗОВАНИЯ В ПЛЕНКАХ ПРИПОЯ,
ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАВШИХСЯ НА АЛЮМИНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

Камболов Д.А., Макаров Н.Г., Манукянц А.Р., Созаев В.А., Хасцаев Б.Д.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ
sozaeff@mail.ru

В работе рассматривается компьютерное моделирование дендритообразование в пленках припоя, закристаллизовавшихся на алюминиевой подложке. Модернизирована программа на языке Delphi, которая позволяет моделировать дендритообразование в системе Sn-Al.

Преимущества компьютерного моделирования определяются повышением точности результатов исследования, снижением времени и физического труда, затрачиваемых на этот процесс, более быстрым нахождением путей решения задач исследования.

Понятно, что важнейшими составляющими компьютерного моделирования являются алгоритмическое и программное обеспечения, которым уделяется основное внимание в работе.

При этом последовательность изложения этапов компьютерного моделирования следующая: анализ физики дендритообразования в пленках припоя, закристаллизовавшихся на алюминиевой подложке; описание алгоритмического и программного обеспечений; оценка результатов моделирования.

При смачивании алюминия и алюминиевых пленок на кремнии расплавами на основе олова [1—2] обнаруживается дендритообразование (рисунок 1), которое наблюдалось также в сплавах Sn-Al в работе [3]. Однако в [3] изучались сплавы в богатой алюминием области. В работе [4] предпринималась попытка компьютерного моделирования дендритообразования, основанного на модели агрегации, контролируемой диффузией (diffusion limited aggregation, DLA) [5]. Согласно этой модели к ядру кластера случайно присоединяются последовательно (либо уходят на большое расстояние от кластера) диффундирующие со случайного положения частицы.

Программа, представленная в работе [4], была переработана нами на язык Delphi, блок-схема новой программы показана на рисунке 2. Достоинства переработанной программы — возможность разбиения кластера на четверти и упрощение добавления новых функциональных возможностей, обеспечение просмотра всех данных в режиме реального времени, что облегчает анализ исследования получаемого кластера.

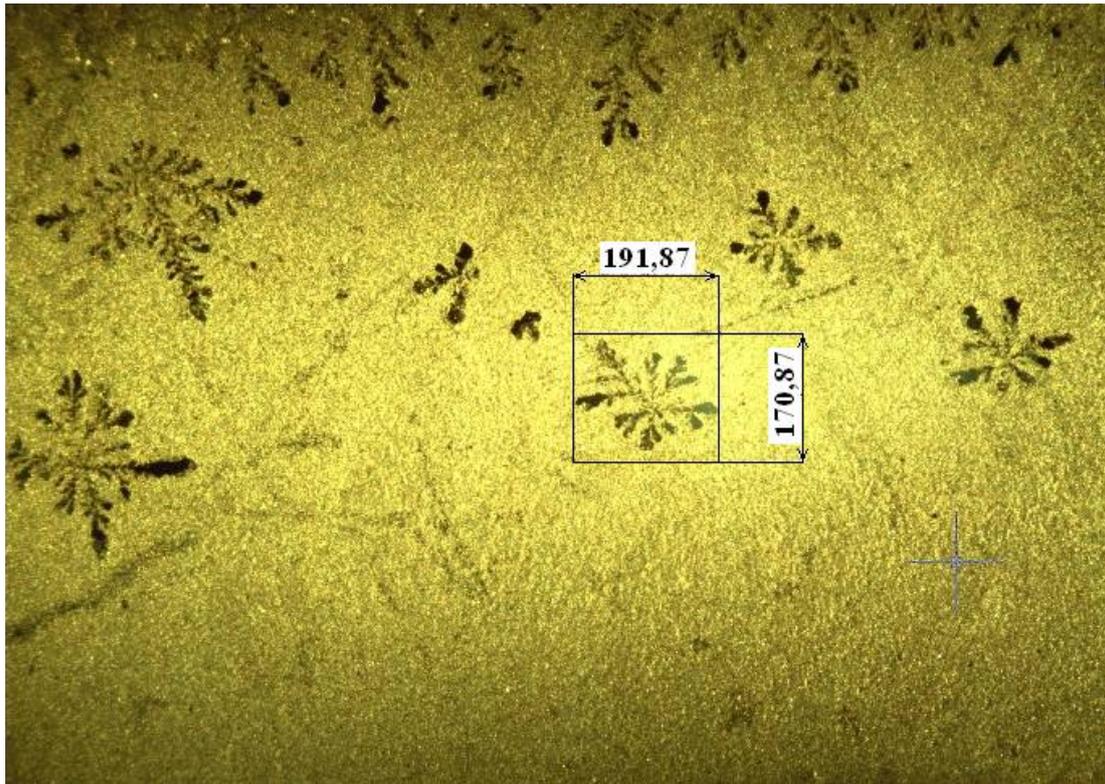


Рисунок 1. Снимки образовавшихся фаз при взаимодействии припоя Sn-0,106 ат. % Sr с алюминиевой пленкой на кремнии, полученные с помощью оптического микроскопа. Увеличение $100\times$

На рисунке 3 показана рассчитанная нами дендритная структура. Наличие эвтектик на диаграмме состояний может приводить к особенностям дендритообразования [6]. Известно, что на диаграмме состояния Al-Sn наблюдается резкое смещение эвтектики в сторону Sn (97,8 ат. % Sn, $T_{\text{эвт}} = 228,3 \text{ }^\circ\text{C}$) [7]. Поэтому даже небольшое растворение Al в Sn может способствовать образованию околоэвтектических или эвтектического расплавов, у которых при кристаллизации тоже может наблюдаться образование дендритов.

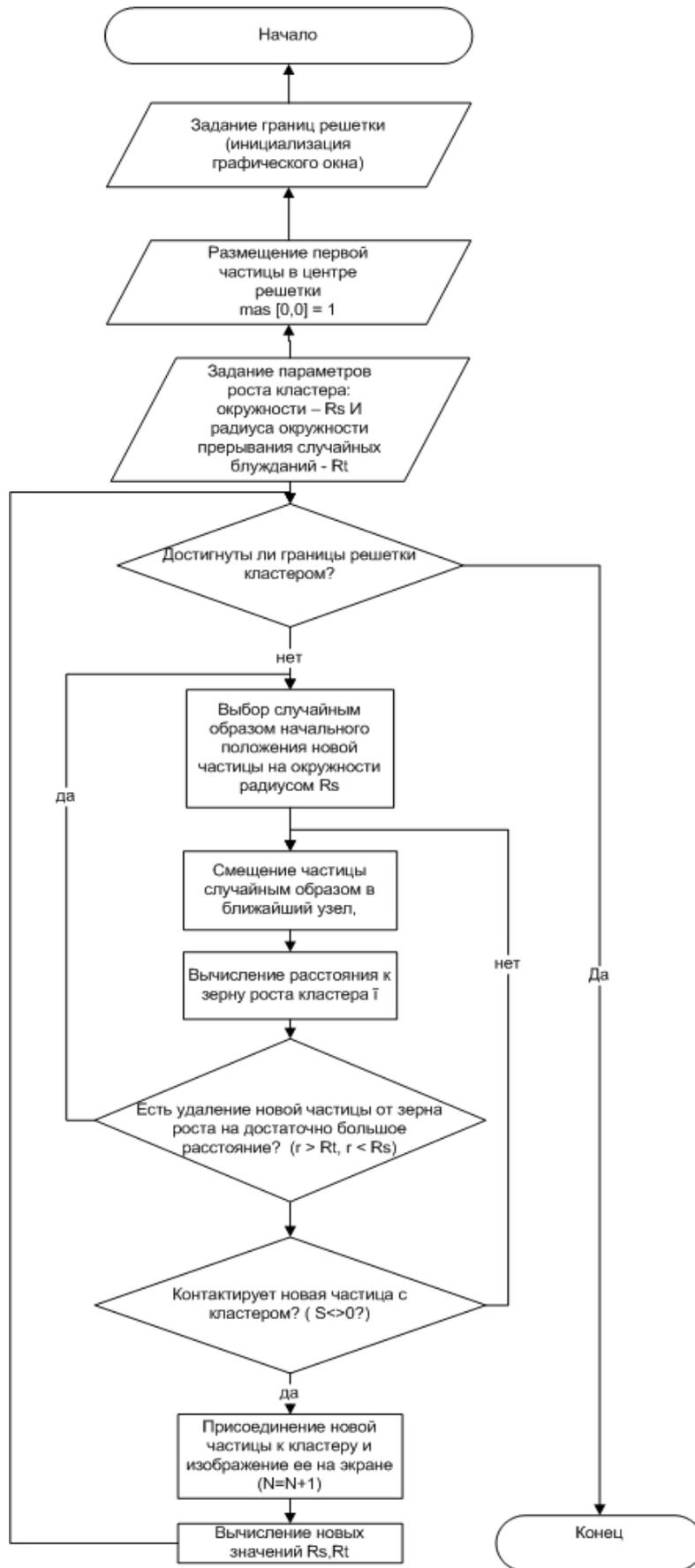


Рисунок 2. Блок-схема программы для моделирования дендритообразования

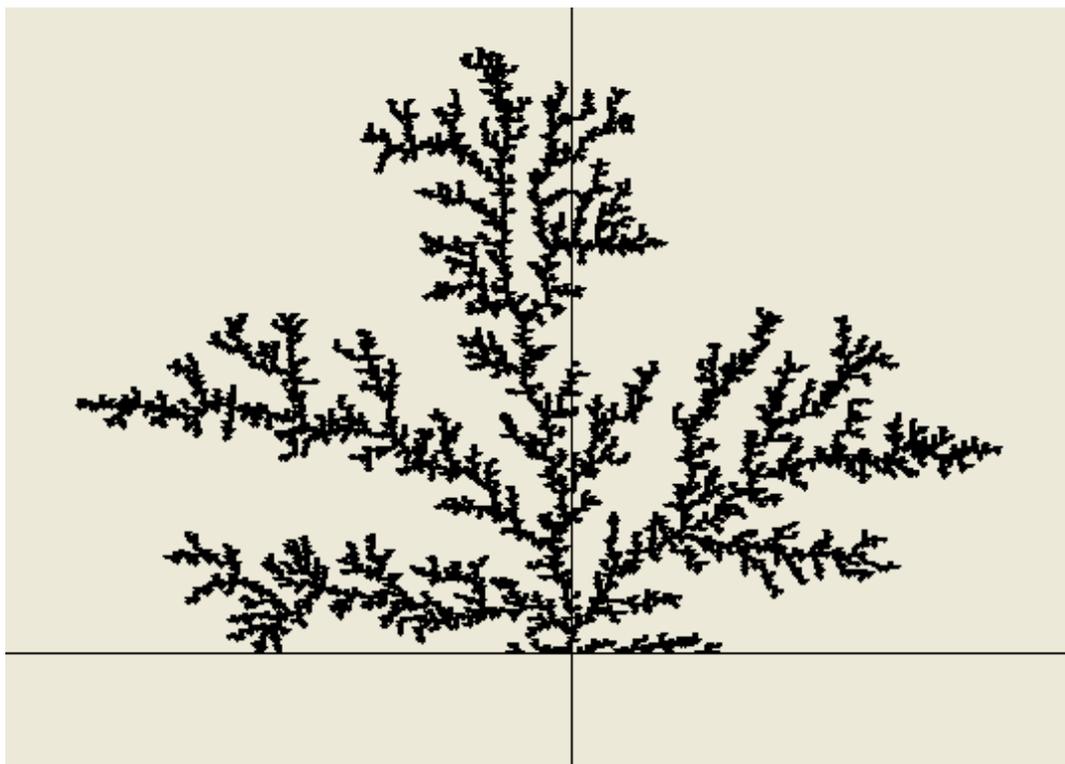


Рисунок 3. Рассчитанная дендритная структура

Литература

1. Далакова Н.В., Елекоева К.М., Кашежев А.З., Манукянц А.Р., Понежев М.Х., Прохоренко А.Д., Созаев В.А. Политермы углов смачивания алюминиевых пленок на кремнии расплавами олово-стронций до и после фотонного отжига // Известия РАН. Серия физическая, 2014. – Т. 78, № 4. – С. 512—514.
2. Далакова Н.В., Елекоева К.М., Кашежев А.З., Манукянц А.Р., Понежев М.Х., Прохоренко А.Д., Созаев В.А. Политермы углов смачивания алюминия и алюминий-литиевого сплава расплавами на основе олова // Поверхность, 2014. – № 4. – С. 1—4.
3. Kleber S. Cruz, Elisangera S. Meza, Frederico A.P. Fernandes, Jose M.V. Quaresma, Luiz C. Casteletti, Amauri Carcia. Dendritic arm spacing affecting mechanical properties and wear behavior of Al-Sn and Al-Si alloys directionally solidified under unsteady – state conditions // The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International. – 2010. – P. 1—26.
4. Булавин Л.А., Выгорницкий Н.В., Лебовка Н.И. Компьютерное моделирование физических систем: Учебное пособие. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. – 352 с.
5. Meakin P. Progress in DLA research // Physica D86-1995. – P. 104-112
6. Херлах Д., Галенко П., Холланд-Мориц Д. Метастабильные материалы из переохлажденных расплавов М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная хаотическая динамика». 2010. – 496 с.

7. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. М.: Metallurgy, 1962. – Т. 1, 2.

MODELLING OF THE DENDRITE-FORMATION IN FILMS OF
SOLDER CRYSTALLIZED ON THE ALUMINIUM SUBSTRATE

Kambolov D.A., Makarov N.G.,

Manukyants A.R., Sozaev V.A., Khastsaev B.D.

sozaeff@mail.ru

North-Caucasus Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz

The computer modeling of the dendrite-formation in films of solder crystallized on the aluminium substrate is considered. The Delphi-written program which allows one to model the dendrite-formation in Sn-Al system has been updated.

INFLUENCE OF PROCESS PRESSURE ON β -SiC GROWTH BY CVD

Sultanov A.O.¹, Ryndya S.M.², Gusev A.S.¹,
Kargin N.I.¹, Pavlova E.P.¹, Grekhov M.M.¹

¹National Research Nuclear University «MEPHI», Moscow

²Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow

3C-SiC films grown on Si (100) substrates by CVD method using silane-propane-hydrogen system were analyzed for crystallinity at various process pressures. The deposition experiments were carried out in a shower-head type cold-wall CVD reactor. The influence of growth conditions on a structural modification of experimental samples was studied by X-ray diffraction (XRD) measurements, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and spectroscopic ellipsometry (SE)

1. Introduction

Silicon carbide is a wide bandgap semiconductor with the combination of unique properties such as high breakdown field, high electron drift velocity, high thermal stability and conductivity. It is an attractive material for wide variety of applications ranging from microelectronic and optoelectronic devices to protective and tribological coatings. Silicon carbide crystallizes in numerous (approximately 200) different polytypes. The most widespread modifications are hexagonal (2H-, 4H-, 6H-SiC) and cubic (3C-SiC). 3C-SiC is the only cubic SiC polytype with the zincblende structure which leads to isotropic physical properties and absence of spontaneous polarization in the material. 3C-SiC is more advantageous for MOSFETs with higher channel mobility since near interface traps are not active in the SiO₂/3C-SiC system [1]. However, the cubic polytype is a metastable phase, and it cannot be grown in large size by spontaneous nucleation with the classical sublimation method [2]. For this reason single-crystal β -SiC substrates are not commercially available, while the α -SiC wafers have been on the market for about 20 years. At the same time unlike the hexagonal polytypes β -SiC has the ability to be epitaxially grown on large-area (up to 12 inch in diameter) and relatively cheap Si wafers. β -SiC epilayers on Si are promising for microsystem devices manufacturing as well as for adverse environment optical systems. High quality β -SiC thin film might be one of a suitable buffer layers for the cubic or even hexagonal GaN growth (atomic arrangement of the (111) plane of 3C-SiC is the same as that of the (0001) plane of 6H-SiC) on Si substrate [3, 4].

Chemical vapor deposition (CVD) using mixtures of silane with hydrocarbons or various organosilicon compounds in hydrogen flow is a conventional way to fabricate the silicon carbide epilayers [5]. This technology provides an

opportunity to produce high quality epitaxial films, but the main disadvantage of CVD-method is a rather high operational temperature (1400°C and higher). The development of a low temperature techniques for growth of 3C-SiC films is necessary for increasing the feasibility of device fabrication. Therefore, we have focused on the physical and technological features of low-temperature synthesis of 3C-SiC thin films on Si by the CVD method and, in particular, on the influence of process pressure on structure and properties of experimental samples.

2. Experimental setup

The deposition experiments were carried out in a shower-head type cold-wall CVD reactor. As substrates, we used 3-inch silicon wafers with (100) crystalline orientation. The substrates were cleaned in acetone and propanol mixture in ultrasonic bath. Before being transferred to the reactor, the Si wafers were placed in 5% HF solution (to remove the native oxide layer) and then rinsed in distilled water. After that the substrate was placed to the substrate holder and transported through the load lock into the growth chamber using the manipulator. In turn the substrate holder was mounted on the rotator, the rotation rate which can reach more than 1000 rpm. In situ cleaning was carried out at 1100°C in a hydrogen atmosphere. Then the temperature was slowly raised to the growth value in the presence of hydrogen flow and the mixture of SiH₄ (99,999 %) and C₂H₄ (99,9 %) was carried by H₂ into the CVD chamber.

It is well known [6] that the epitaxy of 3C-SiC on Si is limited by a 20% lattice mismatch and 8 % CTE mismatch between silicon and silicon carbide. For this reason the deposition experiments were conducted applying a two-step technique: carbonization and growth of 3C-SiC on the initial carbonized layer. Figure 1,a shows a time–temperature diagram of the typical growth process. During carbonization, the surface of the Si wafer is converted to SiC, which helps in minimizing the stress in growing layers. The growth pressure was varied by tuning the throttle valve between the growth chamber and the rotary vane vacuum pump. The growth temperature was 1150 °C for all experiments. It was ramped up at 36,8 °C/min. Experimental parameters for each sample are listed in Table.

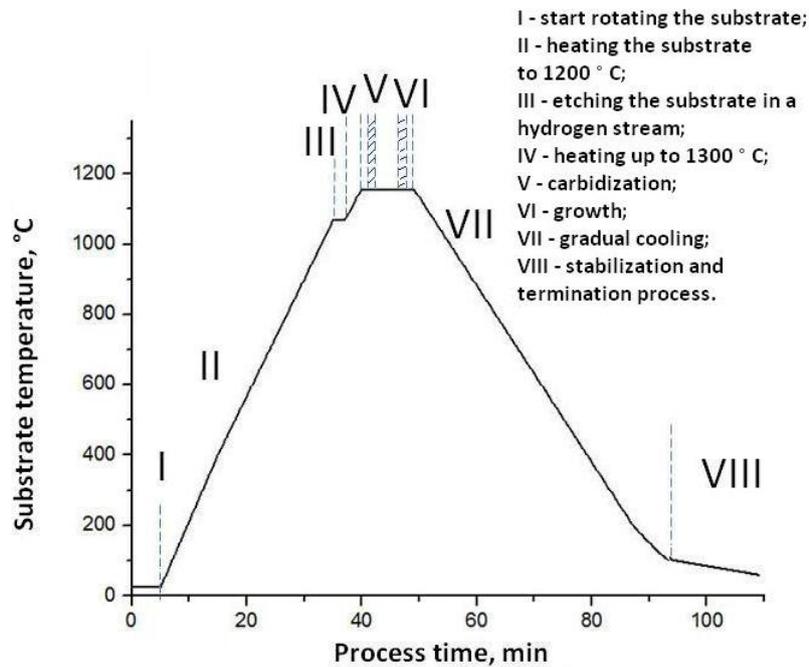


Figure 1. Process schedule for the growth of 3C-SiC on Si

Table. The parameters of SiC deposition process

№	Growth duration, min	Chamber pressure, Torr	SiH ₄ flow rate, sccm	C ₂ H ₄ flow rate, sccm	Growth temp., °C	Substrate
1	2	300	5	5	1150	Si (100)
2	2	150	5	5	1150	Si (100)
3	2	100	5	5	1150	Si (100)
4	2	50	5	5	1150	Si (100)
5	2	5	5	5	1150	Si (100)

3. Results

The influence of growth conditions on structural modifications of experimental samples was studied by X-ray diffraction (XRD) measurements and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). XRD patterns of the samples were collected using CuK α radiation ($\lambda_{\text{Cu}} = 0.154056 \text{ nm}$) with «Ultima IV» (Rigaku) diffractometer in thin film configurations. It was found that the spectra of the samples № 1—4 ($P_{\text{growth}} = 300\text{—}50 \text{ Torr}$) contain two well pronounced peaks typical for β -SiC at $2\theta = 35,54^\circ$ and 41.22° corresponding to the (111) and (200) reflection planes, respectively. The decrease of SiC (200) and (111) peaks FWHM with chamber pressure (Figure 1,*a*) indicates an improvement in crystallinity of thin films. The XRD pattern for the film grown at the growth pressure of 5 Torr is shown in Figure 1,*b*. No XRD peaks corresponding to the (111) or

(110) planes of 3C-SiC were observed for the sample №5, indicating that the film is highly oriented.

Additionally, FTIR measurements were performed in order to study the bonding configurations. Fourier transform infrared spectrometer «FTIR-8400S» (Shimadzu) was used to measure the infrared absorption of the prepared films. The measurements of IR spectra were performed by means of a standard technique with a resolution of 2 cm^{-1} . The FTIR spectra of all samples show a strong band at 780 cm^{-1} assigned to Si–C stretching mode [7]. No absorption bands corresponding to Si–H or C–H chemical bonds were detected. As an example, Figure 2,*a* illustrates the evolution of a FTIR spectrum during the deposition process: I — after the carbonization; II — during the deposition process; III — after the growth process. The peak at 2400 cm^{-1} is due to the small amount of carbon dioxide in air. FWHM of the Si–C FTIR peak for the sample №5 was 116 cm^{-1} .

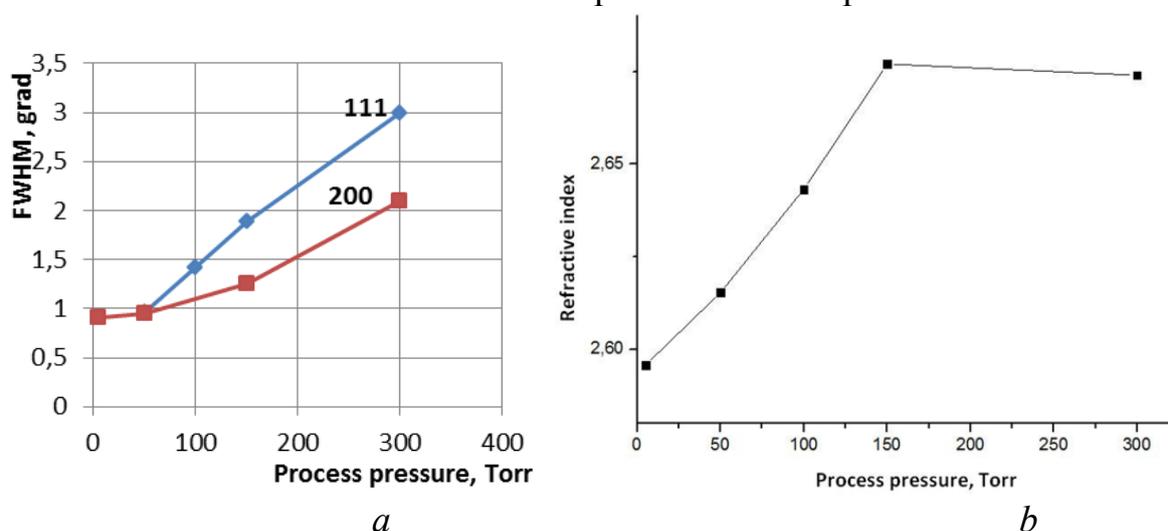


Figure 2. *a* — Evolution of FTIR spectrum during the deposition process (I — after the carbonization process; II — during the growth process; III — after the growth process; *b* — Refractive index as a function of process pressure

The thickness and refractive index of SiC thin films were determined using a spectroscopic ellipsometry with SE-850 («Sentech») ellipsometer. It was found that the average layer thickness weakly depends on the pressure in the growth chamber. The growth rate of SiC films was approximately $13.74\text{ }\mu\text{m/h}$. However, a significant improvement in uniformity of thickness at low process pressure was observed. The obtained thickness map of sample № 5 ($P_{\text{growth}} = 5\text{ Torr}$) showed a good uniformity unlike the sample № 3 ($P_{\text{growth}} = 100\text{ Torr}$) as illustrated in Figures 3,*a* and *b*. Figure 2,*b* contains a dependence of refractive index value on reactor pressure. The decrease in refractive index of SiC thin films and a corresponding decrease in XRD peaks FWHM (Fig. 1,*a*) with reactor pressure suggest the obtaining of good-quality crystalline SiC films at growth temperature of $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

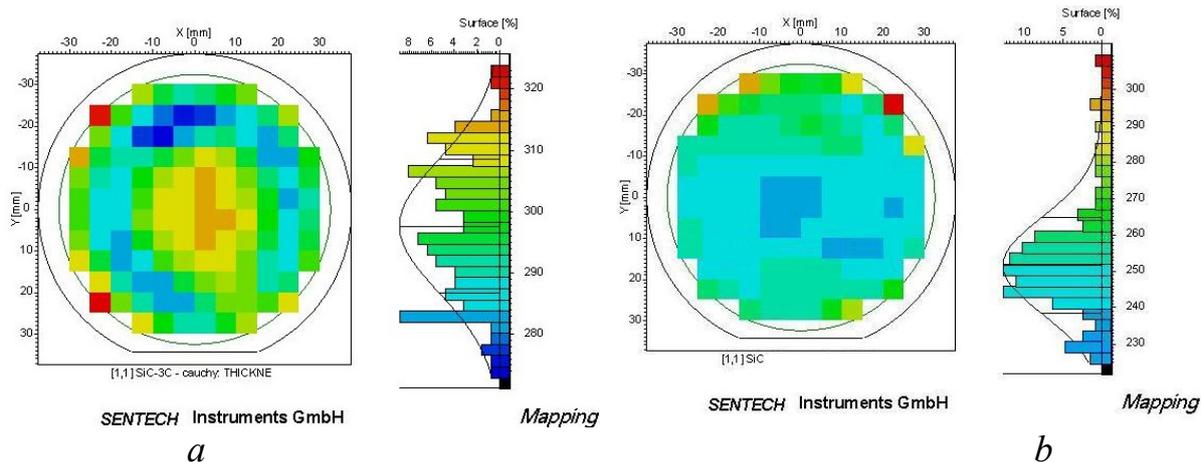


Figure 3. Spectroscopic ellipsometry maps of the thickness of experimental samples № 3 (a) and № 5 (b)

4. Conclusion

3C-SiC films grown on Si (100) substrates by CVD method using silane-propane-hydrogen system were analyzed for crystallinity at various process pressures. The deposition experiments were carried out in a shower-head type cold-wall CVD reactor. The influence of growth pressure on a structural modification of experimental samples was studied by X-ray diffraction (XRD) measurements, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and spectroscopic ellipsometry (SE). The following results were obtained:

- (1) The crystallinity of β -SiC thin films on Si strongly depends on growth pressure that is confirmed by X-ray analysis data;
- (2) The epitaxial growth of 3C-SiC film on Si (100) was carried out at $T_{sub} = 1150$ °C and $P_{growth} = 5$ Torr;
- (3) It was found that the average layer thickness weakly depends on the pressure in the growth chamber. However, a significant improvement in uniformity of thickness at low process pressure was observed.

Acknowledgements

This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation. The work was carried out using the scientific equipment of the NRNU MEPhI Common Use Center.

References

1. Schoner A. et al. 2006 *Chem. Vapor Deposition*. **12**, pp. 523—526.
2. Tairov Yu.M. et al. 1978 *J. Crystal Growth*. **43**, pp. 209.
3. Kukushkin S.A. et al. 2012 *Technical Physics Letter*. **38**, pp 298—299.
4. Jin-Hyo Boo et al. 1998 *J. Crystal Growth* **189/190**, pp 183—188.
5. Nishino S. et al. 1983 *Appl. Phys. Lett.* **42**, pp. 460—462.
6. Nishino S. et al. 1980 *J. Electrochem. Soc.* **127**, 2674.
7. Tolstoy V.P. et al 2003 *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films* (Hoboken N.J.: Wiley-Interscience).

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Cd_{0,81}Mn_{0,19}GeP₂ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Моллаев А.Ю.¹, Камиллов И.К.¹, Арсланов Р.К.¹, Арсланов Т.Р.¹,
Залибеков У.З.¹, Маренкин С.Ф.², Трухан В.М.³

¹Институт физики ДНЦ РАН, Махачкала, a.mollaev@mail.ru

²Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

³Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск

Легирование соединений $A^{II}B^{IV}C^V_2$ марганцем позволило создать ферромагнетики, получившие название разбавленные магнитные полупроводники, в которых хорошо сочетаются полупроводниковые и магнитные свойства. В работах [1—3] были исследованы электрические и магнитные свойства $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ ($x=0\div 0,30$). В настоящей работе приведены результаты комплексного экспериментального исследования $Cd_{0,81}Mn_{0,19}GeP_2$. Были исследованы барические зависимости удельного электросопротивления $\rho(P)$, коэффициента Холла $R_H(P)$, поперечного магнетосопротивления $\Delta\rho_{xx}(P)/\rho_0$, относительной магнитной восприимчивости $\chi(P)/\chi_0$ и относительного удельного объема $\Delta V(P)/V_0$ при гидростатическом давлении до 7 ГПа при подъеме и сбросе давления в области комнатных температур.

Барические зависимости $R_H(P)$ и $\Delta\rho_{xx}(P)/\rho_0$ измеряли на поликристаллическом образце $Cd_{0,81}Mn_{0,19}GeP_2$ в аппарате высокого давления типа «Тороид» при гидростатическом давлении $P \leq 7$ ГПа в области комнатных температур при подъеме и сбросе давления. Аппарат «Тороид» помещали в соленоид с напряженностью $H \leq 5$ кЭ. В качестве рабочей ячейки использовали фторопластовую капсулу с полезным объемом ~ 80 мм³, которая имела 8 электровыводов, что позволяло измерять одновременно под давлением $\rho(P)$, $R_H(P)$ и $\Delta\rho_{xx}(P)/\rho_0$. Давление контролировали по манганиновому манометру, отградуированному по нескольким реперным точкам во всем диапазоне давлений. Более подробно методика эксперимента описана в [4, 5]. Образцы для измерения ρ , R_H и $\Delta\rho_{xx}/\rho_0$ имели форму параллелепипеда с размерами $3 \times 1 \times 1$ мм. Однородность образцов контролировали по значениям ρ и R_H четырехзондовым методом. Контакты изготавливали пайкой с помощью свинцово-оловянного припоя. Омичность контролировали по вольт-амперным характеристикам.

Динамическую магнитную проницаемость измеряли при регистрации частоты резонансного контура, сердечником катушки индуктивности, которого являлся образец. Магнитную проницаемость (μ) вычисляли исходя из условия равенства индуктивности тороидальной катушки с числом витков на образце (N) и индуктивности, полученной из собственной частоты колебательного контура автогенератора:

$$\mu = \frac{\tau^2 \cdot 10^7}{8\pi^2 CN^2 h \ln b/a} \quad (1)$$

Здесь C — емкость конденсатора, τ — период колебаний, a , b , h — внутренний радиус, внешний радиус и высота тороидальной катушки, соответственно. Затем по формуле $\mu = 1 + 4\pi\chi$ определяли магнитную восприимчивость χ .

Измерение относительной сжимаемости исследуемых образцов проводилось методом тензодатчика [6]. Метод основан на измерении электросопротивления участка тонкой константановой проволоки, приклеенной к образцу, помещенному в гидростатическую ячейку высокого давления.

Экспериментальные результаты представлены на рис. 1—4. На рис. 1 представлены барические зависимости удельного сопротивления и коэффициента Холла для CdGeP_2 : темные символы — подъем давления (компрессия), светлые — сброс давления (декомпрессия). Видно, что для образца CdGeP_2 удельное электросопротивление уменьшается до давления $P=3,2$ ГПа, а затем почти на два порядка резко снижается. При $P=4$ ГПа кривая $\rho(P)$ выходит на насыщение. R_H до $P \approx 2$ ГПа слабо падает, затем резко возрастает при $P > 3$ ГПа наступает структурный фазовый переход.

При декомпрессии не наблюдается воспроизводимости $\rho(P)$ и $R_x(P)$. Зависимости $\rho(P)$ и $R_H(P)$ для образца CdGeP_2 линейные, что свидетельствует о том, что при 3,2 ГПа происходит фазовое превращение с диссоциацией CdGeP_2 . Это подтверждают данные РФА образцов после декомпрессии: на дифрактограмме наблюдаются пики, соответствующие фазам CdP_2 и Ge .

На рис. 2 представлены барические зависимости ρ и R_H для $\text{Cd}_{0,81}\text{Mn}_{0,19}\text{GeP}_2$ при компрессии и декомпрессии. Удельная электропроводность и коэффициент Холла возрастают и достигают максимума при $P=3,5$ ГПа, а затем резко снижаются (удельное электросопротивление почти на 6 порядков, а коэффициент Холла на 2 порядка). Отметим, что в образце значение ρ и R_H до и после приложения давления совпадают; при декомпрессии фазовый переход наблюдается при $P=2,3$ ГПа. Таким образом, при $P=3,5$ ГПа происходит обратимый структурный фазовый переход, что подтверждают данные РФА. Дифрактограмма образца $\text{Cd}_{0,81}\text{Mn}_{0,19}\text{GeP}_2$ после декомпрессии содержала только пики, соответствующие CdGeP_2 . Установлено, что на основании барических зависимостей $\rho(P)$ и $R_H(P)$ и данных РФА при $P=3,2$ ГПа происходит диссоциация соединения CdGeP_2 с образованием фаз CdP_2 и Ge . Введение Mn упрочняет кристаллическую структуру CdGeP_2 и для образца $\text{Cd}_{0,81}\text{Mn}_{0,19}\text{GeP}_2$ характерен обратимый фазовый переход при $P=3,5$ ГПа.

В образце $\text{Cd}_{0,81}\text{Mn}_{0,19}\text{GeP}_2$ наблюдался магнитный фазовый (МФ) переход при подъеме давления (рис. 3), который был интерпретирован как метамагнитный фазовый переход [2] переход из состояния с меньшей на-

магничностью в состояние с большей намагничностью. На базовом образце CdGeP₂ МФ не наблюдался.

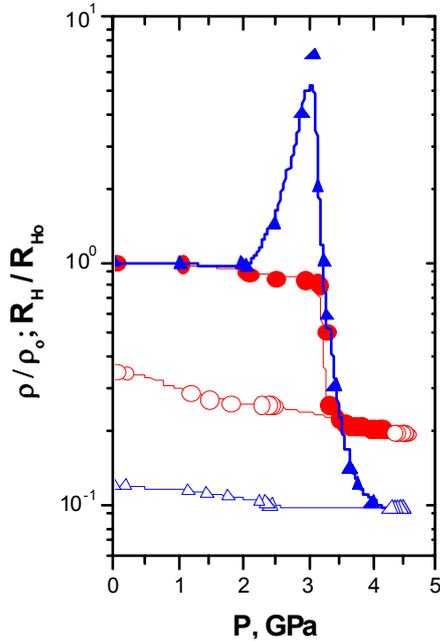


Рис. 1. Барические зависимости нормализованного удельного электросопротивления ρ/ρ_0 (кружки) и нормализованного коэффициента Холла R_H/R_{H0} (треугольники) для CdGeP₂. Черные точки — подъем давления (компрессия), светлые — сброс (декомпрессия)

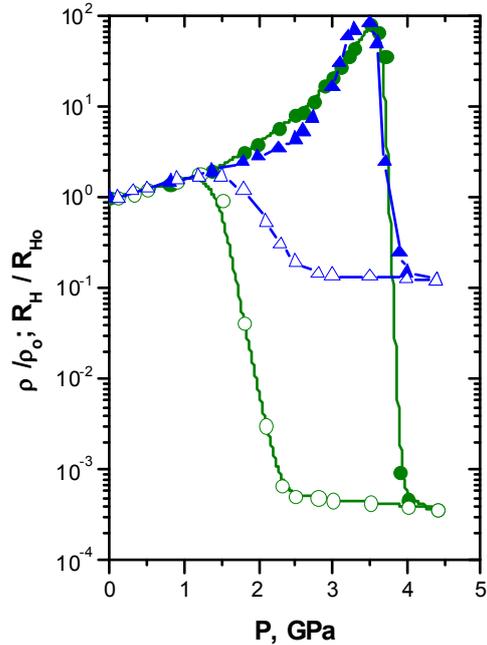


Рис. 2. Барические зависимости нормализованного удельного электросопротивления ρ/ρ_0 (кружки) и нормализованного коэффициента Холла R_H/R_{H0} (треугольники) для Cd_{0,81}Mn_{0,19}GeP₂. Черные точки — подъем давления (компрессия), светлые — сброс (декомпрессия)

В исследованном образце Cd_{0,81}Mn_{0,19}GeP₂ наблюдалось магнетосопротивление $\Delta\rho_{xx}/\rho_0$, индуцированное давлением, которое сначала положительно и в области магнитного фазового перехода становится отрицательным (рис. 4, левая ось). Увеличение давления и магнитного поля приводят к увеличению величины отрицательного магнетосопротивления до $P \approx 3,5$ ГПа.

Зависимости $\Delta V(P)/V_0$ для образца Cd_{0,91}Mn_{0,09}GeP₂ показаны на рис. 4 (правая ось). На зависимостях $\Delta V(P)/V_0$ при $P > 3,5$ ГПа обнаружены аномалии магнитных свойств. Полученные результаты показывают, что во всех исследованных поликристаллах имеют место МФ переходы. Вблизи критического давления $P_c > 3,5$ ГПа, вероятно, имеет место переход из магнитоупорядоченной фазы в магнитонеупорядоченную фазу. Высокое давление приводит к значительному уменьшению температуры Кюри T_C . Таким образом, можно заключить, что в Cd_{0,81}Mn_{0,19}GeP₂ со структурой халькопирита вблизи T_C существует метамагнитный переход из состояния с низкой намагничностью в состояние с высокой намагничностью.

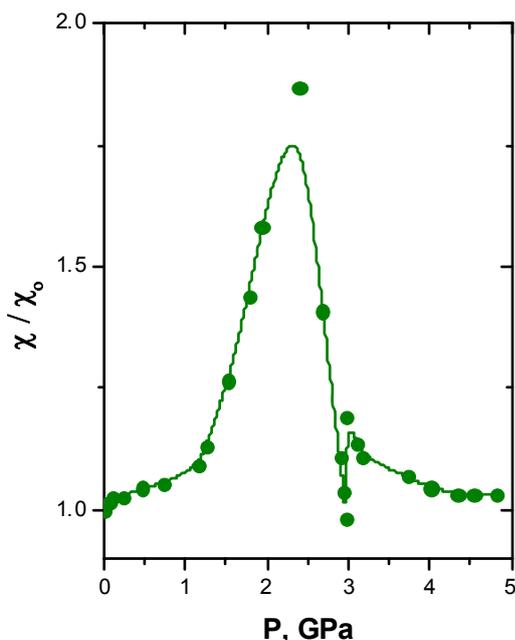


Рис. 3. Барическая зависимость относительной магнитной восприимчивости χ/χ_0 для $\text{Cd}_{0,91}\text{Mn}_{0,19}\text{GeP}_2$

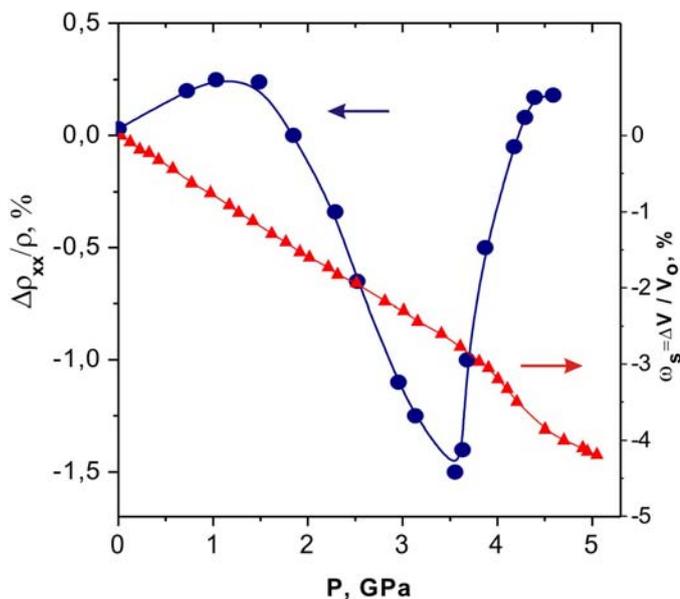


Рис.4. Барические зависимости поперечного магнетосопротивления $\Delta\rho_{xx}/\rho_0$ в магнитном поле $H=5$ кЭ и объемной сжимаемости для $\text{Cd}_{0,81}\text{Mn}_{0,19}\text{GeP}_2$

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН “Теплофизика и механика экстремальных энергетических воздействий и физика сильно сжатого вещества” секция “Физика сильно сжатого вещества”.

Литература

1. Mollaev A.Yu., Kamilov I.K., Arslanov R.K., Zalibekov U.Z., Arslanov T.R., Bashirov R.R., Novotorzev V.M., and Marenkin S.F. // *Phys. Stat. Sol. B.* **246**, 3. 655. 2009.
2. Моллаев А.Ю., Камиллов И.К., Арсланов Р.К., Арсланов Т.Р., Залибеков У.З., Новоторцев В.М., Маренкин С.Ф. // *Письма в ЖЭТФ.* **91**, 9. 524. 2010.
3. Моллаев А.Ю., Камиллов И.К., Маренкин С.Ф., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Арсланов Т.Р., Абдуллаев А.А., Федорченко И.В. // *Неорганические материалы.* **46**, 9. 1029. 2010.
4. Khvosbantsev L.G., Vereshchagin L.P., Novikov A.P. *High Temp-High Pressures.*, **9**, 6, 637. 1977.
5. Моллаев А.Ю., Арсланов Р.К., Сайпулаева Л.А., Маренкин С.Ф. // *Неорганические материалы*, **37**, 4327. 2001.
6. Tsiok O.B., Bredikhin V.V., Sidorov V.A. and Khvostantsev L.G. // *High. Press. Res.* **10**, 523. 1992.

ВЛИЯНИЕ НАГРЕВА В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ НА СОСТАВ И МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ С ДОБАВКАМИ Al, Ge И Mn

Сергеев И.Н., Бжихатлов К.Ч., Мурзабекова А.А., Чимова М.У.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Медь является перспективным материалом для межсоединений в микроэлектронике благодаря высоким значениям электро- и теплопроводности, хорошей устойчивости к электромиграции и относительно низкой стоимости. Однако ее применение сдерживается плохой коррозионной стойкостью. Для предотвращения окисления меди были предложены различные методы, включая осаждение защитных пленок, нанесение тонких керамических слоев или слоев благородных металлов, а также легирование основного металла добавками Al, Mg, Cr, Ge и другими элементами. [1]. В таких сплавах приповерхностная область меди в процессе термообработки обогащается атомами добавки, снижающими скорость окисления. При реализации этого метода основную роль играет поверхностная сегрегация, которая, в свою очередь, зависит от состава и давления окружающей среды, структуры поверхностного слоя, наличия поверхностных загрязнений и т.д. Детальное изучение факторов, определяющих перераспределение компонентов сплава, может помочь при разработке эффективных технологий пассивации меди.

В предыдущих исследованиях было установлено, что Al, Ge и Mn при нагреве в сверхвысоком вакууме (СВВ) накапливаются на поверхности медных сплавов до концентрации 25...40 ат. % [2—4]. В области низких парциальных давлений кислорода ($p \leq 5 \times 10^{-1}$ Па) наблюдается селективное окисление атомов добавки с образованием Al_2O_3 [2], GeO_2 , GeO [3] и MnO_2 [4], при этом оксиды меди не регистрируются. Адсорбция кислорода многократно усиливает сегрегацию легирующего компонента, причем эффект выражен сильнее на плотноупакованных гранях [1, 2]. С повышением давления кислорода кроме окислов добавки обнаруживаются сначала Cu_2O , а затем и CuO [2]. В воздушной среде процесс окисления медных сплавов резко усложняется, и роль сегрегации в этих условиях остается невыясненной. Целью настоящей работы стало исследование влияния вида легирующей добавки на состав и морфологию поверхности медных сплавов, окисленных при нагреве в воздушной среде. Все измерения были выполнены в ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» Кабардино-Балкарского государственного университета.

Объектами изучения были выбраны монокристаллы (111)Cu-10 ат. % Al, (111)Cu-6 ат. % Ge и (100)Cu-4 ат. % Mn. Образцы для исследований представляли собой электрополированные пластины размером $8 \times 8 \times 2$ мм³ с заданной кристаллографической ориентацией. Фазовый состав объема и приповерхностной области сплавов контролировали с помощью настоль-

ного порошкового дифрактометра D2 Phaser. Рентгенофазовый анализ показал, что все исследованные образцы являются твердыми растворами на основе меди с кубической структурой. В сплаве Cu-Ge кроме основной фазы обнаружены в небольшом количестве преципитаты чистого германия и интерметаллид Cu_5Ge .

Сплавы отжигали в воздушной среде в условиях естественной влажности (~60 %) при $T=640\text{ K}$ в течение 5 минут, при этом скорость нагрева и охлаждения составляла ~3 К/с. Состав и морфологию поверхности (до и после отжига) изучали на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 TESCAN с энергодисперсионным спектрометром для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). На рис. 1 в качестве примера показаны микрофотографии поверхности сплава (111)Cu-6 ат. % Ge до и после отжига, а на рис. 2 соответствующие энергодисперсионные спектры характеристического рентгеновского излучения. Обобщенные данные РСМА для всех образцов представлены в таблице 1. Отметим, что при энергии первичных электронов ~20 кэВ результаты микроанализа соответствуют эффективной глубине зондирования ~1 мкм.

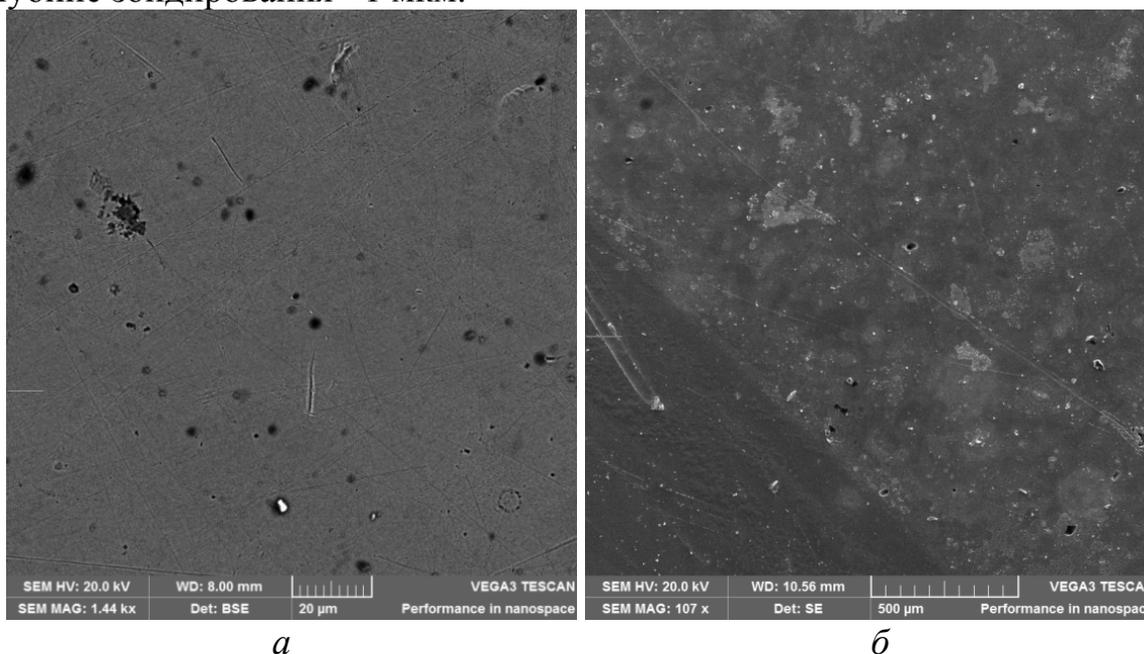


Рис. 1. Микрофотографии поверхности сплава (111)Cu-6 ат. % Ge:
а — до отжига, *б* — после отжига при 625 К в воздушной среде

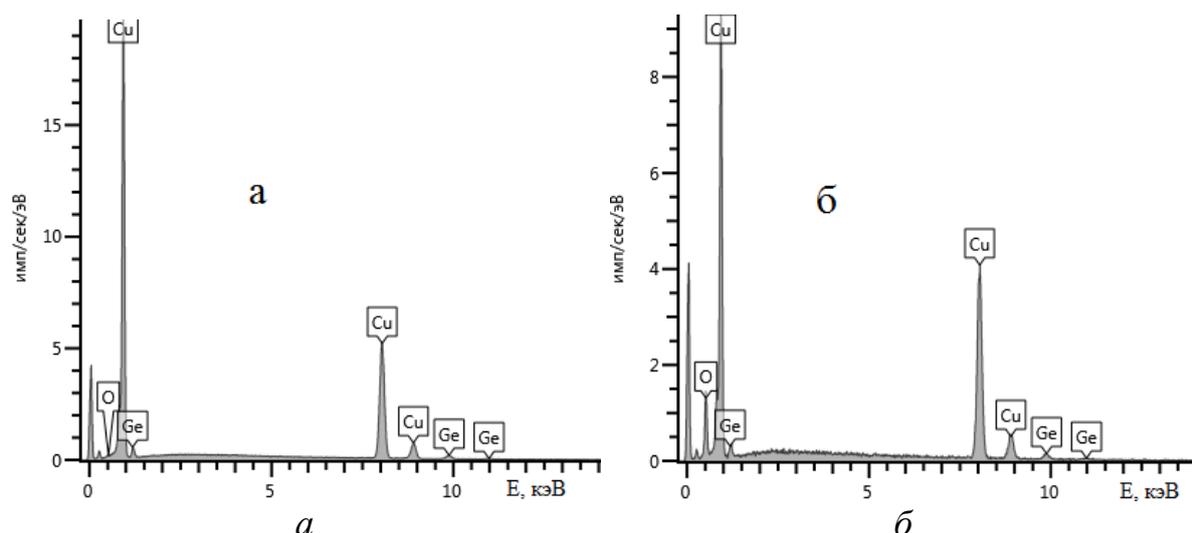


Рис. 2. Энергодисперсионные спектры характеристического излучения от поверхности сплава (111)Cu-6 ат. % Ge: *а* — до отжига, *б* — после отжига при 640 К в воздушной среде

Таблица 1. Элементный состав (ат. %) поверхности медных сплавов до и после отжига ($T=640$ К) в воздушной среде по данным РСМА

Сплав	До отжига					После отжига				
	Cu	Al	Ge	Mn	O	Cu	Al	Ge	Mn	O
(111)Cu-Al	87,4	9,7	-	-	2,9	76,2	9,2	-	-	14,6
(111)Cu-Ge	93,2	-	6	-	0,8	66,6	-	3,6	-	29,8
(100)Cu-Mn	91,3	-	-	5,3	3,4	57,6	-	-	3,3	39,1

На микрофотографиях всех образцов видно, что в результате отжига поверхность монокристаллов становится значительно более неоднородной, чем исходная - выделяются участки с различной степенью окисления. Наиболее сильно изменяется поверхность сплава Cu-Mn — она покрывается рыхлой оксидной пленкой. Согласно карте распределения элементов в зоне сканирования (меди, алюминия, германия, марганца, кислорода и углерода) на монокристаллах присутствует углерод, при этом углеводородные примеси распределены по поверхности неравномерно. На участках, где представлен углерод, концентрация кислорода выше. Причиной загрязнений, скорее всего, является технологическая обработка образцов. Дополнительным источником углеродных соединений могут служить вакуумные насосы электронного микроскопа, использующие органические жидкости. Этот результат подтверждает выводы [1], согласно которым углеродные загрязнения стимулируют окисление поверхности. В связи с этим, в таблицу 1 включены результаты анализа участков поверхности с минимальным содержанием углерода.

Как видно из таблицы, данные РСМА для исходной поверхности сплавов Cu-Al и Cu-Ge близки к номинальному составу монокристаллов.

Исключение составляет марганец, содержание которого на поверхности превышает объемное на 35 %. Поверхностная концентрация кислорода на всех сплавах невелика, однако она имеет наибольшее значение (3,4 ат. %) для монокристалла Cu-Mn. Возможно, Mn накапливается в поверхностном слое в результате селективного окисления уже при комнатной температуре.

В результате отжига состав поверхности сплавов существенно изменяется, при этом степень окисления растет в ряду Al, Ge, Mn. Относительные изменения поверхностной концентрации добавки $(\Delta x^\sigma/x^\sigma) \times 100\%$ и кислорода $x_{640\text{K}}^\sigma/x_{300\text{K}}^\sigma$ показаны на рис. 3.

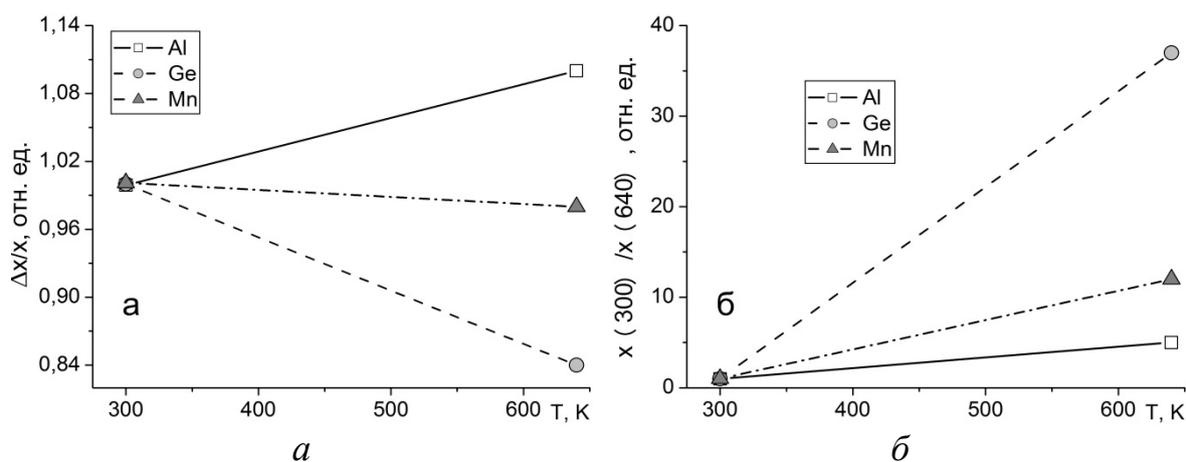


Рис. 3. Влияние отжига на состав поверхности медных сплавов: *а* — относительное изменение поверхностной концентрации добавки $\Delta x^\sigma/x^\sigma$; *б* — рост поверхностной концентрации кислорода $x_{640\text{K}}^\sigma/x_{300\text{K}}^\sigma$

Из рисунка видно, что защитные свойства добавки коррелируют с ее способностью сегрегировать на поверхность при отжиге в кислородной среде. По данным РСМА концентрация Al в оксидном слое выросла на ~10, в то время как доля Ge снизилась на ~16. Сплав Cu-Mn уже при 300 K находился в окисленном состоянии, поэтому рост содержания кислорода на его поверхности не так заметен, как в случае сплава Cu-Ge.

В связи с отсутствием литературных данных по межфазной сегрегации Al, Ge и Mn при атмосферном давлении, можно сравнить полученные результаты с нашими исследованиями медных монокристаллов в СВВ методом электронной оже-спектроскопии [5—7]. Эти данные обобщены и представлены в таблице 2. Наряду с объемным содержанием x^b в таблице 2 приведены значения поверхностной концентрации добавки x^σ , соответствующие 640 K, и энтальпия сегрегации ΔH_{segr} , вычисленная из экспериментальных профилей $x^\sigma(T)$. Видно, что среди исследованных добавок Al выделяется наибольшими значениями x^σ и ΔH_{segr} . Согласно [1] в присутствии кислорода энергия сегрегации Al еще более возрастает.

Таблица 2. Параметры поверхностной сегрегации в СВВ для медных монокристаллических сплавов [5—7]

Сплав	x^b , ат. %, $T=300$ К	x^σ , ат. %, $T=640$ К	ΔH_{segr} , кДж/моль
(111)Cu-Al	10	34	28,5
(111)Cu-Ge	6	32	22,5
(100)Cu-Mn	4	26	20,5

Защитные свойства добавок Al, Ge и Mn в медных сплавах при низких давлениях кислорода хорошо известны, однако механизм пассивации для разных добавок существенно различается [2—4]. Наилучшей защитной способностью обладает Al, который при окислении формирует пленку Al_2O_3 , трудно проницаемую для кислорода. На поверхности сплава Cu-Ge, обогащенной Ge, формируется интерметаллид Cu_3Ge , устойчивый к окислению [8]. Однако его защитные свойства хуже, чем у Al_2O_3 . Наиболее низкие пассивирующие свойства у Mn, так как они заметны только в области комнатных температур и обусловлены большей, по сравнению с Cu, химической активностью по отношению к кислороду.

Наши измерения показывают, что в области атмосферного давления при комнатных температурах хорошие защитные свойства проявляют как Al, так и Ge. Однако с повышением температуры пассивирующая способность Ge падает быстрее, чем Al, что, по нашему мнению, объясняется более высокой энергией сегрегации Al в присутствии кислорода.

Литература

1. Lanzani G., Kangas T., Laasonen K. Copper passivation by metal doping // *J. Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 482. – P. 33–42.
2. Акимов А.Г. Мельникова Н.А. Зависимость скорости окисления алюминиевой бронзы от давления кислорода // *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1990. – № 7. – С. 132–136.
3. Sampath Kumar T.S., Hegde M.S. XPS and XAES studies of surface segregation and oxidation of Cu-Ge alloy // *Surf. Sci.* - 1985. – V. 150. - L23- L30.
4. Hegde M.S., Sampath Kumar T.S., Mallya R.M. A study of surface segregation and oxidation of Cu-Mn alloys by X-ray photoelectron and Auger spectroscopy // *Appl. Surf. Sci.* – 1983. – V. 17. - № 1. – P. 97—106.
5. Журтов З.М., Шебзухов А.А. Ориентационная зависимость поверхностной сегрегации монокристалла α -Cu–14 ат. % Al // *Физико-химия межфазных явлений*. – Нальчик: КБГУ. - 1986. - С. 73–79.
6. Сергеев И.Н., Бжихатлов К.Ч., Шебзухов А.А. Атомная структура и электронные свойства поверхности монокристаллического сплава (100)Cu–4 ат. % Mn // *Изв. РАН. Сер. Физ.* - 2013. - Т. 77. - № 9. - С. 1293–1296.
7. Сергеев И.Н., Шебзухов А.А. Исследование методом СХПЭЭ поверхности сингулярных граней твердого раствора Cu–6 ат. % Ge // *Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. Приложение*. - 2006. - № 2. - С. 78-83.
8. Liou H.K., Huang J.S., Tu, K.N. Oxidation of Cu and Cu_3Ge thin films // *J. Appl. Phys.* - 1995. - V. 77. - № 10. - P. 5443—5445.

АДСОРБЦИЯ АТОМОВ ДОБАВКИ НА ВНЕШНЕЙ ГРАНИЦЕ
РАЗДЕЛА И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ
НАТЯЖЕНИЕ СПЛАВОВ (111)Cu-Ge И (100)Cu-Mn
Сергеев И.Н., Бжихатлов К.Ч., Мурзабекова А.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Медь широко используется в приборах микро- и нанoeлектроники, в том числе с добавками металлов, улучшающими ее технологические свойства. В медных сплавах широко представлена поверхностная и зернограничная сегрегация, поэтому изучению этого явления посвящено большое количество работ [1—4]. Обычно перераспределение добавки между объемом и поверхностью измеряют в относительных единицах (в атомных долях или процентах), в то время как адсорбция отражает абсолютное значение избытка сегрегирующего компонента в поверхностном слое сплава. Перераспределение компонентов изменяет многие свойства межфазных границ, в том числе и поверхностное натяжение σ , ответственное за адгезионные свойства и коррозионную стойкость тонкопленочных систем [5].

Для оценки влияния адсорбции добавки на σ медных сплавов удобно использовать модель, основанную на комбинации адсорбционного уравнения Гиббса и соотношения Лэнгмюра — Маклина [6]. Важным преимуществом такого подхода является то, что энергия сегрегации и адсорбция, необходимые для расчетов, определяются в одном эксперименте, например, методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Сведения о подобных измерениях в сплавах Cu-Mn и Cu-Ge к настоящему времени отсутствуют. Целью данной работы является изучение температурной зависимости адсорбции добавки на поверхности монокристаллических твердых растворов (111)Cu-2 ат. % Ge и (100)Cu-4 ат. % Mn, а также расчет влияния адсорбции на поверхностное натяжение медных сплавов.

Состав поверхности монокристаллов изучали в сверхвысоком вакууме на электронном спектрометре с четырехсеточным энергоанализатором тормозящего типа. Эффективную концентрацию добавки определяли с помощью низкоэнергетических оже-электронов ($M_{2,3}M_4M_4$ 60 эВ Cu, LVV 40 эВ Mn и LVV 23 эВ Ge), так как они несут информацию о наиболее тонком приповерхностном слое. В области энергий 23...60 эВ средняя глубина выхода электронов составляет $\sim 0,4$ нм, что с учетом межплоскостных расстояний на гранях (100) и (111) медного ГЦК-кристалла соответствует примерно 2 монослоям (МС). Оже-спектры регистрировали как функцию температуры отжига в диапазоне $T=300...875$ К при ступенчатом нагреве и охлаждении в условиях, когда амплитуды оже-пиков приблизились к равновесным значениям. В связи с тем, что большинство известных моделей поверхности рассматривает обогащение только одного внешнего монослоя кристалла, экспериментальные значения поверхностной концентрации Mn

и Ge, усредненные по толщине анализируемого слоя (в нашем случае ~ 2 МС), пересчитывали на первый монослой [3]. Более подробно методика эксперимента и обработка данных описаны в [2—4].

В теоретических соотношениях, описывающих поверхность двухкомпонентных растворов, обозначим индексом 1 параметры, относящиеся к добавке, а индексом 2 — к растворителю. Для определения температурной зависимости адсорбции в N -варианте используем выражение [7]:

$$\Gamma^{(N)}(T) = \frac{x_1^\sigma(T) - x_1^b}{\omega_{\text{сред}}(T)}, \quad (1)$$

где x_1^b и $x_1^\sigma(T)$ — концентрация добавки в объеме и 1-м МС сплава, соответственно, $\omega_{\text{сред}}(T)$ — средняя молярная поверхность сплава, рассчитанная в аддитивном приближении с учетом влияния температуры на x_1^σ . Содержание добавки в 1-м МС кристаллов $x_1^\sigma(T)$ и результаты расчетов $\Gamma^{(N)}(T)$ приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1 *a*, при нагреве поверхность обоих образцов обогащается атомами добавки, причем сегрегация Ge на 1-ом МС достигает максимума $\sim 0,18$ (в ат. долях) вблизи 570 К, в то время как концентрация Mn во внешнем атомном слое стремится к насыщению ($\sim 0,28$) при $T \approx 675$ К. В области $T > 570$ К (для Ge) и $T > 675$ К (для Mn) с ростом температуры поверхностная концентрация добавки медленно снижается.

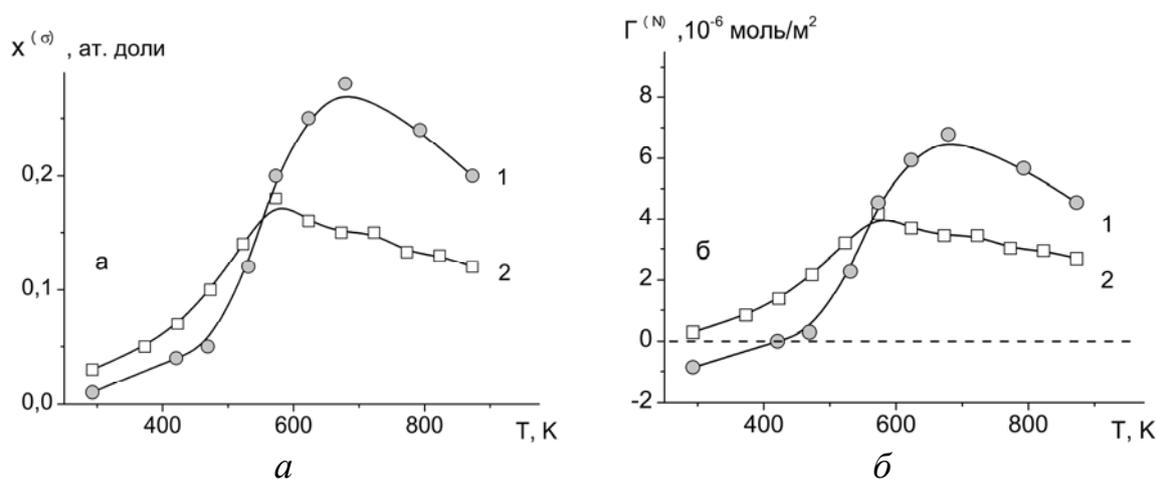


Рис. 1. Температурная зависимость концентрации (*a*) и адсорбции добавки в N -варианте (*б*) в 1-м МС медных сплавов: 1 — Cu-4 ат. % Mn; 2 — Cu-2 ат. % Ge

Температурные профили адсорбции, так же, как и $x_1^\sigma(T)$, носят не-монотонный характер. Максимальное значение $\Gamma^{(N)}$ для грани (111)Cu-Ge составило $\sim 4,3 \cdot 10^{-6}$ моль/м² (570 К), а в случае (100)Cu-Mn адсорбция возросла до $\sim 6,7 \cdot 10^{-6}$ моль/м² ($T \approx 675$ К). Отрицательные значения при ком-

натных температурах на адсорбционной кривой, соответствующей сплаву Cu-Mn, объясняются преимущественным распылением Mn в процессе ионно-аргонной очистки.

Как отмечалось выше, влияние адсорбции добавки на поверхностное натяжение твердого регулярного раствора можно определить с помощью данных, полученных методом ЭОС. В случае разбавленных растворов с высокой энергией сегрегации добавки и без учета энтропийных эффектов выражение, связывающее σ сплава и $\Gamma^{(N)}$, имеет наиболее простой вид [6]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 - \Delta H_{segr} \cdot \Gamma^{(N)}(T)n, \quad (2)$$

где ΔH_{segr} — энтальпия сегрегации, σ_{02} — поверхностное натяжение чистого растворителя, которое в свою очередь, также зависит от температуры:

$$\sigma_{02}(T) = \sigma_{02}(T_0) + (T - T_0) \frac{d\sigma_{02}}{dT}. \quad (3)$$

Здесь T_0 — температура, при которой было измерено σ_{02} . Энтальпию равновесной сегрегации, необходимую для расчетов по формуле (2), можно определить из экспериментальных кривых $x_1^\sigma(T)$ (см. рис. 1, а) с помощью известного соотношения Ленгмюра — Маклина [8]. Значения ΔH_{segr} для сплавов Cu-Ge и Cu-Mn составили $\sim 22,5$ и $20,4$ кДж, соответственно. Следует отметить, что приведенные величины являются обобщающими параметрами, отражающим как природу межатомных взаимодействий компонентов сплава, так и структурные особенности поверхности. Кроме соотношения (2) для грубой оценки изменения σ с составом поверхности было использовано аддитивное приближение в виде:

$$\sigma = \sigma_{01} \cdot x_1^s + \sigma_{02} \cdot x_2^s. \quad (4)$$

Поверхностное натяжение чистых компонентов в твердом состоянии и соответствующие температурные коэффициенты [9], использованные в расчетах, представлены в таблице.

Таблица. Поверхностное натяжение компонентов медных сплавов [9].

Металл	σ , Дж/м ² (T, К)	$d\sigma/dT$, Дж/(м ² К)
Cu	1,83 (1357)	$-3,1 \times 10^{-4}$
Ge	0,8 (1210)	$-0,8 \times 10^{-4}$
Mn	1,6 (1519)	-2×10^{-4}

Результаты расчетов температурной зависимости σ сплавов (111)Cu-2 ат. % Ge и (100)Cu-4 ат. % Mn по уравнениям (2) и (4) представлены на рис. 2. Кривые 1 отражают снижение с температурой поверхностного натяжения чистой меди, кривые 2 соответствуют значениям σ , рассчитанным по уравнению (2), а кривые 3 — поверхностное натяжение, полученное в аддитивном приближении. Для наглядности по верхней гори-

зонтальной оси обоих графиков отложены концентрации Ge (а) и Mn (б) в 1-ом монослое сплавов, вычисленные из данных ОЭС.

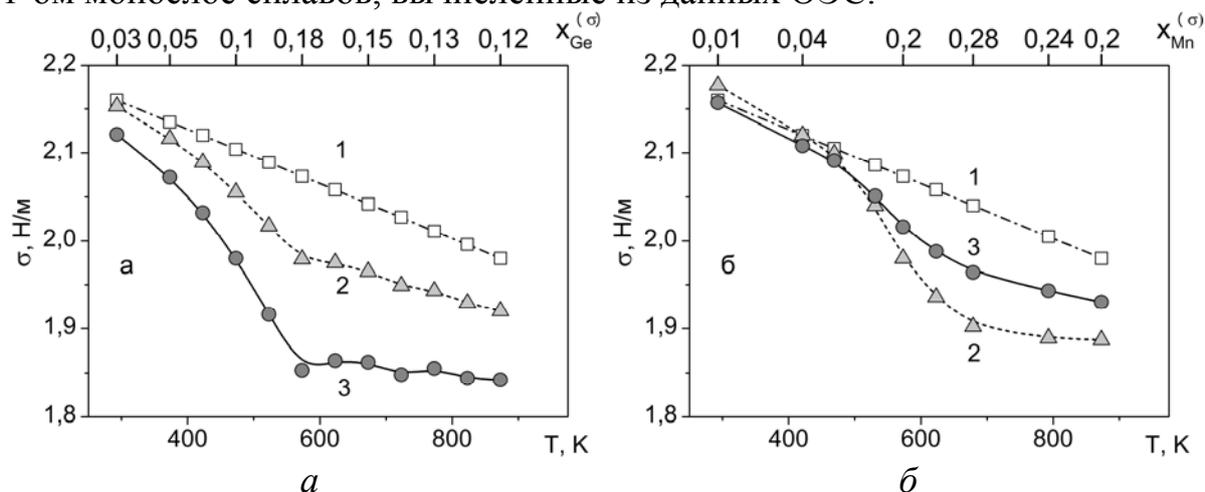


Рис. 2. Поверхностное натяжение медных сплавов: а — Cu-2 ат. % Ge; б — Cu-4 ат. % Mn. 1 — чистая медь; 2 — расчет по уравнению (2); 3 — расчет аддитивно. На верхней шкале концентрация примеси в 1-м МС

Как видно из рис., поверхностное натяжение кристаллов изменяется согласованно с поверхностной концентрацией и адсорбцией добавки. В точке максимальной адсорбции Ge снижение поверхностного натяжения сплава σ_{Cu-Ge} относительно чистой меди σ_{Cu} ($\Delta\sigma_{Cu-Ge}/\sigma_{Cu}$) составило $\sim 5\%$, а в случае Mn относительное изменение $\Delta\sigma_{Cu-Mn}/\sigma_{Cu}$ возросло до 7% . Учитывая близкие значения энтальпии сегрегации и коэффициентов обогащения поверхности германием и марганцем, можно предположить, что более заметное снижение σ при адсорбции Mn обусловлено, в основном, объемным составом сплавов. С другой стороны, сравнение расчетных значений σ с аддитивной кривой (см. рис. 2, кривые 2 и 3) наглядно показывает влияние характера межатомных взаимодействий на величину $\Delta\sigma$. Преимущественное взаимодействие разнородных атомов в системе Cu-Ge (отрицательная теплота смешения [10]) противодействует снижению σ_{Cu-Ge} , в то время как взаимодействие однородных атомов (система Cu-Mn, положительная теплота смешения [11]) способствует уменьшению σ_{Cu-Mn} .

В литературе отсутствуют данные об экспериментальных измерениях σ твердых растворов Cu-Ge и Cu-Mn, в то время как поверхностные свойства медных расплавов исследованы достаточно подробно. В частности, наши выводы можно сравнить с результатами измерения поверхностного натяжения системы $Cu_{1-x}Ge_x$ (где $0 \leq x \leq 1$) методом большой капли [12]. Экстраполяция экспериментальной зависимости $\sigma(x)$ этого расплава на значение $x=0,02$ при $T=1373$ К дает снижение σ относительно жидкой меди $(\Delta\sigma/\sigma) \times 100\% \approx 3\%$. Этот результат авторы объясняют взаимодействием двух противоположных факторов — сегрегации Ge и образования на поверхности атомных комплексов Cu_3Ge . С учетом того, что сегрегационные

эффекты растут с понижением температуры до 500...700 К, полученный нами результат хорошо согласуется с приведенными оценками.

Литература

1. Yoon Ch. The surface composition of Cu-Mn alloys in ultrahigh vacuum and in the presence of oxygen // Bull. Korean Chem. Soc. – 1993. – V. 14. – № 2. – P. 297—299.
2. Сергеев И.Н., Бжихатлов К.Ч., Шебзухов А.А. Атомная структура и электронные свойства поверхности монокристаллического сплава (100)Cu–4 ат. % Mn // Изв. РАН. Сер. физическая. 2013. – Т. 77. – № 9. – С. 1293–1296.
3. Сергеев И.Н., Бжихатлов К.Ч. Движущие силы поверхностной сегрегации в сплавах Cu-Ge и Cu-Mn / Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. - Тверь: Твер. гос. ун-т. 2013. – Вып. 5. – С. 282—289.
4. Сергеев И.Н., Шебзухов А.А. Формирование поверхностных фаз при сегрегации германия в твердом растворе Cu-2 ат. % Ge // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. Приложение. – 2006. – № 2. – С. 83-88.
5. Itskovich A., Zhevnenko S., Bokstein B., Gershman E., Rodin A. Adsorption and surface tension isotherms for non-ideal solid solutions // Mater. Lett. 2013. – V. 90. – P. 23–25.
6. Trelewicz J.R., Schuh C.A. Grain boundary segregation and thermodynamically stable binary nanocrystalline alloys // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 79. – P. 094112-1 - 094112-13.
7. Lee H.K., Hyland R.W., Aaronson H.I., Wynblatt P.P. Surface segregation in an Al–4.2 at% Ag alloy // Surf. Sci. – 1998. – V. 408. – P. 288–299.
8. Lejcek P. Grain Boundary Segregation in Metals / Series: Springer Series in Mat. Sci. 2010. – V. 136. – XIII – 239 p.
9. Aqra F., Ayyad A. Surface energies of metals in both liquid and solid states // Appl. Surf. Sci. – 2011. – V. 257. – P.6372–6379.
10. Wang J. Jin S., Leinenbach C., Jacot A. Thermodynamic assessment of the Cu–Ge binary system // J. Alloys Compd. – 2010. – V. 504. – P. 159–165.
11. Turchanin M.A., Agraval P.G., A.R. Abdulov Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3d-metals. IV. copper – manganese system // Powder Metall. Met. Ceram. – 2006. – V. 45. - № 11-12. – P. 569-581.
12. Gruner S., Kohler M., Hoyer W. Surface tension and mass density of liquid Cu–Ge alloys // J. Alloys and Compounds. – 2009. – V. 482. – P. 335–338.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОФИЛЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ГЛУБИНЕ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ЭОС

Бжихатлов К. Ч.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Состав и свойства тонкого приповерхностного слоя являются определяющими для материалов микроэлектроники, так как все активные элементы современных ИС расположены на поверхности полупроводников. При этом для ряда сплавов возможно неравномерное распределение компонентов по глубине, что влияет на их физические свойства. Соответственно перед исследователем возникает задача построения распределения компонентов в приповерхностной области.

Для определения профиля распределения примеси в приповерхностной области используют несколько методов: применение спектроскопии с одновременным распылением поверхности и изменение глубины зондирования (посредством изменения угла падения или энергии облучающих частиц). У ионного травления, как метода определения профиля, существует ряд недостатков: разрушение поверхности ионами и неточности, вызванные перемешиванием атомов под воздействием ионов. В случае построения профилей по энергетическим зависимостям необходимо учитывать вклад нескольких атомных слоев в оже-сигнал.

Наиболее распространенные подходы для оценки доли атомов добавки во внешнем монослое многокомпонентного сплава основаны на экспоненциальном затухании полезного сигнала с глубиной выхода оже-электронов [1, 2]. То есть, на спектре получается пик, обусловленный вкладами нескольких атомных слоев, а для исследования чаще всего интересен первый слой. В этом случае экспериментальное (усредненное по глубине зондирования) значение концентрации добавки (x^{Ave}) определяется как:

$$x^{Ave} = \frac{\sum_i x^i e^{-(i-1)d/\lambda \cdot \sin \alpha}}{\sum_i e^{-(i-1)d/\lambda \cdot \sin \alpha}}, \quad (1)$$

где x^i — концентрация добавки в i -м слое, α — угол выхода оже-электронов, λ — длина свободного пробега, которая связана с энергией оже-электрона: $\lambda = 1191/e^2 + 0,429\sqrt{E}$ (в ангстремах) [3], E — энергия электронов (в электронвольтах) и d — расстояние между слоями (межплоскостное расстояние) для исследуемого образца. Но формула (1) не позволяет явно рассчитать концентрацию в первом слое, поскольку в уравнение входит ряд неизвестных величин — в частности, концентрации на каждом слое. Для решения данного вопроса можно принять одну из моделей распределения атомов добавки в приповерхностной области, что позволит использовать систему уравнений и рассчитать x^i .

Существует несколько часто встречающихся вариантов формы глубинного профиля: линейное падение до объемной концентрации, экспоненциальное затухание и осциллирующее затухание. В литературе наиболее часто описывается экспоненциальное затухание (в частности, это верно для сплава Cu-Mn [4]). Для данной модели концентрацию добавки в i -м слое можно представить в виде:

$$x^i = x^b + \Delta x^s \cdot e^{-(i-1)(\ln 20)/(n-1)}, \quad (2)$$

где n — количество приповерхностных слоев, в которых есть избыток добавки, x^b — объемная концентрация добавки, Δx^s — избыток добавки в 1-м (внешнем) слое относительно объема. Для данной модели необходимо задать количество слоев с избытком, а также определить граничное условие - избыток в последнем (n -м) обогащенном слое. Здесь он принят равным 1/20 доли избытка на первом, т.к. это значение близко к предельной чувствительности ОЭС (по отношению к исследованным сплавам Cu-Mn и Cu-Ge).

Учитывая все введенные приближения можно провести оценку профиля распределения, используя итерационный подход для системы уравнений (1) и (2): значения Δx^s подбираются до тех пор, пока рассчитанное значение x^{Ave*} не станет равным экспериментальному (блок-схема алгоритма расчета приведена на рис. 1). В результате можно рассчитать концентрацию добавки не только в первом, но и в остальных слоях.

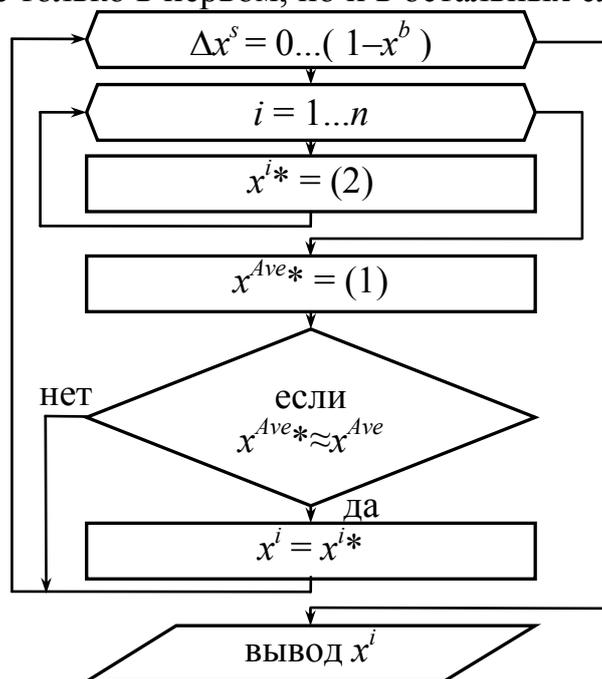


Рис. 1. Блок-схема алгоритма моделирования глубинного профиля

Известно, что распределение добавки по глубине в случае сегрегации зависит от характера межатомных взаимодействий, поэтому в сплавах с положительной теплотой смешения ΔH_{mix}^e , имеющих тенденцию к расслоению, прогнозируется монотонное снижение x^i , а при $\Delta H_{mix}^e < 0$ проявляются эффекты упорядочения, формирующие осциллирующий профиль,

то есть в глубинном профиле присутствуют как обогащенные добавкой слои, так и обедненные (относительно концентрации в объеме). Для такого профиля необходимо изменить формулу (2), которая должна отдельно рассчитывать обогащенные и обедненные слои:

$$x^i = x^b + \Delta x^s \cdot e^{-(i-1) \cdot \ln(20)/(n-1)}, \quad (3)$$

$$x^i = x^b - x^b \cdot e^{-(i-1) \cdot \ln(20)/(n-1)}. \quad (4)$$

Уравнение (3) соответствует обогащенным добавкой слоям, а (4) — обедненным. В простейшем приближении на нечетных слоях ($i = 1, 3, 5, \dots$) присутствует избыток добавки, а на четных — недостаток.

Для обеих моделей были построены профили распределения, показанные на рис. 2. Параметры вещества, использовавшиеся при создании модельных профилей, приведены в таблице.

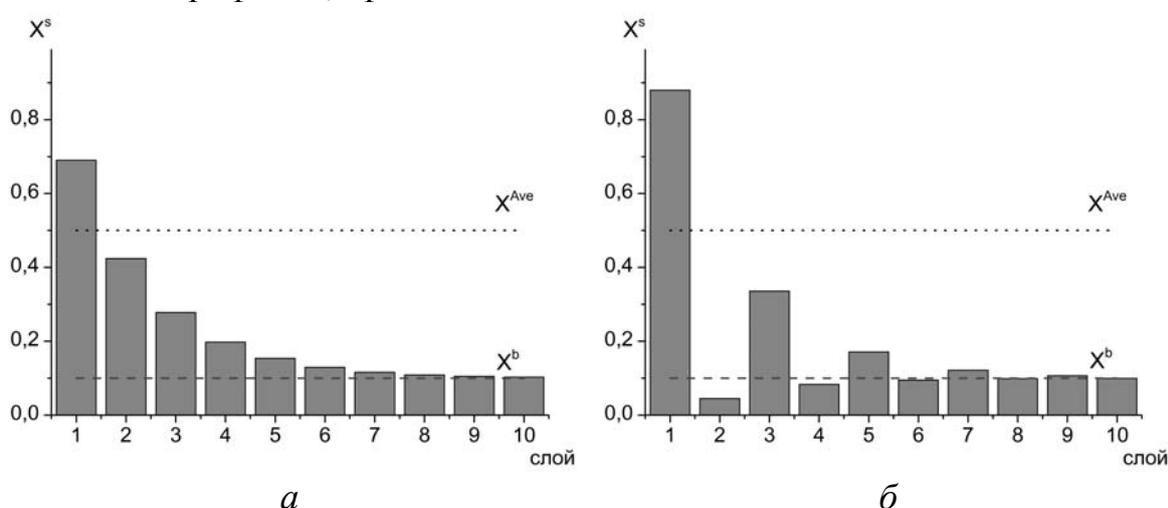


Рис. 2. Модели профиля распределения примеси по глубине: *а* — экспоненциальное; *б* — осциллирующее снижение концентрации добавки

Таблица. Параметры, использовавшиеся для моделирования

Параметр	Значение
x^b , ат. %	0,1
x^{Ave} , ат. %	0,5
n	6
d , Å	1,89
λ , Å	4
α	45°

Описанная методика оценки состава внешнего атомного слоя применялась при анализе монокристаллов Cu-Mn и Cu-Ge [5]. В изученных нами сплавах с низким объемным содержанием добавки энтальпия смешения невелика — $\Delta H_{mix}^{Cu-Mn} \approx 1$ кДж/моль (4 ат. % Mn) [6] и $\Delta H_{mix}^{Cu-Ge} \approx -1$ кДж/моль

(2 ат. % Ge) [7], и ожидаемые эффекты слабо выражены. Исследование приповерхностной области монокристаллов (100)Cu-4 ат. % Mn и (111)Cu-2 ат. % Ge с помощью ионного распыления показало, что в обоих случаях избыток сегреганта монотонно убывает вглубь кристалла, избыток распределен примерно в 3...4 внешних атомных слоях, при этом, падение концентрации с глубиной лучше всего аппроксимируется экспонентой. Результаты расчета состава 1-го МС как функции температуры для исследованных монокристаллов представлены на рис. 3 (линии 2), там же показан состав, усредненный по приповерхностной области (линия 1). В принятом приближении, как видно из рисунков, концентрация сегреганта в 1-м МС заметно выше усредненных по глубине зондирования эффективных значений, при этом различие растет с увеличением x_{Ge}^s и x_{Mn}^s . В частности, в точке максимума поверхностной концентрации превышение составляет примерно 40 %.

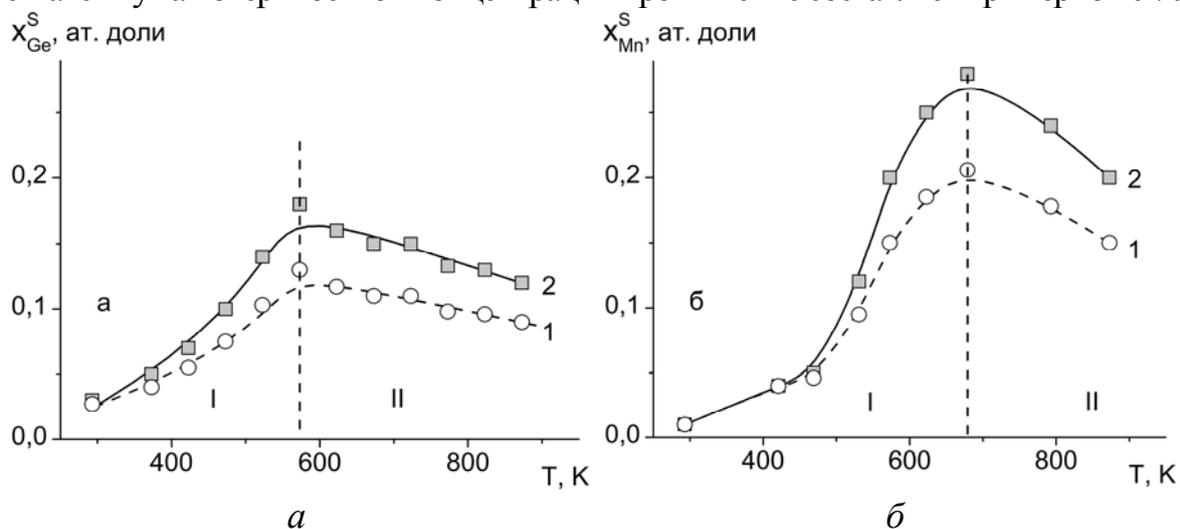


Рис. 3. Температурная зависимость концентрации добавки на поверхности (111)Cu-2 ат. % Ge (а) и (100)Cu-4 ат. % Mn (б); 1 — эксперимент, 2 — расчет для 1-го монослоя

На основе полученных данных можно предположить, что использование описанной методики расчета позволяет без сложной математической обработки оценивать состав на первом монослое сплава. Использование описанного алгоритма для оценки концентрации сегреганта на поверхности показало заметное увеличение концентрации на внешнем слое (относительно данных ЭОС, полученных от приповерхностной области). Данные результаты подтверждаются другими теоретическими моделями [5], в частности, расчет состава по энергии сегрегации показал достаточное совпадение с данной методикой. Стоит отметить, что применение данной модели позволяет оценить значения концентрации не только на внешнем слое, но и на каждом слое приповерхностной области, не проводя дополнительных экспериментов.

Литература

1. Yu Y., Sagisaka K., Fujita D. Surface segregation of aluminum atoms on Cu-9 at.% Al(111) studied by Auger electron spectroscopy and low energy electron diffraction // Surf. Sci. - 2009. - V. 603. - P. 723-6.
2. Cao Z.X. Equilibrium segregation of sulfur to the free surface of single crystalline titanium // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. - V. 13. - P. 7923-7935.
3. Seah M.P., Dench W.A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids // Surf. Interf. Anal. 1979. – V. 1. – P. 2-11.
4. Yoon Ch. The surface composition of Cu - Mn alloys in ultrahigh vacuum and in the presence of oxygen // Bulletin of the Korean Chemical Society. 1993. – V. 14. – № 2. – P. 297-299.
5. Сергеев И.Н., Бжихатлов К.Ч. Движущие силы поверхностной сегрегации в сплавах Cu-Ge и Cu-Mn // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. - 2013. – Вып. 5. – С. 282-289.
6. Turchanin M.A., Agraval P.G., Abdulov A.R. Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3d-metals. IV. Copper-manganese system // Powder Metall. Met. Ceram. 2006. - V. 45. – № 11-12. – P. 569-581.
7. Wang J., Jin S., Leinenbach C., Jacot A. Thermodynamic assessment of the Cu-Ge binary system // J. Alloys Compd. 2010. – V. 504. – P. 159–165.

УДК: 538.971

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ
И ПРОФИЛЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ
В СИСТЕМЕ Al-Si И Al-SiO₂ МЕТОДОМ РФЭС

Калажиков З.Х., Калажиков Заур Х.,
Карамурзов Б.С., Мустафаев Г.А., Калажиков Х.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Исследования образцов проводились на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре (РФЭС) K-Alpha производства фирмы Thermo Fisher Scientific, где в качестве источника фотонов используется монохроматизированное излучение K α -линии алюминия ($h\nu = 1486,6$ эВ). Для улучшения отношения сигнал-шум диаметр пучка был выбран 400 мкм. Вакуум в камере анализатора, во время проведения эксперимента, был не хуже $2,5 \times 10^{-9}$ мбар. Измерения проводились при температуре 20 °С. В ходе экспериментов, для нейтрализации заряда поверхности использовалась низкоэнергичная электронная пушка. Исследовались структуры Al-Si пассивированный фоторезистом (образец № 1) и Al-SiO₂ без пассивации поверхности (образец № 2) после длительного хранения.

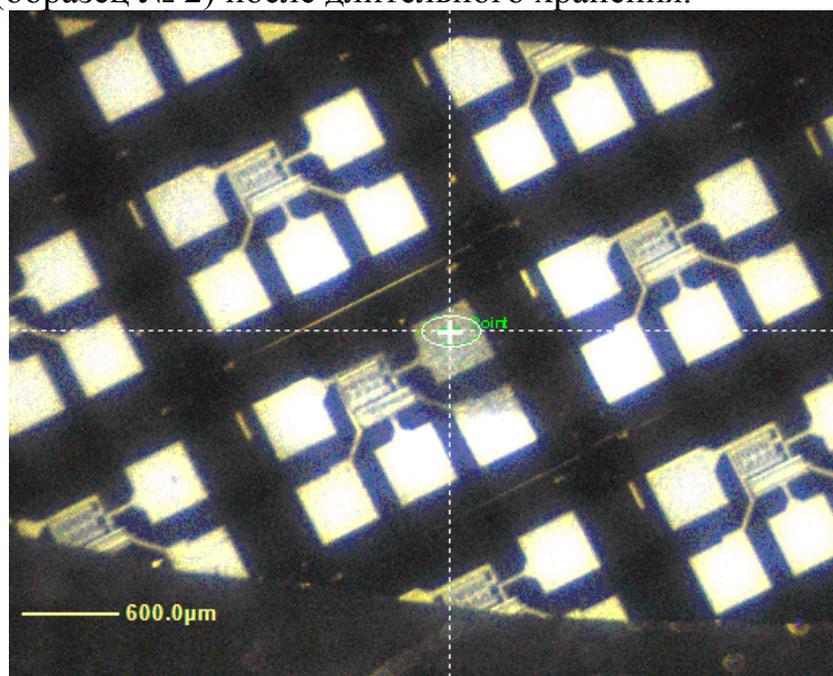


Рис. 1. Топология микросхемы, выбранная для анализа в области алюминиевой контактной площадки. Исследуемая область отмечена крестиком.

Для исследуемых структур был снят обзорный спектр в области локализации напыленного алюминиевого контакта и определены интегральные значения концентраций компонентов поверхности пленки. Также были сняты спектры высокого разрешения для линий Si2p, Al2p, O1s, F1s и C1s. Для коррекции остаточного зарядового смещения производилась ка-

либровка спектров по уровню C1s (284,8 эВ). Фоновая составляющая вычиталась методом Ширли.

Поверхности образцов. Результаты спектроскопических исследований образца № 1 представлены на рис. 2. Положения пиков по шкале энергии связи свидетельствуют о присутствии на поверхности пленки атомов алюминия в состояниях диоксида алюминия, гидроксидов, алюмосиликатов и металлического алюминия. Углерод присутствует в виде загрязнений на поверхности. Кислород находится в адсорбированном виде, а также, в большом количестве в соединениях OH, AlO гидроксидов, в соединениях Al₂O₃ и в соединениях кремния представленной в алюмосиликате (aluminum silicate [Al₆Si₂O₁₃]⁻, [AlSiO₄]⁻, [AlSi₄O₁₀]⁻, [Al₂Si₃O₁₀]²⁻) [2], диоксиде кремния SiO₂. Около 50 % атомов алюминия находится в соединениях со фтором (AlF₃) и кремнием (алюмосиликат), либо в окисленном виде (Al₂O₃). Остальная часть находится в металлическом виде.

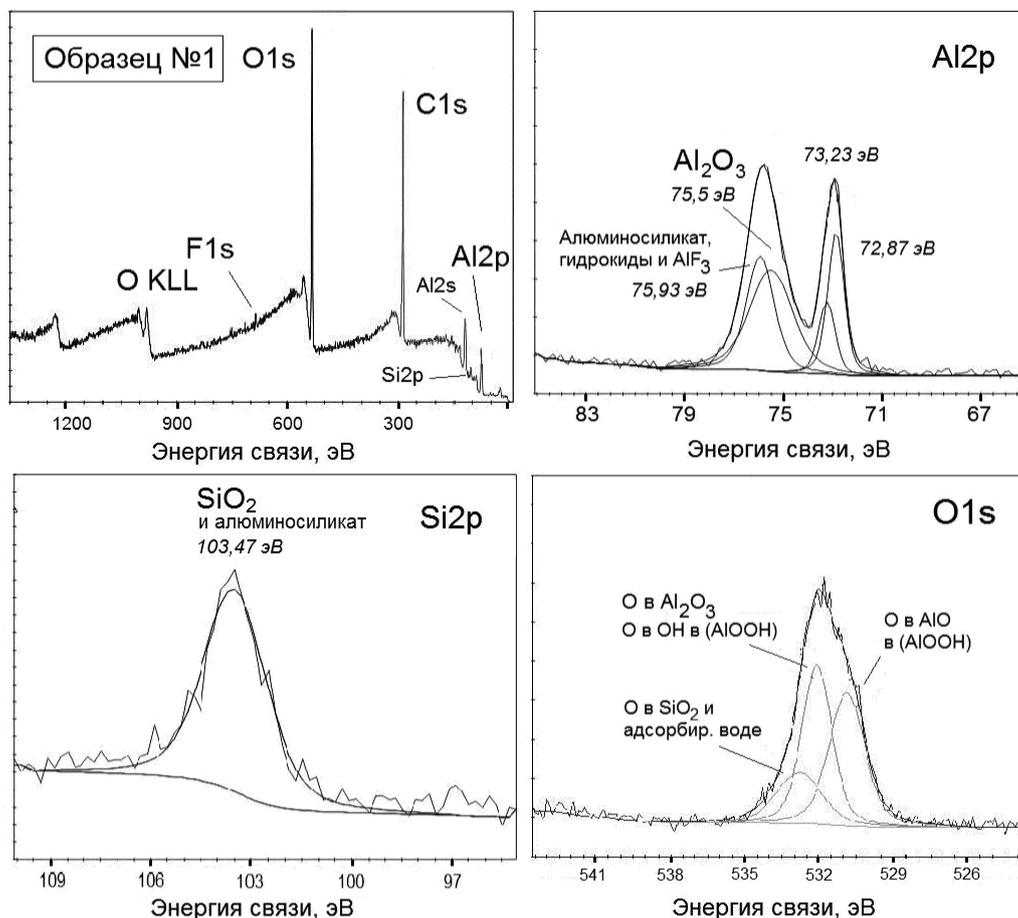


Рис. 2. Спектры обзорный и высокого разрешения компонентов поверхности пленки образца № 1

Неокисленный кремний выходит на поверхность образца № 2 в незначительном количестве (~6 % от общего содержания кремния на поверхности алюминиевой пленки). Кислород в большом количестве находится в составе адсорбированной воды и гидроксидов алюминия. На поверхности

образца № 2 тоже присутствует в небольшом количестве фтор. Спектры обзорный и высокого разрешения компонентов образца № 2 приведены на рис. 3. Травление образцов производилось пучком ионов аргона с энергией 2000 эВ циклами по 10 с, с ионным током на поверхность порядка 1,3 мкА.

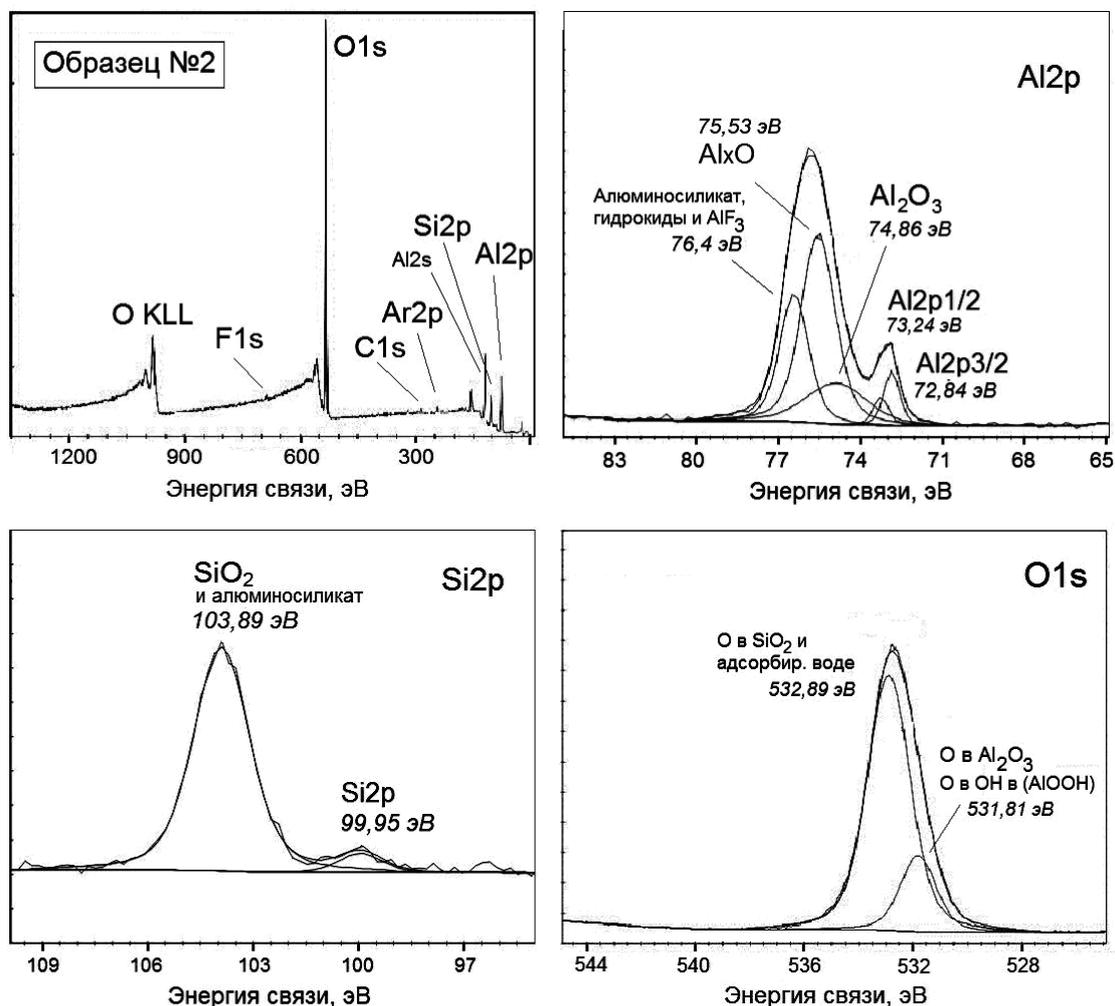


Рис. 3. Спектры обзорный и высокого разрешения компонентов поверхности пленки образца №2

В таблице приведены энергии связи пиков компонентов и процентное содержание химических элементов на поверхности образцов.

Таблица. Содержание химических элементов на поверхности образцов

Линия	Образец № 1		Образец № 2	
	Энергия связи, эВ	Содержание, ат. %	Энергия связи, эВ	Содержание, ат. %
Al2p	73,12	71,01	75,98	33,30
O1s	532,29	13,23	533,03	49,3
C1s	285,78	9,03	284,73	4,18
Si2p	165,80	4,35	104,11	11,54
Ar2p	243,04	2,37	243,93	1,25

Изменения в спектрах $Si2p$ и $Al2p$, показанные на рисунке 4, позволяют судить о трансформациях, происходящих в состояниях контролируемых элементов в процессе травления и на различных его этапах, соответствующих поверхности пленки, и в объеме алюминиевой пленки, переходной области алюминий-кремний и поверхности кремния. Видно, что кремний, присутствующий в алюминиевой пленке, химически соединен с алюминием, с образованием алюмосиликатов. Содержание алюмосиликатов уменьшается с уменьшением содержания алюминия при переходе в кремниевую пленку. В кремниевой основе обнаружено присутствие атомов алюминия, проникших из контактной площадки, в процессе диффузии, через границу алюминий-кремний.

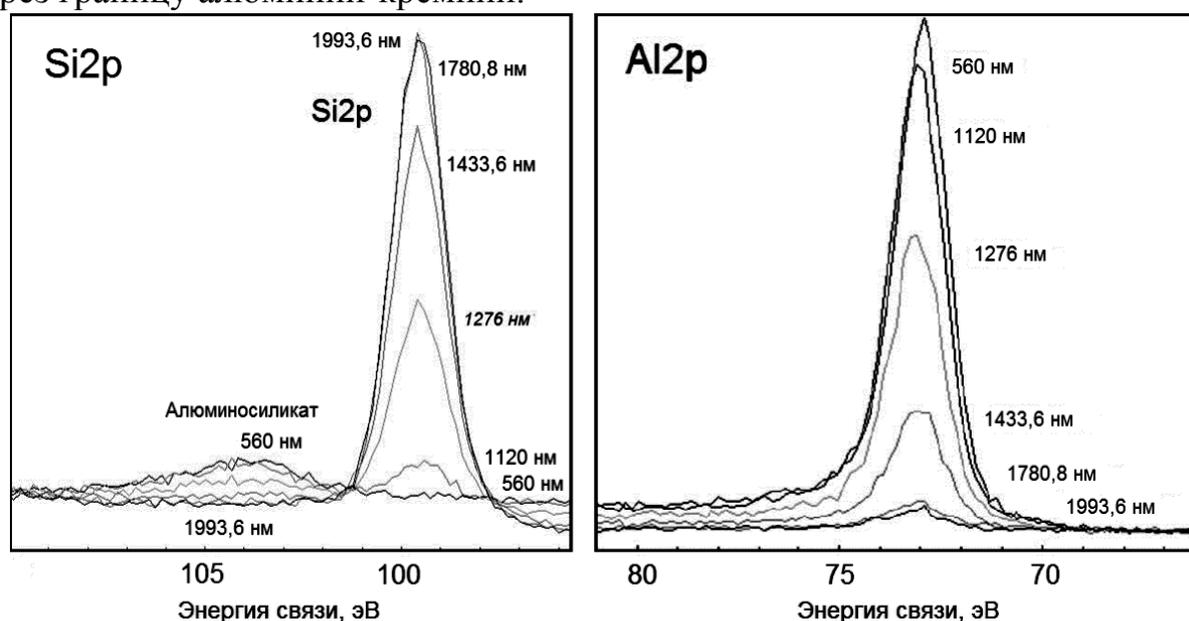


Рис. 4. Спектры высокого разрешения областей $Si2p$ и $Al2p$ в процессе травления алюминиевой пленки образца № 1

Для образцов № 1 и № 2 были построены профили распределения элементов Si, Al, F, O и их соединений в области поверхность — алюминиевая пленка — поверхность кремния. В частности, контролировались следующие компоненты и их фазы: металлический алюминий, алюмосиликат с диоксидом алюминия, кремний, кислород и фтор.

На рисунке 5 представлены профили для компонентов образца №1. В слое алюминиевой пленки находится до 18 ат. % кремния образующего с алюминием алюмосиликаты $[AlSiO_4]^-$, $[AlSi_4O_{10}]^-$, $[Al_2Si_3O_{10}]^{2-}$, что подтверждается значением энергии связи (~ 104 эВ, [2]). Наличие кислорода в пленке алюминия незначительно и обнаруживается в приповерхностной области лишь до глубины 400 нм. В более глубоких областях, в том числе и в переходной области алюминий-кремний, атомы кислорода практически не обнаруживаются.

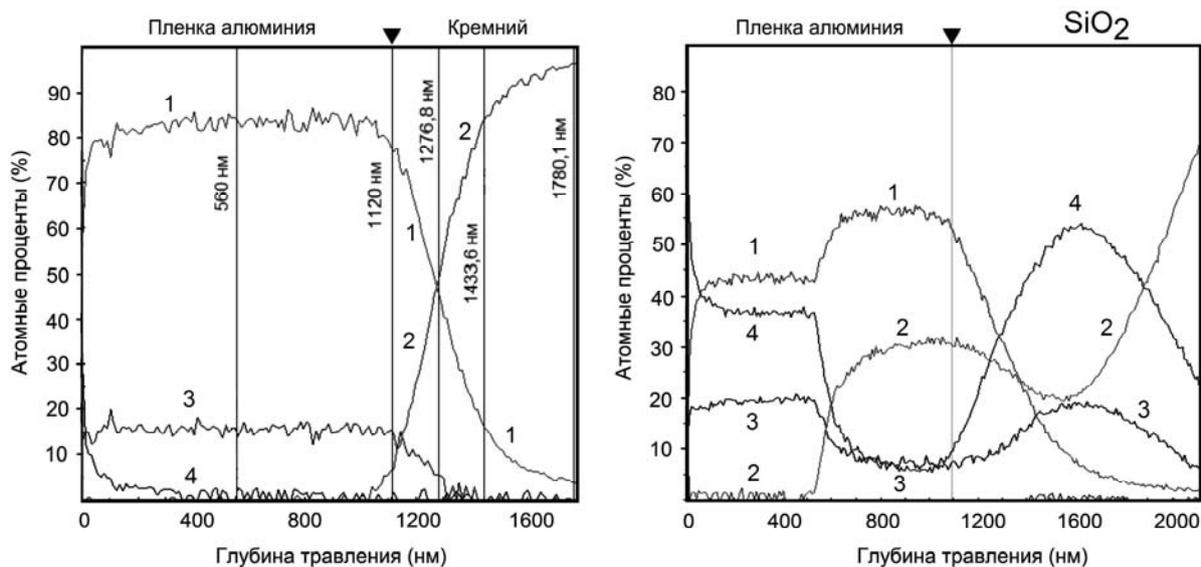


Рис. 5. Профили распределения компонентов в области алюминиевая пленка-Si для образца № 1 (а) и алюминиевая пленка-SiO₂ для образца № 2 (б): 1 — металлический Al; 2 — Si; 3 — алюмосиликаты и SiO_x; 4 — кислород

В образце № 2 до глубины 400 нм кислород находится в растворенном виде и в составе алюмосиликатов, гидроксидов и оксида кремния. В данной области практически весь кремний в алюминиевой пленке присутствует в виде алюмосиликата и гидроксильных групп. Связь кислорода с кремнием подтверждается определенной корреляцией профилей распределения концентраций кислорода и соединений кремния. Также, значительное содержание атомов кислорода, практически равное по концентрации поверхностной, обнаружено в приповерхностной области кремния. Его максимальное содержание соответствует глубине травления 1600 нм.

Из исследований профилей распределения компонентов видно, что длительное хранение образца № 2 привело к достаточно глубокому (до 400 мкм) проникновению кислорода под поверхность алюминия, образованию алюмосиликатов и в большей степени комплексов SiO_x. В образце № 1, эффект проникновения атомов кислорода в пленку алюминия незначителен и в основном входят в алюмосиликаты.

Литература

1. Wagner C.D., Passoja D.E., Hillery H.F., Kinisky T.G., Six H.A., Jansen W.T., Taylor J.A. // J. Vac. Sci. Technol. 21, 933. 1982.
2. Hughes A.E., Hedges M.M., Sexton B.A. // J. Mater. Sci. 25, 4856. 1990.

СЕПАРАЦИЯ ЖИДКОСТЕЙ МАГНИТНЫМ
И ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЯМИ

Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
karmokov@kbsu.ru

Исследованы изменения элементного состава и коэффициентов пропускания жидкостей в результате направленного воздействия скрещенными магнитным и электрическим полями.

Ключевые слова: магнитное поле, электрическое поле, сепарация жидкости, элементный анализ, верхний и нижний патрубки, коэффициент пропускания

Очистка жидкости от примесей в настоящее время проводится методами дистилляции, обратного осмоса, электролиза, вымораживания и ионного обмена. Однако каждый из этих методов обладает недостатками, связанными с образованием накипи, заменой мембран, использованием дополнительных химических реагентов, большими энергозатратами и др [1, 2]. В связи с этим постоянно идет разработка новых способов очистки и устройств для их реализации.

В настоящей работе рассматривается сепарация различных видов жидкостей скрещенными электрическим и магнитным полями [3, 4]. В экспериментах жидкость помещается в пересекающиеся постоянные магнитное и электрическое поля. Магнитное поле пронизывает жидкость вертикально. Одновременно перпендикулярно направлению магнитного поля пропускается постоянный электрический ток через жидкость в нижней части сосуда.

Через верхний патрубок в сосуд напускают очищаемую жидкость и включают источник питания, повышают напряжение до тех пор, пока жидкость не достигнет оптимальной скорости вращения для определенного состава жидкости. После чего отводят загрязненную жидкость.

В результате действий магнитного и электрического полей, на заряженную частицу примеси в жидкости, имеющую плотность отличную от очищаемой жидкости, действует несколько сил: сила Лоренца, сила тяжести, сила Архимеда, центробежная и центростремительная силы. Результирующая всех этих сил направлена в нижнюю часть центра сосуда, так как кольцевой электрод расположен в нижней части сосуда и жидкость имеет наибольшую скорость раскручивания именно в этой части [5]. Поэтому примеси и растворенные примеси, содержащиеся в жидкости, собираются в этой части сосуда. С помощью отводящего клапана оттесненную таким образом жидкость с примесями выпускают по нижнему патрубку в сосуд

для отвода примесей. Очищенную жидкость выпускают по верхнему патрубку. Одновременно производят напуск очищаемой жидкости в сосуд и процесс протекает непрерывно.

Электромагнитному воздействию подвергались несколько видов жидкости, рассмотренных в примерах 1—5. После сепарации исследовались химический состав и коэффициент пропускания до и после воздействия всех образцов жидкостей. Химический состав исследовался на двух спектрометрах центра коллективного пользования КБГУ:

— волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре серии ARL ADVANT'X, оснащенным рентгеновской трубкой 4GN с тонким торцевым Ве окном (0,075 мм), обеспечивающим максимальное приближение анода трубки к пробе, и позволяющем получать достоверные результаты на всех видах образцов;

— рентгенофлуоресцентном элементном анализаторе Спектроскан МАКС-GV, определяющим содержание химических элементов в различных веществах, находящихся в твердом, порошкообразном или растворенном состояниях, а также нанесенных на поверхности и осажденных на фильтры.

Измерение коэффициента пропускания [6] проводилось в трех областях спектра: ультрафиолетовой (УФ), видимой (Вид), инфракрасной (ИК) на спектрофотометре СФ-26, предназначенном для измерения спектральных коэффициентов пропускания $\tau(\lambda)$ жидких и твердых веществ в диапазоне от 185 до 1200 нм.

Пример 1. Скрещенными электрическим и магнитным полями воздействовали на воду с взвешенными частицами. Напряженность магнитного поля составляла 50 кА/м, электрический ток 250 мкА, напряжение, подаваемое на электроды 150 В. В результате воздействия в течение 10 мин. сопротивление воды увеличивается на 78,6 %, а также увеличивается и коэффициент пропускания во всех трех исследуемых областях. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Коэффициенты пропускания (%) и удельное сопротивление (кОм м) воды с взвешенными частицами

Параметр		Вода с взвешенными частицами		
		до очистки	после очистки	относ. измен., %
Коэффициенты пропускания	УФ	64	73	12,3
	Вид	4	11	63,6
	ИК	15	18	16,7
Удельное сопротивление		0,6	2,8	78,6

Пример 2. Воздействие магнитным и электрическим полями проводилось на водопроводную и грунтовую воду при напряженности магнитного поля 50 кА/м, напряжении электрического поля 150 В при токе на-

грузки 120 мкА в течение 15 мин. Результаты исследования элементного состава полученных образцов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Элементный состав (масс. %) водопроводной и грунтовой воды

Образец Элемент	Водопроводная вода			Грунтовая вода		
	до очистки	после очистки	относ. изм., %	до очистки	после очистки	относ. изм., %
Th	0,13	0,12	7,6	0,12	0,11	8,3
Nb	0,09	0,07	22,2	0,08	0,076	5
Ca	0,07	0,04	42,9	0,079	0,061	22,7
Sn	0,07	0,069	1,4	0,045		100
Si	0,03	0,009	70	0,005	0,005	
Al	0,02	0,006	70	0,007	0,004	42,9
Fe	0,013	0,01	23	0,007		100
Mg				0,016	0,015	6,3

Пример 3. Воздействие магнитным и электрическим полями проводилось на растворы морской соли, концентрация солей в которых составляла 2,5; 3,5 и 5 % по массе при напряженности магнитного поля 50 кА/м, напряжении электрического поля 150 В при токе нагрузки 200 мкА в течение 15 мин.

Результаты исследования элементного состава полученных образцов приведены в таблице 3.

Таблица 3. Элементный состав (масс. %) растворов морской соли

Обр. Элем.	Концентрация соли, %								
	2,5			3,5			5		
	до очистки	после очистки	относ. изм., %	до очистки	после очистки	относ. изм., %	до очистки	после очистки	относ. изм., %
Cl	2,13	1,22	42,7	3,12	1,85	40,7	3,64	2,84	21,9
Ca	0,127	0,04	68,5	0,137	0,053	61,3	0,32	0,133	58,4
Al	0,107		100	0,092	0,037	59,7			
Si	0,02	0,02		0,092	0,09		1,02	0,079	92,3

Пример 4. При исследовании воздействия магнитного и электрического полей на 10 % раствор медного купороса, напряженность магнитного поля составляла 50 кА/м, напряжение электрического поля 150 В при токе нагрузке 150 мкА. На раствор воздействовали в течение 5, 10 и 15 мин.

Результаты исследования элементного состава и коэффициентов пропускания полученных образцов приведены в таблицах 4 и 5, соответственно.

Таблица 4. Элементный состав (масс. %) 10 % раствора медного купороса

Образец Элемент	Воздейств. 5 мин			Воздейств. 10 мин		Воздейств. 15 мин	
	Исходн. до очистки	после очистки	относ. изм., %	после очистки	относ. изм., %	после очистки	относ. изм., %
Cu	8,99	8,91	1	8,93	0,4	8,89	1,1
S	0,9	0,83	7	0,86	4,4	0,82	8,8
Ca	0,06	0,05	16,7	0,047	21,7	0,053	11,7
Al	0,026		100	0,02	23		100
Si	0,02		100	0,013	35		100

Таблица 5. Коэффициенты пропускания (%) 10 % раствора медного купороса

Образец Область	Воздейств. 5 мин			Воздейств. 10 мин		Воздейств. 15 мин	
	Исходн. до очистки	после очистки	относ. изм., %	после очистки	до очистки	после очистки	относ. изм., %
УФ 300 нм	28,8	28,8		29		29,2	1,4
Вид 500 нм	80	93	16,25	90	12,5	93,4	11,75
ИК 800 нм	20	24	20	25,2	26	28,9	44,5

Пример 5. При исследовании воздействия магнитного и электрического полей на дизельное топливо ДИТО-ЭЛ и бензин А-76 напряженность магнитного поля составляла 50 кА/м, напряжение электрического поля 60 В при токе нагрузке 200 нА в течение 20 мин.

Результаты исследования полученных образцов на рентгенофлуоресцентном элементном анализаторе Спектроскан МАКС-GV и спектрофотометре СФ-26 приведены в таблицах 6 и 7, соответственно.

Таблица 6. Относительные изменения интенсивности пиков на рентгенограммах в дизельном топливе ДИТО-ЭЛ и бензина А-76

Образец Элемент	Дизельное топливо ДИТО-ЭЛ			Бензин А-76		
	до очистки	после очистки	относ. изм., %	до очистки	после очистки	относ. изм., %
Cl	592,7	234	60,5	293,9	205,6	30
S	4552	4304,6	5,4	346,2	328,3	5,2
Si	72,2	68,4	5,3	79,8	61,8	22,6

Таблица 7. Коэффициенты пропускания (%)
дизельного топлива ДИТО-ЭЛ и бензина А-76

Образец Область	Дизельное топливо ДИТО-ЭЛ			Бензин АИ-76		
	до очистки	после очистки	относ. изм., %	до очистки	после очистки	относ. изм., %
УФ 500 нм	0,58	0,63	8,6	0,8	0,83	3,7
Вид 600 нм	0,8	0,84	5	0,82	0,86	4,9
ИК 900 нм	0,82	0,87	6,09	0,82	0,85	3,7

Таким образом, из приведенных примеров видно, предложенный способ очистки жидкости путем обработки в пересекающихся (перпендикулярных) электрическом и магнитном полях, позволяет понизить концентрацию примесей, содержащихся в жидкостях, т.е. повысить степень чистоты. В отличие от других известных методов представленный способ позволяет очищать жидкость не только от дисперсных частиц, но и от растворенных примесей.

Литература

1. Апельцин И. Э., Клячко В. А., Опреснение воды. М: Стройиздат, 1968. 224 с.
2. Жуков, А.И., Монгайт И.Л., Родзиллер И.Д. Методы очистки производственных сточных вод. М.: Химия, 1996. 1221 с.
3. Кармокова Р.Ю., Рехвиашвили С.Ш., Кармоков А.М. Теоретическая модель и экспериментальная установка для очистки жидкостей / Перспективные инновационные проекты молодых ученых КБР: материалы республиканской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Нальчик, 2011. С. 208—212.
4. Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М. Исследование электромагнитного воздействия на жидкость / Новые технологии в науке о Земле: материалы III Всероссийской научно-практической конференции. Нальчик : Каб.-Балк. ун-т, 2013. С. 20—24.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая механика. Т. 1. 5-е изд. М.: Физматлит, 2004. 223 с.
6. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. 5-е изд. – М.: Химия, 1973. 536 с.

SEPARATION OF LIQUIDS MAGNETIC AND ELECTRIC FIELDS

Karmokova R.Yu., Karmokov A.M.

Kabardino-Balkarian state university, Nalchik

karmokov@kbsu.ru

The changes in elemental composition and transmission coefficients of fluids as a result of targeting the crossed magnetic and electric fields.

Keywords: *magnetic field, electric field, liquid separation, element analysis, top and bottom branch pipes, transmission coefficient*

**О СКОРОСТИ СХОДИМОСТИ МЕТОДА РОТЭ ДЛЯ
НЕЛОКАЛЬНОЙ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ ВЫРОЖДАЮЩЕГОСЯ
ПСЕВДОПАРАБОЛИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ**

Бештоков М.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик,
beshtokov_murat@rambler.ru

В данной работе исследуется метод Ротэ решения краевой задачи для вырождающегося псевдопараболического уравнения третьего порядка с нелокальным условием. Получена оценка скорости сходимости приближенного решения, построенного по методу Ротэ, к точному решению дифференциальной задачи. Из полученной оценки следует сходимость метода Ротэ со скоростью $O(\tau^2)$.

Ключевые слова: априорная оценка, краевые задачи, метод Ротэ, нелокальное условие, уравнение третьего порядка, псевдопараболическое уравнение

Введение

Важную роль в изучении различных процессов и явлений играют уравнения третьего и более высоких порядков. Хорошо известно, что вопросы фильтрации жидкости в пористых средах, влагопереноса в почвогрунтах [1], [2], (см. [3, с. 137]) приводят к модифицированным уравнениям диффузии, которые являются псевдопараболическими уравнениями третьего порядка.

В данной работе рассматривается краевая задача для вырождающегося псевдопараболического уравнения с нелокальным условием. Для решения поставленной краевой задачи получена априорная оценка при определенных условиях гладкости на входные данные. Из полученной оценки следует сходимость метода Ротэ [4] со скоростью $O(\tau^2)$.

1. Постановка задачи

В замкнутом цилиндре $\bar{Q}_T = \{(x, t) : 0 \leq x \leq l, 0 \leq t \leq T\}$ рассмотрим следующую нелокальную краевую задачу

$$u_t = \frac{1}{x^m} (x^m k(x, t) u_x)_x + \frac{1}{x^m} (x^m \eta(x, t) u_x)_{xt} + \frac{1}{x^m} r(t) (x^m u)_x - q(x, t) u + f(x, t), \quad 0 < x < l, 0 < t \leq T, \quad (1)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} x^m (k(x, t) u_x + (\eta(x, t) u_x)_t + r(t) u) = 0, \quad x = 0, 0 \leq t \leq T, \quad (2)$$

$$-P(l, t) = \beta(t) u(0, t) + \int_0^t \rho(t, \tau) u(0, \tau) d\tau - \mu(t), \quad x = l, 0 \leq t \leq T, \quad (3)$$

$$u(x, 0) = u_0(x), \quad 0 \leq x \leq l, t = 0, \quad (4)$$

где заданные в уравнении (1) и граничных условиях (2)—(4) коэффициенты удовлетворяют следующим условиям:

$$0 < c_0 \leq \eta(x,t), k(x,t) \leq c_1, |q,r,k_t,\eta_t,\beta| \leq c_2, u(x,t) \in C^{4,3}(Q_T), \eta(x,t) \in C^{3,3}(Q_T), \quad (5)$$

$$k(x,t) \in C^{3,2}(Q_T), q,r \in C^{2,2}(Q_T), f(x,t) \in C^{2,1}(\bar{Q}_T), u_0(x) \in C^2[0,l], \mu(t) \in C^1[0,T],$$

$$c_0, c_1, c_2 > 0 - \text{ постоянные числа, } \beta(t) - \text{ функция, непрерывная на } [0,T],$$

$$0 \leq m \leq 2, Q_T = \{(x,t): 0 < x < l, 0 < t \leq T\}, \Pi(x,t) = x^m \left(k(x,t)u_x + (\eta(x,t)u_x)_t \right).$$

По ходу изложения будем использовать положительные постоянные числа $M_i, i=1,2,\dots$, зависящие только от входных данных задачи (1) – (4).

Для решения задачи (1) – (4) рассмотрим метод Рунге, с помощью которого можно приблизить решение исходной краевой задачи решениями краевых задач для обыкновенных дифференциальных уравнений на слоях $t=t_j, j=1,2,\dots,j_0$. Получим оценку быстроты сходимости приближенного решения в узлах сетки и покажем, что если выполнены условия (5), то приближенное решение, построенное по методу Рунге, сходится к точному решению дифференциальной задачи со скоростью $O(\tau^2)$. Для этого на отрезке $[0,T]$ введем сетку $\omega_\tau = \{t_j = j\tau, j=1,2,\dots,j_0, T = j_0\tau\}$ и поставим задаче (1) – (4) в соответствие следующую схему Рунге.

$$y_i = \frac{1}{x^m} \left(x^m k(x,t) y_x \right)_x + \frac{1}{x^m} \left(x^m \eta(x,t) y_x \right)_{xt} + \frac{1}{x^m} r(t) \left(x^m y \right)_x - q(x,t) y + f(x,t), \quad t \in \omega_\tau, 0 < x < l. \quad (6)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} x^m \left(k(x,t) y_x + (\eta(x,t) y_x)_t + r(t) y \right) = 0, \quad x = 0, t \in \bar{\omega}_\tau, \quad (7)$$

$$-\Pi(l,t) = \beta(t) y(0,t) + \sum_{s=0}^{j+0,5} \rho_s^{j+0,5} y(0,t_s) \bar{\tau} - \mu(t), \quad x = l, t \in \bar{\omega}_\tau, \quad (8)$$

$$y(x,0) = u_0(x), \quad 0 \leq x \leq l, t = 0, \quad (9)$$

где $y_i = \frac{y^j - y^{\check{y}}}{\tau}, \check{y} = y^{j-1}, k = k(x,t^*), \eta = \eta(x,t^*), q = q(x,t^*), t^* = t_{j+0,5},$

$$y_x = \partial y / \partial x, \quad \mu_2^j = \mu_2^j(t^*), \quad \Pi(x,t) = x^m k(x,t) y_x + \left(x^m \eta(x,t) y_x \right)_t,$$

$$\bar{\tau} = \begin{cases} \frac{\tau}{2}, & \text{если } s = 0, s = j + \frac{1}{2} \\ \tau, & \text{если } s \neq 0, j + \frac{1}{2} \end{cases}$$

Для получения априорной оценки умножим уравнение (6) скалярно на $Y = 2\tau x^m y$:

$$(y_i, Y) = \left(\frac{1}{x^m} \left(x^m k(x,t) y_x \right)_x, Y \right) + \left(\frac{1}{x^m} \left(x^m \eta(x,t) y_x \right)_{xt}, Y \right) + \left(\frac{1}{x^m} r(t) \left(x^m y \right)_x, Y \right) - (q(x,t) y, Y) + (f, Y), \quad (10)$$

$$(u, v) = \int_0^l uv dx \quad \|u\|_0^2 = \int_0^l u^2 dx$$

где

После несложных преобразований из (10) находим

$$\begin{aligned} & \|x^{\frac{m}{2}} y\|_0^2 - \|x^{\frac{m}{2}} \overset{\vee}{y}\|_0^2 + \tau^2 \|x^{\frac{m}{2}} y_t\|_0^2 + \tau \int_0^l (x^m \eta y_x^2)_t dx + 2\tau \int_0^l k x^m y_x^2 dx + \tau^2 \int_0^l \eta x^m y_{xt}^2 dx \leq \\ & \leq 2\tau x^m y \left(k(x, t) y_x + (\eta(x, t) y_x)_t + r(t) y \right) \Big|_0^l + \tau M_1 \left(\|x^{\frac{m}{2}} y\|_0^2 + \|x^{\frac{m}{2}} y_x\|_0^2 \right) + \tau \|x^{\frac{m}{2}} f\|_0^2 \end{aligned} \quad (11)$$

Справедлива следующая **Лемма**. Для любой функции $u(x) \in C^1[x_0, l]$, имеющий суммируемую с квадратом на $(0, l)$ производную с весом $x^{\frac{m}{2}} u_x$, справедливо неравенство

$$\max_{x \in [x_0, l]} u^2(x) \leq \frac{\varepsilon}{x_0^m} \|x^{\frac{m}{2}} u_x\|_0^2 + \frac{C_\varepsilon}{x_0^m} \|x^{\frac{m}{2}} u\|_0^2,$$

где $\varepsilon > 0$, $C_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{l - x_0}$, $x_0 > 0$ - фиксированная точка интервала $(0, l)$.

С помощью этой леммы преобразуем первое слагаемое в правой части неравенства (11). Тогда получим

$$\begin{aligned} & 2\tau x^m y \left(k(x, t) y_x + (\eta(x, t) y_x)_t + r(t) y \right) \Big|_0^l = 2\tau y(l, t) \left(\Pi(l, t) + l^m r(t) y(l, t) \right) = \\ & = 2\tau y(l, t) \left(\mu(t) - \beta(t) y(0, t) - \sum_{s=0}^{j+0.5} \rho_s^{j+0.5} y(0, t) \bar{\tau} + l^m r(t) y(l, t) \right) \leq \\ & \leq \tau M_2 \left(\|x^{\frac{m}{2}} y\|_0^2 + \|x^{\frac{m}{2}} y_x\|_0^2 \right) + \tau M_3 \sum_{s=0}^{j+0.5} \left(\|x^{\frac{m}{2}} y^s\|_0^2 + \|x^{\frac{m}{2}} y_x^s\|_0^2 \right) \bar{\tau} + \tau \mu^2 \end{aligned} \quad (12)$$

С учетом (12) из (11) получим

$$\begin{aligned} & \|x^{\frac{m}{2}} y\|_0^2 - \|x^{\frac{m}{2}} \overset{\vee}{y}\|_0^2 + \tau^2 \|x^{\frac{m}{2}} y_t\|_0^2 + \tau \int_0^l (x^m \eta y_x^2)_t dx + 2\tau \int_0^l k x^m y_x^2 dx + \tau^2 \int_0^l \eta x^m y_{xt}^2 dx \leq \\ & \leq \tau M_4 \left(\|x^{\frac{m}{2}} y\|_0^2 + \|x^{\frac{m}{2}} y_x\|_0^2 \right) + \tau M_5 \sum_{s=0}^{j+0.5} \left(\|x^{\frac{m}{2}} y^s\|_0^2 + \|x^{\frac{m}{2}} y_x^s\|_0^2 \right) \bar{\tau} + \tau \left(\|x^{\frac{m}{2}} f\|_0^2 + \mu^2 \right). \end{aligned} \quad (13)$$

Умножим обе части на τ и просуммируем (13) по j' от 1 до j :

$$\begin{aligned}
& \left\| x^{\frac{m}{2}} y^j \right\|_0^2 + \left\| x^{\frac{m}{2}} y_x^j \right\|_0^2 + \sum_{j'=1}^j \left(\left\| x^{\frac{m}{2}} y_x^{j'} \right\|^2 + \left\| x^{\frac{m}{2}} y_t^{j'} \right\|^2 + \left\| x^{\frac{m}{2}} y_{xt}^{j'} \right\|^2 \right) \tau \leq \\
& \leq M_6 \sum_{j'=1}^j \left(\left\| x^{\frac{m}{2}} y^{j'} \right\|_0^2 + \left\| x^{\frac{m}{2}} y_x^{j'} \right\|_0^2 \right) \tau + \sum_{j'=1}^j \tau M_7 \sum_{s=0}^{j'+0.5} \left(\left\| x^{\frac{m}{2}} y^s \right\|_0^2 + \left\| x^{\frac{m}{2}} y_x^s \right\|_0^2 \right) \tau + \\
& + M_8 \left(\sum_{j'=1}^j \left(\left\| x^{\frac{m}{2}} f^{j'} \right\|_0^2 + \mu^{j'^2} \right) \tau + \left\| x^{\frac{m}{2}} y^0 \right\|_0^2 + \left\| x^{\frac{m}{2}} y_x^0 \right\|_0^2 \right)
\end{aligned} \tag{14}$$

Второе слагаемое в правой части (14) оценим так:

$$\sum_{j'=1}^j \tau \sum_{s=0}^{j'+0.5} \left(\left\| x^{\frac{m}{2}} y^s \right\|_0^2 + \left\| x^{\frac{m}{2}} y_x^s \right\|_0^2 \right) \tau \leq M_9 \sum_{j'=1}^j \left(\left\| x^{\frac{m}{2}} y^{j'} \right\|_0^2 + \left\| x^{\frac{m}{2}} y_x^{j'} \right\|_0^2 \right) \tau \tag{15}$$

С учетом (15) из (14) получим

$$\begin{aligned}
& \left\| x^{\frac{m}{2}} y^j \right\|_0^2 + \left\| x^{\frac{m}{2}} y_x^j \right\|_0^2 + \sum_{j'=1}^j \left(\left\| x^{\frac{m}{2}} y_x^{j'} \right\|^2 + \left\| x^{\frac{m}{2}} y_t^{j'} \right\|^2 + \left\| x^{\frac{m}{2}} y_{xt}^{j'} \right\|^2 \right) \tau \leq \\
& \leq M_{10} \sum_{j'=1}^j \left(\left\| x^{\frac{m}{2}} y^{j'} \right\|_0^2 + \left\| x^{\frac{m}{2}} y_x^{j'} \right\|_0^2 \right) \tau + \\
& M_8 \left(\sum_{j'=1}^j \left(\left\| x^{\frac{m}{2}} f^{j'} \right\|_0^2 + \mu^{j'^2} \right) \tau + \left\| x^{\frac{m}{2}} y^0 \right\|_0^2 + \left\| x^{\frac{m}{2}} y_x^0 \right\|_0^2 \right)
\end{aligned} \tag{16}$$

Выбирая τ таким образом, что для всех $\tau \leq \tau_0$, $\tau_0 = 1/(2M_{10})$, из (16) получим

$$\begin{aligned}
& \left\| x^{\frac{m}{2}} y^j \right\|_0^2 + \left\| x^{\frac{m}{2}} y_x^j \right\|_0^2 + \sum_{j'=1}^j \left(\left\| x^{\frac{m}{2}} y_x^{j'} \right\|^2 + \left\| x^{\frac{m}{2}} y_t^{j'} \right\|^2 + \left\| x^{\frac{m}{2}} y_{xt}^{j'} \right\|^2 \right) \tau \leq \\
& \leq M_{11} \sum_{j'=1}^{j-1} \left(\left\| x^{\frac{m}{2}} y^{j'} \right\|_0^2 + \left\| x^{\frac{m}{2}} y_x^{j'} \right\|_0^2 \right) \tau + \\
& M_{12} \left(\sum_{j'=1}^j \left(\left\| x^{\frac{m}{2}} f^{j'} \right\|_0^2 + \mu^{j'^2} \right) \tau + \left\| x^{\frac{m}{2}} y^0 \right\|_0^2 + \left\| x^{\frac{m}{2}} y_x^0 \right\|_0^2 \right)
\end{aligned} \tag{17}$$

Оценивая первое слагаемое в правой части (17) с помощью леммы 4 [5], получим искомую априорную оценку

$$\begin{aligned}
& \left\| x^{\frac{m}{2}} y^j \right\|_0^2 + \left\| x^{\frac{m}{2}} y_x^j \right\|_0^2 + \sum_{j'=1}^j \left(\left\| x^{\frac{m}{2}} y_x^{j'} \right\|^2 + \left\| x^{\frac{m}{2}} y_t^{j'} \right\|^2 + \left\| x^{\frac{m}{2}} y_{xt}^{j'} \right\|^2 \right) \tau \leq \\
& \leq M \left(\sum_{j'=1}^j \left(\left\| x^{\frac{m}{2}} f^{j'} \right\|_0^2 + \mu^{j'^2} \right) \tau + \left\| x^{\frac{m}{2}} y^0 \right\|_0^2 + \left\| x^{\frac{m}{2}} y_x^0 \right\|_0^2 \right)
\end{aligned} \tag{18}$$

где M – положительная постоянная, не зависящая от τ .

Итак, справедлива следующая **Теорема:** Пусть выполнены условия (5), тогда при $\tau \leq \tau_0$ для решения задачи (1) – (4) справедлива априорная оценка (18).

Пусть $u(x, t)$ - решение задачи (1) – (4), y_i^j - решение разностной задачи (6) – (9). Обозначим через $z = y - u$ - погрешность. Тогда, подставляя $y = z + u$ в (6) – (9), считая $u(x, t)$ заданной функцией, получим задачу для z :

$$z_i = \frac{1}{x^m} (x^m k(x, t) z_x)_x + \frac{1}{x^m} (x^m \eta(x, t) z_x)_{xi} + \frac{1}{x^m} r(t) (x^m z)_x - q(x, t) z + \psi(x, t), \quad t \in \bar{\omega}_\tau, \quad 0 < x < l, \quad (19)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} x^m (k(x, t) z_x + (\eta(x, t) z_x)_i + r(t) z) = 0, \quad x = 0, \quad t \in \bar{\omega}_\tau, \quad (20)$$

$$-P(l, t) = \beta(t) z(0, t) + \sum_{s=0}^{j+0,5} \rho_s^{j+0,5} z(0, t_s) \bar{\tau} - v(t), \quad x = l, \quad t \in \bar{\omega}_\tau, \quad (21)$$

$$z(x, 0) = 0, \quad 0 \leq x \leq l, \quad (22)$$

где $\psi = O(\tau^2)$, $v = O(\tau^2)$ - погрешности аппроксимации на решении исход-

ной задачи при каждом фиксированном t^* , $u_i^{j+\frac{1}{2}} = \frac{\partial u}{\partial t}(x, t^*) + O(\tau^2)$.

Применяя априорную оценку (18) к задаче для погрешности, получим априорную оценку

$$\|x^{\frac{m}{2}} z^j\|_0^2 + \|x^{\frac{m}{2}} z_x^j\|_0^2 + \sum_{j'=1}^j \left(\|x^{\frac{m}{2}} z_x^{j'}\|^2 + \|x^{\frac{m}{2}} z_i^{j'}\|^2 + \|x^{\frac{m}{2}} z_{xi}^{j'}\|^2 \right) \tau \leq M \sum_{j'=1}^j \left(\|x^{\frac{m}{2}} \psi\|_0^2 + v^2 \right) \tau. \quad (23)$$

где M - положительная постоянная, не зависящая от τ .

Из полученной априорной оценки следует сходимость метода Рунге со скоростью $O(\tau^2)$ в сеточной норме

$$\|z\|_{(1)}^2 = \|x^{\frac{m}{2}} z^j\|_0^2 + \|x^{\frac{m}{2}} z_x^j\|_0^2 + \sum_{j'=1}^j \left(\|x^{\frac{m}{2}} z_x^{j'}\|^2 + \|x^{\frac{m}{2}} z_i^{j'}\|^2 + \|x^{\frac{m}{2}} z_{xi}^{j'}\|^2 \right) \tau$$

при $\tau \leq \tau_0$.

Замечание. Полученные в данной работе результаты также имеют место, если условие (3) заменить условием:

$$-P(l, t) = \beta(t) \int_0^l u(x, t) dx - \mu(t), \quad x = l, \quad 0 \leq t \leq T. \quad (3^*)$$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 14-01-31246).

Литература

1. Баренблатт Г.И., Желтов Ю.П. Об основных уравнениях фильтрации однородных жидкостей в трещиноватых породах // ДАН СССР. 1960, Т. 132, №3. С. 545-548.
2. Hallaire M. L'eau et la production vegetable // Institut National de la Recherche Agronomique. 1964. № 9.
3. Чудновский А.Ф. Теплофизика почв. М.: Наука. 1976. 352 с.
4. Rothe E. Wärmeleiturgsgleichung mit nichtconstanten Koeffizienten // Math. Ann. – 1931. – №104. S. 340—362.
5. Самарский А.А. Однородные разностные схемы на неравномерных сетках для уравнений параболического типа // ЖВМиМФ. 1963. Т. 3. № 2. С. 266—298.

ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ И РОСТА НАНО-
И МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДА
СЕРЕБРА В ЖЕЛАТИНОВОМ РАСТВОРЕ
Ципинова А.Х., Карданова З.И., Азизов И.К.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик,
kocev.isuf@mail.ru

Методом двухструйной эмульсификации синтезированы плоские микрокристаллы галогенида серебра. С помощью атомно-силового и оптического микроскопов получены фотографии микрокристаллов на различных стадиях роста. Предложена модель формирования и роста крупных микрокристаллов на основе взаимодействия мелких кристаллов движущихся под действием дипольного момента дефектных микрокристаллов в вязкой среде желатины.

На сегодняшний день возможность создания высокочувствительных фотографических пленок с меньшими затратами серебра является актуальной в связи с необходимостью улучшения качества пленок при уменьшении наноса серебра. Технология создания плоских микрокристаллов является наиболее перспективным в этом направлении.

Для создания высокочувствительных пленок нужно синтезировать тонкослойные фотоматериалы с плотной упаковкой МК галогенида серебра. Так как от размера МК зависит разрешающая способность пленки и его чувствительность, чем меньше кристалл, тем выше разрешающая способность и чем больше кристалл, тем больше чувствительность пленки. Необходимо синтезировать нано- и микрокристаллы с оптимальным размером с хорошей чувствительностью и разрешающей способностью. Для решения данной задачи необходимо контролировать рост МК в водном желатиновом растворе.

При изготовлении светочувствительной пленки осаждение $AgHal$ (по большей части в виде $AgBr$) происходит в ходе реакции взаимодействия водных растворов, галогенидов щелочных металлов и соли серебра, в присутствии защитного коллоида — желатины. Фотоэмульсии были получены способом контролируемой двухструйной кристаллизации. Из трех возможных процессов, выращивания кристаллов из растворов, мы выбрали наиболее близкий к технологии производства фотоматериалов температурный интервал которого находится, в области 40—80 °С. Возникновение кристаллов является результатом двух элементарных процессов: 1) появление способного к росту зародыша субмикроскопического (нано) размера; 2) дальнейшего роста и превращения этого зародыша в частицу, ограниченную поверхностями, с характерными для соответствующего кри-

сталла. После возникновения зародышей с размером больше критического начинается их рост, в результате чего получаются стабильные кристаллы. Фотографии микрокристаллов полученных с помощью атомно-силового и оптического микроскопов представлены на рис. 1 и 2.



Рис. 1. Обзорная фотография МК галогенида серебра полученная с помощью оптического микроскопа VELOMET

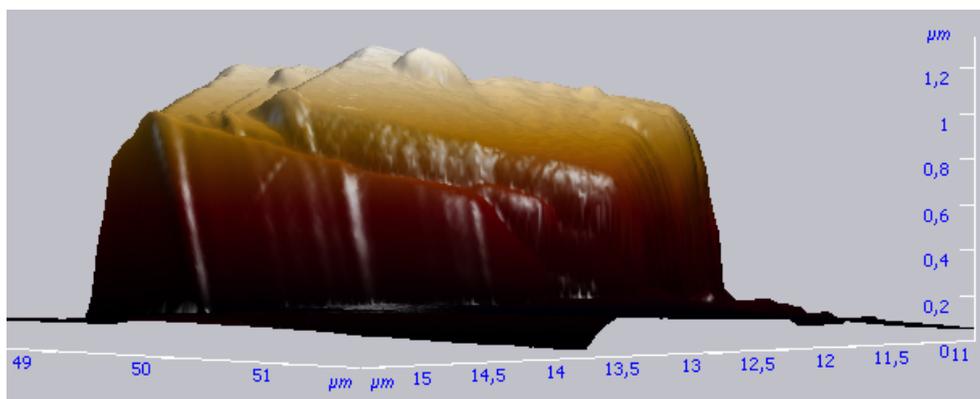


Рис. 2. АСМ-изображение микрокристалла

Для объяснения механизма и скорости роста кристаллов, было предложено несколько теорий, к которым можно отнести теорию поверхностной энергии, теорию адсорбционного слоя и диффузионную теорию [1]. Теории поверхностной энергии базируются на идеях Гиббса и Кюри говорит о том, что форма, которую принимает растущий кристалл, соответствует минимуму поверхностной энергии. Диффузионные теории, предполагают, что материал осаждается на грань кристалла непрерывно, со скоростью, пропорциональной степени пересыщения. Согласно теории адсорбции, первоначально предложенной Фольмером, рост кристалла — процесс непрерывный, идущий путем адсорбции материала на грани кристалла, слой за слоем. Следовательно, в данной системе рост крупных кристаллов будет сопровождаться растворением наноразмерных частиц, однако, время жизни конкретной наноразмерной частицы будет определяться ее положением относительно крупной [2] (рис. 3).

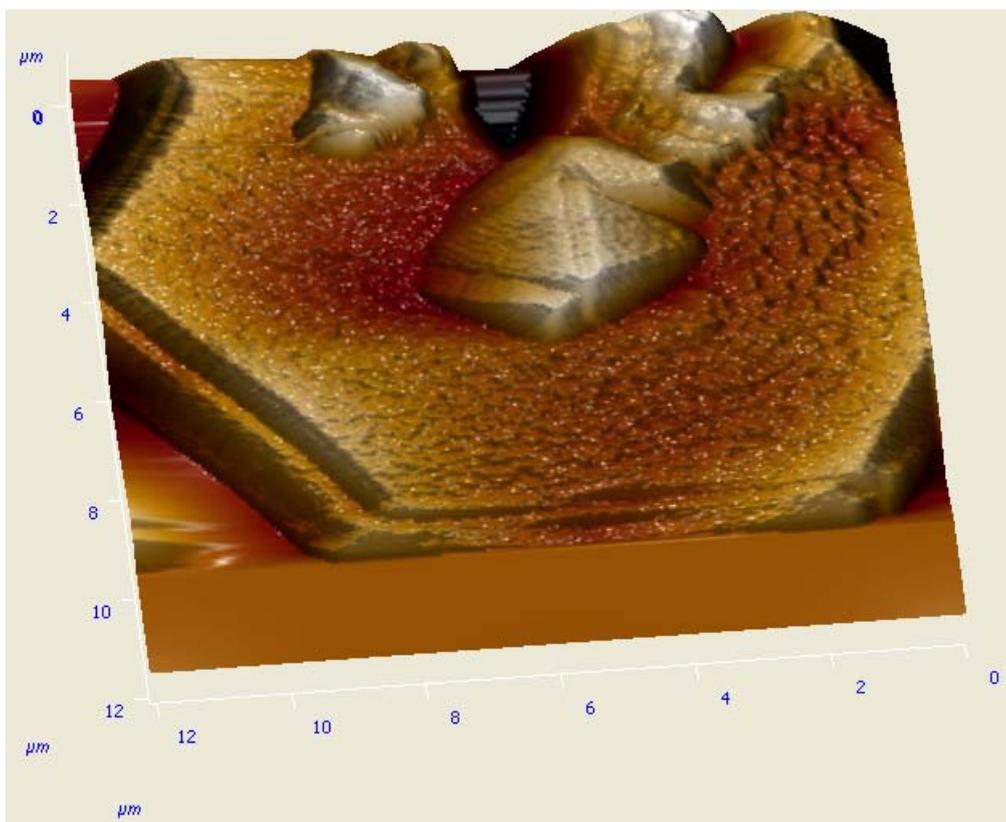


Рис. 3. Рост крупных кристаллов за счет мелких кристаллов

В окрестностях крупных кристаллов — центров роста расположена зона, в которой существует градиент концентрации, обуславливающий массоперенос растворенного вещества по направлению к этим центрам (рис. 4). За счет экранирующего эффекта размер зоны интенсивного массопереноса не может превышать среднего межчастичного расстояния для мелких МК. В свою очередь изменять это расстояние можно путем варьирования скорости введения реагентов (концентрации МК).

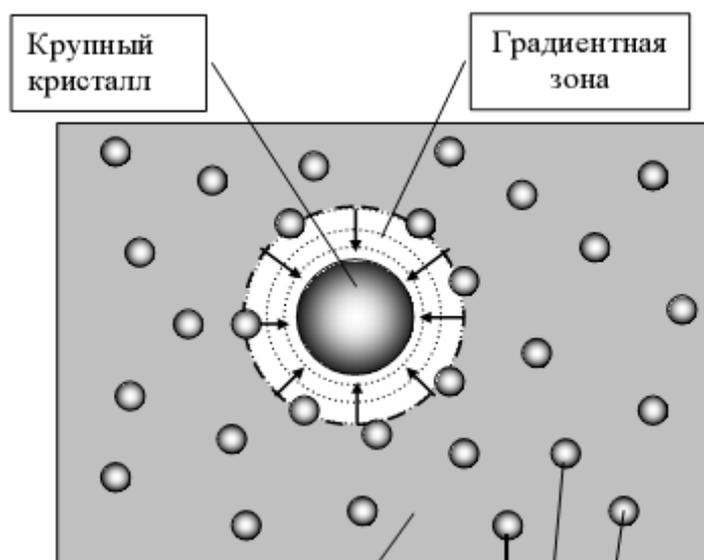


Рис. 4. Взаимодействие растущих кристаллов и мелких МК в ходе контролируемой двухструйной кристаллизации

Существующие модели роста МК носят в основном описательный характер. В литературе практически отсутствуют теоретические расчеты описывающие механизмы роста МК. В данной работе предложен механизм роста кристаллов за счет диффузии мелких кристаллов в зоне роста и электростатического взаимодействия между растущим кристаллом и мелкими кристаллами.

Рассмотрим диффузию ионов (МК), возникающую в результате градиента концентрации МК. Мы считаем, что при росте МК значительную роль играют силы электростатического взаимодействия между МК. Рост МК происходит на дефектных МК, т.е. на изломах, ступенях с избыточным зарядом $\pm Q/2$. Под действием его поля

$$E = \frac{p}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^3} \sqrt{1 + 3\cos^2 \alpha} \quad (1)$$

(мы рассматриваем его как диполь с дипольным моментом $p=Ql$) происходит одновременно как упорядоченное движение мелких МК так и диффузия через желатину.

В результате мелкие МК движутся с ускорением

$$a = \frac{v}{2t}, \quad (2)$$

где v — скорость упорядоченного движения ионов,

$$t = \frac{L}{u}, \quad (3)$$

t — время движения МК через желатину,

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}, \quad (4)$$

L — длина, проходимая мелким МК до взаимодействия с другими МК, которые находятся в зоне роста большого МК, d — эффективный диаметр мелких МК.

$$u = \frac{3D}{L}, \quad (5)$$

u — скорость теплового движения МК.

$$D = \frac{kT}{6\pi d \eta}, \quad (6)$$

D — коэффициент диффузии, η — вязкость желатины, k — постоянная Больцмана, T — температура.

По второму закону

$$F = ma \quad (7)$$

$F = ma$ (7) и

$$F_s = Eq \quad (8)$$

Приравнивая эти силы, с учетом записанных формул, получаем для скорости упорядоченного движения ионов выражение

$$v = \frac{Qlq\eta\sqrt{1+3\cos^2\alpha}}{2\varepsilon\varepsilon_0mkT\pi^2d^3n^2r^3} \quad (9)$$

Зависимость напряженности поля, создаваемая растущим кристаллом от расстояния, рассчитанная по формуле (1) в случае $\alpha = 0$, имеет следующий вид (рис. 3).

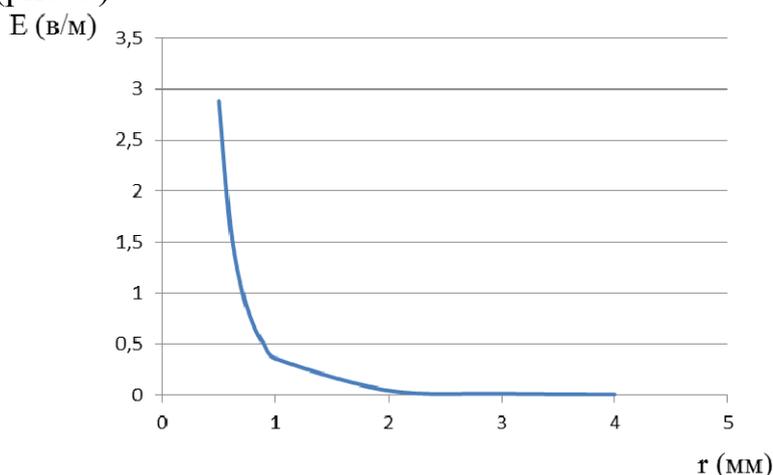


Рис. 3. Зависимость напряженности поля МК от расстояния (случай $\alpha = 0$)

Из графиков, видно, что уже на расстоянии примерно 2 мм, напряженность поля, создаваемая растущим МК, равна почти нулю. Следовательно, при больших расстояниях преобладает механизм диффузии, а электростатическое взаимодействие проявляется при $r \leq 2$ мм. При наличии в этой зоне мелких МК начинается интенсивный рост крупных МК.

Чтобы оценить скорость введения реагентов, найдена зависимость скорости движения мелких МК от их концентрации в зоне роста (рис. 4).

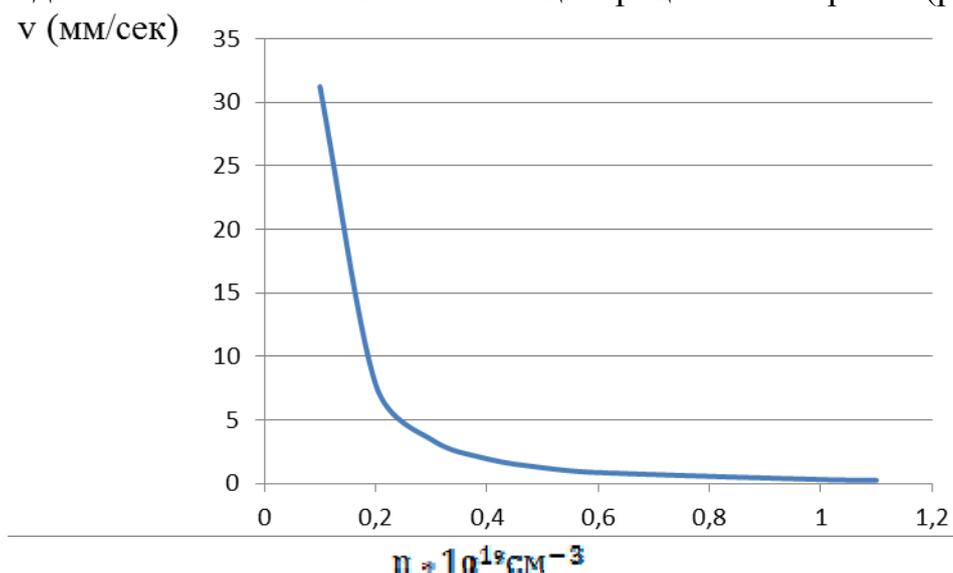


Рис. 4 Зависимость скорости движения мелких МК от их концентрации в желатиновом растворе

Как следует из графика при увеличении концентрации мелких МК, их скорость падает почти до нуля, что связано с увеличением взаимодействия их между собой и происходит уменьшение роста крупных МК.

Полученные результаты могут быть использованы для оценки скорости введения реагентов при массовой кристаллизации галогенидов серебра.

Литература

1. Шапиро, Б. И. Теоретические начала фотографического процесса. - М.: Эдиториал УССР, 2000. – 288 с.
2. Массовая кристаллизация в неорганических системах. Учебное пособие. Т.А.Ларичев, Л.В. Сотникова и др. ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», 2006.

THE PROCESSES OF FORMATION AND GROWTH OF NANO-SILVER HALIDE MICROCRYSTALS AND GELATINOUS SOLUTION

Cipinova A.Kh., Azizov I.K., Kardanova Z.I.

Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia
kocev.isuf@mail.ru

By dvuhstrujnoj èmul'sifikacii silver halide microcrystals flat have been synthesized. Using atomic force microscopes and optical received pictures of grain at different stages of growth. The model of formation and growth of large grain based on the interaction of small crystals of moving under the action of the dipole moment of defective microcrystals in viscous environment gelatins.

УДК: 533.27: 537.624

СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ МАЛОРАЗМЕРНОЙ КАПЛЕЙ И ЛИНЕЙНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Бесланеева З.О.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик,
ftt@kbsu.ru

В данной работе рассматривается смачивание поверхности нанокapлей с учетом размерных эффектов поверхностных натяжений границ раздела твердой, жидкой и газовой фаз; обсуждается влияние линейного натяжения контура смачивания поверхности нанокapлей в формировании краевого угла. Представлены фотографии изображения переноса капли и контактирования ее с поверхностью подложки и результаты расчетов величины линейного натяжения.

Ключевые слова: смачиваемость, наноразмерная капля, размерная зависимость, позиционирование нанозонда, линейное натяжение.

Вводные замечания

Исследования смачивания и растекания жидкости по поверхности твердых тел имеют давнюю историю. Опубликовано большое число работ, в том числе специальные монографии [1—4]. В исследованиях смачивания в макросистемах «капля – поверхность» достигнуты значительные успехи. Большое значение для науки и практики материаловедения имеют исследования размерных эффектов поверхностных свойств вещества, включая поверхностные энергии и натяжения, адгезия и смачивания, которые начались еще в 60-х годах в работах Дерягина, Щербакова, Задумкина и других. Они продолжают в работах Хоконова Х.Б., Самсонова В.М., Гладких Н.Т., Дукарова С.В. [5—8] и других.

Следует отметить, что важную роль играют исследования в области физики межфазных явлений и взаимодействия наночастиц для разработки теории смачивания и растекания в наносистемах. Явление смачиваемости нашло применение для транспортировки жидкости через тонкие капиллярно – пористые среды в условиях невесомости в космосе, что придает изучению размерного эффекта смачиваемости особое значение.

Однако эксперименты в этой области для системы «наноразмерная капля — поверхность твердого тела» сопряжены с большими трудностями. Исключительно сложны получение свободной капли радиуса $r < 50$ нм, обеспечение ее контакта с поверхностью, наблюдение за «поведением» наноразмерной капли на поверхности и проведение измерения угла смачивания и скорости растекания. Определение краевого угла смачивания θ требует измерений ряда параметров в системе с участием нанообъектов, что возможно только при увеличении изображения капли в 10^5 — 10^6 раз. Важ-

но также отметить, что межфазные натяжения трех границ фаз, определяющих угол смачивания, заметно зависят от состава среды и размера фазы.

О влиянии размера нанок капли на угол смачивания

На рис. 1 представлена схема контакта капли с поверхностью подложки при $\theta < 90^\circ$. Для капель радиусами $r < 10^5$ нм можно пренебречь влиянием силы тяжести на форму капли, а форму сегмента лежащей капли можно считать сферической.

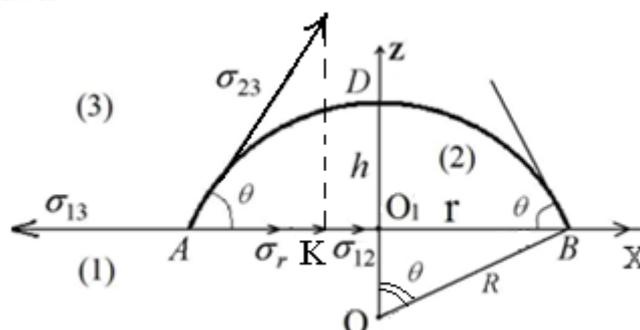


Рис. 1. Краевой угол капли на плоской поверхности: 1 — твердое тело, 2 — жидкость, 3 — газ, R и r — радиусы сферической капли и периметра смачивания, σ_{ij} — поверхностные натяжения на границах 13, 23 и 12; σ_r — линейное натяжение на линии периметра смачивания

Основной характеристикой процесса смачивания является угол смачивания θ поверхности твердого тела жидкой каплей. Из рис. видно, что имеет место соотношение $\sin \theta = r/R$. Зависимость θ от поверхностных натяжений σ_{ij} выражается уравнением Юнга

$$\cos \theta = (\sigma_{13} - \sigma_{12}) / \sigma_{23}, \quad (1)$$

где σ_{12} , σ_{13} и σ_{23} — поверхностные натяжения на границах твердое тело — жидкость, твердое тело — газ и жидкость — газ, причем $\sigma_{23}(R) = \sigma_{23}(\infty)(1 - a/R)$.

Когда радиус основания сегмента нанок капли $r < 50$ нм (см. рис. 1), следует учитывать влияние так называемого линейного натяжения σ_r на зависимость θ от r . Линейное натяжение представляет собой избыточную линейную силу γ_l , действующую на частицы вдоль линии контакта трех фаз (например, вдоль контура смачивания) и приходящуюся на единицу длины:

$$\gamma_l = \frac{\Delta F_l}{\Delta l}, \quad (2)$$

где ΔF_l определяется как избыточная свободная энергия частиц единицы длины линии смачивания по отношению к свободной энергии частиц в поверхностном слое. Линейная сила направлена вдоль линии смачивания и действует на каждую частицу. В случае искривленной линии смачивания с радиусом кривизны r результирующая линейная сила $\gamma_l(r)$ направлена к

центру кривизны и создает одномерное линейное натяжение $\sigma_l(r)$, зависящее от радиуса:

$$\sigma_r(r) = \frac{\gamma_l(r)}{r} \quad (3)$$

В состоянии равновесия системы капля — подложка имеет место равенство нулю векторной суммы поверхностных и линейных натяжений, действующих на каждую точку линии смачивания:

$$\sum_{i,j=i} \vec{\sigma}_{ij} + \vec{\sigma}_r = 0 \quad (4)$$

Выражение (4) есть аналог уравнения Неймана. Отсюда условие равновесия линии смачивания для точки А будет (см. рис.1):

$$-\sigma_{13} + \sigma_{12} + \sigma_{23}(R) \cos \theta(R, r) + \sigma_r(r) = 0 \quad (5)$$

Здесь учтено, что σ_{23} зависит от R , а угол смачивания — от R и r .

Из условия равновесия (5) с учетом соотношений (1) и (3) получим

$$\cos \theta(R, r) = \cos \theta(R) - \frac{\sigma(r)}{\sigma_{23}(R)}, \quad (6)$$

где $\theta(R, r)$ — угол смачивания каплей радиусами сферического сегмента R и его основания на плоскости r , $\theta(\infty)$ — угол смачивания поверхности подложки макрокапель.

В случае нанокapли при учете размерных зависимостей $\sigma_{23}(R)$ и $\sigma_r(r)$ из (6) с учетом (1) и (3) получим

$$\cos \theta(R, r) = \left[\cos \theta(\infty) - \frac{\gamma_l(r)}{\sigma_{23}(\infty) \cdot r} \right] \left(1 + \frac{2a}{R} \right) \quad (7)$$

Уравнение (7) устанавливает зависимость угла смачивания подложки от радиусов кривизны нанокapли R и периметра смачивания r . Из (7) видно, что как при $0 < \theta < \pi/2$, так и при $\pi/2 < \theta < \pi$ линейное натяжение приводит к уменьшению радиуса периметра смачивания r , следовательно, к увеличению краевого угла при уменьшении радиуса r линии смачивания.

Как отмечено в [4, 7] для линейной цепочки металлических наночастиц радиусами $R < 30$ нм величина $\gamma_l \geq 10^{-6}$ мН, поэтому влияние линейного натяжения на $\theta(R, r)$ будет заметным при $R < 20$ нм.

В КБГУ создана экспериментальная установка на базе модернизированного теневого электронного микроскопа, в камере которого впервые удалось получать нанокapли, посадить их на острие кантилевера, перенести и контактировать с чистой поверхностью подложки в избранной точке, наблюдать картину смачивания нанокapлей чистой поверхности [6]. На рис. 2 представлены изображения переноса капли и контактирования ее с поверхностью подложки. Оказалось, что капля размером 130 нм смачивает поверхность и начинает растекаться. Капли диаметрами 40 и 32 нм плохо

или совсем не смачивают поверхность. Эти картинки подтверждают вывод из уравнения (7) о решающем влиянии линейного натяжения на угол смачивания капель с $r < 30$ нм.

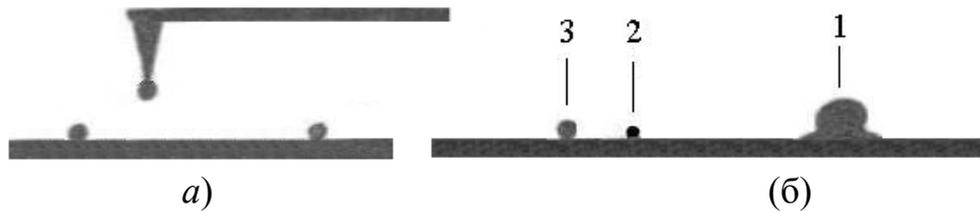


Рис. 2. Нанокapли олова на острие кантилевера и на поверхности подложек. Размеры капли: 1 — 130; 2 — 32; 3 — 40 нм

Расчет значений линейной силы $\gamma_l(r)$ и линейного натяжения σ_r периметра смачивания нанокapлей поверхности твердого тела

Используя уравнение (7) и результаты экспериментального измерения $\theta(R, r)$, можно определить значения линейной энергии $\gamma_l(r)$ по соотношению:

$$\gamma_l(r) = \left[\cos \theta(\infty) - \cos \theta(R, r) \left(1 - \frac{2a}{R} \right) \right] \cdot \sigma_{23}(\infty) \cdot r \quad (8)$$

В работе [7] экспериментально изучалась зависимость угла смачивания в системах жидкий металл — металлическая пленка — кристаллическая подложка Bi-Fe-KCl, Sn-Al-KCl, Pb-Ni-NaCl и Pb-Ni-Si от толщины металлических пленок h от 5 до 200 нм. Установлено, что при уменьшении толщины пленки от 80 до 5 нм наблюдается увеличение краевого угла $\theta(h)$, от 50—60 до 130—140 градусов.

В работе [7] получение капли олова на поверхности пленок Al и определение $\theta(r)$ проводили по методике [5]. Принимались меры по очистке поверхности пленок алюминия от адсорбционного слоя. Опыты проводились при температурах 250—300°C.

В работе [7] изучена зависимость угла смачивания от радиуса R капли олова на поверхности пленок алюминия с толщинами $h_1=40$ нм для $R=50—60$ нм и $h_2=110$ нм для $R=5—10^4$ нм. Используя результаты экспериментов по зависимости $\theta(R, r)$, проводили расчеты $\gamma_l(r)$ и $\sigma_r(r)$ по соотношению (8). Результаты расчетов и используемые экспериментальные данные для краевого угла $\theta(R, r)$ приводятся в таблице и на рис. 3. Значения радиуса периметра смачивания определялись по соотношению $r = R \sin \theta(R)$. Кривая (a) изображает $\theta(r)$ для капли на пленке Al толщиной 40 нм, а кривые (б) — на пленке толщиной 110 нм.

Из таблицы и графиков видно, что уменьшение радиусов r , соответствующих размерам R капель в интервале от 70 до 5 нм, приводит к увеличению угла смачивания $\theta(r)$ от 110 до 140 градусов. Экстраполяция этих результатов к размерам $R \sim 1000$ нм дает $\theta(R) \sim 60$ градусов, что соответствует обычным опытными данным. В расчетах $\gamma_l(r)$ и $\sigma_r(r)$ по формуле (8) при-

нималось значение $\theta(\infty) \sim 50^\circ$, значение поверхностного натяжения $\sigma_{12} = 721$ мН/м определялось по уравнению Юнга (1) с учетом $\sigma_{13} = 1140$ мН/м и $\sigma_{23} = 544$ мН/м (при температуре плавления олова 232°C).

Таблица. Результаты расчетов линейной силы γ_l и линейного натяжения σ_r системы капля Sn — пленка Al толщиной h в зависимости от радиуса периметра смачивания r , вычисленного через R

а) толщина пленки $h = 40$ нм, размер капли $R = 4—70$ нм								
R , нм	4	5	8	20	30	40	60	70
r , нм	1,37	2,11	4,93	15,97	26,49	36,25	55,62	65,35
$\theta(r)$, град	160	155	142	127	118	115	112	111
γ_l , 10^{-5} мН	0,118	0,178	0,383	1,081	1,603	2,101	3,07	3,55
σ_r , мН/м	861	844	777	677	605	579	552	543
б) толщина пленки $h = 110$ нм, размер капли $R = 4—70$ нм								
R , нм	4	5	8	20	30	40	60	70
r , нм	1,498	2,113	5,353	17,659	28,689	38,975	58,92	68,95
$\theta(r)$, град	158	155	138	118	107	103	101	100
γ_l , 10^{-5} мН	0,128	0,178	0,404	1,069	1,459	1,839	2,66	3,04
σ_r , мН/м	854	842	755	605	509	472	451	441

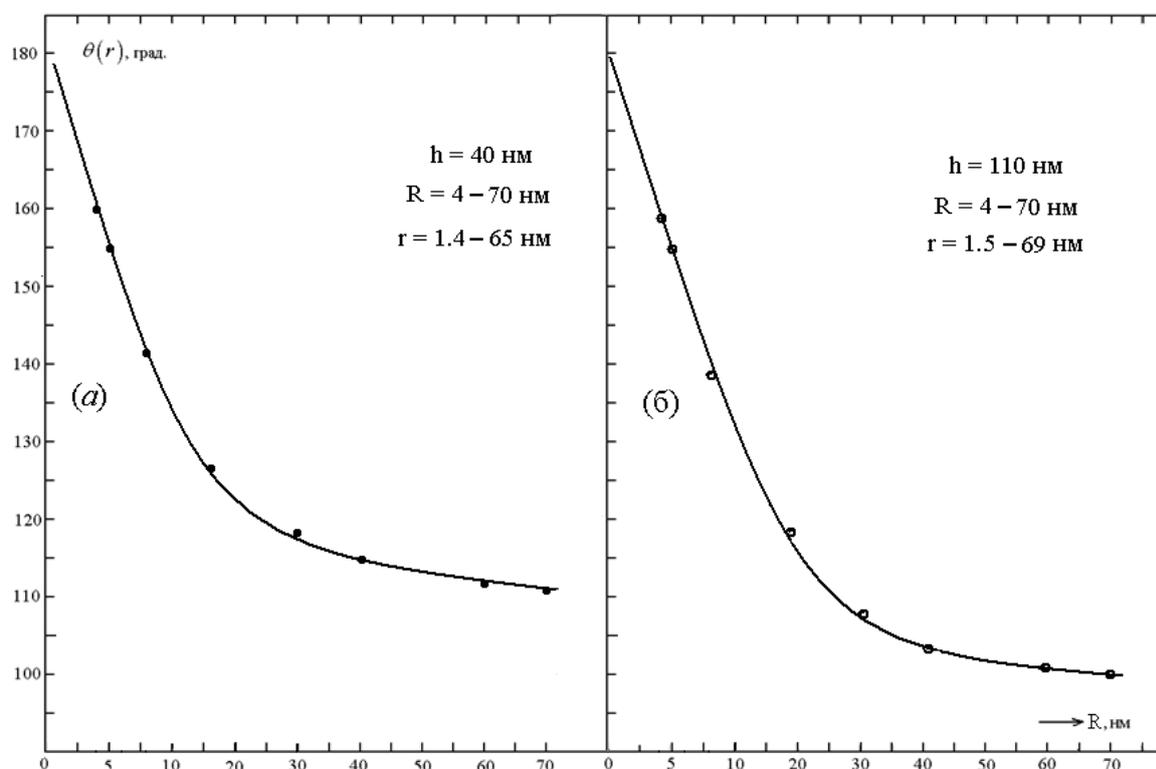


Рис. 3. Зависимость угла смачивания $\theta(r)$ от радиусов R капли и $r = R \sin \theta$ периметра смачивания поверхности пленки Al каплями Sn при температуре $\sim 380^\circ\text{C}$. Пленки алюминия толщинами 40 нм (а) и 110 нм (б) находятся на поверхности кристаллического KCl

Расчеты проводились для зависимости $\theta(r)$ от радиуса периметра смачивания $r = R \sin \theta(R)$ при $\theta < \pi/2$ и при $\theta > \pi/2$, $r = R \sin(180 - \theta)$. Как видно, с уменьшением размеров нанокapлей угол смачивания увеличивается, как это следует из уравнения (7), из которого получена и формула (8).

Значения силы линейного натяжения для указанных систем в среднем составляют около $1,51 \cdot 10^{-5}$ мН. Линейное натяжение как аналог линейного давления связано с линейной силой γ_l и радиусом r кривизны периметра смачивания в виде

$$\sigma_r(r) = \gamma_l / r \quad (10)$$

При указанных размерах радиуса периметра смачивания линейное натяжение в среднем $\bar{\sigma}_r(r) = 680$ мН/м.

Таким образом, на линию смачивания поверхности нанокapлей действует линейное натяжение в сотни миллиньютонов на метр, направленное к центру кривизны параметра смачивания. Эта сила будет сжимать периметр смачивания, увеличивая угол смачивания. Результаты, приведенные выше, показали, что нанокapли олова радиусом $r < 20$ нм плохо или совсем не смачивают поверхность — угол смачивания равен 140° (см. рис. 2), что согласуется с полученными нами результатами.

В заключение отметим, что встает много актуальных для практики задач, связанных с кинетикой жидкости в пористых средах, в т.ч. в органических средах.

Выводы

1. Получено уравнение зависимости угла смачивания поверхности твердого тела от размера нанокapли и от линейного натяжения периметра смачивания.

2. Установлена связь свободной энергии линии смачивания и линейного натяжения периметра смачивания поверхности малой каплей с краевым углом в системе нанокapля – поверхность твердого тела.

3. Проведены расчеты линейной силы $\gamma_l(r)$ и линейного натяжения $\sigma_r(r)$ периметра смачивания поверхности алюминия нанокapлями олова размерами от 5 до 70 нм. Показано, что с уменьшением размера нанокapли олова на поверхности алюминия увеличивается краевой угол. Средние значения линейной силы в системе нанокapля олова — пленка алюминия составляют около $1,51 \cdot 10^{-5}$ мН и линейного натяжения около 680 мН/м.

4. В камере модернизированного электронного микроскопа по визуализации зарождения и роста нанокapлей встроены нано- и микроманипуляторы, которые позволяют позиционировать нанозонд и захватить своим острием нанокapлю, перенести ее на поверхность твердого тела и определить угол смачивания. Оказалось, что капли олова радиусами $R < 20$ нм не смачивают или плохо смачивают чистую поверхность твердого тела; капли начинают смачивать поверхность при $R > 70$ нм.

Литература

1. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия. – 1976. – 232 с.
2. Русанов А.И. К теории смачивания упругодеформированных тел. Сведение эффектов деформации к линейному натяжению // Коллоид. ж. – 1977. – Т. 39, № 4. – С. 704 — 710.
3. Шелудко А., Тошев Б.В., Платиканов Д. // Современная теория капиллярности. К 100-летию теории капиллярности Гиббса. Под ред. проф. А.И. Русанова (СССР) и проф. Ф.Ч. Гудрича (США). Л.: Химия. – 1980. – 344 с.
4. Чижик С.П., Гладких Н.Т., Ларин В.И., Григорьева Л.К., Дукаров С.В. Размерные эффекты при смачивании в ультрадисперсных системах // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1985. – № 12. – С. 111—121.
5. Гладких Н.Т., Дукаров С.В. и др. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках. Под ред. Н.Т. Гладких. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина. – 2004. – 275 с.
6. Тегаев Р.И., Хоконов Х.Б., Карамурзов Б.С. и др. Метод и экспериментальная установка для визуального позиционирования наноконтактов // Известия РАН. Серия физическая. – 2008. – Т. 72, № 10. – С. 1439—1442.
7. Тегаев Р.И., Бесланеева З.О., Трунов С.В., Хоконов Х.Б. Размерный эффект смачиваемости поверхности твердого тела нанокაплей // Вестник КБГУ. Серия Физические науки. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т. – 2009. – В. 12. – С.6—8.
8. Щербаков Л.М., Самсонов В.М. О размерных эффектах при смачивании поверхности твердого тела ультрадисперсными частицами жидкостей и расплавов // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1995. – №3. – С. 95—102.

WETTING THE SURFACE BY SMALL DROP AND LINEAR TENSION Beslaneeva Z.O.

Kabardino-Balkarian State University. Nalchik
ftt@kbsu.ru

In this paper the surface wetting nanodrop considering the size effects of surface tension of the interface between the solid, liquid and gas phases; discusses the influence of linear contour surface wetting tension nanodrops in the formation of the contact angle. Shows photographs of drops and the image transfer its contact with the substrate surface and the calculation value of the linear tension.

Keywords: wettability, nanosize drop, size dependence, nanozonde position, linear tension

ИЗОТЕРМЫ РАБОТЫ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА И АДСОРБЦИИ
НАТРИЯ В ПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМАХ Sn-Na И In-Na

Альсурайхи Абдулазиз Салех Али

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик,
Abdelazeez@mail.ru

Приводятся результаты расчетов изотерм работы выхода электронов (РВЭ) и адсорбций натрия на поверхности тонких пленок олова-натрия и индия-натрия. Результаты расчетов РВЭ согласуются с нашими экспериментальными и литературными данными. Наблюдаются особенности на изотермах при $x_{Na}=25,8\%$ и $72,9\%$ для пленок Sn-Na и при $x_{Na}=55,9\%$ для пленок In-Na, на диаграммах состояний которых имеются химические соединения. Показано, что адсорбция натрия в пленках Sn-Na больше адсорбции в пленках In-Na.

Ключевые слова: работа выхода электрона, тонкие пленки, олово, индий, натрий, изотерма, адсорбция, сплав

Введение

Основными свойствами поверхности раздела фаз являются поверхностное натяжение, работа выхода электрона (РВЭ), элементный состав, адсорбция компонентов и др. [1]. Адсорбция играет большую роль в различных технологических процессах в металлургии и материаловедении, технике выращивания и очистке кристаллов и т. д. В результате адсорбционных процессов могут существенно изменяться механические, электрофизические, оптические и многие другие свойства материалов [2, 3].

В литературе имеется много работ по построению уравнения изотермы РВЭ, в том числе аппроксимационные уравнения, которые часто не имеют успеха. В данной работе проводим расчеты изотерм РВЭ $\phi(x)$ тонких пленок Sn-Na и In-Na и сравнение результатов расчетов с нашими экспериментальными и литературными данными.

Как показано в [2, 3] в литературе имеются способы для расчета адсорбции добавляемого компонента, которые допускают значительные ошибки. В данной работе, используя предложенное Калажоковым Х.Х и др. уравнение [4, 5], проводим расчеты адсорбции натрия в тонких пленках Sn-Na и In-Na.

Изотермы РВЭ тонких пленок сплавов Sn-Na и In-Na

Уравнение для расчета изотермы РВЭ двойной системы можно записать в виде [1]:

$$\varphi(x) = \alpha \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x} + \varphi_A(1-x) + \varphi_B x \quad (1)$$

Где α и F — постоянные, которые определяются из уравнения (1) подстановкой двух известных из экспериментов значений $\varphi(x_1)$ и $\varphi(x_2)$ при $x=x_1$ и x_2 , φ_A и φ_B — работы выхода электрона компонентов A и B , x — концентрация добавляемого компонента B .

Составим два уравнения изотермы РВЭ типа (1) отдельно для каждой пленки Sn-Na и In-Na для двух случаев, когда для пленок в качестве входных данных используются значения $\varphi(x_1)$ и $\varphi(x_2)$ и из данных наших экспериментов и φ_A и φ_B из литературных данных для пленки Sn-Na [6] и In-Na [7]. В таблице 1 приводятся входные данные и значения F и α для пленки Sn-Na, а в таблице 2 — для пленки In-Na, найденные из решения составленных уравнений типа 1.

Таблица 1. Входные данные и результаты расчетов α и F уравнения (1) для изотермы $\varphi(x)$ для тонких пленок Sn-Na при $T=300$ К

x_1	x_2	$\varphi(x_1)$, эВ	$\varphi(x_2)$, эВ	F_1	α_1	φ_A , эВ	φ_B , эВ	\bar{F}	$\bar{\alpha}$
0,077	0,222	2,67	2,16	14,654	-2,561	4	2,46		
x_1	x_2	$\varphi(x_1)$, эВ	$\varphi(x_2)$, эВ	F_2	α_2	φ_A , эВ	φ_B , эВ	10,207	-3,022
0,371	0,724	2,03	2,14	5,761	-3,483	4	2,46		

Подстановка данных таблицы 1 в уравнение (1) приводит к уравнению изотермы РВЭ системы Sn-Na при 300 К в виде:

$$\varphi(x) = 4 - 1,54x - 27,822(1-x)x / (1 + 9,207x). \quad (2)$$

На рис. 1 приводятся наши и литературные [6] экспериментальные данные, а также вид изотермы $\varphi(x)$ по уравнения (2).

В таблице 2 приводятся соответствующие данные для пленки In-Na

На рис. 2 приводятся наши и литературные [7] экспериментальные данные, а также вид изотермы (3) для РВЭ пленки In-Na.

Отметим, что изотермы РВЭ для обеих систем содержат пологие минимумы при $x_{Na}=0,25$ (рис. 1) и $x_{Na}=0,11$ (рис. 2), а экспериментальные данные содержат как те же минимумы, так и максимумы при 0,78 и 0,57 атомных долях натрия. Они соответствуют особенностям диаграмм состояний изучаемых бинарных систем, отражающих наличие соединений компонентов.

Подстановка входных данных таблицы 2 в уравнение (1) даст изотерму РВЭ системы In-Na при 300 К в виде:

$$\varphi(x) = 3,85 - 1,39x - 95,227(1-x)x / (1 + 56,495x). \quad (3)$$

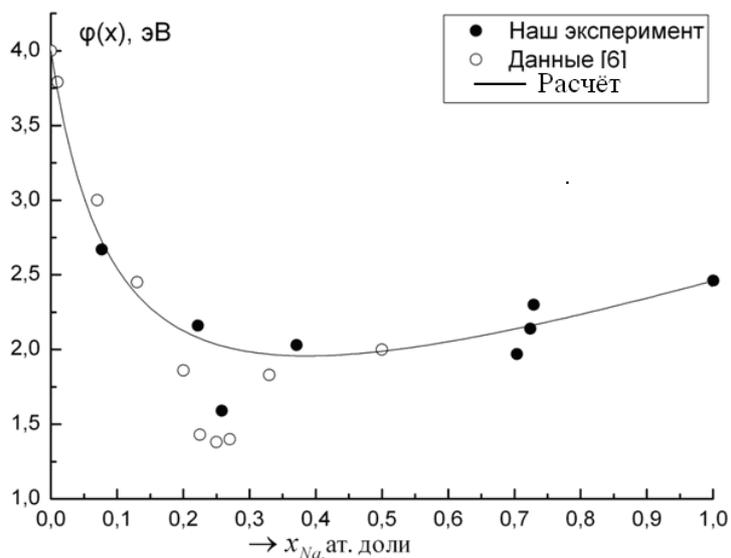


Рисунок 1. Концентрационная зависимость работы выхода электрона тонких пленок Sn-Na при $T=300$ К

Таблица 2. Входные данные и параметры α и F уравнения (1) для изотермы $\varphi(x)$ для тонких пленок In-Na при $T=300$ К

x_1	x_2	$\varphi(x_1)$, эВ	$\varphi(x_2)$, эВ	F_1	\square_1	φ_A , эВ	φ_B , эВ
0,03	0,21	2,78	2,33	57,495	-1,686	3,85	2,46

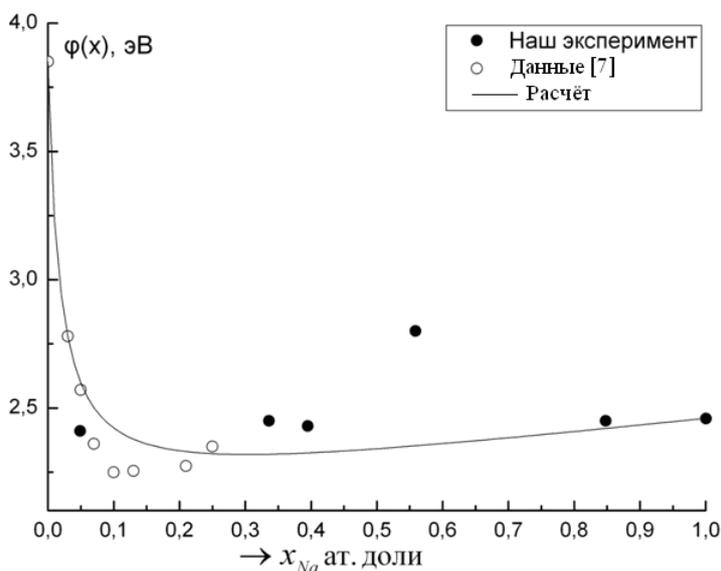


Рисунок 2. Концентрационная зависимость работы выхода электрона тонких пленок In-Na при $T=300$ К

Адсорбция натрия в тонких пленках Sn-Na и In-Na

Расчет адсорбции натрия Γ_{Na} в тонких пленках Sn-Na и In-Na осложняется тем, что к настоящему времени нет изотерм поверхностного натя-

жения (ПН) $\sigma(x)$, которые необходимы при вычислении Γ_{Na} для твердых тел по формуле Гуггенгейма — Адама [2]:

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = -\frac{(1-x)x}{RT} \left(\frac{\partial \sigma(x)}{\partial x} \right)_{P,T}, \quad (4)$$

где x — концентрация добавляемого компонента B в бинарной системе $A-B$.

Для расчета адсорбции компонента сплавов в твердом состоянии воспользуемся формулой, связывающей ПН с работой выхода $\varphi(x)$ [4, 5]

$$\sigma(x) = \sigma_A + \frac{\sigma_A - \sigma_B}{\varphi_A - \varphi_B} (\varphi(x) - \varphi_A), \quad (5)$$

где σ_A , σ_B , φ_A и φ_B — ПН и РВЭ чистых компонентов сплавов системы $A-B$, $\varphi(x)$ — изотерма РВЭ системы $A-B$. Продифференцировав (5) по x , и имея в виду (1), в общем случае получим

$$\Gamma_A^{(N)}(x) = -\frac{(1-x)x}{RT} \cdot \frac{\sigma_A - \sigma_B}{\varphi_A - \varphi_B} \left[\alpha \frac{(F-1)(1-2x-(F-1)x^2)}{[1-(F-1)x]^2} - (\varphi_A - \varphi_B) \right], \quad (6)$$

где параметры уравнения (6) содержатся в таблицах 3 и 4 для обеих систем Sn-Na и In-Na.

Для вычисления изотерм адсорбции Na в тонких пленках Sn-Na, были обработаны результаты наших и литературных [6] экспериментальных данных по методике [1]. Входные данные и полученные значения α и F для тонких пленок Sn-Na и In-Na приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3. Входные данные и параметры α и F уравнения (6) для расчетов адсорбции Na в тонких пленках Sn-Na при $T=300$ К

x_1	x_2	$\varphi(x_1)$, Дж	$\varphi(x_2)$, Дж	F_1	\square_1
0,077	0,222	$4,278 \cdot 10^{-19}$	$3,461 \cdot 10^{-19}$	14,654	$-4,103 \cdot 10^{-19}$
φ_A , Дж	φ_B , Дж	x_1	x_2	$\varphi(x_1)$, Дж	$\varphi(x_2)$, Дж
$6,409 \cdot 10^{-19}$	$3,941 \cdot 10^{-19}$	0,371	0,724	$3,252 \cdot 10^{-19}$	$3,429 \cdot 10^{-19}$
F_2	\square_2	\bar{F}	$\bar{\alpha}$	σ_A , Н/м	σ_B , Н/м
5,761	$5,580 \cdot 10^{-19}$	10,207	$4,841 \cdot 10^{-19}$	$671 \cdot 10^{-19}$	$211,6864 \cdot 10^{-19}$

Таблица 4. Входные данные для расчетов параметров α и F уравнения (6) и адсорбции Na в тонких пленках In-Na при $T=300$ К

x_1	x_2	$\varphi(x_1)$, Дж	$\varphi(x_2)$, Дж	X_A , Дж
0,03	0,21	$4,454 \cdot 10^{-19}$	$3,733 \cdot 10^{-19}$	$6,168 \cdot 10^{-19}$
X_B , Дж	F	α	σ_A , Н/м	σ_B , Н/м
$3,491 \cdot 10^{-19}$	57,495	$2,701 \cdot 10^{-19}$	$631 \cdot 10^{-3}$	$211,6864 \cdot 10^{-3}$

Результаты расчетов адсорбции натрия в тонких пленках Sn-Na и In-Na представлены на рис. 3 и 4.

Подстановка данных таблицы 3 в уравнение (6) приводит для адсорбции натрия в тонких пленках системы Sn-Na при 300 К к формуле:

$$\Gamma_{\text{Na}}^{(N)}(x) = 7,429 \cdot 10^{14} (1-x)x \left[\frac{4,458 \cdot 10^{-18} (1-2x-9,207x^2)}{(1+9,207x)^2} + 2,467 \cdot 10^{-19} \right]. \quad (7)$$

На рис. 3 изображена изотерма адсорбции (7) при 300 К.

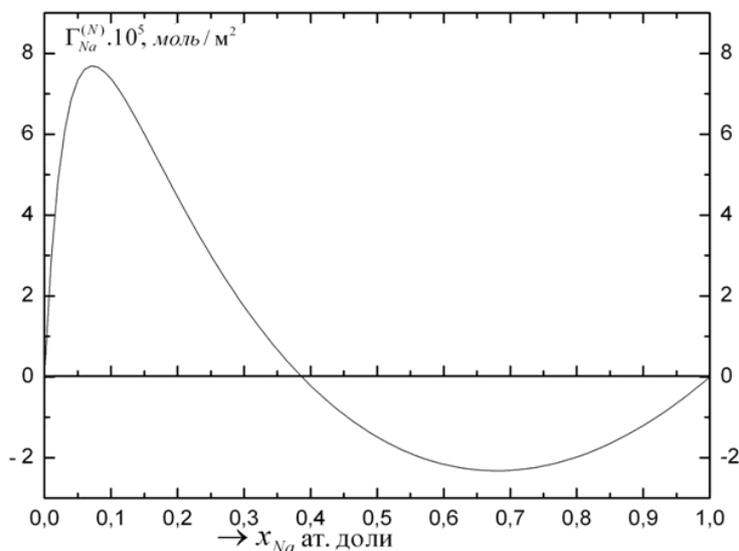


Рисунок 3. Адсорбция натрия в тонких пленках Sn-Na

Подстановка данных таблицы 3 в уравнение (6) приводит для адсорбции натрия в тонких пленках системы In-Na при 300 К к формуле:

$$\Gamma_{\text{Na}}^{(N)}(x) = 7,510 \cdot 10^{-14} (1-x)x \left[\frac{1,523 \cdot 10^{-17} (1-2x-57,495x^2)}{(1+57,495x)^2} + 2,227 \cdot 10^{-19} \right], \quad (8)$$

На рис. 4 изображена изотерма адсорбции (8) при 300 К.

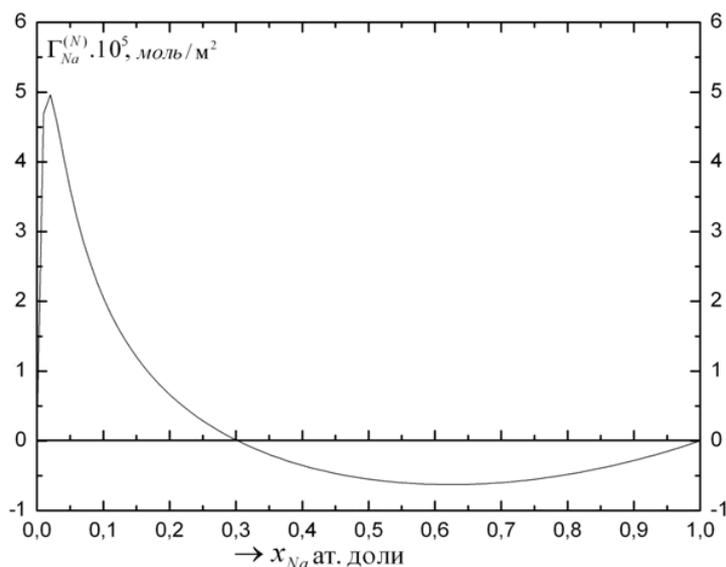


Рисунок 4. Адсорбция натрия в тонких пленках In-Na

Выводы

1. Построены уравнения изотерма работы выхода электрона натрия в тонких пленках Sn-Na и In-Na.

2. Сравнения результатов расчетов изотермы РВЭ натрия в тонких пленках Sn-Na с данными наших экспериментов и литературными данными показали, в общем, удовлетворительные согласия; исключения составляют данные при $x_{\text{Na}}=25,8\%$ и $72,9\%$, при которых имеются химические соединения. В случае пленок In-Na имеются удовлетворительные согласия за исключением для состава с $x_{\text{Na}}=55,9\%$, вблизи которого имеется химическое соединение.

3. Вычислены адсорбции натрия в пленках Sn-Na и In-Na. Оказалось, что адсорбции натрия в пленках Sn-Na больше адсорбции в пленках In-Na как в области малых концентраций Na ($\Gamma_{\text{Na}}^{(N)} > 0$), так и в области больших концентраций Na ($\Gamma_{\text{Na}}^{(N)} < 0$).

4. Адсорбции натрия в пленках Sn-Na достигаются максимума при $x_{\text{Na}}=7,2\%$, а в пленках In-Na — при $x_{\text{Na}}=2,1\%$.

Литература

1. Альсурайхи Абдульазиз Салех Али, Калажоков З.Х., Хоконов Х.Б. К расчету изотерм поверхностного натяжения и работы выхода электрона бинарных металлических систем // Изв. КБГУ. – 2013. Том 3. № 3. – С. 5–11.
2. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б., Чочаева А. М. Расчеты адсорбции компонентов, состава и толщины поверхностных слоев бинарных металлических растворов. Учебно-методическое пособие. – Нальчик: Каб. – Балк. ун-т, 2004. – 58 с.

3. Алчагиров Б.Б., Афунова Л.К., Таова Т.М. и др. Расчет адсорбции калия в сплавах натрий-калий. Учет активности компонентов // Вестник КБГУ. Сер. физич. науки. – Нальчик, КБГУ. – 2009. В. 12. 84 с.
4. Заур. Х. Калажоков, М.А. Дзакуреев, З.В. Карданова, Х.Х. Калажоков. Расчет адсорбции добавляемого компонента в бинарный сплав через работу выхода электрона / Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». Ростов-на-Дону: Изд. СКНЦ ВШ ЮФУ. АПСН.– 2012.–С. 59–61.
5. З.Х. Калажоков, З.Х. (мл.) Калажоков, А. Альсурайхи, З.В. Карданова, К.В. Зихова, З.А. Кучменова, Х.Х. Калажоков. Адсорбция щелочных металлов в системах индий — щелочной металл // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». Ростов-на-Дону: Изд. СКНЦ ВШ ЮФУ. АПСН. – 2013.– С. 85–86.
6. Онищенко А.В., Малов Ю.И., Лазарев В.Б. Работа выхода электрона двойных металлических сплавов с натрий / ФММ. – 1981. Т. 51. Вып. 3. – С. 659—661.
7. Малов Ю.И., Шебзухов М.Д. Работа выхода электрона бинарных сплавов индий – щелочной металл // Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: Мецниереба. – 1977. – С. 200—205.

ISOTHERMS OF ELECTRON WORK FUNCTION AND ADSORPTION OF SODIUM IN THE FILM SYSTEMS Sn-Na AND In-Na

Alsuraihi Abdulazeez Saleh Ali

Kabardino-Balkarian state University, Nalchik

Abdelazeez@mail.ru

In this paper the results of calculations of the electron work function isotherms and adsorption isotherms of sodium on the surface of thin films of tin-sodium and indium-sodium are presented. The results of calculations of electron work function are agree with our experimental and literature data. There are features for isotherm at $x_{Na}=25.8\%$ and 72.9% for films Sn-Na and $x_{Na}=55.9\%$ for films In-Na on the phase diagram of which there are chemical compounds are observed. It was shown that adsorption of sodium in films Sn – Na more then adsorption in films In-Na.

Keywords: *electron work function, thin films, tin, indium, sodium, isotherm, adsorption, alloy.*

ВЛИЯНИЕ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА ФАЗ НА
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕЛЛУРИДА СВИНЦАУсаев А.А.¹, Калмыков Р.М.², Кармоков А.М.²,
Карамурзов Б.С.²¹Чеченский государственный университет, Грозный²Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Рассмотрены влияние границы раздела фаз в дисперсных системах на угол рассеяния теплового потока и электрического тока. Установлены зависимости отношения угла рассеяния к углу падения от угла падения первичного потока и отношение удельных сопротивлений матрицы и дисперсной частицы.

Ключевые слова: термоэлектрическая добротность, граница раздела, полупроводниковый материал, дисперсная фаза, рассеяние потока

Для увеличения термоэлектрической добротности полупроводниковых материалов, применяемых в термоэлектродвигателях, используют различные способы воздействия на них [1]. В частности, ультразвуковое воздействие в процессе кристаллизации позволяет получать диспергированную мелкозернистую структуру, что увеличивает площадь межзеренной границы и тем самым уменьшается теплопроводность материала. Кроме того, внедрение наноразмерных частиц в матрицу основного материала позволяет увеличить искажение решетки, что снижает вклад фононной составляющей теплопроводности материала [2—4]. В связи с этим исследования влияния внешних воздействий на теплофизические и электрофизические свойства материалов являются важными для практического применения.

В настоящей работе проведена оценка влияния границ раздела фаз на обобщенную проводимость и термоэлектрическую добротность на примере теллурида свинца.

Согласно соотношению Дж. Максвелла [5], поток тепла или электрического тока рассеивается на границе раздела фаз или зерен по закону

$$\rho_1 \cdot \operatorname{tg} \theta_1 = \rho_2 \cdot \operatorname{tg} \theta_2, \quad (1)$$

где ρ_1 и ρ_2 - сопротивления дисперсной частицы и матрицы, соответственно, θ_1 и θ_2 - угол падения и угол рассеяния потока. Из этого соотношения следует, что рассеяние на границе раздела зависит от соотношения сопротивления контактируемых фаз. На рисунке 1 представлена зависимость отношения угла рассеяния к углу падения от угла падения на поверхность раздела фаз для различных отношений $n = \rho_1 / \rho_2$, т.е.

$$\gamma(\theta_1) = \frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{(180/\pi) \operatorname{arctg}(n \cdot \operatorname{tg}\theta_1)}{\theta_1} \quad (2)$$

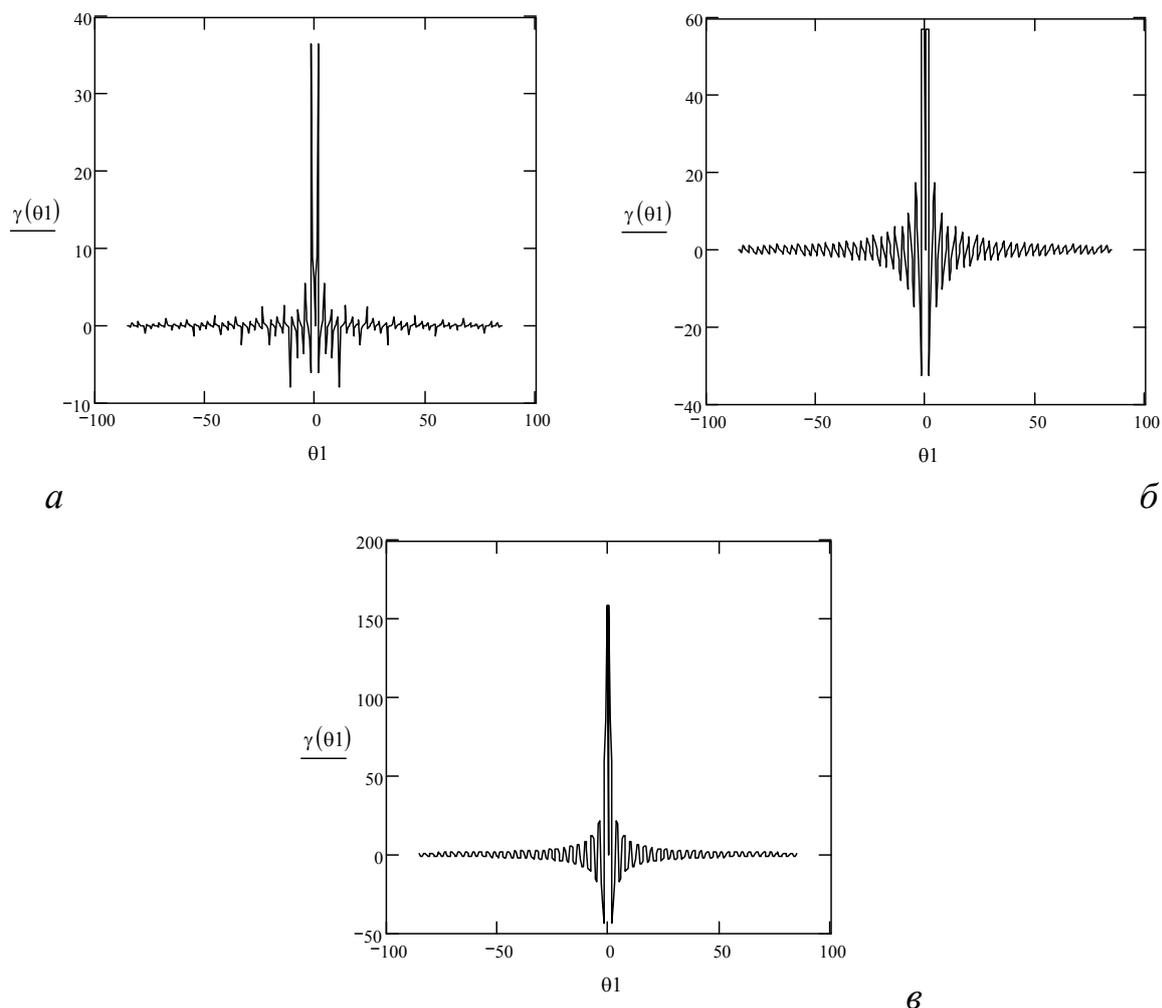


Рис. 1. Отношение угла рассеяния к углу падения в зависимости от угла падения для отношений n удельных проводимостей частицы и матрицы: a — 0,1; $б$ — 1; $в$ — 10

Как видно из рисунка угол рассеяния имеет максимальное значение при минимальных углах падения. Причем рассеяние происходит во все стороны от нормали к межфазной поверхности, т.е. угол рассеяния имеет положительные и отрицательные значения. По мере увеличения угла падения отношение угла рассеяния к углу падения падает и асимптотически приближается к нулю при углах $\theta_1 \approx \pm 25^\circ$. Из рисунка следует, что форма дисперсных частиц и размеры зерен в поликристаллических материалах сильно могут влиять на обобщенную проводимость, где структурные изменения вносят более значимый вклад в термоэлектрическую добротность полупроводникового материала [6—7]. При $n=1$ (см. рис. 1б), т.е. в случае, когда имеет место однофазная поликристаллическая структура, также происходит существенное рассеяние на границах зерен. Отношение n оказы-

вает значительное влияние на угол рассеяния (см. рис. 1а и 1б). Чем больше n , тем больше угол рассеяния.

На рис. 2 в представлена зависимость отношения угла рассеяния к углу падения от угла падения первичного потока и отношение удельных сопротивлений матрицы и дисперсной частицы n .

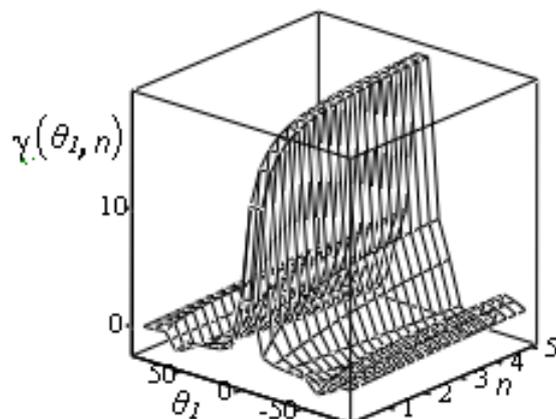


Рис. 2. Отношение угла падения к углу рассеяния от угла падения первичного потока и от отношения n

Как видно из рисунка, при $n \sim 0,1$ значение $\gamma(\theta_1, n)$ близко к нулю, а при увеличении n происходит резкий рост γ (в десятки раз) и при $n > 2$ γ монотонно насыщается. Из полученных зависимостей следует, что на теплопроводность и электропроводность может оказать значительное влияние геометрическая форма и размеры включений полупроводникового материала. Как отмечалось выше, при углах падения до $\sim 25^\circ$ происходит интенсивное рассеяние потока. Для различных форм частиц различаются площади рассеивающей поверхности по отношению к проективной площади. Очевидно, наиболее сильное влияние на обобщенную проводимость будут оказывать частицы пластинчатой и трубчатой формы, при условии, если поверхности ориентированы перпендикулярно направлению тепловому потоку или электрическому току, так как в пластинчатых включениях при $\theta_1 = 0$ наблюдается максимальное рассеяние.

У сферических частиц доля рассеивающей части поверхности S по отношению к максимальному сечению сферы S_{max} составляет

$$k_{ш} = S/S_{max} = (R \sin \theta_1)^2 / R^2 = \sin^2 \theta_1.$$

Для частиц цилиндрической формы доля рассеивающей поверхности составляет

$$k_{ц} = S/S_{max} = 2lR \sin \theta_1 / (2Rl) = \sin \theta_1.$$

Если полупроводниковый материал представляет собой однофазную поликристаллическую структуру, то наибольшее рассеяние будет происходить на гранях, ориентированных в пределах 25 градусов относительно потока. В подобных структурах увеличение площади поверхности раздела

зерен, очевидно, будет способствовать увеличению теплового сопротивления материала.

Увеличение площади границ раздела зерен, как отмечалось выше, возможно путем ультразвукового воздействия на расплав в процессе кристаллизации.

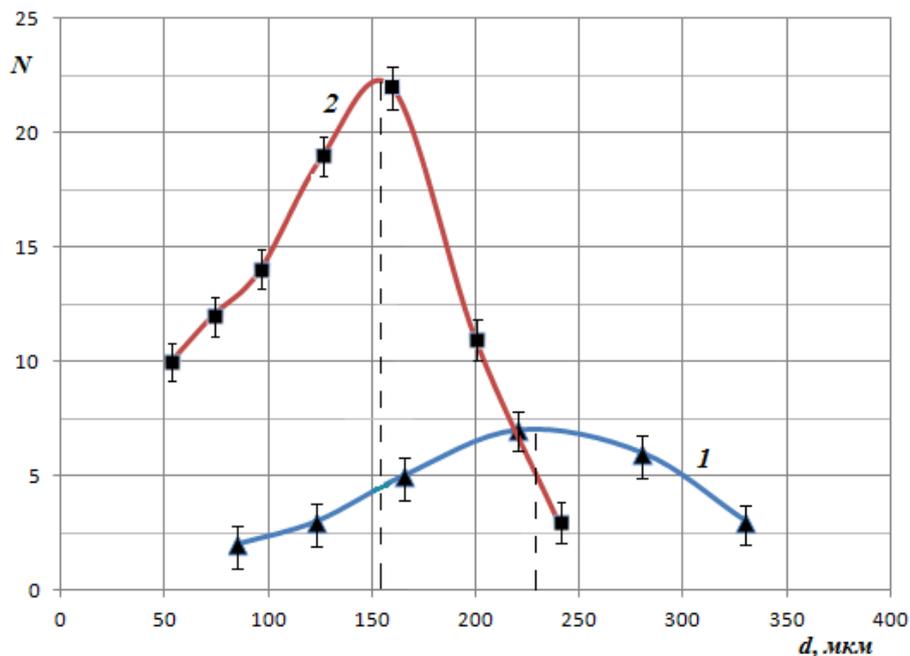


Рис. 4. Распределение числа частиц по размерам: 1 — до воздействия ультразвуком, 2 — после воздействия

Исследования влияния ультразвука на размеры зерен проводились на примере PbTe. Экспериментальная установка и методика получения более подробно приведены в работе [8]. Для выявления кристаллических зерен образцы были подвержены шлифовке, тщательной полировке и травлению. Как видно из результатов исследований, представленных на рисунке 4 в форме распределения числа частиц по размерам до и после воздействия ультразвуком, максимум распределения после воздействий смещается в сторону меньших размеров зерен приблизительно на 80 мкм.

Литература

1. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // УФН. 2010, Т. 180, № 8. С. 821—838.
2. Снарский А.А., Женировский М.И., Безсуднов И.В. О предельных значениях добротности термоэлектрических композитов // Физика и техника полупроводников. 2008, Т. 42, № 1. С. 82—86.
3. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов.- Л.: Энергия, 1974.- 263 с.
4. Оделевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем // Журн. Техн. физ., 1951.- 21, № 6.- С. 667—685.

5. Максвелл Д.К. Трактат об электричестве и магнетизме. Пер. под ред. Левина М.Л., Миллера М.А., Суворова Е.В., М. Наука. 1989, т. 1. С. 349—361.
6. Калмыков Р.М., Усаев А.А., Кармоков А.М., Молоканов О.А., Кармоков М.М. Расчет термоэлектрической добротности PbTe с включениями углеродных наночастиц / Материалы III Всероссийской научно-практической конференции «Новые технологии в науке о Земле». 2013. С. 5—9.
7. Калмыков Р.М., Усаев А.А., Кармоков А.М., Молоканов О.А., Кармоков М.М. Концентрационная и размерная зависимости площади межфазной поверхности поликристаллических и композиционных материалов / Материалы III Всероссийской научно-практической конференции «Новые технологии в науке о Земле». 2013. С. 12—17.
8. Калмыков Р.М. Синтез и свойства термоэлектрического материала PbTe при воздействии акустическими колебаниями / Перспективные инновационные проекты молодых ученых: материалы III Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. - Нальчик: КБГУ, 2013.

INFLUENCE OF THE PHASE BOUNDARIES ON
THERMOELECTRIC PROPERTIES OF LEAD TELLURIDE

Usaev A.A.², Kalmykov R.M.¹, Karmokov A.M.¹,
Molokanov O.A.¹, Karamurzov B.S.¹

¹Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

²Chechen State University, Grozny

It is reviewed the influence of the phase boundary in disperse systems on the scattering angle of the heat flow and electric current. It is established the dependence of relations scattering angle to the angle of incidence from the incidence angle of the primary flow and the ratio of the specific resistivity of matrix and dispersed particles.

Keywords: *thermoelectric figure of merit, the boundary, semiconductor material, dispersed phase, the scattering flow.*

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ЦЕНТРОВ СКРЫТОГО
ИЗОБРАЖЕНИЯ В РЕНТГЕНОВСКИХ ПЛЕНКАХ

Ципинова А.Х., Зашакуев Б.А., Азизов И.К.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
kocev.isuf@mail.ru

Проведен анализ механизма фотолиза в галогенидах серебра с помощью атомно-силового и оптического микроскопов. Предложена модель формирования центров скрытого изображения за счет ионизации фотоэлектронами мелких примесных уровней и генерации нескольких электронов и межузельных ионов в локальном объеме микрокристалла.

Уже несколько десятилетий в традиционной (т.е. экранно-плёночной) рентгенографии сосуществуют две системы визуализации медицинского рентгеновского изображения, которые отличаются друг от друга цветом, испускаемого усиливающими экранами под действием рентгеновского излучения и используемого для экспонирования радиографической пленки — синим или зеленым светом [1].

Для максимально возможного использования света, испускаемого гадолиниевыми экранами, желательно обеспечить чувствительность пленок к зеленому свету линии 500—565 нм. С этой целью в 80-х годах прошлого века во многих странах начался выпуск ортохроматических (зеленочувствительных) рентгеновских пленок для медицины [2]. Спектральная сенсбилизация (СС) является одним из основных способов управления светочувствительностью фотографических пленок. При СС у галогенидов серебра появляется фотоэлектрическая чувствительность в области поглощения адсорбированного на нем красителя (Кр).

Сегодня все ортохроматические медицинские радиографические пленки выпускаются основными производителями по плоскокристаллической технологии. Поскольку толщина плоских микрокристаллов AgHal слишком мала, чтобы самостоятельно поглощать достаточное количество светового излучения, наличие красителя является необходимым условием обеспечивающим чувствительность пленки.

В связи с этим интерес представляют механизмы, ведущие к образованию центров скрытого изображения, в рентгеновских пленках медицинского назначения спектрально сенсбилизированных красителями.

В работе были получены спектры люминесценции галогенидов серебра при спектральной сенсбилизации различными ортохроматическими красителями (рис. 1). Снятие спектров люминесценции производилось на спектральном вычислительном комплексе КСВУ-23.

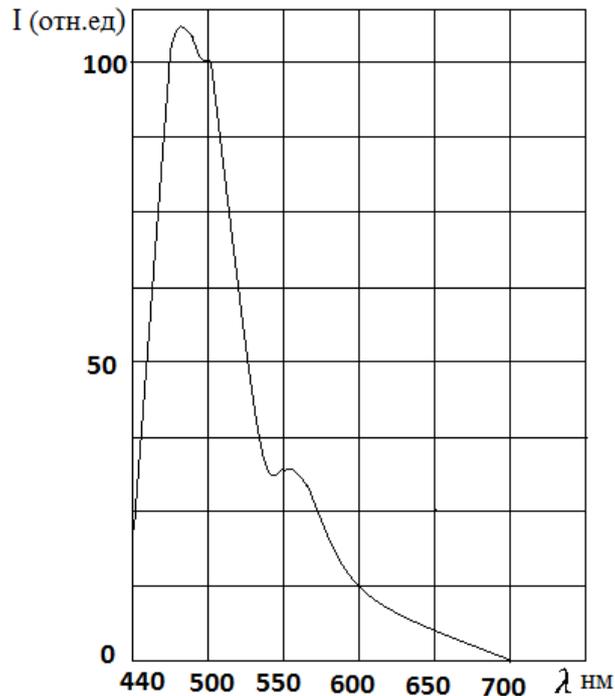
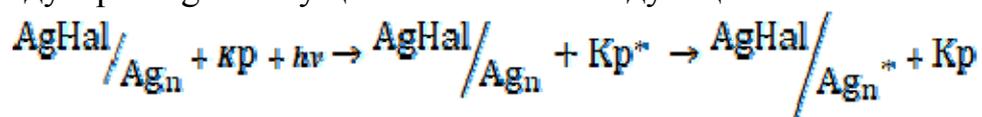


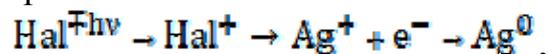
Рис. 1. Спектр люминесценции зеленочувствительной пленки после экспонирования из области поглощения ортохроматического красителя

Как следует из полученных кривых, на графике зависимости интенсивности свечения от длины волны, появляется полоса свечения в области поглощения красителя 565 нм. При спектральной сенсбилизации галогенида серебра красителями возможен либо перенос электрона, либо резонансная передача энергии от фотовозбужденного красителя к кристаллам AgHal.

В случае ортохроматических Кр происходит резонансная передача энергии [3]. В этом случае молекула Кр возвращается в исходное невозбужденное состояние, а энергия возбуждения передается кристаллу с освобождением в нем фотоэлектрона. Можно предполагать, что взаимодействие между Кр и AgHal осуществляется по следующей схеме:



В случае СС ортохроматическими КР передача энергии от КР к галогениду серебра аналогично действию света на сам МК галогенида серебра. После экспонирования фотоматериала часть микрокристаллов галогенида серебра, на которые подействовал свет, приобретают новое качество, что и обуславливает их восстановление в проявляющем растворе до металлического серебра



где e^{-} — электрон; Hal — атом галогена; Ag^0 — атом серебра.

Дальнейшие процессы формирования ЦСИ на СС AgHal, происходят по тем же механизмам что и в несенсибилизированных МК [4].

Все модели образования ЦСИ в галогенидах серебра основаны на нескольких основных физических явлениях.

1. Поглощение электромагнитного излучения (в данном случае передача энергии от Кр к AgHal).

2. Генерация электронных носителей и их взаимодействие с дефектами решетки.

3. Перенос ионов, образующее стабильное скрытое изображение.

Для достижения высокой светочувствительности фотоматериала должны выполняться, по крайней мере, два условия.

1. Образующиеся атомы серебра должны эффективно собираться в небольшое число центров скрытого изображения (ЦСИ).

2. Должна отсутствовать рекомбинация атомов серебра с фотодырками, приводящая к окислению образовавшихся серебряных частиц.

Фотоэлектроны, генерируемые под действием энергии возбуждения Кр, попав в зону проводимости, могут ионизовать мелкие примесные уровни и создавать в локальном объеме МК до 3—4 ионов серебра и электронов, которые могут, быть захвачены сравнительно глубокими ловушками создавая центры светочувствительности. Фотографии (рис. 1), полученные с помощью оптического (*а*) и атомно-силового (*б*, *в*) микроскопов показывают, как формируются центры чувствительности.

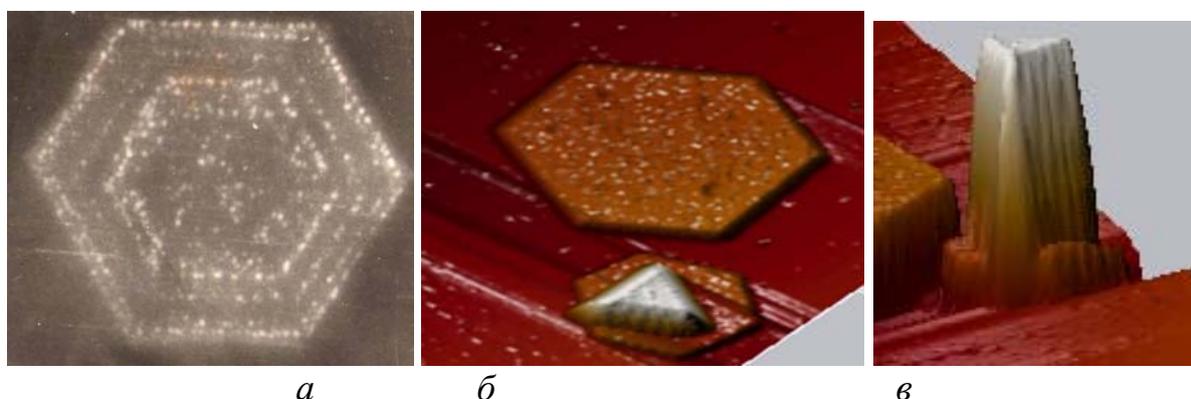


Рис. 1. Образование центров чувствительности изображения

Для изучения этих процессов важной характеристикой является сечение ионизации примесных атомов в галогенидах серебра, которое рассчитывается в рамках бинарного приближения. В бинарном приближении [5] рассматривается взаимодействие между налетающим электроном и внешним электроном на примесном атоме. Предполагается, что за время столкновения оба электрона не взаимодействуют с ядром.

С учетом эффекта ускорения налетающего электрона, обмена, процедуры усреднения по распределению электронов на примеси и диэлек-

трического экранирования формула для расчета сечения ионизации примеси имеет вид [5]

$$\sigma_{\text{ион}} = \frac{\pi e^4 n_i}{\epsilon^2 E + 2I} \left(\frac{1}{I} - \frac{1}{E} + \frac{2I}{3} \left(\frac{1}{I^2} - \frac{1}{E^2} \right) - \frac{1}{E + I} \ln \left(\frac{E}{I} \right) \right) \quad (1)$$

Для определения энергии ионизации атома в бинарном приближении используется метод Слэтера [6].

Собственная функция атома задается как простое произведение собственных функций отдельных электронных состояний.

$$R = A r^{n-1} e^{-\frac{(Z-\gamma)r}{n a_0}} \quad (2)$$

где через A обозначен нормировочный множитель.

Собственные функции являются решениями задачи атома с одним электроном, который обладает потенциальной энергией вида

$$U = -\frac{(Z-\gamma)e^2}{r} + \frac{1}{2} e^2 a_0 \frac{n(n-1)}{r^2} \quad (3)$$

Выражение (3) при больших значениях r переходит в выражение следующего вида:

$$U \approx -\frac{(Z-\gamma)e^2}{r} \quad (4)$$

Таким образом, $Z-\gamma$ представляет собой эффективный заряд ядра и, следовательно, γ играет здесь роль коэффициента экранировки.

Для энергии электрона на основании (3) и (4) получим

$$E = -\frac{1}{2} \frac{(Z-\gamma)^2 e^2}{n^2 a_0} \quad (5)$$

n следует рассматривать как эффективное главное квантовое число.

Так как для атома серебра $Z=47$, с учетом экранировки внутренних электронов для внешнего электрона атома серебра получаем

$$[5] \cdot 1 : z - \gamma = 47 - 18 \cdot 0,85 - 28 = 3,7$$

Для нахождения энергии ионизации атома серебра находим разность между энергиями однократно ионизованного и нейтрального атомов. Расчеты по формуле (5) дают значение 3,145 эВ. Следовательно, с хорошей точностью можно применить бинарную модель для расчета сечения ионизации примесных атомов.

При взаимодействии фотоэлектрона с атомами серебра, образующими дефекты Френкеля, действие самого микрокристалла галогенида серебра учитывается за счет его диэлектрической проницаемости, которая для бромида серебра равна 10. Следовательно, в диэлектрической среде галогенида серебра внешний электрон примесного атома серебра находится на расстоянии $r=r_0\epsilon$. В этом случае энергия ионизации примесного атома

будет порядка $I=I_0/\varepsilon^2 \sim 0,03$ эВ, что соответствует мелким примесным уровням в запрещенной зоне AgHal [7].

Зависимость сечения ионизации примесного атома серебра фотоэлектронами рассчитанная по формуле представлена на рис. 2.

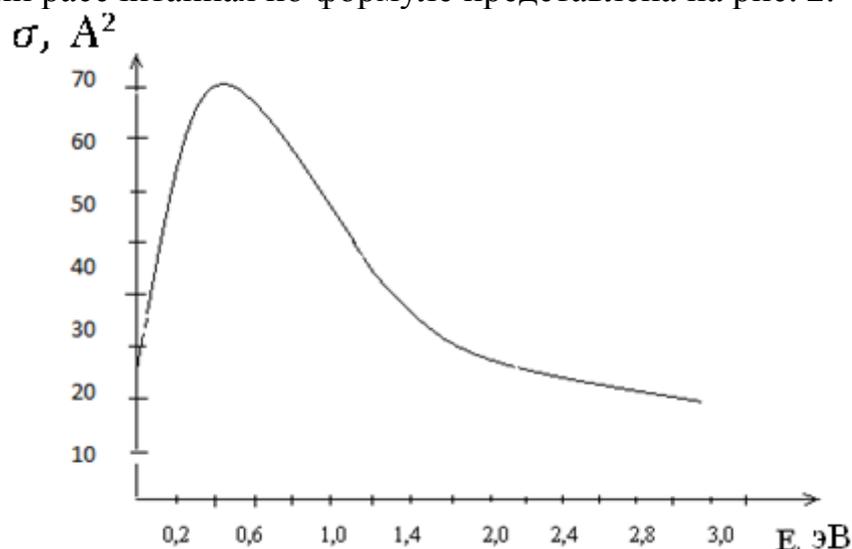


Рис. 2. Зависимость сечения ионизации примесного атома серебра фотоэлектронами

График имеет максимум при энергии порядка 0,5 эВ. При дальнейшем увеличении энергии фотоэлектрона сечение ионизации уменьшается, что может быть объяснено тем, что начинают преобладать механизмы упругого рассеяния фотоэлектронов.

Используя полученные результаты для сечения ионизации, можно оценить длину пробега фотоэлектрона до полной диссипации его энергии

$$\lambda = \frac{1}{N_i \sigma} \quad (6)$$

Например, при концентрации примесей N_i порядка 10^{18} см⁻³ длина пробега $\lambda \approx 10^4$ Å. На этом пути электрон может ионизовать несколько примесных центров, и вдоль его трека образуются вторичные электроны, которые могут привести к формированию ЦСИ. Следовательно, для создания высокочувствительных экранных рентгеновских пленок необходимо создание фотоэмульсий с примесями потенциал ионизации которых примерно равен 0,03—0,1 эВ. Для этого эффективен метод спектральной сенсibilизации.

Теоретические исследования работы могут быть использованы для улучшения качества медицинских рентгеновских пленок, для оптимального выбора сенсibilизирующих ортохроматических красителей.

Литература

1. Максимов С.А., Бреслав Ю.А., Китаев В.В. Ортохроматические медицинские рентгенографические системы. Обзор компании «Медицинские системы изображения», 1998.
2. Гурвич А.М. Рентгенолюминофоры и рентгеновские экраны. М., Атомиздат. – 1976. - С.63.
3. Ципинова А.Х., Азизов И.К., Карданова З.И. Механизм ортохроматической спектральной сенсibilизации микрокристалла галогенида серебра в желатиновой матрице // Известия РАН. Серия физическая, 2012, т. 76, №13, с. 23-25.
4. Шапиро Б. И. Теоретические начала фотографического процесса. - М.: Эдиториал УССР, 2000. – 288 с.
5. Очкур В.И. Расчеты ионизации атомов электронным ударом в бинарном приближении классической механики / Сб. научных трудов «Вопросы теории атомных столкновений», ЛГУ, 1976, в. 1, с. 42-65.
6. Гомбаш П. Проблема многих частиц в квантовой механике. М.:Изд-во иностранной литературы, 1951, 398 с.
7. Демидов К.Б., Титов А.В. Акимов И.А. Полные спектры локальных электронных уровней в несенсibilизируемом и сенсibilизируемом красителями фотопроводнике // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии, 1981, т. 26, № 5, с. 375-377.

THE MECHANISM OF FORMATION OF LATENT IMAGE CENTERS IN X-RAY FILMS

A.Kh.Cipinova, B.A.Zashacuev, I.K. Azizov,

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

kocev.isuf@mail.ru

Analysis of mechanism of photolysis in silver heterojunctions with optical and atomic force microscopes. The model of formation of latent image centers due to ionization energy of shallow impurity levels and generate a few electrons and ions in the local level mežuzelnyh mikrokrystalla.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РОСТА
ФРАКТАЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ МЕДИ НА СТРУКТУРНО-
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯГаев Д.С.¹, Бойко А.Н.², Тимошенко С.П.², Анахаев А.И.¹, Ибрагим А.С.¹¹Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик²Национально-исследовательский университет «МИЭТ», Зеленоград

Наноструктурирование с использованием неравновесных процессов роста позволяет варьировать свойства материалов в широком диапазоне, в том числе за счет создания формирования материалов, имеющих фрактальную структуру. Фрактальные агрегаты обладают рядом уникальных свойств [1], определяющих их перспективность при создании новых материалов. В частности, развитая поверхность структур с высоким значением фрактальной размерности дает возможность использовать их в различного рода сенсорах, газопоглотителях, катализаторах, суперконденсаторах и т.д. [1—7]. В то же время, формирование фрактальных агрегатов с контролируемым набором свойств является достаточно сложной задачей, поскольку рост фракталов происходит в неравновесных условиях и определяется законами неравновесной термодинамики. Исходя из сказанного выше, решение задач, позволяющих добиваться контролируемого роста фрактальных структур, представляется интересным как с прикладной точки зрения, так и для понимания физики неравновесных процессов.

В связи с этим, целью работы явилось комплексное исследование процесса формирования фрактальных структур меди на структурированной поверхности кремния с использованием электрохимических методов травления и осаждения.

Структурирование кремния проводили посредством формирования пористого слоя методом электрохимического анодирования. Анодирование проводили в вертикальной электрохимической ячейке из фторопласта с платиновым катодом сетчатого типа. Для формирования пористого слоя использовались пластины монокристаллического кремния р-типа ориентации (100) с удельным сопротивлением 10 Ом·см. Перед электрохимическим травлением подложка кремния выдерживается в 10 % водном растворе HF для снятия естественного поверхностного окисла, после чего промывается в деионизованной воде и устанавливается в электрохимическую ячейку. В качестве электролита использовали растворы HF (40 %) и C₂H₅OH (96 %). Через ячейку пропускали постоянный ток, величина которого поддерживалась в пределах 0,5 %. Варьирование плотности ионного тока от 15 до 40 мА/см² и времени анодирования в интервале 10-30 мин позволяло получать структуры с различной морфологией пористого слоя. Морфология полученных структур исследовалась с применением сканирующего электронного микроскопа Helios Nanolab 650.

Для создания центров активного роста пористый слой частично стравливается в водном растворе NaOH при комнатной температуре. Основания межпоровых стенок, оставшиеся после удаления пористого слоя служат центрами зародышеобразования при осаждении.

Электролитического осаждения меди проводилось из водного раствора медного купороса концентрацией 0,06 М с добавлением 2 об. % этилового спирта. Осаждение велось при трех значениях плотности тока, 0,25, 1 и 1,5 мА/см², соответственно. Назовем условно режим осаждения при плотности тока 0,25 мА/см² медленным, средним при 1 мА/см² и быстрым при 1,5 мА/см². На рисунках 1—3 представлены СЭМ изображения фрактальных агрегатов меди, выращенных на модифицированной поверхности кремния с варьированием режимов осаждения.

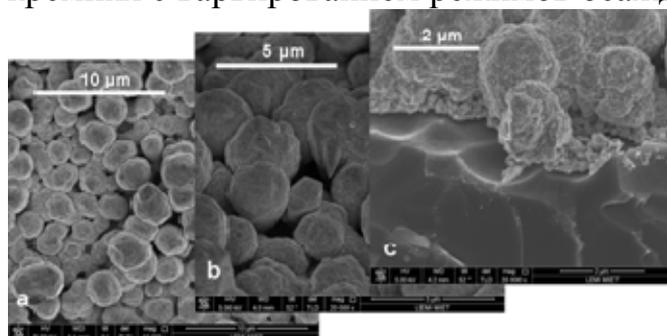


Рис. 1. Вид структур, полученных в медленном режиме, при различном увеличении (время осаждения 180 с): *a* — 10000[×]; *b* — 20000[×]; *c* — 35000[×]

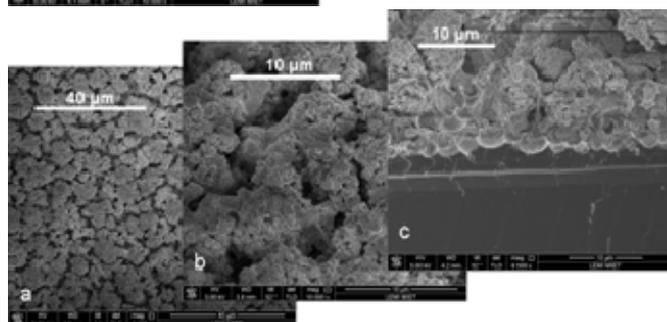


Рис. 2. Вид структур, полученных в среднем режиме, при различном увеличении и времени осаждения: *a* — 2500[×], 100 с; *b* — 10000[×], 100 с; *c* — 6500[×], 160 с

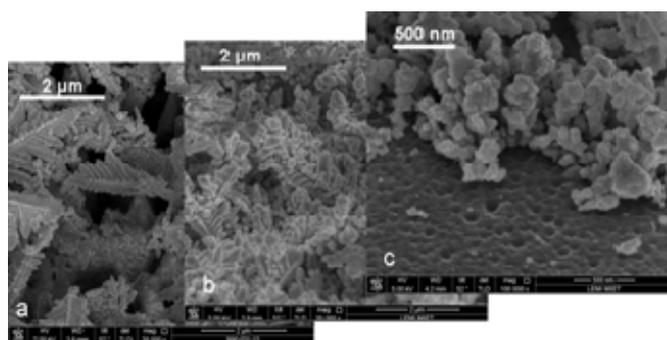


Рис. 3. Вид структур, полученных в быстром режиме, при различном увеличении и времени осаждения: *a* — 35000[×], 80 с; *b* — 35000[×], 140 с; *c* — 100000[×], 60 с

Варьирование режимов осаждения меди позволяет получать структуры с различной морфологией. При низкой плотности тока (0,25 мА/см²) на структурированной поверхности растут шарообразные фрактальные агрегаты, состоящие, в свою очередь, из более мелких образований. Увеличение плотности тока до 1 мА/см² приводит к росту структур типа «кораллы, цветная капуста» с более сложной структурой и выраженной фрак-

тальностью. Дальнейшее увеличение ионного тока ($1,5 \text{ мА/см}^2$) дает нам рост дендритных структур типа «перья».

Для анализа морфологических особенностей формируемых структур мы применили фрактальный подход, достаточно широко используемый для анализа объектов сложной формы [8—10]. Фрактальная размерность, позволяющая сделать количественную оценку морфологических особенностей, вычисляется различными способами, выбор которых определяется как задачами анализа, так и исследуемыми объектами [2, 9, 10]. Достаточно простым в реализации и, в то же время, точным методом вычисления фрактальной размерности является метод «периметр-площадь», предложенный Мандельбротом [9]. В соответствии с этим методом, шероховатые поверхности секутся горизонтальными плоскостями на различных уровнях, в результате чего в плоскости сечения появляются «острова», обладающие суммарной площадью S , и общей протяжённостью «береговой линии» или периметром P . Значение фрактальной размерности оцененные по этой методике для исследуемых поверхностей лежат в пределах 2,576—2,654. Ниже представлен график зависимости фрактальной размерности поверхности формируемых структур от величины анодного тока (рис. 4).



Рис.4. Зависимость фрактальной размерности поверхности структур, сформированных при различных плотностях тока

Результаты исследований подтверждают общее предположение, что с увеличением степени неравновесности процесса фрактальность выращенных структур увеличивается. Можно уверенно предположить, что пониженные скорости осаждения (менее $0,25 \text{ мА/см}^2$) дадут нам в пределе плотную непористую пленку с фрактальной размерностью поверхности близкой к топологической. При скоростях осаждения более $1,5 \text{ мА/см}^2$ фрактальность структур будет возрастать и затем перестанет зависеть от скорости осаждения. В этой области процесс роста может стать неуправляемым и трудновоспроизводимым.

Предложенный способ структурирования поверхности, при котором центры роста создаются путем удаления слоя пористого кремния, показал свою перспективность при создании сложноструктурированных материалов. Распределение центров роста на поверхности определяется свойствами исходного пористого слоя, управляя процессами порообразования, мы добиваемся получения требуемой периодичности структуризаторов на поверхности. Распределение и размер фрактальных агрегатов, как показывает анализ и сравнение СЭМ изображений на рисунках 1, 2, 3 соотносятся с

квазипериодичным распределением структуризаторов.

Представленный на рисунке 4 график зависимости фрактальной размерности поверхности от плотности тока является скорее качественным, нежели демонстрирует некую однозначную взаимозависимость исследуемых параметров. Построение строгой зависимости выходит за рамки целей настоящей работы и является предметом дальнейших исследований, так как требует детального рассмотрения отдельных стадий роста агрегатов, исследования зависимости фрактальной размерности от масштаба анализируемых СЭМ изображений, расширения исследуемого диапазона скоростей осаждения.

Подводя итог, мы можем сказать, что проведенные исследования демонстрируют возможность управляемого роста фрактальных агрегатов на структурно-модифицированной поверхности. Получен набор структур с различным типом морфологии фрактальных агрегатов, выявлена зависимость между скоростью осаждения металлической фазы и фрактальными характеристиками формируемых агрегатов. Результаты исследований могут быть использованы при создании новых материалов с контролируемыми свойствами. Как видно из рисунков РВЭ также слабо снижается с уменьшением диаметра нити.

Литература

1. E. Hornbogen. Fractals in microstructure of metals // Intern. Mat. Rev., 1989, vol. 34, pp. 277–296.
2. B. Mandelbrot, D. Passoja, A. Paullay. Fractal character of fracture surfaces of metals // Nature, 1984, vol. 308, pp. 721–722.
3. Y.-P. Zhao, G.-C. Wang, T.-M. Lu, G. Palasantzas, J. Hosson. Surface-roughness effect on capacitance and leakage current of an insulating film // Phys. Rev. B., 1999, vol. 60, No. 12, pp. 9157–9164.
4. O. Hilders, D. Pilo. On the development of a relation between fractal dimension and impact toughness // Materials characterization, 1997, vol. 38, No. 3, pp. 121–127.
5. N. Yu, L. Gao, Sh. Zhao and Z. Wang. Electrodeposited PbO₂ thin film as positive electrode in PbO₂/AC hybrid capacitor // Electrochimica Acta, 54, 2009, pp. 3835–3841.
6. J.M. Costa, F. Sagués and M. Vilarrasa. Growth rate of fractal copper electrodeposits: Potential and concentration effects // Phys Rev A, 43(12), 1991, pp. 7057–7060.
7. H. Brune, C. Romainczyk, H. Röder and K. Kern. Mechanism of the transition from fractal to dendritic growth of surface aggregates // Nature 369, 1994, pp. 469–471.

8. L.P. Bicelli, B. Bozzini, C. Mele and L. D'Urzo. A Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition // Int. J. Electrochem. Sci., 3, 2008, pp. 356–408.
9. Б. Мандельброт. Фрактальная геометрия природы / пер. с англ., М.: Ин-т компьютерных исслед., 2002.
10. Е. Федер. Фракталы / пер. с англ., М.: Мир, 1991.

CONTROLABLE GROWTH OF COPPER FRACTAL AGGREGATES ON STRUCTURALLY MODIFIED SILICON SURFACE

Gaev D.S.¹, Boyk A.N.², Timoshenko S. P.², Anahaev A.I.¹, Ibragim A.S.¹

¹Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

²National Research University of Electronic Technology, Moscow

Copper layers of highly developed surface have been formed by electro-deposition technique on structurally modified silicon substrate. Silicon patterns were obtained by electrochemical anodizing as well as by wet etching and acted the part of solidification centers at the growth process. The effect of the current density on the morphology of copper fractal aggregates has been investigated. It was found that a change of current density has a significant impact on texture and fractal dimension of the aggregates. Increasing of the current density from 0.25 to 1.5 mA/cm² changes form of the fractals from spherical to symmetrically branched (dendritic) and fractal dimension from 2.55 up to 2.8 respectively. All the samples are of uniform quasi-periodical distribution of the aggregates over the surface that is substantially conditioned by properties of the modified surface.

Keywords: *fractals; nanostructuring; advanced materials; porous silicon*

FREESTANDING FLAT SILICON NANOCRYSTALS

Orekhov A.S.¹, Savilov S.V.², Zakharov V.N.², Yatsenko A.V.², Aslanov L.A.²¹Shubnikov Institute of Crystallography RAS, Moscow²Lomonosov Moscow State University, Moscow**Introduction**

Up to date silicon in the nanocrystalline state was prepared as quantum dots [1] or nanowire [2], but in the last 3-4 years there appeared an interest to 2D structures [3] produced on supports or in colloidal media. It is stated that graphene-like monoatomic layers of silicon cannot be obtained without supports, that is all 2D silicon structures prepared in colloidal media should have a certain thickness [3b] The 2D nanocrystals of semiconductors of A^{II}B^{VI} type have been obtained [3d-f] and ligands play an important role in their synthesis.

Recently, monoatomic silicon layers were extracted from the CaSi₂ crystals as they were and then stabilized by phenyl groups [4] or hexyl groups [5] The CaSi₂ crystals contain graphene-like layers consisting of Si atoms, and these layers are interlaced by Ca atoms.

For the first time, we have obtained the sandwich-like flat nc-Si as free-standing crystals with the thickness less than 10 nm as a result of synthetic procedure in solution (bottom-up); the outer layers are formed by the perfluorophenyl ligands, and flat silicon nanocrystal is located between two ligand layers. We have not observed such types of nanocrystals with other ligands, namely phenyl, carbene, alkyl, perfluorobutyl, and halide, synthesized under the same conditions as Si nanocrystals with perfluorophenyl ligands.

In contrast to flat crystals obtained by us, the graphene-like monoatomic layers [4] are not crystals but polymeric molecular formation.

Experimental section

Briefly, silicon nanoparticles were obtained by reduction of SiBr₄ (SiCl₄) with potassium in 1,2-dimethoxyethane, and the remaining bromide ligands on the nc-Si surface were replaced by perfluorophenyl groups on adding the nc-Si dispersion to the 20 % excess of perfluorophenyllithium prepared from bromopentafluorobenzene and lithium amalgam [6].

IR spectra were recorded using a Tensor 27 FTIR spectrometer (Bruker) with 1 cm⁻¹ resolution and signal averaging via 32 scans. Solid samples were formed by evaporation of nc-Si dispersion, films were deposited on ZnSe crystal (ATR-FTIR) and KBr plate and dried in vacuum at 80°C in order to remove the solvent.

TEM images were obtained using a TITAN 80-300 high-resolution electron microscope (FEI, USA) with correction of spherical aberration in light- and dark-field modes at accelerating voltage 300 kV and a JEOL JEM 2100F/Cs

electron microscope (JEOL Co. Ltd) with field emission generator (FEG) equipped with a spherical aberration corrector (CEOS GmbH, Germany), Tridiem energy filter and electron energy loss spectrum analyzer (Gatan Inc., USA) at accelerating voltage 200 kV. The data were processed and interpreted using Digital Micrograph (Gatan), TIA (FEI) and JEMS (Switzerland) packages.

For TEM studies, samples were prepared by deposition of suspension on the standard copper electron microscope grids with solid ultrathin carbon film (~3 nm) or precoated with polyvinylformale. The morphology of nc-Si particles was also studied using a Nanoprix 2000 atomic force-field microscope (AFM) in a semi-contact mode.

The photoluminescence spectra of solid samples were studied using a Perkin-Elmer LS-55 luminescence spectrometer.

Results and discussion

The fact of binding of the perfluorophenyl ligands to the surface of silicon nanoparticles is supported by FTIR spectroscopy; absorption bands at 1,459 and 1,243 cm^{-1} correspond with the Si–C bond oscillations [7-8], and broad peaks at 3,420 and 2,100 cm^{-1} correspond with the O–H and Si–H bond oscillations, respectively [9-10]. The perfluorophenyl ligands gave absorption bands C–F 1,106 cm^{-1} [11-12], 1,052 cm^{-1} C=C–F [13], 1,473 cm^{-1} and 1,299 cm^{-1} -C=C- [11-12].

The presence of Si–C_{perfluorophenyl} bonds is also supported by XPS spectra (Fig.1). Concentrations of the elements observed on the surface of samples were calculated for the separate lines recorded for transmission energy 20 eV and appeared to be as follows: C 67.8, O 17.0, Si 11.0, F 3.2, Cl 0.9, and Hg < 0.1.

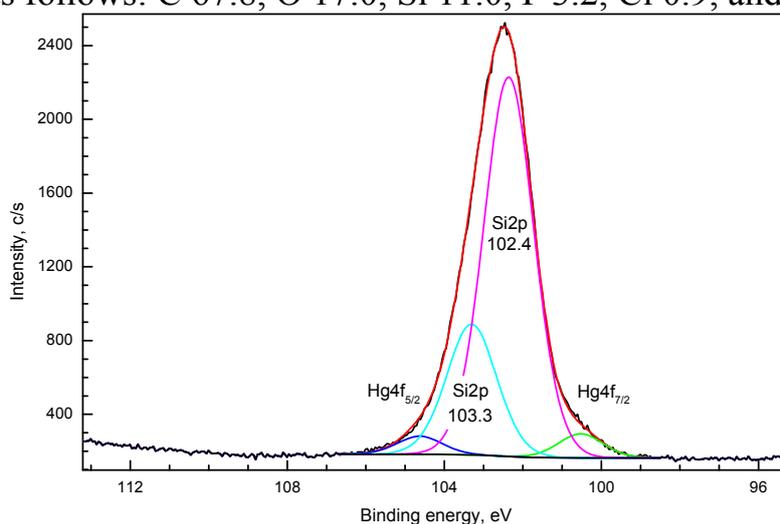


Fig. 1. XPS pattern of Si2p and Hg4f lines of the sample. Mercury lines and silicon line superimpose: The excitation section of mercury lines is large, that is why they yield a noticeable signal even at low concentration of mercury

The spectral line of Si 2p electrons in the studied samples is presented in Fig.2. Two states of silicon stand out: the first one with the bond energy * 102.5 eV is typical of organic Si-containing compounds, i.e., Si–C_{perfluorophenyl} bond, and the second with bond energy more than 103.0 eV is typical of SiO₂.

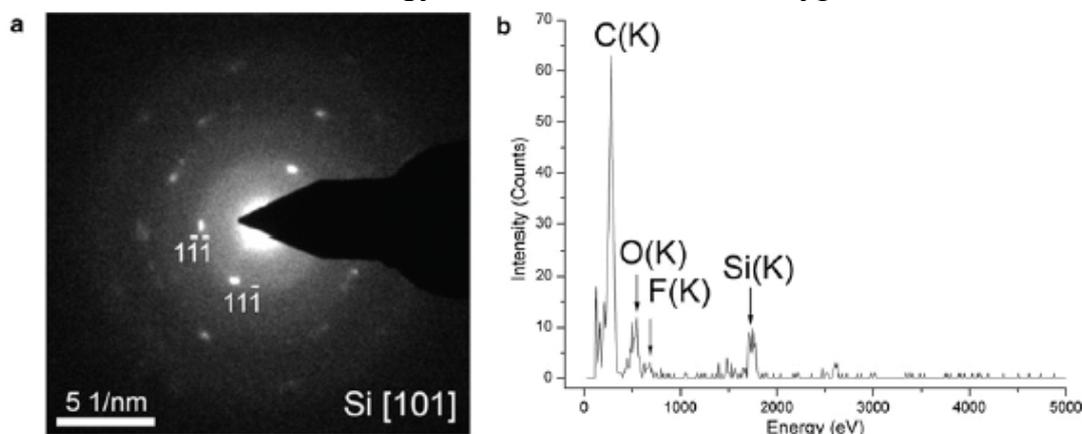


Fig. 2. DP (a) and EDX spectrum (b) of the flat crystal nanoparticles

Morphology and structure of the synthesized Si nanoparticles were studied using TEM. The samples comprise two types of nanoparticles: spherical and flat (2D structures). Spherical particles are uniformly distributed in the sample. The average diameter of spherical particles is $4.0 \pm 0.5 \text{ nm}$. Electron diffraction pattern (DP) demonstrates that spherical Si-nanoparticles are amorphous.

Along with halo-like DP from spherical particles, the spot diffraction patterns from some areas are observed for nanoparticles (Fig. 2a) which have the crystalline structure. The Energy Dispersive X-ray (EDX) analysis reveals the presence of C, Si, O and a trace amount of F (Fig. 2b). Small amount of oxygen in silicon nanoparticles could be captured during sample preparation for TEM investigation. The experimental DP is in a good agreement with the simulated diffraction pattern for cubic Si phase (space group $Fd\bar{3}m$, $a = 0.543 \text{ nm}$ [14]).

High-resolution TEM images of crystalline particles are shown in Fig.3. The HRTEM images reveal a uniform contrast in the middle part of nanoparticle and a weak contrast near the edge (on the boundary of particle with support carbon film). The size of these particles can reach 50 nm. The reproducibility of particle dimensions was supported by six experiments. Thus, we can suppose that particles are rather thin ($d \leq 10 \text{ nm}$) and form a flat 2D structure (Fig. 3). Fast Fourier transform (FFT) of the image corresponds to the silicon nanocrystal of cubic structure oriented by (101) plane normal to the electron beam (Fig. 3 insets). Attempts to index diffraction patterns on the hexagonal cell typical of silicene were unsuccessful.

The thickness of flat nanocrystals was evaluated using AFM (Fig. 4); it appeared to be close to 3.3 nm in average, and areas of uniform thickness gained 30 nm on the support substrate.

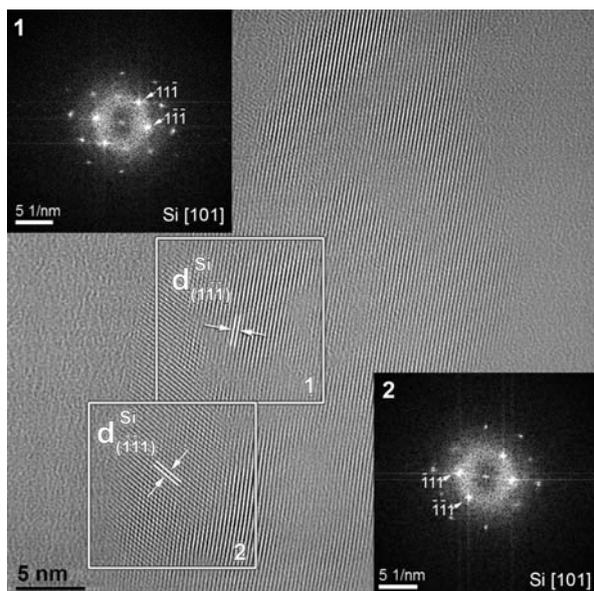


Fig. 3. Filtered HRTEM image of a large flat Si particle. Insets: diffraction patterns of the isolated squared areas corresponding to [101] zone axis

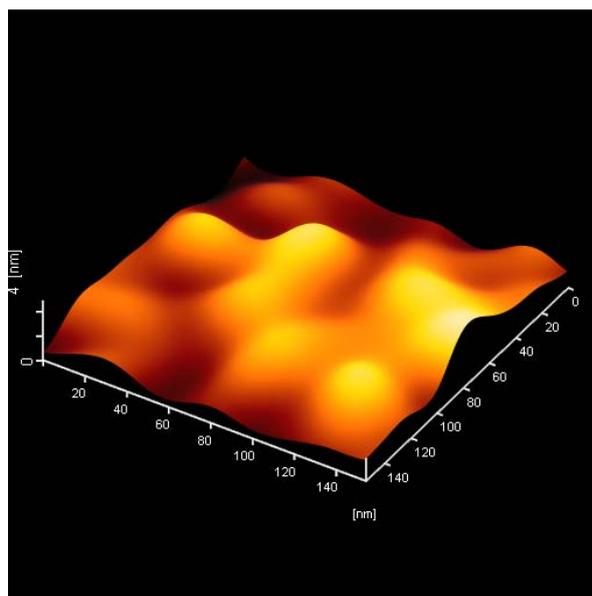


Fig. 4. Analysis of nc-Si lamellae by AFM: nanoprofilometry data on the morphology of the nc-Si surface

Since we performed a series of syntheses of nc-Si covered by phenyl, butyl, perfluorobutyl, and carbene ligands [15-17] using the same procedure, and in all of them only isotropic nanoparticles (quantum dots) were obtained, we have concluded that lamellar nanocrystals (Fig. 4) are possibly formed at the stage of replacement of the bromide ligands by perfluorophenyl groups on the surface of small silicon nanoparticles and are the products of aggregation of these silicon nanoparticles in flat plates. In our opinion, growth of the plates is caused by C---F-specific interactions between the ligands, which results in formation of layers of the perfluorophenyl ligands due to their self-assembly in fluorophobic media. Small silicon nanoparticles are thus forced to aggregate in crystalline plates coated by perfluorophenyl ligands on both sides. So, small and large silicon nanoparticles are interrelated; large flat plates are the products of aggregation of small nanoparticles.

References

1. a) Sublemontier O., Lacour F., Leconte Y., Herlin-Boime N., Reynaud C. // *J. Alloys Comp.* 2009. V. 483. p. 499;
- b) Riabinina D., Durand C., Chaker M., Rosei F. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. p. 073105; c) Kang Z. T., Arnold B., Summers C. J., Wagner B.K. // *Nanotechnology.* 2006. V. 17. p. 4477.
2. a) Heitsch A. T., Fanfair D.D., Tuan H.-Y., Korgel B.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130 p. 5436;
- b) Tuan H.-Y., Lee D.C., Korgel B.A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45 p. 5184.

3. a) Padova P. De , Quaresima C., Ottaviani C., Sheverdyaeva P. M., Moras P., Carbone C., Topwal D., Olivieri B., Kara A., Oughaddou H., Aufray B., Le Lay G. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. p. 261905;
- b) Hoffmann R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013.V.52, p. 93;
- c) Wen X.D., Hoffmann R., Ashcroft N.W. // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. p. 261;
- d) Son J.S., Wen X.-D, Joo J., Chae J., Baek S., Park K., Kim J.H, An K., Yu J.-H., Kwon S.G., Choi S.-H., Wang Z., Kim Y.W., Kuk Y., Hoffmann R., Heyon T. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48 p. 6861; f) Ithurria S., Dubertret B. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V.130. p.16504.
4. Sugiyama Y., Okamoto H., Mitsuoka T., Morikawa T., Nakanishi K., Ohta T., Nakano H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. p. 5946.
5. Nakano H, Nakano M, Nakanishi K, Tanaka D, Sugiyama Y, Ikuno T, Okamoto H, Ohta T. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. p. 452.
6. Orekhov A.S., Savilov S.V., Zakharov V.N., Yatsenko A.V., Aslanov L.A. // *Russ. J. Coord. Chem. Pleiades Publishing Ltd.* 2014. V. 40, No. 1, p. 1.
7. Shorafa H, Mollenhauer D, Paulus B, Seppelt K *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. p.5845
8. Sudeep P.K, Page Z, Emrick T. // *Chem. Comm.* 2008 V.46 p. 6126.
9. Kelm E, Korovin S, Pustovoy V, Surkov A, Vladimirov A. // *Appl. Phys. B: Lasers and Optics.* 2011. V. 105. p. 599.
10. Ryabchikov Y.V., Alekseev S.A., Lysenko V, Bremond G, Bluet J-M. // *J. Nanopart. Res.* 2013. V. 15 p. 1535.
11. Woski M., Berger R.J.F., Mitzel N.W. // *Dalton Trans.* 2008. V. 41. p.5652
12. Inagaki N., Tasaka S., Kurita T. // *Polymer Bulletin (Berlin, Germany).* 1989. V. 22. p. 15.
13. Sahin E, Sahmetlioglu E, Akhmedov I.M, Tanyeli C, Toppare L. // *Org. Electron.* 2006. V.7. p. 351.
14. Parrish W. // *Acta Cryst.* 1960. V. 13. p. 838.
15. Aslanov L.A., Zakharov V.N., Zakharov M.A., Kamyshny A.L., Magdassi Sh., Yatsenko A.V. // *Russ. J. Coord. Chem. Pleiades Publishing Ltd.* 2010. V. 36. p. 330
16. Aslanov L.A., Zakharov V.N., Pavlikov A.V., Savilov S.V., Timoshenko V.Yu., Yatsenko A.V. // *Russ. J. Coord. Chem. Pleiades Publishing Ltd.* 2013. V. 39: p. 427.
17. Kamyshny A, Zakharov V.N., Zakharov M.A., Yatsenko A.V., Savilov S.V., Aslanov L.A., Magdassi S. // *J. Nanopart. Res.* 2011 V. 13 p. 1971.

FREESTANDING FLAT SILICON NANOCRYSTALS

A.S. Orekhov¹, S.V. Savilov², V.N.Zakharov², A.V. Yatsenko², L.A. Aslanov²

¹Shubnikov Institute of Crystallography RAS, Moscow

²Lomonosov Moscow State University, Moscow

The isolated flat silicon nanocrystals (2D structures) coated with perfluorophenyl ligands was obtained for the first time. Crystals were studied using FTIR, TEM, AFM, EDX, XPS, and PL spectroscopy. Flat silicon nanocrystals have been formed due to specific interactions between the perfluorophenyl ligands in fluorophobic media. The 2D silicon nanocrystals as large as those presented in this work can be doped for p-n junctions formation.

Keywords: *2D structure of nanosilicon, freestanding nanocrystals, FTIR, EDX, XPS, TEM, AFM, perfluorophenyl ligands.*

УДК 532.61.08; 532.613.2; 532.612

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМОРФНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В
КВАРЦЕ НА МЕЖФАЗНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ЖИДКИМ СВИНЦОМ

Дышекова А.Х., Кармоков А.М., Мискарова А.Г., Дышеков М.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
aminatdh@mail.ru

Исследована зависимость межфазных характеристик монокристалла кварца расплавом свинцом в интервале 350—700 °С. Оценено значение поверхностного натяжения β -фазы кварца. Установлено скачкообразное изменение краевого угла смачивания свинцом подложки кварца в точке фазового перехода.

Ключевые слова: фазовый переход, межфазное натяжение, термодинамическое равновесие, кварц, краевой угол смачивания, свинец, адгезия

Краевой угол смачивания, межфазное натяжение, работа адгезии и др. параметры, характеризующие границу раздела твердой и жидкой фаз чувствительный к структурным изменениям поверхности кристалла — подложки. В [1] установлена ориентационная зависимость краевого угла смачивания свинцом поверхности щелочногалоидных монокристаллов и обнаружено соответствие с изменением ретикулярной плотности. Влияние фазового перехода на межфазное взаимодействие исследовано также в [2].

Подобные исследования позволяют выявить механизм межфазного взаимодействия для различных систем, что является важным при создании технологических процессов формирования контактов разнородных материалов.

В электронной технике широко используется монокристалл кварца, как генератор высокочастотных сигналов высокой добротности. В технологии изготовления кварцевых модуляторов применяют в качестве омических контактов пленки серебра, которые получают путем напыления и последующего вжигания. Замена серебра другим недорогим металлам и нанесение его более простым технологическим процессом является актуальной.

В настоящей работе исследовано межфазное взаимодействие жидкого свинца с монокристаллом кварца в температурном интервале, охватывающем фазовый переход.

Кварц имеет несколько точек фазовых переходов:

α -кварц \Leftrightarrow β -кварц \Leftrightarrow β -тридимит \Leftrightarrow β -кристобалит \Leftrightarrow расплав
573 °С 870 °С 1470 °С 1713 °С

Наибольший скачок энтальпия при фазовых переходах кристалл кварца испытывает при температуре 573 °С, при этом выделяется 630 кДж/моль энергии [3]. Поэтому дальнейшие исследования относятся именно к этой температурной области.

Методика эксперимента и экспериментальная установка подробно описаны в работе [4]. Измеренные значения краевого угла смачивания с изменением температуры представлены на рисунке.

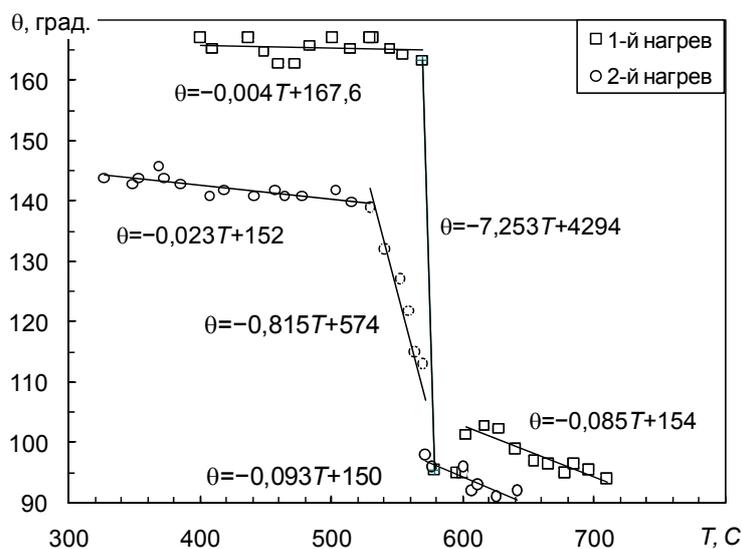


Рис. Температурная зависимость краевого угла смачивания свинцом кварцевой подложки

Для выявления особенностей влияния фазового перехода на краевой угол смачивания измерения проводили при двух последовательных нагревах одного и того же образца подложки кварца.

Из рисунка видно, что значения краевого угла смачивания, полученные при первом нагреве, испытывают скачкообразное снижение при температуре 570—580 °C, что соответствует температуре фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ -кварц. Скачек краевого угла смачивания свинца при фазовом переходе подложки составляет 70 градусов. Повторное измерение краевого угла смачивания на той же подложке, показывает снижение первоначального значения краевого угла смачивания на ~ 20—25 °C. Поскольку при температурах, близких к области скачка краевого угла смачивания, поверхностное натяжение свинца изменяется линейно, то можно предположить, что резкое изменение межфазного натяжения происходит из-за скачка значения поверхностного натяжения кварца при фазовом переходе подложки.

С использованием экспериментальных результатов рассчитаны межфазное натяжение и работа адгезии в исследованной системе. Температурная зависимость поверхностного натяжения свинца учитывалась в расчетах с использованием результатов [5], полученные методом лежащей капли в интервале температур 327—1100 °C в среде сверхчистого аргона и водорода. В данной работе получена политерма поверхностного натяжения свинца в виде $\sigma = 500 - 0,128(T - T_{пл})$ [мДж/м²].

Ввиду отсутствия достоверных литературных данных по температурной зависимости поверхностного натяжения монокристаллического кварца в расчетах использовалось значение $\sigma = 350$ мДж/м² [4, 5] для α -кварца при

комнатной температуре, а при температуре 1200 °С $\sigma=68$ мДж/м² [6]. Ввиду отсутствия литературных данных по поверхностному натяжению β -фазы кварца, мы теоретически оценили указанное значение, через поверхностное натяжение α -фазы и межфазное натяжение по формуле:

$$\sigma_{12} \approx \sigma_1 + \sigma_2 - (1 - \xi) \frac{L_1 \sqrt{f_2/f_1} + L_2 \sqrt{f_2/f_1} - 2w}{\sqrt{L_1 L_2}} \sqrt{\sigma_1 \sigma_2}$$

которая, позволяет оценить σ_2 на границе двух полиморфных фаз. Учитывая, что $f_1 \neq f_2$, $w=0$ и полагая $L_1 \approx L_2$ и $\sigma_1 \approx \beta \sigma_2$, где $\beta = (\Delta f_1 / f_1) n_1 / [(\Delta f_2 / f_2) n_2]$, находим:

$$\sigma_{12} \approx \sigma_2 \left\{ 1 + \beta - \beta^{1/2} (1 - \xi) \left[\left(\frac{f_2}{f_1} \right)^{1/2} + \left(\frac{f_1}{f_2} \right)^{1/2} \right] \right\}$$

Здесь $\xi = (2Q_s \delta^2 / L_1) \exp[Q_s / (3kT)] / [\sqrt{f_1/f_2} + \sqrt{f_1/f_2}]$, где Q_s – теплота фазового перехода, $1/2 \leq \delta \leq 1$ и $\bar{\delta} = \sqrt{\delta_1 \delta_2}$. В частности, для $\alpha \leftrightarrow \beta$ -кварц, полагая $f_1 \approx f_2$ и $\beta \approx (\rho_1 / \rho_2)^{2/3}$, где ρ_1 и ρ_2 — плотности α и β -кварца, имеем: $\sigma_{12} \approx 2,1 \cdot 10^{-2} \sigma_2$. Если теперь вычислить $\sigma_2 = \sigma_T$ сначала по температуре плавления, а затем при температуре фазового перехода (573 °С) по данным $d\sigma_2/dT$, то получим $\sigma_{12} \approx 12,7$ эрг/см².

Используя данные поверхностного натяжения свинца и кварца, с помощью уравнения Юнга можно также рассчитать межфазное поверхностное натяжение и работу адгезии исследованной системы.

Литература

1. Дышекова А.Х., Кармоков А.М., Молоканов О.А., Нагоев Б.Н. Исследование межфазного взаимодействия жидкого свинца с щелочно-галоидными кристаллами // Конд. среды и межфазные границы, 2012.
2. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен. М. 2004. С. 79.
3. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. Л. Химия. 1977. С. 392.
4. Ниженко В., Флока Л. В книге «Поверхностное натяжение металлов и сплавов», М., Металлургия, 1981.
5. W. Stumm. Chemistry of the Solid-Water Interface. NY: John Wiley & Sons, Inc. 1992.
6. Канунникова О.М. // Электронный журнал «Исследовано в России». 2006. 225. С. 2156—2165.

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЕРРИТА ВИСМУТА,
МОДИФИЦИРОВАННЫМИ МЕТАЛЛАМИ $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$

Гаджиев Г.Г.¹, Каллаев С.Н.¹, Абдуллаев Х.Х.¹, Омаров З.М.¹, Бакмаев А.¹,
Магомедов М.-Р.М.¹, Амирова А.А.¹, Резниченко Л.А.², Хасбулатов С.В.²

¹Институт физики ДНЦ РАН, Махачкала
Gadjiev@mail.ru

²НИИ Физики ЮФУ, Ростов-на-Дону

Представлены экспериментальные данные температурной зависимости теплопроводности λ , температуропроводности K , удельной теплоемкости C_p , коэффициента теплового линейного расширения (КТР) α твердых растворов мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$ (М – редкоземельный металл: Eu, Gd, Dy, Ho), где $x=0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ в интервале температур 300—1000 К.

Во всех исследованных составах в области температур 630—650 К наблюдаются минимумы λ , K , максимумы удельной теплоемкости и аномальное поведение КТР (в этой области принимает гигантские отрицательные значения).

Наблюдается определенная корреляция в зависимости от введенного редкоземельного элемента.

В докладе будут показаны (иллюстрация) в виде графиков (26 графиков) и объяснены поведение теплофизических свойств, их физическая суть.

ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ
НАНОКРЕМНИЯ МЕТОДАМИ ИНФРАКРАСНОЙ И
КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Иванников П.В., Кузьменков А.В., Габельченко А.И.,

Асланов Л.А., Захаров В.Н., Сенявин В.М.

Московский государственный университет, Москва

В последнее время для исследования люминесцентных свойств частиц нанокремния все чаще используется метод катодлюминесценции (КЛ). Например, в [1] методом катодлюминесценции изучены наночастицы кремния, полученные электрохимическим способом и стабилизированные водородом. Размер исследуемых частиц 1—3,7 нм. Получены зависимости спектров КЛ от температуры в диапазоне 25—300 К. Обнаружены пики КЛ в районе 420, 450, 630, 750 нм. Результаты КЛ и фотолюминесценции при 300 К достаточно хорошо совпали. Была обнаружена зависимость спектров КЛ и фотолюминесценции от размеров наночастиц.

В работах [2] и [3] исследовалась катодлюминесценция частиц нанокремния, полученных методом ионной имплантации в матрицы Al_2O_3 и SiO_2 соответственно. Полученные данные подтвердили, что матрица играет важную роль в физических и оптических свойствах нанокремния. Так для матрицы Al_2O_3 основной пик КЛ, связанный с нанокремнием, находился при 574 нм. Для матрицы SiO_2 основной пик КЛ, в зависимости от размера частиц нанокремния, находился в диапазоне 450—500 нм.

В настоящей работе методами инфракрасной и катодлюминесцентной спектроскопии исследовалось влияние химии поверхности частиц нанокремния, полученных в диглиме и стабилизированных водородом, на их люминесцентные свойства.

Особенности синтеза нанокремния

В данной работе нанокремний синтезировался химическим методом.

Образец 1. В сосуд Шлёнка помещали магнитную мешалку, снабжали обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой на выходе и пропускали аргон. К смеси 30 мл диглима и 0,670 г $LiAlH_4$ (~ 0,008 моль с 10% избытком) нагретой до 100 °С добавляли 2,0 мл $SiBr_4$. Время реакции при 100 °С составило 1,5 часа. После отгонки растворителя образовалось желтое масло кристаллов нанокремния, стабилизированное атомами водорода. Через три недели масло превратилось в гель желтого цвета.

Образец 1-1. В молибденовую лодочку помещали 0,5 г образца 1 и нагревали ее примерно до 150° С в вакуумной камере фирмы Edwards с помощью электрического тока при давлении 5×10^{-2} мм. рт. ст.

Образцы 1-2, 1-3, 1-4, 1-5 готовились аналогичным способом при том же значении вакуума с соответствующим нагревом до 300, 450, 600 и 900 °С.

Методы исследования

Исследования описанных выше образцов проводилось в растровом электронном микроскопе (РЭМ) «STEREOSCAN МК ПА» оборудованном аналитической приставкой GA-Group CCL3i в режимах цветной катодолюминесценции в реальных цветах (ЦКЛ) [4, 5] и цветной катодолюминесценции высокого спектрального разрешения (ЦКЛВСП) [6]. Для спектрального анализа КЛ излучения в реальных цветах используются широкополосные перекрывающиеся светофильтры, имеющие максимумы пропускания на длинах волн 450 нм — В, 540 нм — G и 670 нм — R, аналогичные по своим характеристикам применяемым в цветном телевидении. Для спектрального анализа с высоким спектральным разрешением используется набор из 11 светофильтров с полосой пропускания ~ 30 нм, имеющие максимумы полос пропускания на длинах волн 420, 450, 481, 510, 540, 570, 600, 640, 680, 720, 760 нм. Система смены фильтров и набор узкополосных светофильтров позволяет строить оценочные КЛ-спектры со спектральным разрешением порядка 30 нм. Использование в данной системе для спектрального анализа светофильтров и высокочувствительных фотоэлектронных умножителей позволяет получить максимально возможную чувствительность, что дает возможность исследовать радиационно-нестойкие материалы при малых токах электронного зонда и малых дозах облучения.

ИК-спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (Bruker) с разрешением 1 см^{-1} при усреднении сигнала по 32 сканам.

Результаты

Методами ЦКЛ и ЦКЛВСП в растровом электронном микроскопе исследовались порошки нанокремния. Основной целью исследований являлось изучение спектральных характеристик КЛ образцов нанокремния при их предварительном прогреве в вакууме 5×10^{-2} мм. рт. ст. в температурном диапазоне 150—900 °С. Параллельно регистрировались ИК спектры поглощения тех же самых образцов, прокаленных при соответствующих температурах.

Судя по ИК-спектрам (рис. 1), образец 1-1 содержал остатки растворителя, которые давали структурированную полосу в интервале 2800—3000 см^{-1} , обусловленную связями С-Н. Силанольные группы Si-O-H обусловили появление двух пиков в области 3400 и 3250 см^{-1} , что может свидетельствовать о наличии двух видов ОН-групп: внутренних и внешних [7]. Самый сильный пик около 1100 см^{-1} может быть отнесен к валентным колебаниям Si-O. Обращает на себя внимание двойной пик, находящийся

около 950 см^{-1} , потому что с ростом температуры прокаливания образцов он объединяется с пиком около 1100 см^{-1} и суммарный пик постепенно сдвигается в сторону меньших волновых чисел. Образец 1-1 обладал слабой катодолюминесценцией (КЛ) с тремя максимумами в районе 470, 535 и 630 нм (рис. 2).

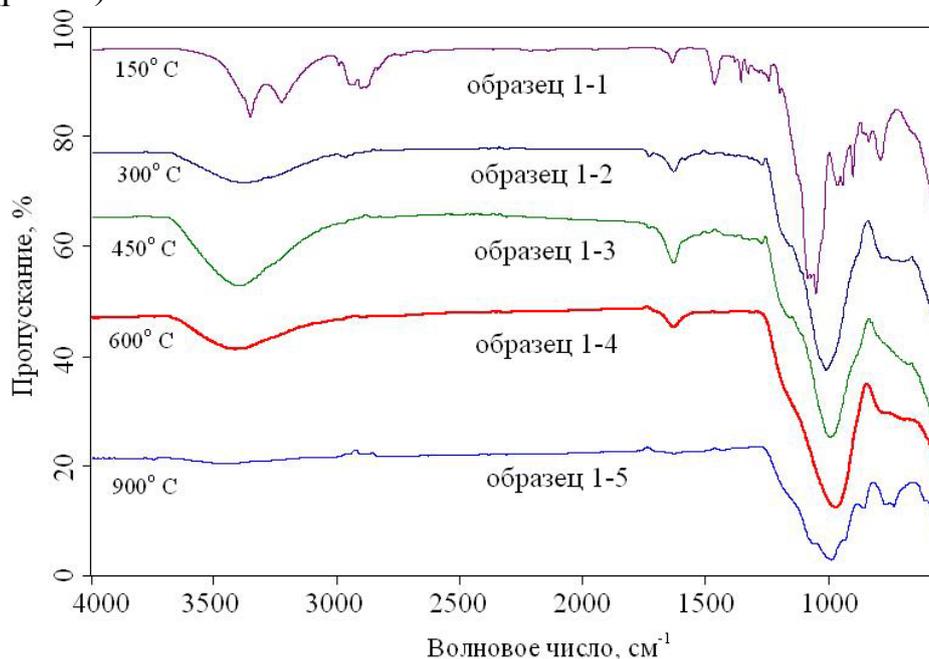


Рис. 1. Зависимость ИК-спектров порошков нанокремния от температуры предварительного прогрева в вакууме

Образец 1-2 в результате прокаливания потерял практически весь растворитель, а силанольные группы остались только одного вида [8], скорее всего внешнего. Это изменение состава образца повлекло резкое увеличение интенсивностей всех трех линий спектра КЛ (рис. 2). По-видимому, в образце 1-1 на поверхности нанокристаллов кремния имелись оборванные связи кремния, через которые энергия экситона терялась по безызлучательному каналу, а удаление растворителя и перестройка гидроксидных групп на поверхности нанокристаллов кремния привели к блокировке оборванных связей, что вызвало рост интенсивности КЛ. Уменьшение интенсивностей КЛ образцов с 1-3 по 1-5 свидетельствует об увеличении числа оборванных связей на поверхности нанокристаллов кремния с ростом температуры прокаливания в вакууме.

Образец 1-5 (нагретый в вакууме до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$) демонстрирует рост интенсивности КЛ в длинноволновой области, в отличие от всех других образцов. К сожалению, ограниченный набор светофильтров не позволил исследовать спектр КЛ в более широком интервале, но можно полагать, что при температурах прокаливания образцов выше $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ спектр КЛ станет похожим на спектр КЛ нанокристаллов кремния в матрице SiO_2 [9].

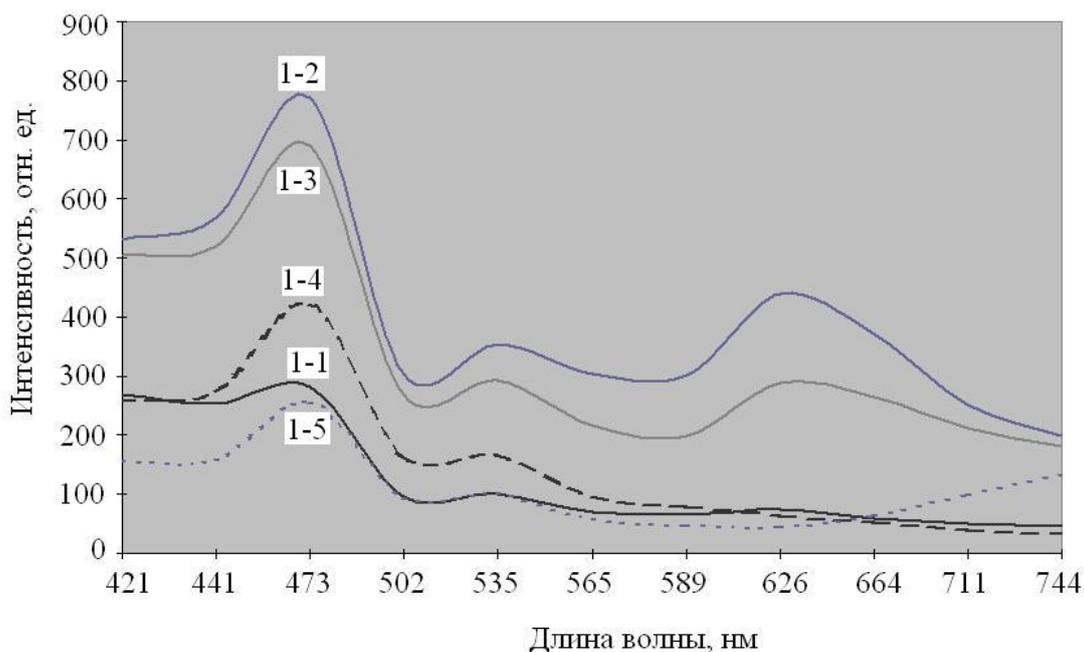


Рис. 2. Спектральные характеристики КЛ при нагреве образцов в диапазоне 150—900 °С. Номера образцов указаны на рисунке

Выводы

Впервые исследована катодолуминесценция нанокремния, стабилизированного водородными лигандами. Показано, что при нагревании интенсивность трех линий спектра КЛ с максимумами в районе 470, 535 и 630 нм сначала растет, а затем плавно уменьшается. При значительном нагреве образца до 900 °С интенсивность линий спектра КЛ при 470 и 535 нм существенно снижается, линия с максимумом при 630 нм практически исчезает, но одновременно начинает заметно возрастать свечение в инфракрасной области спектра. Подобный характер поведения интенсивности КЛ с ростом температуры образца связан, на наш взгляд, с изменением количества оборванных связей на поверхности частиц нанокремния.

Литература

1. Abuhassan L.H., Khanlary M.R., Townsend P., Nayfeh M.H. Cathodoluminescence of small silicon nanoparticles under electron-beam excitation // *Journal of applied physics*, 2005. V. 97. P. 104314.
2. Park C. J., Kwon Y. H., Lee Y. H., Kang T. W., Cho H. Y., Kim S., Choi S. H., Elliman R.G. Origin of luminescence from Si-implanted (11 $\bar{0}2$) Al₂O₃ // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. P. 2667.
3. Kim S., Park Y.M., Choi S.-H., Kim K.J. Origin of cathodoluminescence from Si nanocrystal/SiO₂ multilayers // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. P. 034306.

4. Saparin G. V., Obyden S. K. Color display of videoinformation in the SEM: principles and applications to physics, geology, soil sciences, biology and medicine // Scanning. 1988. V. 10. No. 3. P. 87.
5. Obyden S.K. , Ivannikov P.V. , Saparin G.V. Color Cathodoluminescence Display in the Scanning Electron Microscope of Deep Relief Surfaces // Scanning. 1997. V. 19. No. 8. P. 533.
6. Obyden S.K., Philipp M., Ivannikov P.V., Saparin G.V., Dronov S.V., Kirukhin S.Y.: Approximation of CL-spectra by Monochrome CL-Images Taken with the Aid of Narrow-band Optical Filter Set // Scanning. 2000. V. 22. No. 2. P. 107.
7. Zhuravlev L.T., Potapov V.V. Density of silanol groups on the surface of silica precipitated from a hydrothermal solution // Russian Journal of Physical Chemistry. 2006. V. 80. No. 7. P. 1119. @ Pleiades Publishing, Inc. 2006.
8. Peng L., Qisui W., Xi L., Chaocan Z. Investigation of the water and OH groups on the surface of silica // Colloids and Surfaces: Physicochem. Eng. Aspects. 2009. V. 334. P. 112.
9. Dowd A., Johansson B., Armstrong N., Ton-That C., Phillips M. Cathodoluminescence as a method of extracting detailed information from nanophotonics systems: a study of silicon nanocrystals // Proc. of SPIE. 2006. V. 6038. 60380J.

INVESTIGATION OF NANOSILICON SURFACE CHEMISTRY
BY FTIR AND CATHODOLUMINESCENCE SPECTROSCOPY

Ivannikov P.V., Kuzmenkov A.V., Gabelchenko A.I.,
Aslanov L.A., Zakharov V.N., Senyavin V.M.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow

Coloured cathodoluminescence of nanosilicon stabilized with hydrogen ligands was investigated for the first time. It was shown that the line intensities (470, 535 and 630 nm) in cathodoluminescence spectrum initially increased after heating at 300° C and gradually decreased after heating at 450, 600 and 900 °C. Conception of dangling bonds was attracted to explanation of experimental facts.

Keywords: *nanosilicon, cathodoluminescence, FTIR, surface of nanoparticles*

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕПЛОТ
ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВСдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Колосов А.Ю.,
Новожилов Н.В., Соколов Д.Н., Неверова Т.Н.

Тверской государственный университет, Тверь

Малые металлические частицы всегда вызывали повышенный интерес в физике конденсированного состояния [1], в том числе из-за появления размерных эффектов их физических и химических свойств. Одной из наиболее актуальных областей исследований в физике и химии в настоящее время являются исследования свободных кластеров и наночастиц, т.е. не находящихся в той или иной конденсированной среде (матрице). Большой научный и практический интерес к исследованию кластеров и наночастиц обусловлен их уникальными свойствами, а также их применением в нанотехнологии [2] для изготовления миниатюрных быстродействующих электронных устройств и систем с большой памятью, нанесения тонких пленок, получения новых материалов и обработки поверхности. В столь малых системах важную роль играют квантовые, туннельные, а также структурные, размерные и поверхностные эффекты. Поэтому многие свойства и параметры кластеров и наночастиц, в том числе теплота плавления, подвержены влиянию указанных эффектов. Теплота плавления кластеров и наночастиц – важные физические параметры, представляющие большой интерес для научных и практических применений. Фазовый переход твердое тело – жидкость в кластерах (наночастицах) более сложный по сравнению с аналогичным переходом в макроскопическом веществе. Наиболее важными результатами исследований фазового перехода твердое тело – жидкость в кластерах и наночастицах являются: (1) сосуществование двух фаз в определенной области температур в окрестности температуры термодинамического равновесия, (2) представление фазового перехода твердое тело – жидкость в кластерах как конфигурационного возбуждения, (3) возможность существования отрицательной теплоемкости кластера вблизи точки плавления. Теплота плавления кластеров уменьшаются с уменьшением их размера. Для небольших кластеров ($N \sim 200$) может наблюдаться сильная зависимость теплоты плавления от размера, в том числе немонотонный характер зависимости [3]. Причиной этого является сильная зависимость структуры кластеров от размера, а также тот факт, что кластеры с полностью заполненной электронной и (или) атомной оболочкой («магические» кластеры) имеют значительно более высокую теплоту плавления, чем кластеры с не полностью заполненными электронными оболочками. При этом теплота плавления некоторых кластеров может быть сопоставима со значением для макроскопического образца, что отражает более высокую прочность структуры [4].

В данной работе нами методом Монте-Карло проведено моделирование фазового перехода плавление-кристаллизация с целью определения размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации для нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта различного размера. При исследовании методами компьютерного моделирования систем, содержащих нейтральные атомы металлов и металлические наночастицы, в частности для определения термодинамических характеристик, необходимо использовать потенциал, адекватно описывающий их взаимодействие. В настоящее время, при расчетах свойств металлических нанокластеров наиболее часто используется потенциал Гупта [5]:

$$U = \sum_{i=1}^A \left(\sum_{j=1, i \neq j}^A \mathcal{G} \exp\left(-P\left(\frac{r_{ij}}{D} - 1\right)\right) - \sqrt{\sum_{j=1, i \neq j}^A \zeta^2 \exp\left(-2 \cdot Q\left(\frac{r_{ij}}{D} - 1\right)\right)} \right), \quad (1)$$

где r_{ij} – расстояние между парой атомов с номерами i и j . Параметры потенциала $\mathcal{G}, P, D, \zeta, Q$ атомов золота, меди, алюминия и кобальта взяты из работ [6-8]. Для моделирования эволюции наночастиц при изменении их температуры и диаметра была использована расчетная схема, применявшаяся нами ранее [9]. Для нахождения величины молярной теплоты плавления использовалось очевидное соотношение:

$$H(r) = k_B N_A \Delta U, \quad (2)$$

где k_B – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро, ΔU – энергия, необходимая для разрушения кристаллической структуре при температуре соответствующей началу плавления в расчете на один атом. Для нанокластеров металлов можно говорить о наличии гистерезиса температур плавления и кристаллизации [9, 10]. На рис. 1-4 представлены размерные зависимости молярных теплот плавления и кристаллизации для нанокластеров золота, алюминия, меди и кобальта. Рассмотрим существующие аналитические выражения для теплоты испарения, которыми описываются экспериментальные кривые для наночастиц. В частности в одной из первых экспериментальных работ [11] методом микрокалориметрии наблюдалось нелинейное уменьшение теплоты плавления при одновременном понижении температуры плавления для наночастиц металлов. В работе [12] методом дифракции рентгеновских лучей измерена размерная зависимость скрытой теплоты плавления для наночастиц индия. Характерно, что полученная зависимость $H(r)$ равно как и зависимость $T_{melt}(r)$ близка к линейной в координатах $H(r) - 1/r$. В работе [13] использовался упрощенный подход, позволяющий сделать качественные выводы, для теоретического описания размерной зависимости теплоты плавления $H(r)$ и ее связи с размерными зависимостями температур плавления $T_m(r)$ и кристаллизации $T_c(r)$:

$$H(r) = \Delta T(r) H^{bulk} / \Delta T^{bulk} \quad (3)$$

Здесь $\Delta T^{bulk}(\infty) = 0, 2T_m^{bulk}$ [18], H^{bulk} – макроскопическое значение теплоты плавления, $\Delta T(r) = T_m(r) - T_c(r)$ – размерная зависимость температуры переохлаждения. Таким образом, в первом приближении размерные зависимости для теплоты плавления и температуры плавления для нанокластеров должны совпадать по виду. Однако, важно отметить в рамках приближения «скин-слоя» [14], определяющее влияние на вид размерной зависимости теплоты плавления будет оказывать величина скин-слоя δ (здесь $r_0 = (3-d)a$ – характерный размер объекта, d – размерность объекта, a – эффективный диаметр):

$$H(r) / H^{bulk} = T_m(r) / T_m^{bulk} \left[1 - ((r + \delta) / r_0 - 1)^{-1} \right] \quad (4)$$

Анализируя размерные зависимости молярной теплоты плавления для нанокластеров (рис. 1-4) с использованием результатов работы [15] о характере взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц для ряда металлов можно сделать вывод о том, что в большинстве случаев (исключая кластеры с магическим числом атомов) теплота плавления наночастиц уменьшается с уменьшением их размера. При этом вид размерной зависимости теплоты плавления может быть описан соотношениями вида [16]:

$$H(r) = H^{bulk} \left[1 - t/r \right]^3 \quad (5)$$

здесь параметр t по своему смыслу близок к величине скин-слоя δ , но авторы работы [16] подбирали его для совпадения расчетных значений с экспериментальными данными. Однако на наш взгляд аналитические выражения, полученные в работе [12], более адекватно описывают размерные зависимости теплоты плавления, учитывая в качестве параметров модели величину скин-слоя δ , размерную зависимость энтропии плавления, характерную размерность системы (наночастицы, нанотрубки, нанопленки), а также колебательные свойства нанокластеров в области плавления и кристаллизации.

Таким образом, последовательный учет всех вышеперечисленных факторов может объяснить получаемое при моделировании не достаточно плавное поведение размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации. При этом качественное поведение размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации должно совпадать, хотя для каждого размера металлических нанокластеров соотношения величин теплоты плавления и теплоты кристаллизации будет определяться в первую очередь соотношением между долей ГЦК атомов в восстановленной структуре и долей атомов иных структур, реально наблюдаемых в процессах кристаллизации наночастиц [17]. Необходимо отметить, что нами также обнаружена особенность качественного поведения размерных зависимостей теплот плав-

ления и кристаллизации: при малых размерах нанокластеров значение теплоты плавления выше соответствующего значения теплоты кристаллизации, но с ростом числа атомов данное соотношение меняется и, таким образом, существует некоторый размер нанокластера, для которого эти значения совпадают. Данный эффект для больших нанокластеров, по видимому связан с тем, что при кристаллизации происходит лишь частичное восстановление ГЦК структуры, в основном лишь в центральной части — «ядре» нанокластера, что в свою очередь оказывает влияние на значение удельной части внутренней энергии в расчете на один атом.

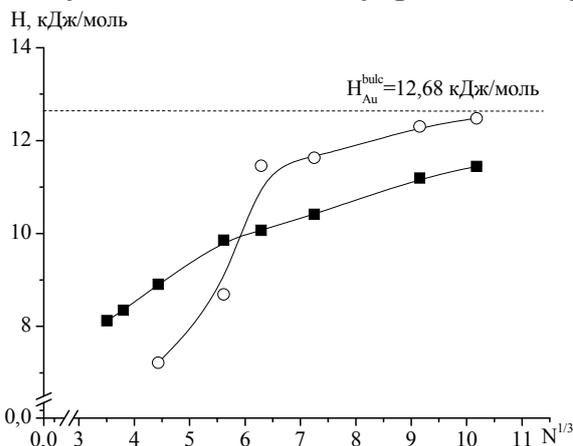


Рис. 1. Размерная зависимость молярной теплоты плавления (■) и кристаллизации (○) нанокластеров золота

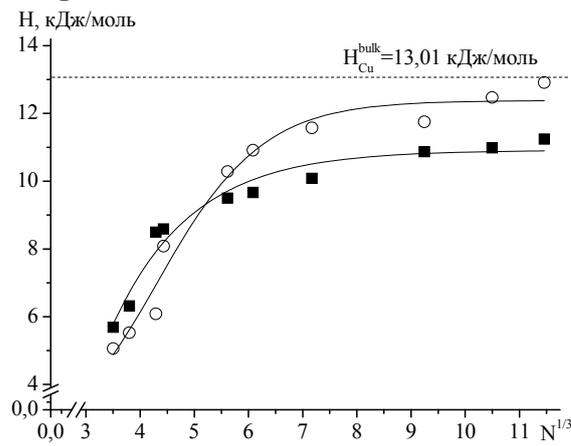


Рис. 2. Тоже для меди

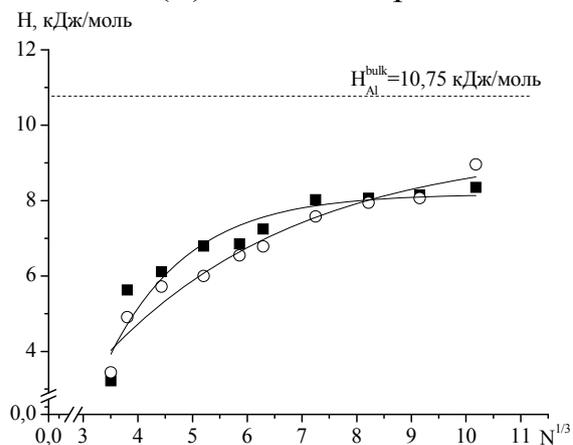


Рис. 3. Тоже для алюминия

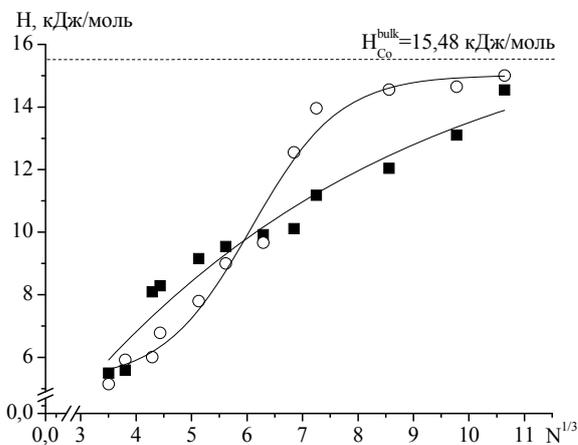


Рис. 4. Тоже для кобальта

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ (проект № 13-03-00119-а).

Литература

1. Непийко С.А. Физические свойства малых металлических частиц. — Киев: Наукова думка, 1985. — 216 с.
2. Edelstein A.S., Cammarata R.C. Nanomaterials: Synthesis, properties, and applications. — London: Institute of Physics Publishings, 1998. — 596 p.

3. Schmidt M. et al. Irregular variations in the melting point of size-selected atomic clusters // *Nature*. – 1998. – V. 393. – P. 238-240.
4. Breaux G.A et al. Hot and solid gallium clusters: too small to melt // *Physical Review Letters*. – 2003. – V. 91. – № 21. – P. 215508-1-215508-4.
5. Gupta R.P. Lattice relaxation at a metal surface // *Physical Review B*. – 1981. – V. 23. – №. 12. – P. 6265-6270.
6. Wilson N.T., Johnson R.L. A theoretical study of atom ordering in copper-gold nanoalloy cluster // *Journal of Materials Chemistry*. – 2002. – V. 12. – P. 2913-2922.
7. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – № 1. – P.22-33.
8. Zhan L. Fast stochastic global optimization methods and their applications to cluster crystallization and protein folding // A thesis presented to the University of Waterloo in fulfilment of the thesis requirement for the degree of Doctor of Philosophy in Physics. Waterloo, Ontario, Canada, 2005. – 137 p.
9. Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Соколов Д.Н., Самсонов В.М. Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта // *Физика металлов и металловедение*. – 2011. – Т. 111. – №1. – С. 15-22.
10. Сдобняков Н.Ю. и др. Исследование гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта // *Металлы*. – 2012. – № 2. – С. 45-54.
11. Bachels T., Guntherodt H.J., Schafer R. Melting of isolated tin nanoparticles // *Physical Review Letter*. – 2000. – V. 85. – № 6. – P. 1250-1253.
12. Zhang M. et al Size-dependent melting point depression of nanostructures: Nanocalorimetric measurements // *Physical Review B*. – 2000. – V.62. –№ 15. – P. 10548-10557.
13. Zhang Z., Li J.C., Jiang Q. Size effect on the freezing temperature of lead particles // *Journal of Materials Science Letters*. – 2000. – V. 19. – P. 1893-1895.
14. Gladkikh N.T., Neidermayer R., Spiegel K. Nachweis grofier schmelzpunkt serniedrigungen bei diinnen metallschichten // *Physica Status Solidi*. – 1966. – V. 15. – № 1. – P. 181-192.
15. Сдобняков Н.Ю. и др. О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2011. – № 5. – С. 109-112.
16. Lai S.L. et al. Size-dependent melting properties of small tin particles: nanocalorimetric measurements // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 77. – № 1. – P. 99-102.

17. Соколов Д.Н. и др. Исследование структурных характеристик нанокластеров металлов в процессе плавления/кристаллизации с использованием многочастичного потенциала Гупта // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. – Тверь: ТвГУ, 2013. – Вып. 5. – С. 301-316.

THE CALCULATION OF THE SIZE DEPENDENCIES OF THE
FUSION AND FREEZING HEATS FOR METAL NANOPARTICLES

Sdobnyakov N.Yu., Komarov P.V., Kolosov A.Yu.,
Novozilov, N.V., Sokolov D.N., Neverova T.N.

On the basis of temperature dependencies of internal energy the size dependences of fusion and freezing heats for gold, cuprum, aluminum and cobalt nanoclusters have been calculated. For the simulation the Monte-Carlo method has been used and interaction between atoms have been described by many-body Gupta potential.

Keywords: *heat of fusion, heat of freezing phase transition, skin-layer, metal nanoparticles*

ИЗУЧЕНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛОВ
ПРИ ПЛАВЛЕНИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Соколов Д.Н., Андрийчук А.П., Харитонов М.А.,
Карташов И.В., Комаров П.В., Сдобняков Н.Ю.

Тверской государственный университет, Тверь

В данной работе для исследования фазового перехода кристалл/жидкость нанокластеров золота был применен метод Монте-Карло [1]. Взаимодействие между атомами кластера задавалось многочастичным потенциалом Гупта [2], параметры которого для атомов золота взяты из работы [3]. Для моделирования эволюции наночастиц при изменении их температуры и диаметра была использована расчетная схема, применявшаяся нами ранее в работах [4-6]. Нами было проведено исследование структурных характеристик нанокластера в окрестности фазового перехода и соответственно для идентификации фазового перехода целесообразно изучение такой важной структурной характеристики как первого координационного числа $\langle Z_1 \rangle$, скачок которого непосредственно связан со скачком удельного объема ν . В литературе такой подход встречается реже, чем традиционный подход когда фазовый переход первого рода обнаруживается по скачку (излому) на калорической кривой, т.е. зависимости потенциальной части удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии $U(T)$ системы. В частности, в работе [7] температурные зависимости первого координационного числа приведены лишь для леннард-джонсовской наночастицы.

Другим подходом исследования фазового перехода кристалл/жидкость может служить исследование массива координат атомов нанокластера, получаемого в процессе моделирования. Из таких массивов можно извлечь следующую информацию об объекте: радиальные функции распределения, средние значения координационных чисел, локальную плотность, распределение кристаллических структур в нанокластере (ГЦК, ГПУ и т.д.). Задаче определения кристаллических структур в кластерах и жидкостях посвящено множество работ и в настоящее время существует следующие алгоритмы распознавания структур: анализ общих соседей (CAN-анализ) [8], анализ многогранников Вороного-Делоне [9], анализ распределения углов [10] и метод адаптивного шаблона [11]. Для исследования структуры металлических объектов можно использовать в частности программный продукт Ovito [12], который предоставляет широкий спектр алгоритмов для исследования структурных и других характеристик наносистем. После проведения серии расчетов, нами были исследованы массивы координат атомов нанокластера, из которых были получены следующие структурные характеристики: радиальная функция распределения, темпе-

ратурная зависимость среднего значения первого координационного числа, распределение атомов по количеству соседей, локальную плотность и температурную зависимость распределений доли ГЦК и ГПУ структур в нанокластере. Для определения структур нанокластера, нами был реализован алгоритм анализа распределения по углам [10], который сравнительно прост, точен и устойчив при высоких температурах.

На рис. 1 приведены корреляционные радиальные функции распределения нанокластера золота «до» и «после» плавления, а также «после» процесса кристаллизации. Анализ кривых показывает, что после плавления произошел размыв пиков, что свидетельствует о переходе нанокластера в жидкое состояние. Визуализация нанокластеров по мгновенным конфигурациям атомов позволяет сделать вывод о том, что форма и внутренняя структура нанокластера не восстанавливается. Другой важной характеристикой является среднее значение первого координационного числа

$\langle Z_1 \rangle = \sum_{i=1}^N Z_i / N$, которое определяют среднее значение числа соседей вблизи каждого атома. Поэтому одной из задач проведенного исследования являлось определение области гистерезиса значения первого координационного числа (см. рис. 2). Аналогичный эффект наблюдается и для температур плавления T_m и кристаллизации T_c кластеров [13].

В случае наночастиц переход из твердого состояния в жидкое и наоборот происходит в конечной температурной области ширины $\Delta T = T_m - T_c$. Анализируя рис. 2 видно, что в кластере, содержащем 1055 атомов при температуре $T_m \sim 1340$ К (соответствует температуре плавления для данного размера нанокластера) происходит скачок значения первого координационного числа с $Z_1 \sim 10,1$ до $Z_1 \sim 8,2$. Соответственно в процессе плавления нанокластера его структуры становится более «рыхлой». При последующей кристаллизации наблюдается резкий рост среднего значения первого координационного числа практически до его первоначального значения. Отметим также, что на рис. 2 видна область гистерезиса значения первого координационного числа, при этом нами установлено, что с увеличением размера частиц ширина гистерезиса увеличивается, а в макроскопическом пределе должна, по-видимому, сократиться скачком.

Факт существенной перестройки структуры нанокластера подтверждается также на гистограммах, определяющих долю атомов η , содержащих возле себя N соседних атомов до начала плавления и после завершения кристаллизации при одинаковой температуре (рис. 3, 4). С увеличением температуры происходит плавная перестройка атомов золота, приводящая к разрушению ГЦК структуры. Анализируя начальное (исходное) распределение атомов, имеющих определенное количество ближайших соседей (рис. 3), приходим к выводу, что почти половина всех атомов в

структуре нанокластера имеет $N=12$ – «ядро» нанокластера, а доли атомов с $N=6,8,9$ практически равны между собой. Однако в процессе кристаллизации структура нанокластера золота существенно меняется (рис. 4). «Ядро» нанокластера становится размытым (число атомов с $N=12$ уменьшается, число атомов с $N=11$ возрастает, появляются атомы с $N=7,10$). Кроме того, структура вокруг самого «ядра» также перестраивается, т.е. первоначальная структура восстанавливается лишь частично.

На рис. 6 представлена температурная зависимость доли различных структур λ , полученных по методике, представленной в работе [10], в нанокластере золота, показывающая, что с увеличением температуры происходит уменьшение числа атомов образующих ГЦК решетку, появляются в структуре нанокластера образования с ГПУ структурой. При приближении к точке фазового перехода доля атомов с нераспознанной структурой резко возрастает, что также свидетельствует о начале плавления нанокластера, т.е. косвенно подтверждает существование области «предплавления». На рис. 7 приведен обратный процесс – охлаждения системы. Анализ температурной зависимости доли различных структур λ показывает, что после прохождения области фазового перехода при охлаждении системы структура нанокластера восстанавливается, но при этом ГПУ структура практически наравне конкурирует с ГЦК структурой. Более наглядно структурные преобразования в нанокластерах обнаруживаются при визуальном исследовании. Анализ мгновенных конфигураций атомов в процессе нагревания кластера при различных температурах показывает, что при температуре 293 К нанокластер факторизуется на две части – внутренние атомы, представленные ГЦК структурой и поверхностные, которые невозможно распознать. В процессе нагревания на поверхности внутренних атомов появляются ГПУ атомы. Их наибольшая доля приходится на температурный интервал 1018—1319 К и в среднем составляет $\sim 2,15\%$. В то же время, доля ГЦК атомов падает и в окрестности фазового перехода (1311 К) скачком падает до нуля. После фазового перехода доля нераспознанных атомов колеблется около 100 %, что свидетельствует о переходе нанокластера в жидкое состояние. Анализ мгновенных конфигураций в процессе охлаждения того же нанокластера показывает, что в интервале температур 1341—1085 К появляются зародыши ГПУ структуры и небольшое количество ГЦК структуры. Однако при температуре 997 К (окрестность точки кристаллизации) происходит резкое увеличение как ГПУ атомов, так и ГЦК атомов приблизительно в равном отношении (см. рис 7). При этом слои ГЦК структуры чередуются со слоями ГПУ структуры, т.е. четко формируются зоны, в которых представлена лишь одна определенная конфигурация атомов.

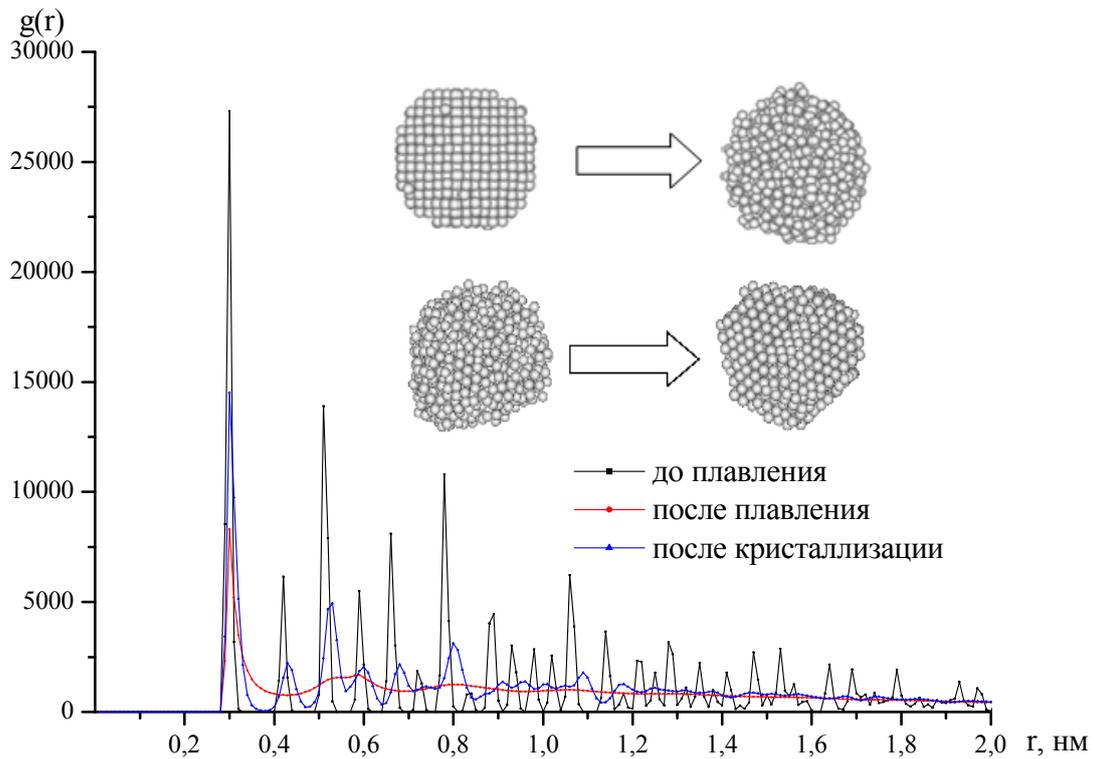


Рис. 1. Корреляционные радиальные функции для нанокластера золота, состоящего из 1055 атомов (до плавления $T=674$ К, после плавления $T=1345$ К, после кристаллизации $T=872$ К). Приведены также мгновенные конфигурации кластеров, соответствующие данным температурам

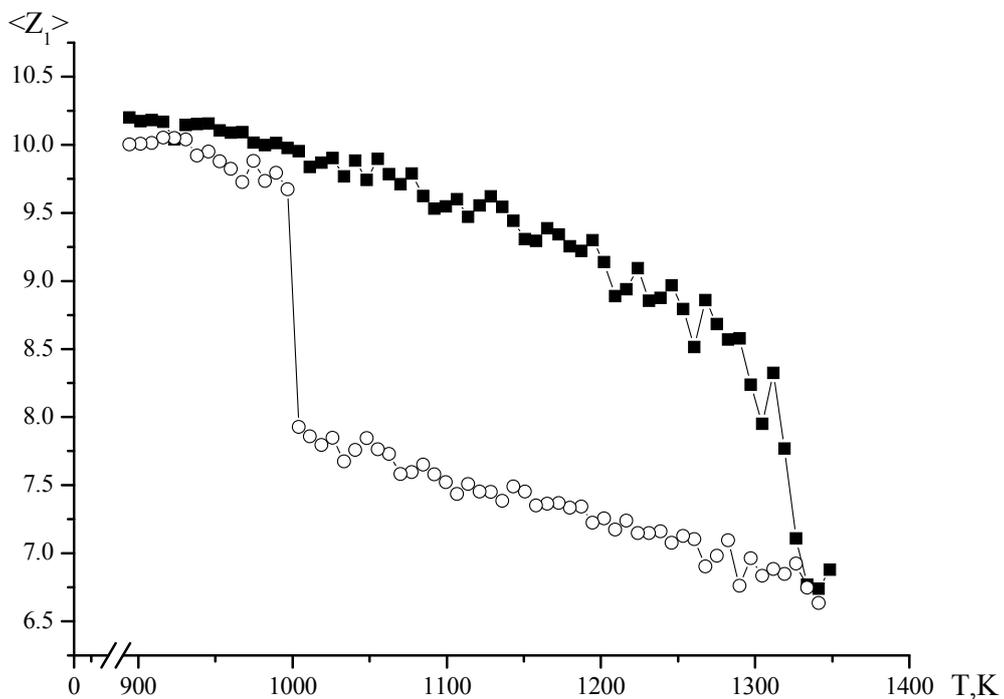


Рис. 2. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа, кластера состоящего из 1055 атомов. Сплошная кривая — нагревание, штриховая — охлаждение

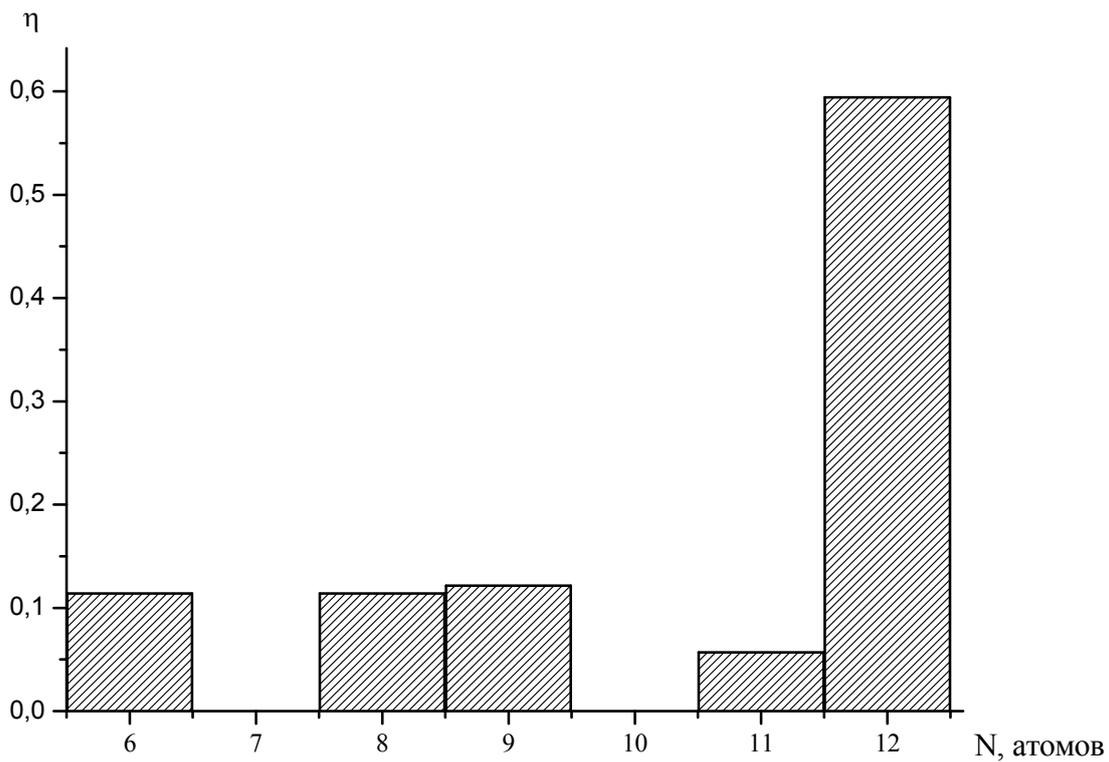


Рис. 3. Доля атомов η , содержащих возле себя N соседних атомов. Гистограмма соответствует начальной конфигурации кластера до плавления ($T=293$ К)

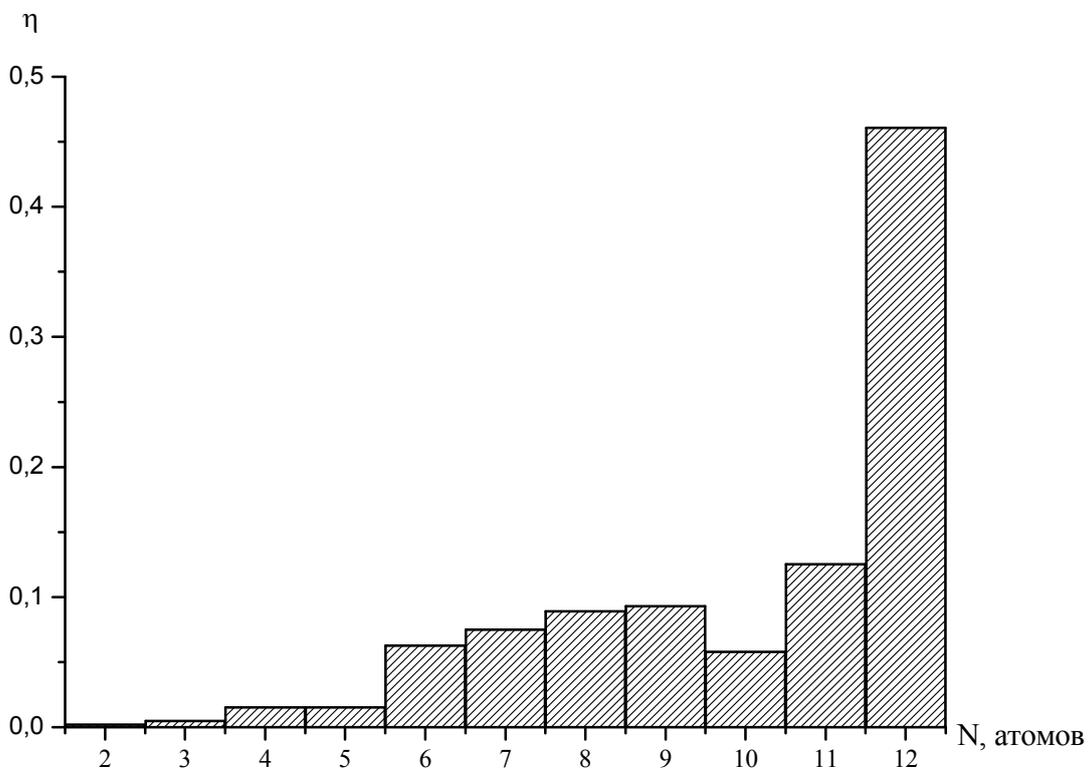


Рис. 4. Доля атомов η , содержащих возле себя N соседних атомов. Гистограмма соответствует системе, которую подвергли плавлению, а затем плавно охладили до температуры ($T=872$ К)

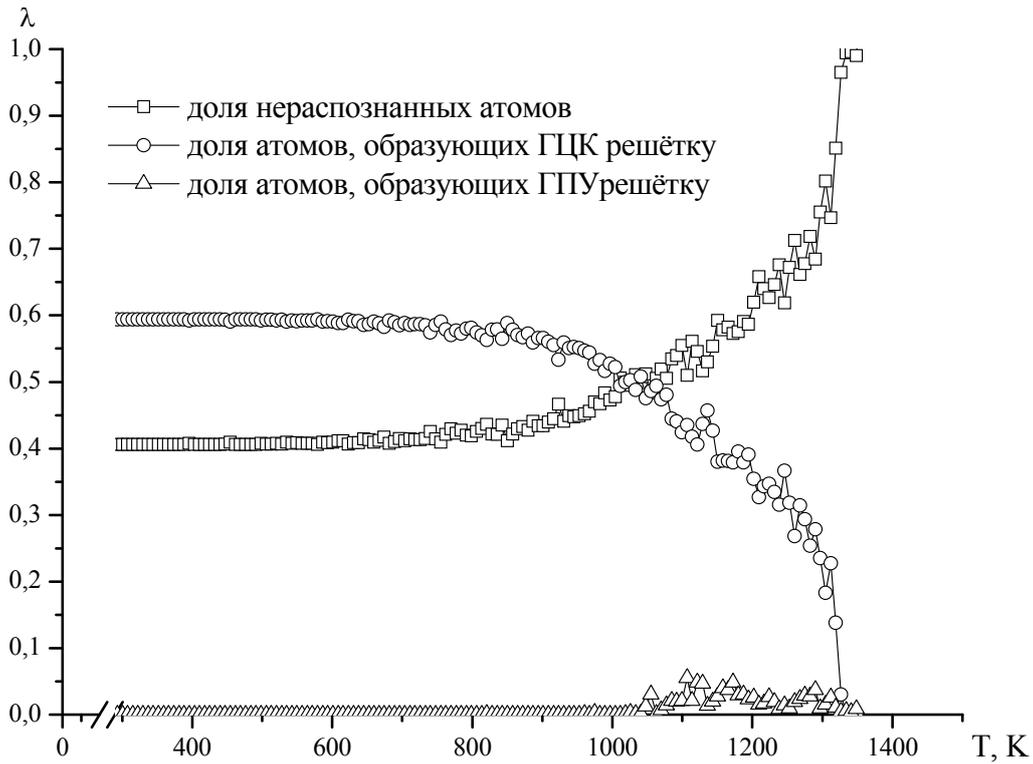


Рис. 6. Температурная зависимость доли различных структур λ в нанокластере золота, наблюдаемых в области фазового перехода (нагревание)

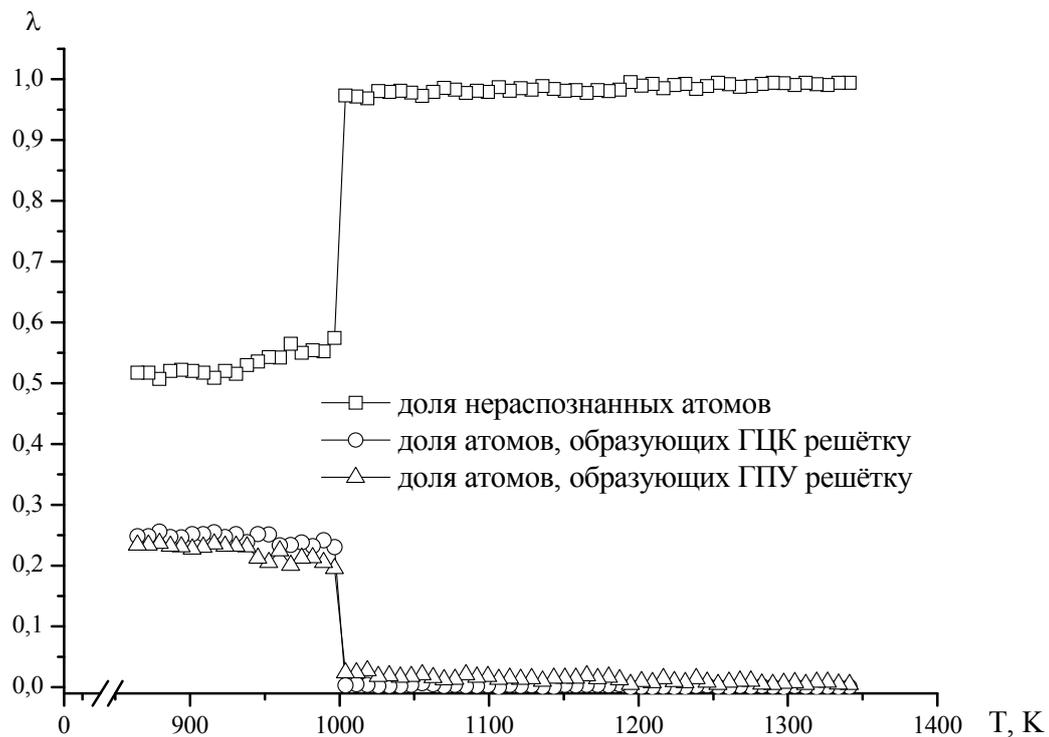


Рис. 7. Температурная зависимость доли различных структур λ в нанокластере золота, наблюдаемых в области фазового перехода (охлаждение)

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-03-00119-а).

Литература

1. Metropolis N., Ulam S. The Monte Carlo Method // Journal of American Statistical Association. – 1949. – V. 44. – № 247. – P. 335-341.
2. Gupta R.P. Lattice relaxation at a metal surface // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – № 12. – P. 6265-6270.
3. Wilson N.T., Johnson R.L. A theoretical study of atom ordering in copper-gold nanoalloy cluster // Journal of Material Chemistry. – 2002. – V. 12. – P. 2913-2922.
4. Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Соколов Д.Н., Самсонов В.М. Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т. 111. – №1. – С. 15-22.
1. Колосов А.Ю., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В. и др. Моделирование процесса коалесценции наночастиц золота методом Монте-Карло // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: ТвГУ, 2012. – Вып. 4. – С. 129-142.
2. Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В. Моделирование фазового перехода плавление-кристаллизация нанокластеров кобальта методом Монте-Карло с использованием многочастичного потенциала Гупта // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». – 2012. – Вып. 16. – С. 54-65.
3. Самсонов В.М., Харечкин С.С., Гафнер С.Л. и др. Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц // Кристаллография. – 2009. – Т. 54. – № 3. – С. 530-536.
4. Honeycutt J.D., Andersen H.C. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters // Journal of Physical Chemistry. – 1987. – V. 91. – P. 4950.
5. Медведев Н.Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. – Издательство: НИЦ ОИГГМ СО РАН, Изд-во СО РАН, 2000.
6. Ackland G.J., Jones A.P. Applications of local crystal structure measures in experiment and simulation // Physical Review B. – 2006. – V. 73. – I. 5. – P. 054101-1-054104-7.
7. Сапожников Ф.А., Ионов Г.В., Дремов В.В. Метод адаптивного шаблона для анализа кристаллических структур и дефектов при молекулярно-динамическом моделировании высокоскоростных деформаций // Химическая физика. – 2008. – Т. 27. – № 3. – С. 63-70.
8. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO - the open visualization tool // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 18. – V. 1. – P. 015012-1-015012-7.

9. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Самсонов В.М., Комаров П.В. Исследование гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта // *Металлы*. – 2012. – № 2. – С. 48-54.

THE INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL
CHARACTERISTICS OF THE METAL NANOCCLUSERS
IN MELTING/CRYSTALLIZATION PROCESS

Sokolov D.N., Andriychuk A.P., Kharitonova M.P.,
Kartashov I.V., Komarov P.V., Sdobnyakov N.Yu.

In this work the investigation of the structural characteristics of the gold nanoclusters in the melting/crystallization process has been carried out. The possibility of the determination of the phase transition temperature has been shown by the temperature dependence of the mean value of the first coordination number. The process of the forming FCC/HCP structures for gold nanoclusters during melting and crystallization has been described.

Keywords: *gold nanoclusters, melting and crystallization, Monte-Carlo method, Gupta potential, first coordination number, local density, FCC structure, HCP structure*

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ НАНОКЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА В
ПРОЦЕССЕ ПЛАВЛЕНИЯ/КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
Мясниченко В.С.¹, Сдобняков Н.Ю.², Соколов Д.Н.²

¹Алтайский государственный технический университет, Барнаул

²Тверской государственный университет, Тверь

Исследование структурных характеристик металлических наночастиц имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. В последнее время для исследования наносистем используются различные методы вычислительной физики. Наиболее популярными из них являются метод молекулярной динамики и метод Монте-Карло [1]. Одним из подходов исследования фазового перехода кристалл/жидкость может служить исследование массива координат атомов нанокластера, получаемого в процессе моделирования. Из таких массивов можно извлечь следующую информацию об объекте: радиальные функции распределения, средние значения координационных чисел, локальную плотность, распределение кристаллических структур в нанокластере (ГЦК, ГПУ и т.д.). Для исследования структуры металлических объектов можно использовать в частности программный продукт Ovito [2], который предоставляет широкий спектр алгоритмов для исследования структурных и других характеристик наносистем.

В данной работе на примере исследования локальной плотности атомов нанокластера золота от расстояния до центра инерции показан процесс изменения внутренней структуры нанокластера, что подтверждается расчетами первых координационных чисел $\langle Z_1 \rangle$, для атомов, входящих в состав нанокластера. Для исследования процесса плавления и кристаллизации нанокластеров золота применен метод Монте-Карло. Взаимодействие между атомами кластера задавалось многочастичным потенциалом Гупта [3]. Рассмотрим подробнее изменения, происходящие в структуре нанокластеров золота в процессе нагревания до температуры плавления с переходом до температур выше температуры фазового перехода для рассматриваемого размера нанокластера и дальнейшего охлаждения до исходной температуры. Подтверждением разрушения структуры служат графики приведенной локальной плотности атомов нанокластера золота в зависимости от расстояния до центра инерции. Приведенная локальная плотность определялась с помощью соотношения $\rho_{local} = \Delta N(r) / \Delta V(r) \cdot d^3$, где $\Delta N(r)$ — количество атомов в объеме $\Delta V(r) = V(r + \Delta r) - V(r)$, r — радиальная координата, т.е. расстояние от геометрического центра частицы, совпадающего с ее центром масс, $d = r_0$ — эффективный атомный диаметр. Будем предполагать, что форма наночастицы близка к сферической, поэтому

$V(r) = (4/3) \cdot \pi r^3$. Анализ зависимости локальной плотности $\rho_{local}(r)$ (рис. 1) показывает, что до плавления среднее значение локальной плотности $\bar{\rho}_{(s),local} \sim 1,21$, а после плавления $\bar{\rho}_{(l),local} \sim 0,98$, что соответствует существованию жидкой фазы.

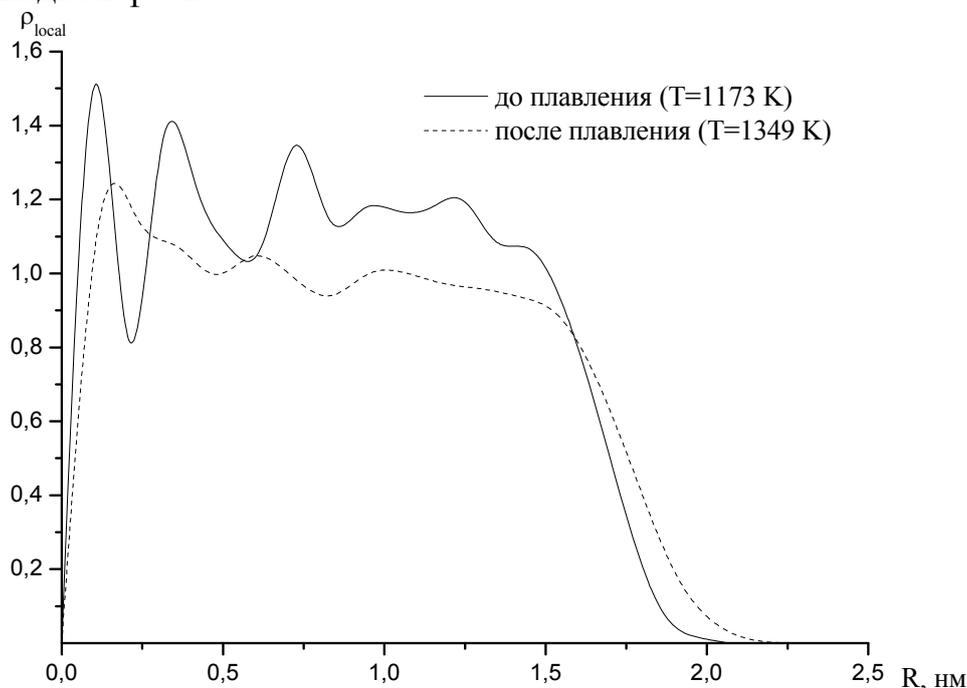


Рис. 1. Локальная плотность ρ_{local} атомов нанокластера золота от расстояния до центра инерции

Данный результат представляется достаточно интересным. Во-первых, для массивной фазы ГЦК структуры приведенная плотность может быть найдена следующим образом $\rho_{bulk}^{(s)} = (4/a^3) \cdot d^3$, где a — параметр решетки для макроскопического кристалла золота. Таким образом, оценка приведенной плотности для массивной фазы дает значение $\rho_{bulk}^{(s)} \sim 1,41$, т.е. $\rho_{bulk}^{(s)} > \bar{\rho}_{(s),local}$, что позволяет сделать вывод о том, что для нанокластеров вблизи точки плавления существует область «предплавления», т.е. нанокластер может обладать поверхностным слоем — «жидкой» шубой толщиной δ при температуре ниже температуры плавления характерного для данного размера нанокластера. Данная теория рассматривалась как в наших предыдущих работах [4], так и другими авторами [5]. Во-вторых, для качественной оценки значения приведенной плотности макроскопической жидкой фазы можно воспользоваться критерием И.З. Фишера [6], согласно которому для простого флюида собственный объем атома равен половине объ-

ема, приходящегося на один атом жидкости при температуре плавления $\rho_{bulk}^{(l)} = 3/\pi \sim 0,96$.

На рис. 2 представлены мгновенные конфигурации атомов в процессе нагревания кластера при различных температурах. Видно, что при температуре 293 К нанокластер факторизуется на две части – внутренние атомы, представленные ГЦК структурой и поверхностные, структуру которых невозможно распознать.

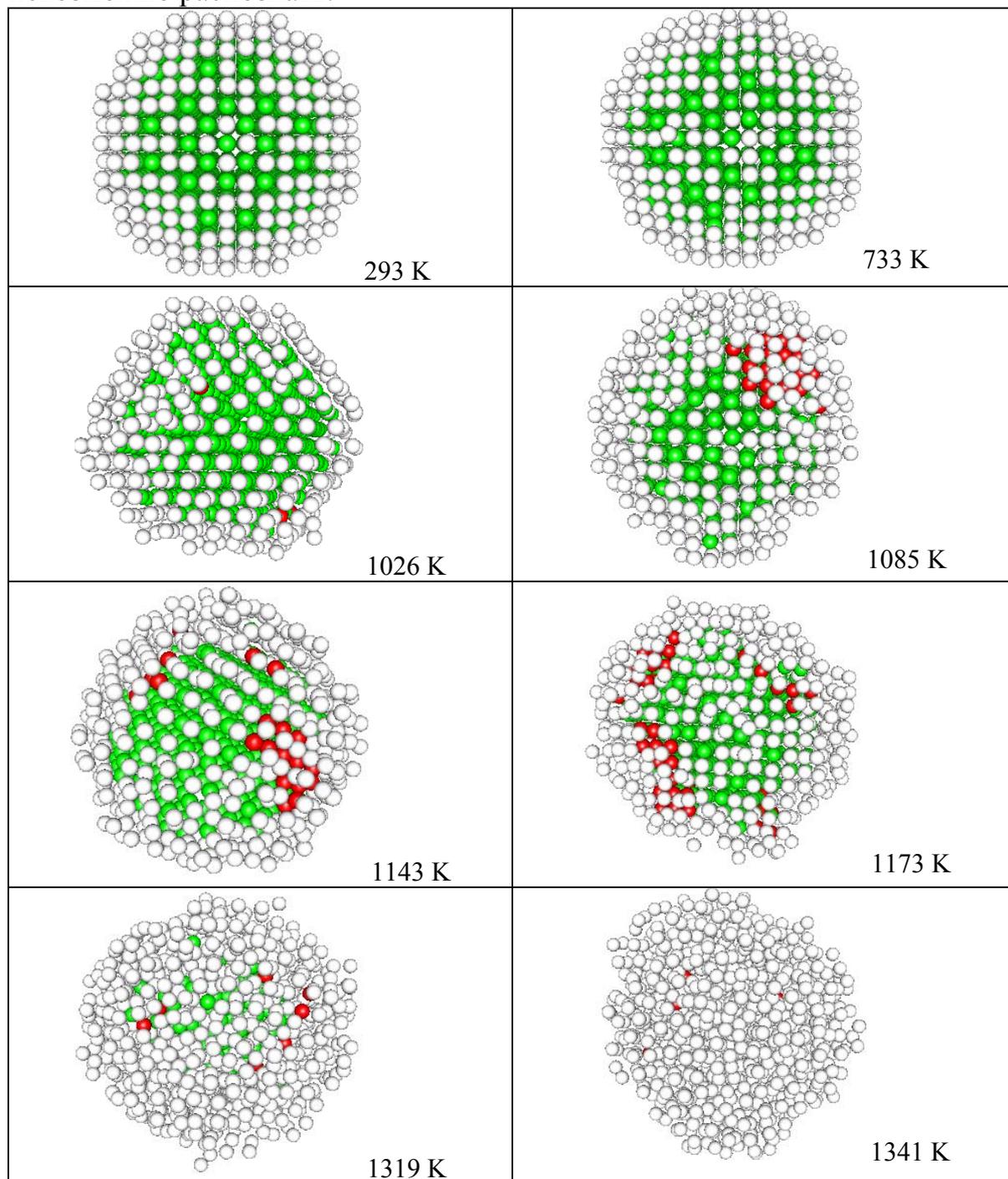


Рис. 2. Структурные превращения в нанокластере Au_{1055} в процессе нагревания. Зеленый цвет — ГЦК, красный — ГПУ, белый — структура не распознана

В процессе нагревания на поверхности внутренних атомов появляются ГПУ атомы. Их наибольшая доля приходится на температурный интервал 1018—1319 К и в среднем составляет ~2,15 %. В то же время, доля ГЦК атомов падает и в окрестности фазового перехода (1311 К) скачком падает до нуля. После фазового перехода доля нераспознанных атомов колеблется около 100 %, что свидетельствует о переходе нанокластера в жидкое состояние. На рис. 3 представлен обратный процесс охлаждения того же нанокластера.

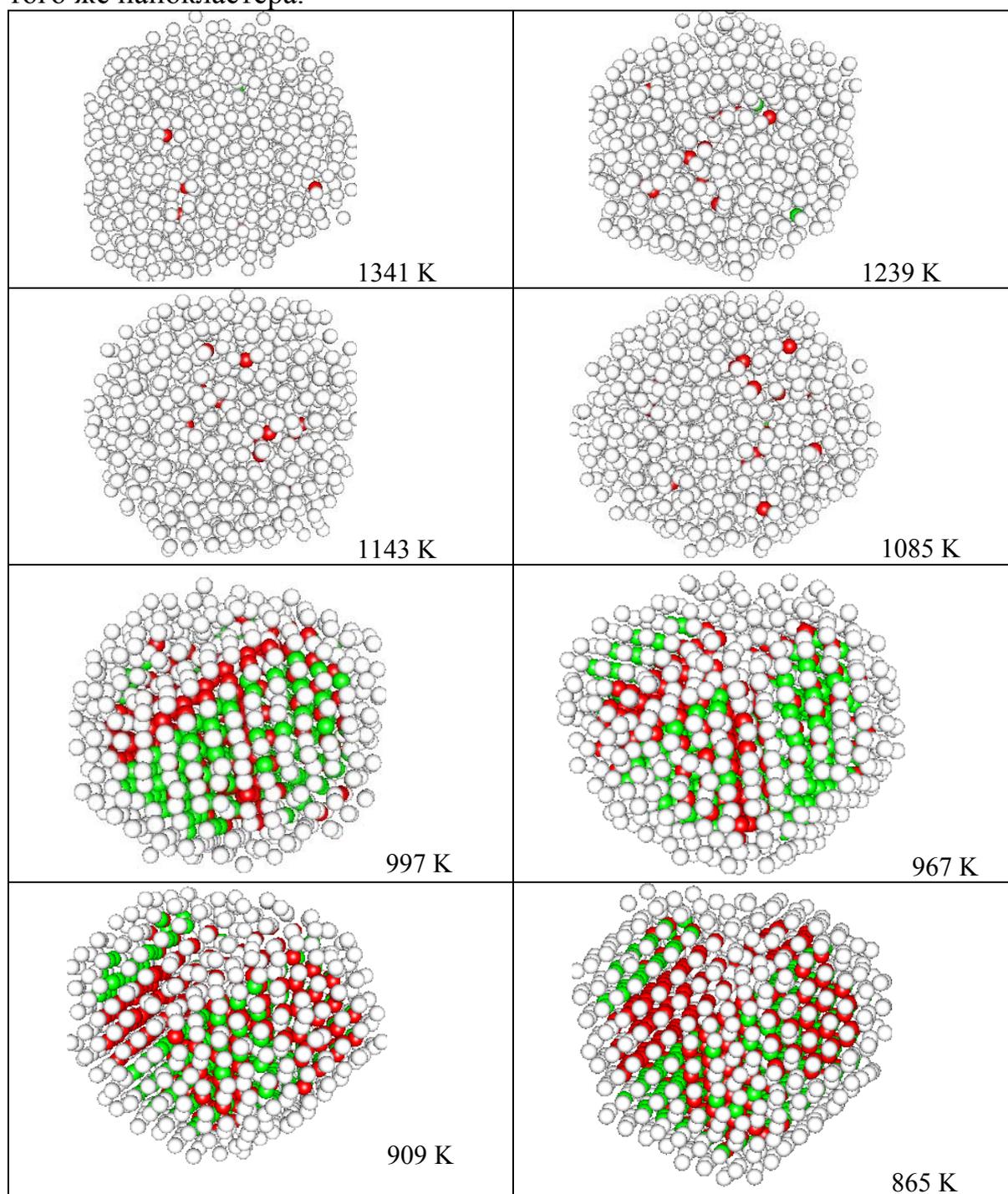


Рис. 3. Структурные превращения в нанокластере Au_{1055} в процессе охлаждения. Зеленый цвет — ГЦК, красный — ГП, белый — структура не распознана

Видно, что в интервале температур 1341—1085 К появляются зародыши ГПУ структуры и небольшое количество ГЦК структуры. Однако при температуре 997 К (окрестность точки кристаллизации) происходит резкое увеличение, как ГПУ атомов, так и ГЦК атомов приблизительно в равном отношении. При этом слои ГЦК структуры чередуются со слоями ГПУ структуры, т.е. четко формируются зоны, в которых представлена лишь одна определенная конфигурация атомов.

Таким образом, на основе сравнения приведенной плотности для массивной фазы и приведенной локальной плотности нанокластера установлено, для нанокластеров вблизи точки плавления существует область «предплавления», характеризующаяся наличием поверхностного слоя – «жидкой» шубы толщиной δ . На примере нанокластера Au₁₀₅₅ показаны структурные превращения в процессе плавления и последующей кристаллизации. В области последующей кристаллизации системы наблюдается возникновение как ГЦК структур, так и ГПУ структур, при этом для исследованных нами систем установлен факт формирование отдельных зон – полосовых структур (см. рис. 3), аналогичные структуры наблюдались в частности в работе [7].

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 14-13-01425).

Литература

1. Metropolis N., Ulam S. The Monte-Carlo Method // Journal of American Statistical Association. – 1949. – V. 44. – № 247. – P. 335-341.
2. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO - the open visualization tool // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 18. – V. 1. – P. 015012-1-015012-7.
3. Wilson N.T., Johnson R.L. A theoretical study of atom ordering in copper-gold nanoalloy cluster // Journal of Material Chemistry. – 2002. – V. 12. – P. 2913-2922.
4. Сдобняков Н.Ю. и др. О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – №5. – С. 109-112.
5. Юров В.М. и др. Толщина поверхностного слоя металлов // ЭНЖ Современные проблемы науки и образования. 2012. № 5.
6. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. – М.: Физматгиз, 1961. – 280 с.
7. Perevezentsev V.N. The theory of evolution of the microstructure of superplastic alloys and ceramics // Superplasticity. 60 years after Pearson. – London: Bourne Press, 1995. – P. 51-59.

THE INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL
TRANSFORMATIONS OF THE COLD NANOCLUSTERS
IN MELTING/CRYSTALLIZATION PROCESS

Myasnichenko V.S., Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N.

In this work the investigation of the structural transformation of the gold nanoclusters in the melting/crystallization process has been carried out. The possibility of the determination of the phase transition temperature has been shown by the temperature dependence of the local density. The process of the forming FCC/HCP structures for gold nanoclusters during melting and crystallization has been described.

Keywords: *gold nanoclusters, melting and crystallization, Monte-Carlo method, Gupta potential, local density, FCC structure, HCP structure*

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И
ПОВЕРХНОСТНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ПЛЕНОК
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ФОТОННОМ ОТЖИГЕ

Шубин Н.Е., Козырев Е.Н., Гончаров И.Н., Стратейчук Д.М., Аскеров Р.О.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ
kozyrev@skgmi-gtu.ru

Рассмотрены материалы, посвященные фотонному отжигу как когерентным так и не когерентным лучами и его влияние на параметры оксидных пленок алюминия, поверхностных и объемных свойств. Получены условия и режимы фотонного отжига для лучшей упорядоченности пор оксида алюминия.

Современные методы обработки диэлектриков и полупроводников – сложные технологические операции – используют кроме обычного отжига на атмосфере фотонный отжиг как когерентным, так и некогерентным лучами [1, 2]. Фотонный отжиг приводит к увеличению адгезии пленок диэлектриков и полупроводников к увеличению адгезии пленок к подложкам, уменьшению переходного сопротивления и т.д.

В литературе отсутствуют данные по влиянию фотонного отжига на параметры оксидных пленок алюминия, поверхностных и объемных свойств, поскольку фотонный отжиг осуществляется в вакуумных объемах, при нейтральной атмосфере.

Проведение высокотемпературных исследований поверхностных свойств материалов имеет особенности, которые могут значительно влиять на их свойства и характеристики.

Для фотонного отжига использовалось излучение неодимового лазера с длиной волны 1,06 мкм и длительностью 10^{-3} с в диапазоне плотности энергии излучения 20—60 Дж/см².

Для изучения микроструктуры пленок оксида алюминия использовался атомно-силовой микроскоп SOLVER-NEXT. Образцы пленок оксида алюминия исследовались в режиме атомно-силовой микроскопии.

В качестве исходного материала использовался высокочистый алюминий А-99 (99,999 %).

Подготовка поверхности образцов состояла из следующих операций:
I стадия – обезжиривание пластин (промывка в ацетоне);
II стадия – стадия термическая обработка при 823 К в течение 3 часов;
III стадия – механическая обработка поверхности абразивными материалами;
IV стадия – химическая полировка;
V стадия – электрохимическая полировка.

Оценка чистоты и состояния поверхности подложек алюминия после каждой стадии обработки проводилась на микроскопе Ergaval Carl Zeiss Jena, Germany при увеличении $\times 250$.

После электрохимической полировки пленки алюминия подвергались двухступенчатому анодированию.

Была проведена серия экспериментов (при изготовлении образцов более 50 шт.) при различных температурах электролитов и напряжений анодирования, составах сложных электролитов.

Параметры экспериментов для оптимизированных образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры анодирования образцов пористого оксида алюминия

№ п/п		№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8
Электролит		1,7 % $C_2H_2O_4$			20 % H_2SO_4		0,2 М H_3PO_4		
τ , мин	I стадия	10	10	10	20	20	15	15	15
	II стадия	180	180	180	180	180	160	160	160
U , В	I стадия	70-75	65-70	65-70	19-20	19-20	127	129	129
	II стадия	65-70	65-70	65-70	19-20	19-20	127	129	129
j , мА/см ²	I стадия	0,033	0,033	0,033	0,066	0,066	0,017	0,017	0,017
	II стадия	0,033	0,033	0,033	0,066	0,066	0,017	0,017	0,017
T , °С	I стадия	20	10	18	1	1	16	18	20
	II стадия	20	10	18	1	1	16	18	20
D^*p , нм		19,4	20,8	20,6	21	21,7	23,2	22,4	22,7
n^{**} , см ⁻² , 10^{10}		1,7	2,0	1,9	2,5	2,3	4,7	3,1	3,3

Примечание: Средний диаметр пор d_n : $d_n = 3,64 + 18,9 \cdot (U_a / U_a^{\text{макс}})$, плотность пор n : $n = 1,6 \cdot 10^{12} \exp[-4,76 \cdot (U_a / U_a^{\text{макс}})]$, где $U_a^{\text{макс}}$ – предельное значение напряжения.

Для этого пластины алюминия после предварительной подготовки, описанной выше, подвергались первому анодному окислению. Анодирование проводили в течение различного времени (длительность первого окисления определяет степень упорядочения в конечной структуре), в электролитах: 20 % H_2SO_4 , в 1,7 % $H_2C_2O_4$, в 0,2 М растворе H_3PO_4 .

Так как поры возникают на поверхности алюминия случайно, то их первоначальное расположение неупорядочено. Однако в процессе длительного окисления существенную роль начинают играть отталкивающие силы между соседними порами, что приводит к самоупорядочению микроструктуры пленки.

После этого пленка Al_2O_3 селективно удалялась в растворе, содержащем 10 % H_3PO_4 (дистиллированная вода — 220 мл, ортофосфорная кислота — 30 мл), нагретом до $T = 70$ °С при постоянном перемешивании, а уже структурированная поверхность пластины подвергалась второму анодному окислению в аналогичных условиях.

Диаметром ячеек в пленке оксида алюминия можно управлять подбором температуры анодирования. Установлено, что средний диаметр ячейки линейно зависит от температуры анодирования. С понижением температуры анодирования увеличивается.

Структура пленок исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа. Проведение исследований влияния фотонного отжига на структурно-морфологические изменения, происходящие в пленках оксида алюминия при их нагреве, происходило при термических воздействиях в диапазоне температур 773—1723 К.

На рисунке 1. приведена поверхность пленки оксида алюминия до фотонного отжига.

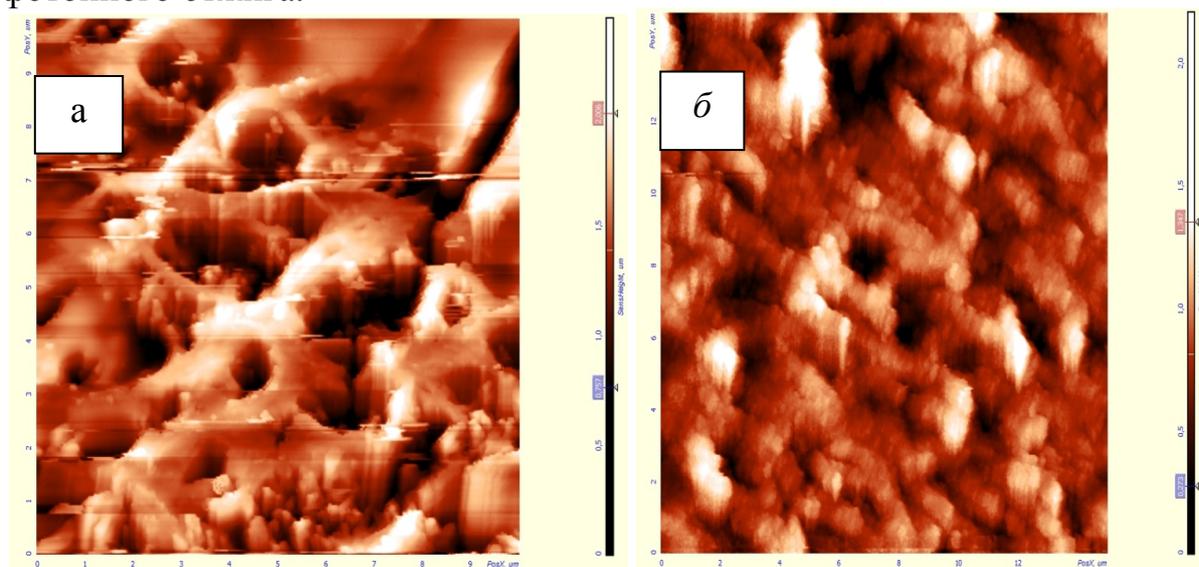


Рисунок 1. Вид поверхности пленок Al₂O₃ до фотонного отжига: образец № 1 (а) и образец № 2 (б). Согласно таблице 1

Поверхности образцов оксида алюминия представляют собой пористую структуру. Поры неупорядочены, размер пор 0,1—1 мкм, расстояние между порами 1—5 мкм.

На рисунке 2. приведена поверхность пленок оксида алюминия после фотонного отжига при температуре 823 К в течение 7 часов.

Как видно из рисунка, поверхность пленки представляет собой достаточно регулярную ячеистую структуру. Среднее значение эффективного диаметра ячейки 270 ± 5 нм.

Неотожженные пленки оксида алюминия характеризуются шероховатой поверхностью. Неровности имеют вид остроконечных выступов со средней высотой 20-25 нм. Их можно считать типичными для данного вида пленок. Эти особенности рельефа можно объяснить наличием локальных упругих напряжений в местах выхода микродефектов.

Отожженные пленки характеризуются относительно гладкой поверхностью. Неровности имеют вид дискообразных выступов или холмиков со средней высотой 20—25 нм, периодом до 400 нм и средней плотностью до $1 \cdot 10^6$ см².

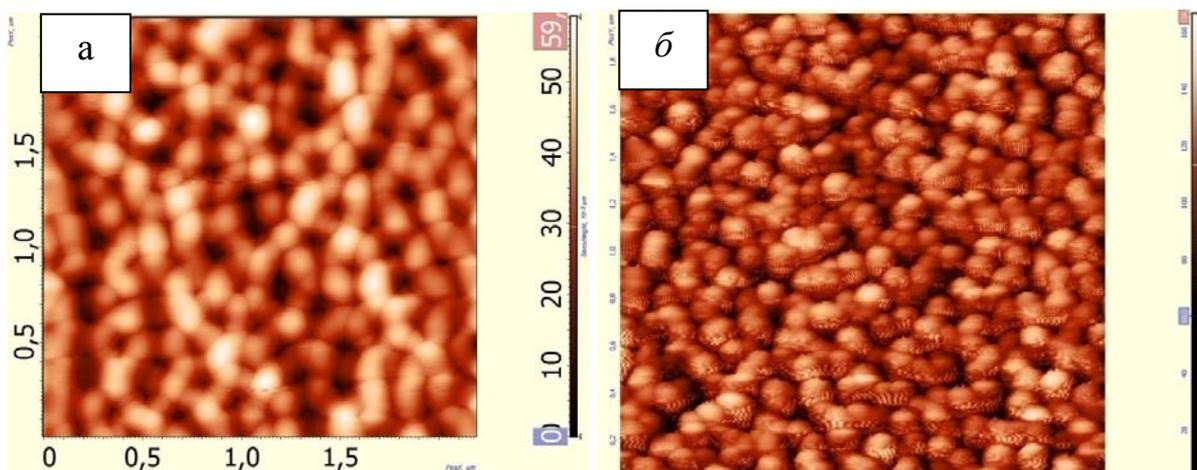


Рисунок 2. Вид поверхности пленок Al_2O_3 после фотонного отжига: образец № 1 (а) и образец № 2 (б)

Исследования показали, что после фотонного отжига при температурах от 1723 К до 850 К поверхность пленок оксида алюминия имеет меньшую шероховатость, нежели при печном отжиге на атмосфере, что позволит в дальнейшем улучшить адгезию поверхности микроканальных структур (МКС) на оксиде алюминия к омическим контактам. Зависимость контактного сопротивления хрома на пленке оксида алюминия приведена на рисунке 3.

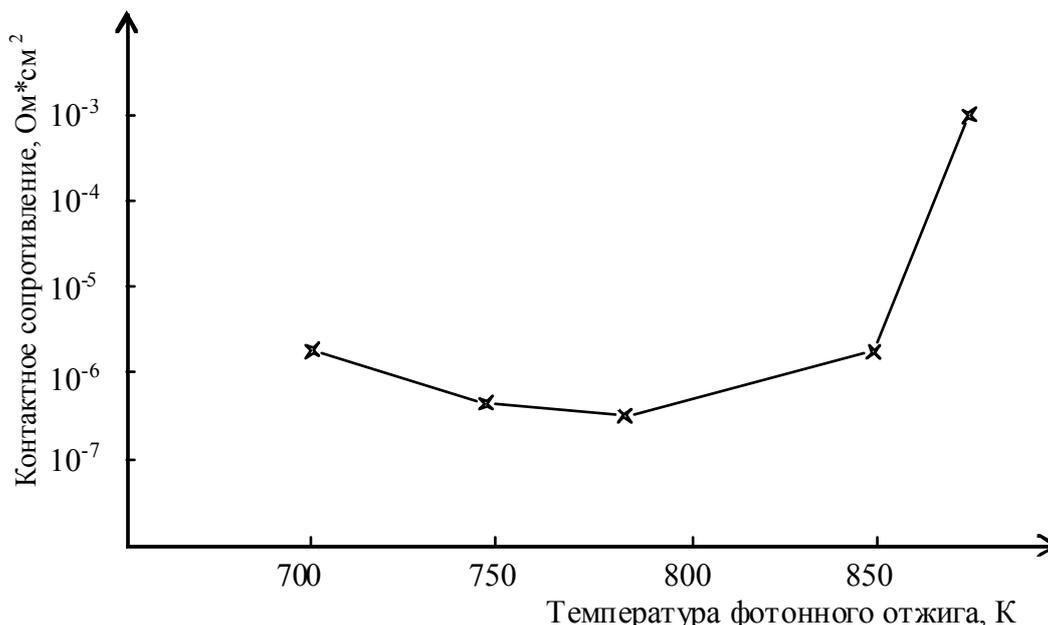


Рисунок 3. Зависимость контактного сопротивления МКС на оксиде алюминия при фотонном отжиге (без отжига – $2,5 \cdot 10^{-2}$ Ом*см²)

Из рисунка 3 видно, что оптимальный при этом минимум контактного сопротивления наблюдается при 780 К и равен $1,3 \cdot 10^{-6}$ Ом*см².

Также исследования показали повышение прочности на статический изгиб и микротвердость приповерхностного слоя пленок оксида алюминия, что весьма важно для увеличения механической прочности микроканальных структур.

Заключение

1. Установлено, что при фотонном отжиге при температурах от 850 К до 1730 К поверхность пленок оксида алюминия имеет меньшую шероховатость, нежели при печном отжиге на атмосфере, приводящее в дальнейшем к увеличению адгезии поверхности МКС к омическим контактам.

2. Установлено, что при фотонном отжиге пленок оксида алюминия увеличивается на 20—20 % механическая прочность пленок (прочность на статический изгиб и микротвердость).

Литература

1. Двуреченский А.В., Качурин Г.А., Нидаев К.В., Смирнов Л.С. Импульсный фотонный отжиг полупроводниковых материалов. –М.: Наука, 1980. -180 с.
2. Королькова И., Крысов Г.А., Синьков Ю.П. Лазерный отжиг ионно-имплантированных слоев в тонких металлизированных кремниевых структурах // Электронная техника, сер. Электроника СВЧ. – 1986. - № 7. - С. 65-71.
3. Востур В.Г., Лыба О.М., Ермаков А.В. Исследование взаимодействия лазерного излучения на действие поликремниевых слоев // Материалы 2 конф. молод. ученых физфака Львов. ун-та. Львов, 25-29 апр. 1986 г./ Львов. – Изд-во Львовского ун-та. – 1986. - 146 с.
4. Демчук А.А., Пристрел А.М., Данилович Н.И., Лабунов В.А. Образование поверхностных периодических структур на кремнии при воздействии лазерного излучения миллисекундной длительности // Журнал технической физики. – 1986. - Т. 56. - № 4. - С. 810-813.
5. Kellock A.J., Nyberg G.L., Williams J.S. Thin film adhesion improvement under photon irradiation // J. Vacuum. - 1985. - V. 35. - № 12. - P. 625-628.
6. Yokota Katsuhiko, Nuta Kenji et. al. Halogen and mercury lamp annealing of arsenic implanted in to silicon // Jap. J. Appl phys. – 1987. - № 2. - P. 87-89.

STRUCTURE AND SURFACE RESISTANCE FILM ALUMINUM OXIDE PHOTOTHERMAL

Shubin N.Ye., Kozyrev Ye.N., Goncharov I.N., Strateichuk D.M., Askerov R.O.

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz
kozyrev@skgmi-gtu.ru

Examined materials on RPP as coherent and not coherent beams and its effect on the performance of aluminum oxide films, surface and bulk properties. We obtain conditions and modes of RPP for better ordering long alumina.

СЕКЦИЯ 2

**ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
МАТЕРИАЛОВ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ**

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК В СИСТЕМЕ SiC-AlN МАГНЕТРОННЫМ
РАСПЫЛЕНИЕМ: СТРУКТУРА Me/SiC-AlN/SiCСафаралиев Г.К., Билалов Б.А., Курбанов М.К., Рамазанов Ш.М.,
Ахмедов Р.Р.

Дагестанский государственный университет, Махачкала

Твердые растворы $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ позволяют существенно расширять диапазон важнейших электрофизических свойств SiC, открывают большие возможности при создании новых оптоэлектронных и высокотемпературных приборов. Благодаря большой ширине запрещенной зоны (от 3 до 6 эВ) твердые растворы $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ могут быть использованы в полупроводниковых приборах, эксплуатирующихся в экстремальных условиях высоких температур, повышенной радиации и химически агрессивных воздействий.

Твердые растворы $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ также перспективны для применения в структурах с поверхностными барьерами: в высоковольтных диодах, транзисторах и т. д. К примеру, свойства диода Шоттки на основе структуры $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x/\text{SiC}$ можно изменять в широких пределах: выбором барьерного металла, концентрации x в твердом растворе, степени легирования подложки и т.д. Применение широкозонного полупроводника в роли подзатворной области значительно уменьшает токи утечки затвора, а также увеличивает предельную рабочую температуру диодов и транзисторов.

Пленки $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ получали методом магнетронного распыления составной мишени SiC с Al [1]. Диапазон толщин полученных слоев твердого раствора $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ составлял от сотен нанометров до десятка микрометров. Толщину пленок измеряли микроинтерферометром МИИ-4 Линника. Погрешность в измерении толщины составляла порядка 10 %.

Использование составных мишеней позволяет дозировать, концентрацию атомов Si, C, Al в получаемой пленке, путем изменения площади покрытой алюминием на поверхности мишени SiC ($S_{\text{Al}}/S_{\text{SiC}}$), концентрацию атомов азота в синтезируемых пленках регулируется изменением соотношения $P_{\text{N}}/P_{\text{Ar}}$. Толщина металлического слоя на поверхности составной мишени составляло 300—500 мкм.

Структура эпитаксиальных пленок $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ исследовалась методом рентгенодифракционного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 с использованием отфильтрованного $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения ($\lambda_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$). Регистрация дифрагированного рентгеновского излучения в θ - 2θ режиме осуществлялась сцинтилляционным детектором, представляющим собой сочетание кристалла — сцинтиллятора NaI и фотоэлектронного умножителя. Размеры рентгеновского пучка, щелей: $DS = 0,5^\circ$, $SS = 0,5^\circ$, $RS = 0,3 \text{ мм}$. Рентгеновские дифрактограммы получали как от подложки 6H-SiC, так и от эпитаксиальной пленки $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ [2].

Для определения параметров кристаллических решеток эпитаксиальных пленок была выбрана линия (002) в интервале от 35,1 до 36,5°. Твердый раствор $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ располагается между рефлексами (006) от 6H-SiC и (002) от 2H-AlN. Точность определения параметров решетки на данном этапе исследований составляла $\sim 0,001 \text{ \AA}$. Кристаллическое совершенство подложки и полученной пленки $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ оценивали по величине полной ширины на половине высоты (FWHM). На дифрактограмме пики и значения FWHM для слоев $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ определялись с помощью программного обеспечения Rietveld, встроенного в дифрактометр.

Вследствие большой интенсивности пика (006) от подложки на его фоне появляется малый пик, полученные линии располагаются между стандартными значениями монокристаллических SiC и AlN, что говорит об образовании твердых растворов $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ в диапазоне концентраций $0 \leq x \leq 1$. На рис. 1 показана дифрактограмма от структуры $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x/\text{SiC}$ при $x = 0,64$.

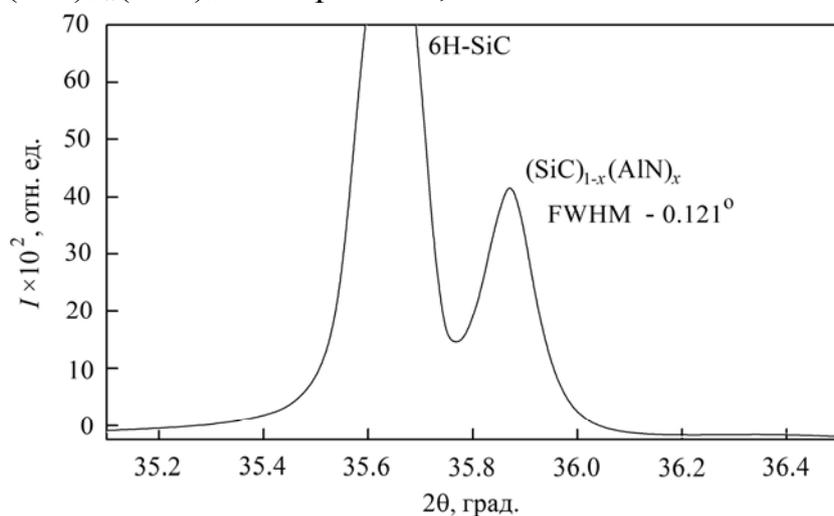


Рис. 1. Дифрактограмма от структуры $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x/6\text{H-SiC}$: при $x = 0,64$ с $\text{FWHM} = 0,121^\circ$

Кристаллы в системе SiC-AlN образуют твердые растворы изоморфного замещения. В соответствии с ионными радиусами атомы замещаются по механизму $\text{Si} \leftrightarrow \text{Al}$ и $\text{C} \leftrightarrow \text{N}$. При возрастании x кристаллическая решетка эпитаксиальной пленки перестраивается в вюрцитную структуру с образованием 2H- $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ с отличиями параметров решеток менее 1 %.

Для получения барьерных контактов использовались два метода — метод термического испарения и магнетронное распыление. Схематическое изображение получаемой структуры показано на рис. 2.

Омические контакты к структурам металл- $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x/\text{SiC}$ получали со стороны карбида кремния, из металлов Ni, Cr, Ti и Al. Для хорошей омичности одну сторону пластин 6H-SiC разрушали шлифованием алмазной пастой. Далее образцы очищались и промывались в дистиллированной воде. Полученные структуры термообработывались при температуре выше 750 °C.

Реальные контакты Шоттки, полученные на основе пленок $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ имеют, как правило, некоторый разброс параметров высоты

барьера по пластине. Кроме того, зачастую на ВАХ проявляются «утечки» в виде дополнительной (избыточной) компоненты тока. Получить методом ВАХ высоту барьера для структур с твердым раствором $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ было сложно и при каждом исследовании на одном и том же образце получались значения с высокой степенью погрешности. Высота барьера ϕ_B для пленок $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ при разных концентрациях x варьировалась от 0,7 до 2,6 эВ при использовании металлов: Ti, Ni, Cr.

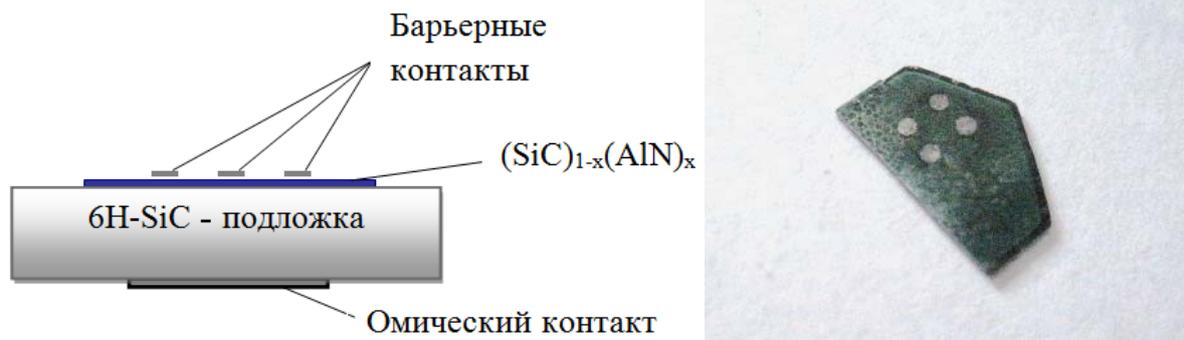


Рис. 2. Изображение структуры $\text{Me}/(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x/\text{SiC}$. Барьерные контакты Ni на поверхности структуры, площадь одного контакта $\sim 0,8 \text{ мм}^2$

Таким образом, изменение величины разброса падения напряжения в результате отжига может служить критерием улучшения (ухудшения) однородности границы раздела, а изменение средней величины падения напряжения - мерой изменения средней высоты барьера для поверхностно-барьерных структур в системе Металл/ $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$, как и для барьеров Шоттки на основе SiC.

Методами ВАХ, ВФХ и оптическим методом [3] определены экспериментальные значения высота потенциального барьера Шоттки для структур $\text{Me}/(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$. При анализе полученных результатов был замечен сильный рост зависимости высоты потенциального барьера от состава твердого раствора для структур Металл/ $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ при возрастании степени ионности полупроводника SiC ($x = 0$) к AlN ($x = 1$).

Литература

1. Патент RU № 2482229, Опубликовано: 20.05.2013. Бюл. №14, Способ получения эпитаксиальных пленок твердого раствора $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$, Рамазанов Ш.М., Курбанов М.К., Билалов Б.А., Сафаралиев Г.К.
2. Рамазанов Ш.М., Курбанов М.К., Сафаралиев Г.К., Билалов Б.А., Каргин Н. И., Гусев А.С., Структурные свойства эпитаксиальных пленок твердого раствора $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$, полученных магнетронным распылением составных мишеней SiC с Al // ПЖТФ – 2014. – Т. 40. – Вып.7. – С. 49—55.
3. Сафаралиев Г.К., Каргин Н. И., Курбанов М.К., Билалов Б.А., Рамазанов Ш.М., Гусев А.С. Исследование влияния параметров режимов обработки на высоту потенциального барьера структуры $\text{Me}/(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ // Вестник Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» – 2014. – Т. 3. № 1. – С. 63—67.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ПЛЕНОК
(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x} ($x=0,5\dots 1$) ДЛЯ ПРОЗРАЧНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ
Рембеза С.И., Плотникова Е.Ю., Кошелева Н.Н., Рембеза Е.С.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Тонкие пленки широкозонных металлооксидных полупроводников используются в качестве сенсорных элементов датчиков газов, как прозрачные проводящие покрытия солнечных элементов, а в последние годы как элементы изделий прозрачной электроники [1, 2]. Цель данной работы — синтезировать многокомпонентные пленки состава (SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}, ($x=0,5\dots 1$), изучить элементный состав, морфологию поверхности, оптические и электрические свойства и оценить возможности применения пленок разного состава в прозрачной электронике и в газовой сенсорике [3, 4].

Для изготовления тонких пленок состава (SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}, ($x=0,5\dots 1$) использовались чистые порошки SnO_2 (99,97) и ZnO (99,97), синтезированные гидротермальным методом в Анатолийском университете (г. Эскишехир, Турция) в рамках совместного Российско-Турецкого проекта РФФИ-TUBITAK. Из порошков SnO_2 и ZnO методом холодного прессования изготавливались керамические мишени в виде брусков размером 1×8 см². Керамические бруски, собранные в виде наборной мишени, содержали 23 фрагмента 1×8 см² SnO_2 и 5 фрагментов ZnO такого же размера, расположенных с переменным шагом, чтобы в одном режиме распыления можно было получить пленки SnO_2 с разным содержанием в них ZnO . Распыление мишеней SnO_2 и ZnO осуществлялось ионно-лучевым методом на переменном токе в атмосфере аргона в течение 5 часов. В качестве подложек образцов использовались 10 полосок стекла размером $76\times 25\times 1$ мм, которые располагались напротив мишеней на расстояниях 1,5 см от ее краев (рис. 1). Элементный состав образцов измерялся на краях всех 10 образцов через каждые 2,5 см вдоль всей подложки с помощью рентгеновского микроанализатора Jeol JXA-840. Атомная доля Sn и Zn определялась из сравнения спектров контролируемых пленок с эталонными образцами, а содержание кислорода рассчитывалось. После напыления на холодную подложку металлооксидные пленки имеют аморфную структуру. Для кристаллизации пленок и использования их в газовой сенсорике осуществляется длительный отжиг (до 10 часов) на воздухе при $T=500$ °C. На рис. 1 показано размещение вставок ZnO в мишени SnO_2 и распределение элементов Sn, Zn и O, измеренное на 10 образцах.

Как видно из рисунка 1, содержание Zn изменяется вдоль мишени от 13,58 % ат. в образце № 1 до 0,2 % ат. в образце № 10 почти монотонно, то есть от 28 % до 0,4 % оксида Zn, если считать его состав стехиометрическим. Все образцы после напыления имеют темно-оранжевый цвет, а после термообработки светлеют и становятся прозрачными в видимой области

оптического спектра. Наибольший интерес для газовой сенсорики представляют образцы SnO_2 с наименьшим содержанием Zn — это образцы № 8, № 9, № 10 с 0,7; 0,55; 0,2 % ат. Zn, соответственно. Эти же образцы обладают наибольшим электросопротивлением.

Для кристаллизации аморфных металлооксидных пленок образцы отжигались на воздухе при 500 °С. Длительность процесса отжига определялась стабилизацией электросопротивления образцов и достижением ими прозрачности в видимом диапазоне.

Морфология поверхности образца после отжига исследовалась на образцах № 3 (8,15 % ат. Zn) и № 8 (0,7 % ат. Zn). На рис. 2 приведено трехмерное изображение поверхности образца № 8. Шероховатость поверхности коррелирует с размерами зерен поликристалла. И в данном случае можно заключить, что поликристаллическая пленка характеризуется размером зерен порядка 20 нм. Следует иметь в виду, что кристаллы на поверхности пленки могут образовывать агломераты и увеличивать визуальные размеры зерен. Оценка размеров неоднородностей поверхности образца методом отображения фазы дает размеры неоднородностей порядка 30—40 нм, что сопоставимо с оценками размеров зерен из значений шероховатости поверхности и из полуширины линий на рентгеновских дифрактограммах.

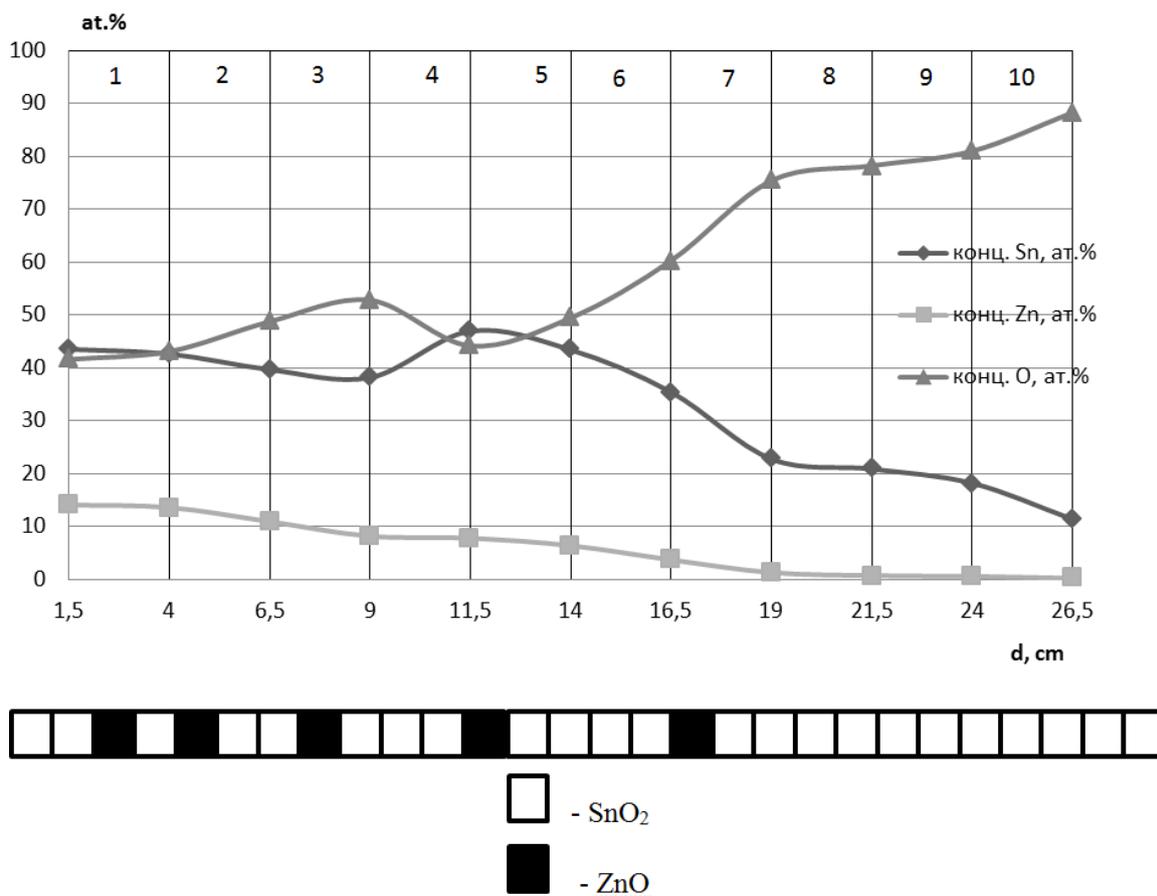


Рис. 1. Элементный состав пленки $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ и схема размещения фрагментов SnO_2 □ и ZnO ■ вдоль распыляемой мишени. В верхней части рисунка номера образцов

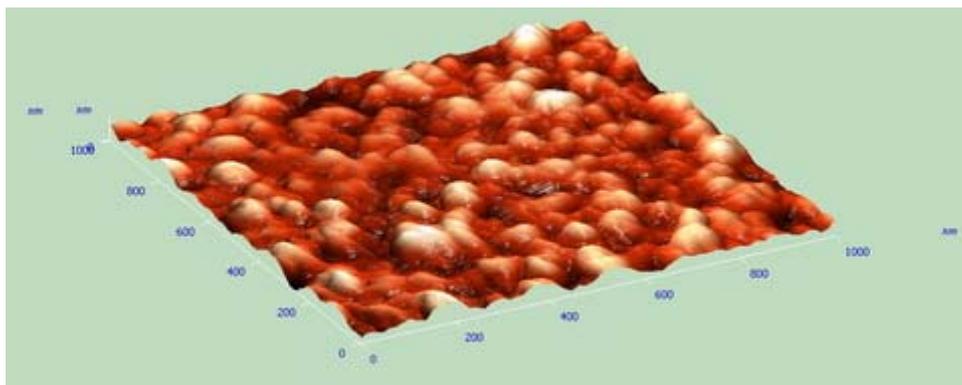


Рис. 2. АСМ-изображение образца № 8

Спектры оптического пропускания T (прозрачности) отоженных образцов показали, что в основном образцы характеризуются высокой степенью прозрачности (70—80 %) в видимом диапазоне. Зная толщину образцов (3—4 мкм), из спектров оптического пропускания можно построить спектры оптического поглощения α и определить ширину запрещенной зоны металлооксидной пленки. На рис. 3 приведены спектры оптического поглощения четырех образцов SnO_2 с разным содержанием Zn.

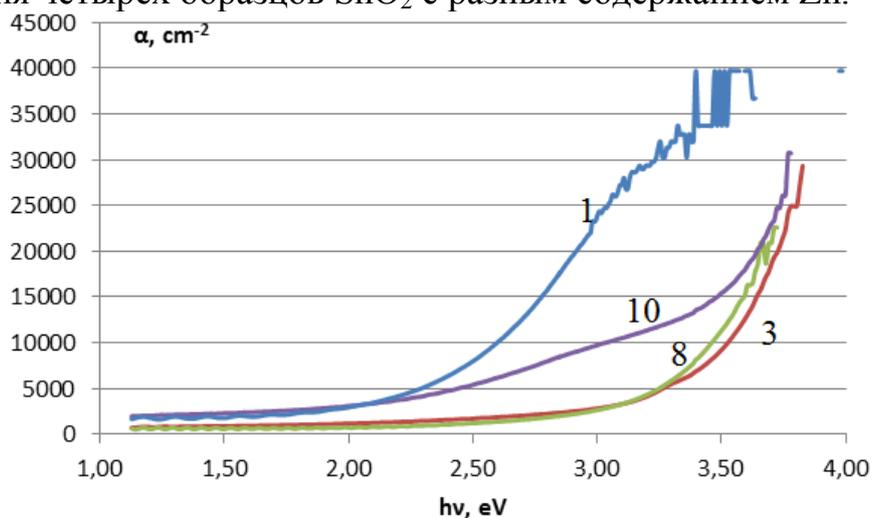


Рис. 3. Спектры оптического поглощения $\alpha=f(h\nu)$ образцов, содержащих разные концентрации цинка № 1 (13,58), № 3 (8,16), № 8 (0,7), № 10 (0,2)

Для правильного определения ширины запрещенной зоны любого полупроводника необходимо знать характер межзонных переходов в нем. Для прямых вертикальных переходов коэффициент поглощения пропорционален корню квадратному от энергии светового кванта, а для непрямозонных переходов $\alpha \propto (h\nu)^2$. Если структура зон неизвестна, то ее можно определить из вида спектров поглощения. В нашем случае оказалось, что спектры поглощения лучше спрямляются в координатах $\alpha^2=f(h\nu)$, то есть основной вклад в спектр поглощения $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ дают прямые межзонные переходы.

Удельное электросопротивление образцов $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$, содержащих от 2 до приблизительно 14 % ат. примеси Zn (№№ 1—7), изменяется мало и составляет 0,5—0,7 Ом·см. И только у образцов №№ 8—10 с содержанием примеси Zn от 0,7 до 0,2 % ат. сопротивление пленок возрастает от десятков до тысяч Ом·см. Этот результат может быть обусловлен тем, что в кристаллической решетке SnO_2 при малых количествах примеси Zn возможно частичное замещение атомов четырехвалентного олова атомами двухвалентного цинка, выступающего в качестве акцептора, компенсирующего донорные уровни SnO_2 .

Таким образом, нами синтезированы прозрачные, высокопроводящие пленки $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ с содержанием Zn от 1 до 13,58 % ат., пригодные для использования в изделиях прозрачной электроники. В то же время, высокоомные образцы №№ 8—10 с содержанием цинка менее 0,7 % ат, могут представлять интерес как материалы для газовой сенсорики.

Выводы

1. Из высокочистых порошков SnO_2 (99,97) и ZnO (49,47), синтезированных гидротермальным методом, приготовлены керамические мишени, распылением которых ионно-лучевым методом на переменном токе изготовлены аморфные пленки $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ ($x=0,5\dots 1$) переменного состава.

2. Методом рентгеновского микроанализа определен элементный состав в 10 образцах полученных пленок и установлено, что содержание примеси Zn в разных образцах вдоль подложки, изменяется от 0,2 до почти 14 % ат, а соответствующее стехиометрическое содержание оксида цинка от 0,4 до 28 % ат.

3. В результате высокотемпературной (500 °C) кристаллизации пленок на воздухе получены наноструктурированные поликристаллические образцы, размер зерна в которых (20—30 нм) зависит от элементного состава образцов. Увеличение концентрации Zn в образцах приводит к значительному увеличению времени или температуры кристаллизации.

4. Из спектров оптического пропускания и поглощения определена высокая (порядка 70—80 %) прозрачность образцов в видимом диапазоне и зависимость ширины запрещенной зоны от элементного состава пленок.

5. Исследованы электрические параметры пленок $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ ($x=0,5\dots 1$) и установлено, что составы с $x=0,7\dots 0,96$ обладают высокой прозрачностью и электропроводностью, равной 0,5—0,7 Ом·см и могут быть использованы в изделиях прозрачной электроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке международного Российско-Турецкого гранта РФФИ-TUBITAK №12-02-91373-СТ_a и Государственного задания Министерства науки и образования № 2.1288.2011.

Литература

1. Каттралл Р.В. Химические сенсоры. М.: Научный мир, 2000. 144 с.
2. Wager J.F. Transparent electronics // Science, 2003. V.300. P. 1245—1246.
3. Watson J., Ihokura K., Coles G.S.V. The indium oxide gas sensor // Meas. Sci. Technol. 1993. № 4. P. 711—719.
4. Виглеб Г. Датчики, М.: Мир, 1989, 196 с.

SYNTHESIS AND SPECIFICATIONS OF MULTICOMPONENT METAL OXIDE FILMS $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ ($x=1-0,5$) FOR TRANSPARENT ELECTRONICS

S.I. Rembeza, E.Yu. Plotnikova, N.N. Kosheleva, E.S. Rembeza

Voronezh State Technical University

Thin films $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ ($x=0,5...1$) were prepared by AC ion-beam sputtering of ceramic targets made from pure powders SnO_2 (99,97) and ZnO (99,97). Thin films SnO_2 with Zn content from 0,2 up to 14 at. % were prepared. After annealing the surface morphology of the films were studied, grain size were estimated, resistivity, transparency and gap width in dependence on film composition was measured. Film composition suitable for gas sensors and transparent electronics applications was determined.

Keywords: *multicomponent films, element composition, surface morphology, transparency, electroresistivity, gas sensitivity.*

ВЛИЯНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА
ГАЗОВУЮ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПЛЕНОК SnO₂,
ЛЕГИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ И ПАЛЛАДИЕМ

Рембеза С.И., Свистова Т.В., Багнюков К.Н.,
Овсянников С.В., Аль-Тамееми В.М.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Твердотельные полупроводниковые сенсоры на основе металлоксидных полупроводников SnO₂ и ZnO [1] реагируют на присутствие в атмосфере широкого спектра газов изменением электросопротивления. Они обладают малым временем отклика на изменение концентрации газа при температуре несколько сотен градусов Цельсия и высокой чувствительностью, позволяющей определять присутствие большинства неорганических и органических газов при концентрациях всего несколько пропромилле в воздухе. Недостатком существующих твердотельных сенсоров газов является их невысокая селективность и необходимость работы при высоких температурах. Проблема избирательности и снижения рабочих температур сенсоров решается с помощью введения примесных добавок и каталитических покрытий [2].

Еще одним способом активации адсорбционных процессов на поверхностных состояниях полупроводникового сенсора является оптическое воздействие на сенсорные элементы. Известно, что излучение оптического диапазона от мощных ультрафиолетовых источников может значительно улучшить чувствительность металлоксидного датчика газов за счет оптической активации поверхностных состояний [3, 4]. Освещение металлоксидного датчика газов излучением, сравнимым с шириной запрещенной зоны оксида металла, может снизить обычно высокую рабочую температуру датчика до комнатной температуры. Это позволяет использовать его в тех областях, где недопустимо работать при более высокой температуре, тем самым, расширяя диапазон применения и снижая потребляемую мощность. Однако, используемые в ранних работах, источники светового излучения в виде мощных стационарных ксеноновых и ртутных ламп не пригодны для практического использования совместно с портативными датчиками газов с автономным питанием. В этом случае удобно использовать светодиоды фиолетового и ультрафиолетового диапазонов длин волн.

Целью работы являлось исследование возможности повышения газовой чувствительности сенсоров на основе SnO₂, легированных серебром и палладием, с помощью оптического излучения маломощных светодиодов.

Объект исследования — кристалл газового датчика размером 1×1×0,12 мм³, содержащий следующие элементы: нагреватель и контакты для чувствительного слоя в виде встречно-штыревой структуры из плати-

ны и два газочувствительных элемента (ЧЭ) на основе диоксида олова, один из которых легирован серебром или палладием, а второй чувствительный элемент оставлен нелегированным и использован для сравнительной характеристики (рис. 1). Толщина газочувствительной пленки 250 нм. Локальное легирование раствором нитрида серебра (6 мМ) или хлорида палладия (6 мМ) осуществлялось методом пропитки поверхности чувствительного элемента датчика. Тонкопленочный платиновый нагреватель датчика позволяет увеличивать температуры сенсора до 450—500 °С и осуществлять десорбцию поверхности сенсора после измерений или длительного хранения на воздухе. Кристалл датчика монтируют в стандартный металлокерамический корпус интегральной схемы, что облегчает изготовление электрической схемы измерений сопротивлений сенсоров и подачи напряжений при нагревании датчика. Тестовые структуры датчиков, длительно хранившиеся на воздухе, отжигались при температуре 400 °С для десорбции атмосферных газов с поверхности SnO₂.

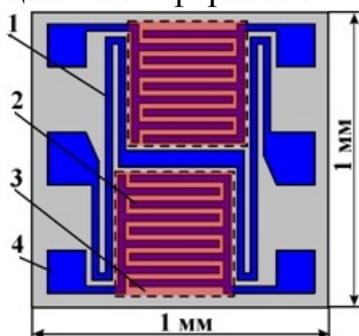


Рис. 1. Топология кристалла газового датчика: 1 — платиновый меандр нагревателя; 2 — встречно-штыревые электроды сенсорного элемента; 3 — газочувствительная пленка SnO₂; 4 — контактные площадки

Для измерения сопротивлений сенсорной пленки использовались мультиметры фирмы Mastech серии MY64 с пределом значений контролируемых сопротивлений до 200 МОм. Нагрев датчика осуществлялся с помощью источника постоянного стабилизированного напряжения НУ3010Е 0—30 В / 0—10 А.

Для облучения использовали фиолетовый светодиод ARL2-5213 UVC с длиной волны 400 нм и мощностью 76 мВт, который располагался на расстоянии 2 мм от газочувствительной пленки. При исследовании влияния светового воздействия на параметры тестовой структуры измерения проводились в герметичной измерительной ячейке объемом 10 л со светонепроницаемой оболочкой.

Газовая чувствительность S_g определялась, как отношение сопротивления пленки на воздухе R_B к сопротивлению пленки при напуске в измерительную ячейку известной концентрации исследуемого газа R_T : $S_g = R_B / R_T$. Концентрация газообразного вещества, определялась методом контролируемого разбавления.

Исследовались температурные зависимости чувствительности ЧЭ датчиков газа, легированных примесью серебра и палладия концентрацией 6 мМ к парам различных веществ в воздухе без и под воздействием фиолетового излучения.

На рис. 2 приведены зависимости изменения газовой чувствительности ЧЭ, легированного серебром 6 мМ, от концентрации аммиака в воздухе без воздействия (1) и под действием фиолетового (2) и синего (3) излучения при комнатной температуре.

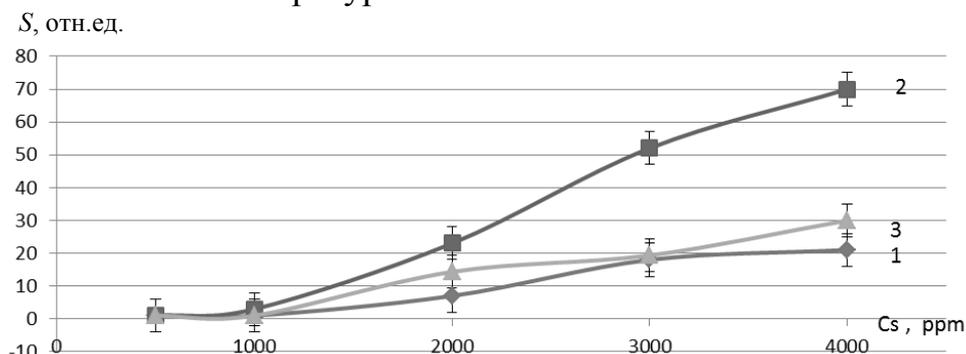


Рис. 2. Зависимость газовой чувствительности ЧЭ датчика газа, легированного серебром, от концентрации паров аммиака в воздухе при температуре 21 °С: 1 — без освещения; 2 — под действием фиолетового излучения; 3 — под действием синего излучения

Заметно увеличение чувствительности сенсорного элемента под воздействием света фиолетового светодиода. Так, величина чувствительности образца, легированного серебром, без освещения составляет 7—21 отн. ед., а при облучении фиолетовым светодиодом — 23—70 отн. ед. в интервале концентраций 2000—4000 ppm. Это может быть следствием оптической активации поверхностных состояний под действием фиолетового света при их взаимодействии с газом, а синий свет практически не изменяет величину газового отклика ЧЭ, легированного серебром. При одновременной подаче газа и включении света фиолетового светодиода в несколько раз (3,3 раза) повышается газовая чувствительность к аммиаку при комнатной температуре пленочных сенсоров SnO_2 , поверхностно-легированных серебром. При этом свет может воздействовать не только на поверхностные состояния пленки оксида олова непосредственно, но и на адсорбированные на них атомы и кластеры серебра, а также на молекулы взаимодействующего с ними аммиака.

На рис. 3 приведена температурная зависимость чувствительности ЧЭ датчика газа, легированного концентрацией 6 мМ примеси палладия к парам этилового спирта $C_s=3000$ ppm без и под воздействием фиолетового излучения.

Наблюдается увеличение газовой чувствительности и снижение рабочей температуры под воздействием света фиолетового светодиода. Так, величина чувствительности легированного ЧЭ к парам этилового спирта без воздействия света составляет $S=100$ отн. ед при температуре 150 °С, тогда как под воздействием света — $S=150$ отн. ед. при температуре 100 °С. Это может быть следствием оптической активации поверхностных состояний под действием света при их взаимодействии с молекулами газа. Установлено, что облучение светом образцов, легированных примесью

PdCl_2 , позволило снизить рабочую температуру на $50\text{ }^\circ\text{C}$ и увеличить чувствительность к парам этилового спирта примерно в 2,5 раза.

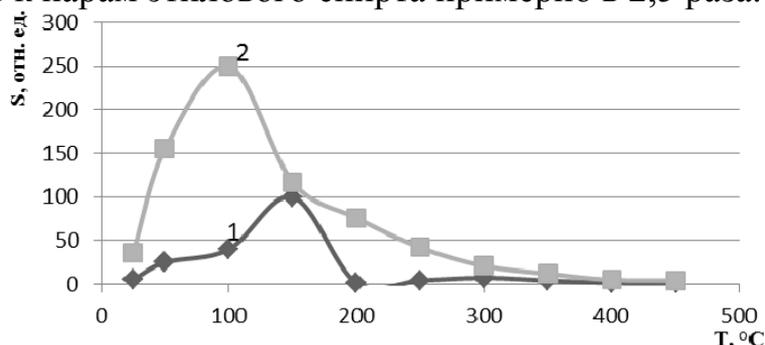


Рис. 3. Температурная зависимость чувствительности ЧЭ датчика газа, легированного примесью палладия концентрацией 6 мМ, к парам этилового спирта $C_s=3000\text{ ppm}$: 1 — без освещения, 2 — под действием фиолетового излучения

При освещении полупроводника SnO_2 светом с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны, в объеме полупроводника генерируются электронно-дырочные пары. За счет искривления зон у поверхности происходит разделение зарядов в области обеднения: дырки устремляются к поверхности, а электроны переходят вглубь кристалла, увеличивая общую концентрацию свободных носителей заряда и уменьшая объемное сопротивление. Взаимодействие неравновесных дырок с поверхностными состояниями также может привести к понижению величины межкристаллитных потенциальных барьеров. При этом возможна прямая перезарядка светом поверхностных состояний, приводящая к изменению высоты потенциальных барьеров и к уменьшению поверхностного сопротивления. Последний эффект должен быть очень чувствителен к концентрации и зарядовому состоянию поверхностных дефектов, т. е. должен зависеть от степени заполнения и зарядового состояния поверхностных адсорбционных центров [3, 4]. При попадании фиолетового излучения с длиной волны 400 нм на поликристаллическую пленку оксида металла, создаются электронно-дырочные пары в области истощения зерен. Фотовозбуждение уменьшает высоту межзеренного барьера, тем самым, увеличивая плотность свободных носителей по всему материалу, и увеличивает его газовую чувствительность.

Известно, что фиолетовое излучение может значительно улучшить проводимость и чувствительность металлооксидного датчика газов даже при комнатной температуре [5]. Чувствительность возрастает с увеличением плотности потока ультрафиолетового излучения, и уменьшается с увеличением размера зерна. Кроме того, сопротивление оксида металла тонких пленок уменьшается за счет УФ-излучения по сравнению со случаем, когда нет УФ-излучения. Таким образом, освещение металлооксидного датчика газов излучением, сравнимым с шириной запрещенной зоны окси-

да металла может снизить обычно высокую рабочую температуру. Это позволяет использовать его в тех областях, где невозможно работать при более высокой температуре, тем самым значительно повышая его применимость.

Таким образом, путем легирования ЧЭ примесями серебра или палладия и одновременной оптической активацией поверхностных состояний может быть повышена газовая чувствительность датчика, улучшена его селективность в распознавании разных газов, снижена температура максимальной газовой чувствительности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-02-91373-СТ_а.

Литература

1. Мясников И.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях / И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов, С.А. Завьялов. - М.: Наука, 1991. - 327 с.
2. Papadopoulos C.A., Avaritsiotis J.N. A model for the gas sensing properties of tin oxide thin films with surface catalysts // *Sensors and Actuators, B*. - V. 28. - 1995. - P. 201—210.
3. Camagni P. Photosensitivity activation of SnO₂ thin film gas sensors at room temperature / P. Camagni, G. Faglia, P. Galinetto, C. Perego, G. Samoggia, G. Sberveglieri // *Sensors and Actuators B Chemical.*, 1996. – Vol. 31. – P. 99—103.
4. Comini E. UV light activations of tin oxide thin films for NO₂ sensing at low temperature / E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri // *Sensors and Actuators B Chemical.*, 2001. – Vol.78. – P. 73—77.
5. Mishra S. Detection mechanism of metal oxide gas sensor under UV radiation / S. Mishra, C. Ghanshyam, N. Ram, R.P. Bajpai, R.K. Bedi // *Sensors and Actuators*, 2004. - B 91. - P. 387—390.

EFFECT OF OPTICAL INFLUENCE ON THE GAS SENSITIVITY OF FILM SnO₂, ALLOY SILVER AND PALLADIUM

Rembeza S.I., Svistova T.V., Bagniukov K.N.,
Ovsiannikov S.V., Al Tame-Emi V.M.

Voronezh State Technical University, Voronezh

The paper studies the influence of the optical effects on gas sensitivity of SnO₂ film, doped with silver and palladium. It has been established that silver and palladium doping of SnO₂ alloy with simultaneous activation of the optical sensitivity of the gas sensor increases, improves selectivity and reduces its operating temperature.

Keywords: tin dioxide, doping, palladium, silver, optical activation, sensitivity

РАЗРУШЕНИЕ ПЛАВЛЕННОГО КВАРЦА ПРИ ЗАСВЕТКЕ ОБРАЗЦОВ ИНТЕНСИВНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Савинцев А.П., Гавашели Ю.О.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Проанализирована зависимость порога лазерного разрушения плавленого кварца под действием лазерного излучения от длительности светового импульса в нано-, пико- и фемтосекундном диапазонах. Показано, что в плавленом кварце зависимость порога лазерного разрушения от длительности лазерного импульса может быть аппроксимирована несколькими прямыми с разным угловым коэффициентом. Кроме того, каждый участок на зависимости порога разрушения плавленого кварца от длительности лазерного импульса может давать информацию о преобладающем механизме разрушения, работающем при данной длительности импульсов.

Ключевые слова: *плавленый кварц, лазерное излучение, порог лазерного разрушения, угловой коэффициент, механизм разрушения*

У кварца, ионных кристаллов и других прозрачных твердых тел при засветке импульсным лазерным излучением выше некоторой пороговой интенсивности наблюдается разрушение оптически прозрачной среды.

Ранее этот вопрос затрагивался нами в публикациях [1, 2].

Как показали опыты, имеет место некоторая зависимость порога лучевого разрушения от длительности лазерных импульсов. Задачей настоящей работы являлось исследование характера подобной зависимости у плавленого кварца.

На основе экспериментальных данных [3] нами была сначала проанализирована зависимость порога лазерного разрушения E кварца интенсивным лазерным излучением от длительности импульса τ в наносекундном диапазоне (рис. 1).

Была проведена аппроксимация полученных данных несколькими прямыми с различными угловыми коэффициентами, которые определяются из формулы:

$$K = \frac{\lg E_2 [E, \text{В/см}] - \lg E_1 [E, \text{В/см}]}{\lg(1/\tau_2) [\tau, \text{с}] - \lg(1/\tau_1) [\tau, \text{с}]}$$

Подобная работа потом также нами была проведена для случая облучения образцов пикосекундными и фемтосекундными лазерными импульсами (рис. 2).

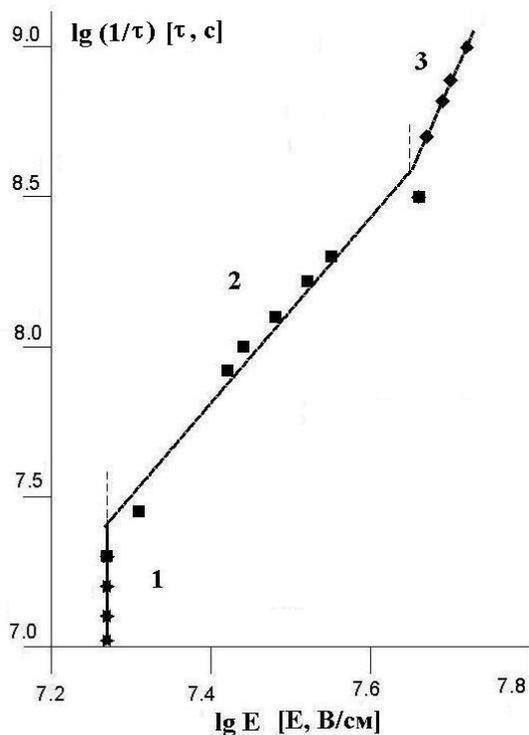


Рис. 1. Зависимость порога лазерного разрушения плавленного кварца от длительности светового импульса в наносекундном диапазоне

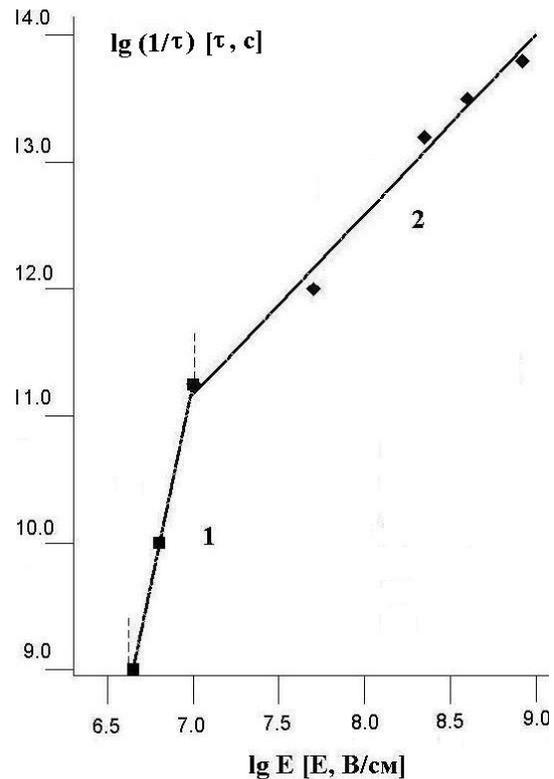


Рис. 2. Зависимость порога лазерного разрушения плавленного кварца от длительности светового импульса в пикосекундном и фемтосекундном диапазоне

Построенные графики показали, что действительно имеет место аппроксимация изученных данных двумя или тремя прямыми с определенным угловым коэффициентом.

Кроме того, изученные данные можно аппроксимировать с использованием параметрической степенной модели $f(x) = ax^n$ [1].

Численные значения параметров n и K для плавленного кварца показаны в табл.

Таблица. Значения параметров аппроксимационных прямых лазерного разрушения плавленного кварца

τ	$40 \text{ нс} \geq \tau \geq 3 \text{ нс}$	$3 \text{ нс} > \tau \geq 5 \text{ пс}$
n	$0,36 \pm 0,02$	$0,72 \pm 0,04$
K	$0,32 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,01$

Видно, что на участке 1 (см. рис. 1) при $\tau > 40$ нс наблюдается $K = 0$. Кроме того величина n на участке 3 (рис. 1) и на участке 1 (см. рис. 2) одинакова (а именно, 0,72).

Судя по рис. 1 и 2, в плавленном кварце зависимость порога лазерного разрушения от длительности лазерного импульса может быть аппроксимирована несколькими прямыми с разным угловым коэффициентом.

Можно выделить, например, три участка с различным значением K : первый — $\tau > 40$ нс, второй — $40 \text{ нс} \geq \tau \geq 3 \text{ нс}$ и третий — $3 \text{ нс} \geq \tau \geq 5 \text{ пс}$.

Границы участков располагаются, согласно табл. 1 и рис.1 и 2, в области 40 нс, 3 нс и 5 пс.

Каждый участок на зависимости порога разрушения плавленого кварца от длительности лазерного импульса может давать информацию о преобладающем механизме разрушения, работающем при данной длительности импульсов.

Из рис. 1 и 2 можно сделать вывод, что преобладающий механизм лучевого разрушения плавленого кварца интенсивным импульсным лазерным излучением не остается постоянным, а определяется (во многом) длительностью светового импульса.

Литература

1. Савинцев А.П., Гавашели Д.Ш., Гавашели Ю.О. К вопросу о пробое плавленого кварца сфокусированными лазерными пучками / Мат. III Межд. научно-технической конф. «Микро- и нанотехнологии в электронике», Нальчик: КБГУ, 2010. С. 97—99.
2. Savintsev A.P., Gavasheli D.Sh., Gavasheli Yu.O. Study of Breakdown Mechanism of Fused Quartz by Focused Laser Beam // Physics of Extreme States of Matter - 2011, 2011. P. 43—44.
3. Маненков А.А. Проблемы физики взаимодействия мощного лазерного излучения с прозрачными твердыми телами в области сверхкоротких импульсов // Квантовая электроника. 2003. Т. 33. № 7. С. 639—644.

DESTRUCTION OF FUSED QUARTZ UNDER SAMPLES ILLUMINATION INTENSE PULSED LASER RADIATION

Savintsev A.P., Gavasheli Yu.O.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The dependence of the laser-damage threshold of fused quartz under the action of laser radiation on the duration of the light pulse in nano-, pico - and femtosecond ranges is analyzed. It is shown that in fused quartz laser-damage threshold on the duration of the laser pulse can be approximated by several straight lines with different angular coefficient. Furthermore, each section depending on the damage threshold of fused quartz on the duration of the laser pulse may provide information on the fracture mechanism of the prevailing operating at a given pulse duration.

Keywords: *Fused quartz, laser radiation, laser-damage threshold, angular coefficient, fracture mechanism*

ИССЛЕДОВАНИЕ АВТОЭМИССИОННЫХ КАТОДОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Хамдохов Э.З., Казадаева Е.В.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В последние годы углеродные нанотрубки (УНТ) широко применяются для изготовления автоэмиссионных катодов в источниках света. Использование УНТ в качестве автоэлектронных эмиттеров позволяет существенно улучшить рабочие характеристики таких приборов, увеличить эмиссионный ресурс катодов. Перспективность автокатодов на основе УНТ обусловлена пониженным уровнем потребления энергии, малыми габаритами, а также возможностью эмиссии электронов при низких напряжениях электрического поля [1—3]. Из литературных данных известно, что при изготовлении плоских дисплеев на основе катодов из углеродных материалов возникает проблема получения автокатода большой площади с однородными свойствами рабочей поверхности. Одним из методов, позволяющим решить эту проблему, на наш взгляд, является использование катода на основе стеклянных трубочек, заполненных порошком из УНТ.

В настоящей работе исследована возможность применения таких «стеклянных» катодов в источниках света.

Экспериментальные исследования были выполнены на макете катодолюминесцентного источника света, реализованного в виде вакуумной камеры со смотровым окном (рис. 1). Конструкция катодно-анодного узла, представляющего собой диодную лампу со «стеклянным» катодом и составным анодом из никелевой сетки (толщина 15 мкм, геометрическая прозрачность 50 %) и люминесцентный экран из нержавеющей стали, на который нанесен телевизионный люминофор, схематически представлена на рис. 2.



Рис. 1. Макет катодолюминесцентного источника света

Катодно-анодный узел помещался в камеру, из которой откачивался воздух до давления 10^{-4} Па. В процессе измерения автоэмиссионного тока

электроны с катода ускорялись анодным напряжением до высоких энергий, которые обеспечивали засветку экрана.

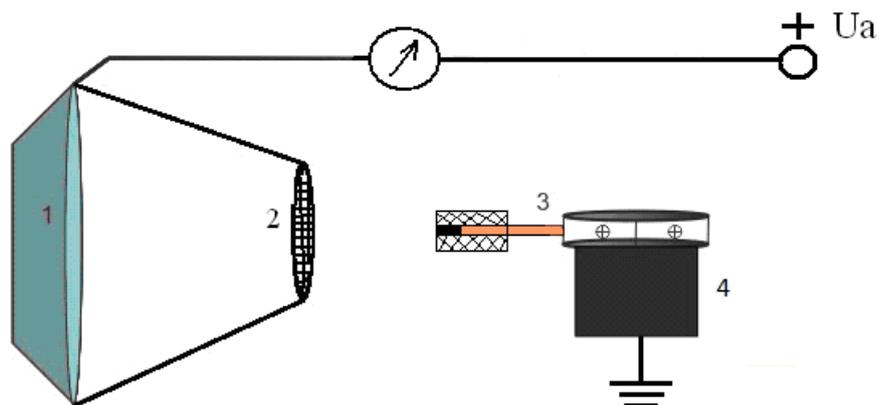


Рис. 2. Конструкция катодно-анодного узла: 1 — экран; 2 — сетка; 3 — «стеклянный» катод; 4 — сменный механизм для крепления катодов

Внешний вид типичного катода из стеклянной трубки с внутренним диаметром 0,5 мм, заполненной УНТ (чистота 90—97 % от веса, длина 0,1—10 мкм, диаметр 10—15 нм), показан на рис. 3. В качестве контакта к углеродному порошку использовалась медная проволока, помещенная внутрь трубки. Катод крепился на сменном механизме, который позволял с помощью приспособления производить перемещение катода внутри вакуумной камеры и фиксировать взаимное расположение катода и анода с точностью до 5 мкм. Для расчета величины средней напряженности электрического поля в зазоре катод-анод применялась модель плоского конденсатора.



Рис.3. Фотография «стеклянного» катода (вид с торца)

Результаты фазового анализа УНТ, который проводился на рентгеновском дифрактометре «D2 PHASER», показаны на рис. 4. Рентгенограммы обрабатывались с помощью программы PDWin. Видно, что на рентгенограмме образцов УНТ присутствуют рефлексы, характерные для мелкодисперсного графитового композита МПГ, однако степень их уширения различна.

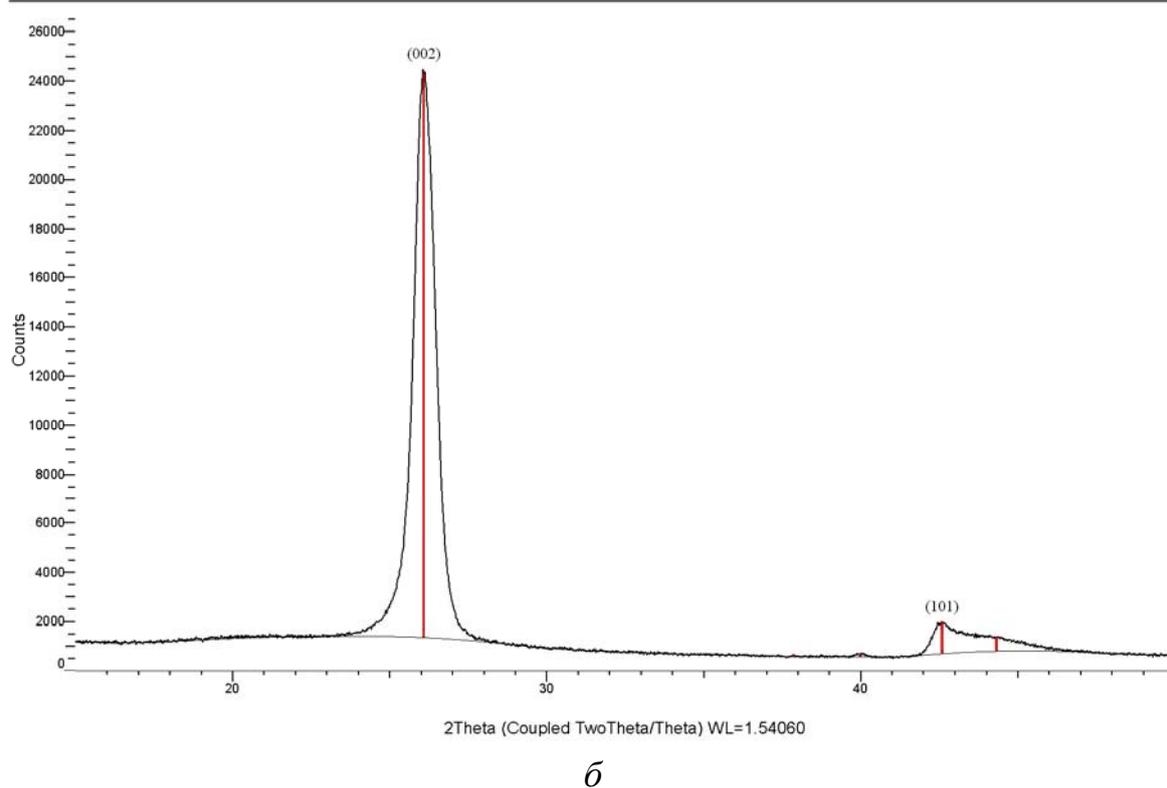
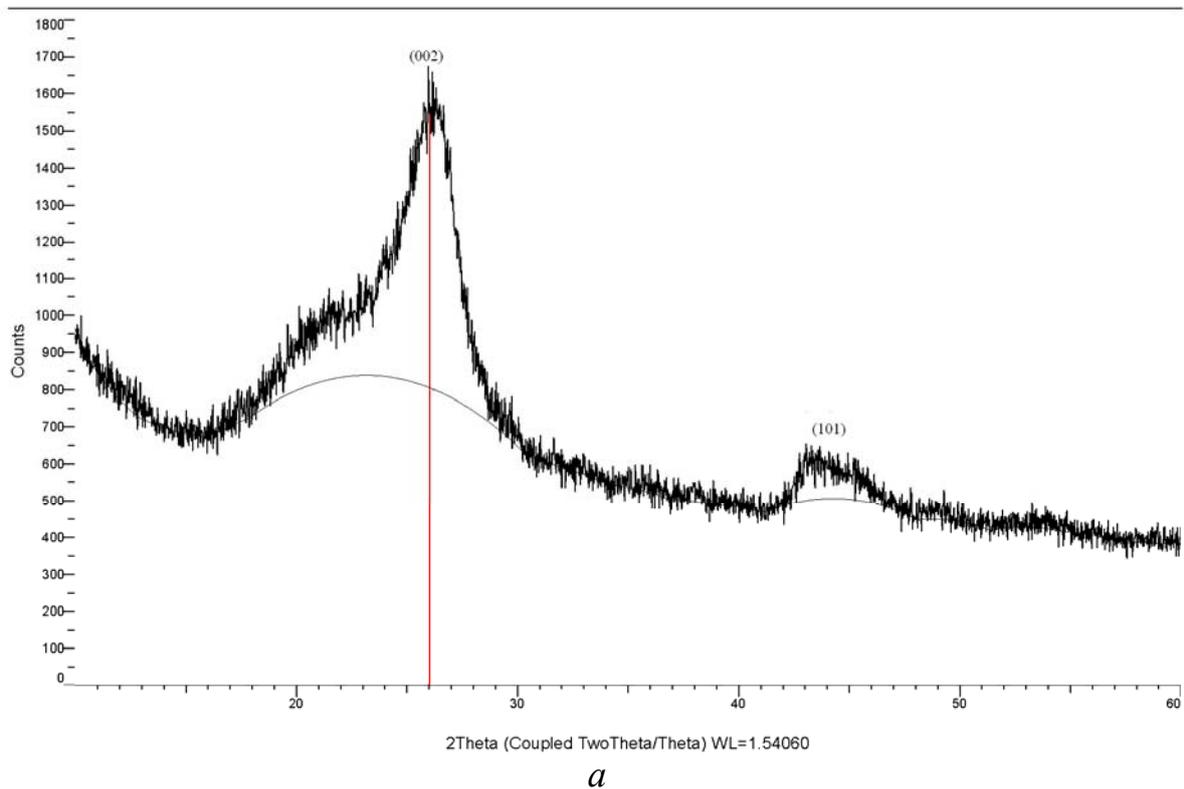


Рис.4. Рентгенограмма образцов: *a* — УНТ; *б* — графита

Исследование вольтамперных характеристик диодных структур при величине зазора «стеклянный» катод-анод 500 мкм показало соответствие механизма эмиссии теории Фаулера-Нордгейма. Пороговое значение напряженности электрического поля составляло 1,6 В/мкм. Для получения

плотности тока эмиссии 1 mA/cm^2 требуется напряженность поля $2,1—2,2 \text{ В/мкм}$.

Как показали наши измерения, «стеклянный» катод выдерживал плотность эмиссионного тока 50 mA/cm^2 при напряженности $3,5 \text{ В/мкм}$. При дальнейшем увеличении плотности тока до 70 mA/cm^2 наблюдалось свечение и оплавление торцевой части катода в результате джоулевого нагрева (рис. 5).

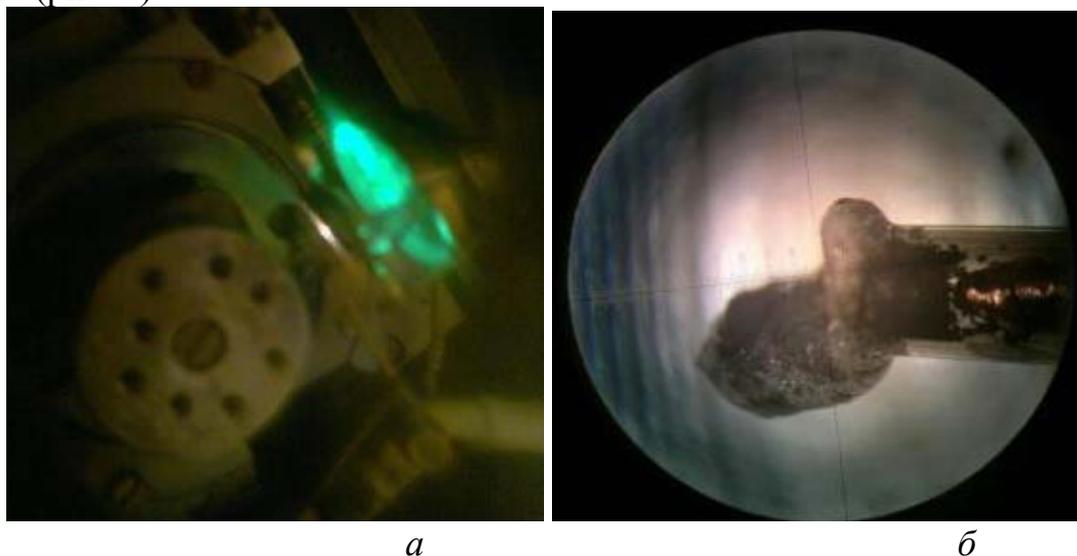


Рис. 5. Фотография «стеклянного» катода: *а* — в процессе максимальной эмиссии; *б* — после эмиссии

Литература

1. Yu.V. Gulyaev, L.A. Chernozatonskii, Z.Ya. Kosakovskaya, N.I. Sinitsyn, G.V. Torgashov, Yu. F. Zakharchenko. 7th Int. Vacuum Microelectronics Conf. (IVMC.94). Grenoble (1994). Le Vide les Couches Minces. 271, Suppl., March. April, 322, 1994.
2. L.A. Chernozatonskii, Z.Ya. Kosakovskaya, Yu.V. Gulyaev, N.I. Sinitsyn, G.V. Torgashov, Yu. F. Zakharchenko. J. Vac. Sci. Technol. B 14, 3, 2080, 1996.
3. А.Ф. Бобков, Е.В. Давыдов, С.В. Зайцев и др. ЖТФ 71, 6, 95, 2001.

THE RESEARCH OF FIELD EMISSION CATHODES BASED ON CARBON MATERIALS

Khamdohov A.Z, Kazadaeva E.V.

Kabardino-Balkarian state University, Nalchik

In the research were investigated field emission properties of cathode based on carbon nanotubes. It was proved that cathode stand density of the emission current is 50 mA/cm^2 at tension $3,5/\text{mcm}$.

Keywords: carbon nanotube, autoelectronic emission, cathode

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК
TiN ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ

Хамдохов А.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов Э.З., Хамдохов З.М.,
Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проведено исследование фазового состава поверхностного слоя толщиной ~3 нм пленок состава Ti и TiN, осажденных электродуговым распылением титанового катода в атмосфере азота в присутствии магнитного поля.

Исследования образцов проводились на спектрометре системы «K-Alpha» в Кабардино-Балкарском государственном университете. Глубина отбора аналитической информации методом РФЭС, которая зависит от длины свободного пробега электронов в пленке TiN, составляла ~3 нм [1].

На рисунке представлены результаты прецизионных исследований уровня Ti2p титана. Пики при энергии 455,87 эВ, 455,18 эВ обусловлены наличием соединений TiN и TiN_x соответственно. Также наблюдаются дополнительные пики, указывающие на содержание в анализируемом слое оксидов титана TiO₂ (458,76 эВ), TiO_x (456,83 эВ, 457,97 эВ) и оксинитридов титана TiN_xO_y (460,98 эВ, 461,87 эВ, 463,97 эВ) [1—4]. Металлический титан на поверхности пленок не обнаружен. Из этих результатов следует, что титан образуется в поверхностном слое пленок преимущественно в окисленном состоянии. Это происходит вследствие того, что с точки зрения термодинамики формирование оксида титана более благоприятно, чем нитрида [5], и, таким образом, небольшое количество кислорода, адсорбированного на поверхности пленки, легко реагирует с титаном. Источником кислорода является остаточная газовая среда в камере и атмосфера.

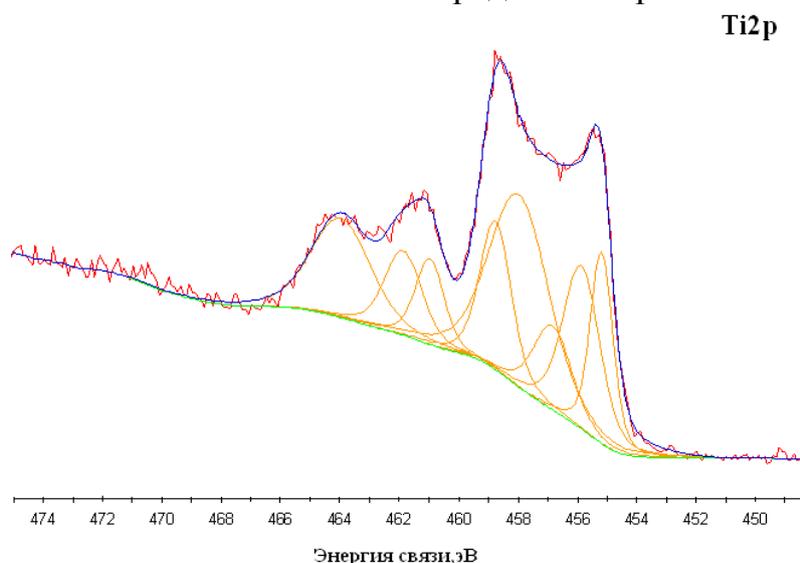


Рис. РФЭС спектр 2p-состояний атомов титана

Ранее методом РФЭС было выявлено [1], что содержание кислорода в остаточной газовой среде достаточно для формирования пленок TiN_xO_y наноразмерной толщины, полученных ионно-лучевым распылением титановой мишени в атмосфере азота. В работах [3, 9] было показано, что обработка поверхности пленки нитрида титана ионами азота из плазмы уменьшает содержание металлического титана и кислорода в пленке. Приведенные экспериментальные данные и результаты настоящего исследования позволяют предположить, что рост пленки при распылении титана в атмосфере азота включает несколько стадий. На начальной стадии образуется ультратонкая пленка толщиной несколько нанометров, которая содержит фазы Ti , TiN , TiN_x , TiO_x , TiO_2 , TiN_xO_y . Затем в процессе осаждения пленки ионы азота из плазмы диффундируют в глубину. Насыщение пленки атомами азота, обладающими высокой реакционной способностью, и прогрев пленки благодаря высокой температуре титановой дуги вызывает изменение фазового состава пленки. В результате этого фазы титана, оксидов и оксинитридов титана в растущей пленке превращаются в нитридную фазу до тех пор, пока не образуется пленка, состоящая из Ti и TiN .

Литература

1. Стервиедов А.Н., Береснев В.М. // Вісник Харківського університету. 2010. № 887. С. 104.
2. Стервиедов А.Н., Фареник В.И. // Вісник Харківського університету. 2005. № 657. С. 85.
3. Чапланов А.М., Щербакова Е.Н. // ЖТФ. 1999. Т.69. Вып.10. С. 102.
4. Кузнецов М.В., Журавлев Ю.В., Губанов В.А. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1992. № 2. С. 86.
5. Fu-Hsing Lu, Hong-Ying Chen // Thin solid films. 1999. V. 355—356. P. 374.
6. Хамдохов А.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов З.М., Куликаускас В.С., Черных П.Н. // Поверхность. Синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 10. С. 95.
7. Коротков П.К., Созаев В.А., Тхакахов Р.Б., Уянаева З.А. Работа выхода электрона нанонити алюминия на границе с диэлектрической средой // Известия РАН. Сер. физическая. – 2009. – Т. 73, № 7. – С. 1038—1040.
8. Бабич А.В., Погосов В.В. Работа выхода электронов и поверхностное натяжение металлической поверхности с диэлектрическим покрытием // ФММ. – 2008. – Т. 106, № 4. – С. 346—354.
9. Чапланов А.М., Щербакова Е.Н. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 10. С. 102.

PECULIARITIES OF FORMATION TIN
FILMS BY ELECTRIC-ARC METHOD

Khamdohov A.Z., Teshev R.Sh., Khamdohov E.Z., Khamdohov Z.M.,
Kalajokov Z.H., Kalajokov H.H.

Kabardino-Balkarian state University, Nalchik

By X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) conducted a study of the phase composition of the surface layer with the thickness ~ 3 nm films composition Ti and TiN, besieged by arc sputtering of titanium cathode in an atmosphere of nitrogen in the presence of a magnetic field. It was proved that the surface layer consists of phases: Ti, TiN, TiN_x , TiO_x , TiO_2 , TiN_xO_y .

Keywords: *X-ray photoelectron spectroscopy , phase, titanium nitride, titanium oxide*

ОБЪЕМНАЯ МАГНИТОСТРИКЦИЯ В
 МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ CdGeP₂:Mn
 И CdGeAs₂:Mn ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Арсланов Р.К.¹, Моллаев А.Ю.¹, Камилов И.К.¹, Арсланов Т.Р.¹,
 Залибеков У.З.¹, Маренкин С.Ф.²

¹Учреждение РАН Институт физики Дагестанского научного центра РАН,
 Махачкала

arslanovr@gmail.com

²РАН Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

Настоящая работа является продолжением исследований разбавленных магнитных полупроводников CdGeP₂:Mn и CdGeAs₂:Mn при высоком давлении. В работах [1—3] исследованы их кинетические и магнитные свойства при гидростатических давлениях до 7 ГПа. В частности, остается открытым вопрос о формировании ферромагнитного состояния в разбавленных магнитных полупроводниках, обсуждается вопрос о сильной связи электронной и магнитной подсистем с кристаллической решеткой, данные о сжимаемости кристаллической решетки под давлением крайне скудны [4, 5]. Представляет интерес экспериментальное исследование разбавленного ферромагнитного полупроводника при гидростатическом сжатии. Измерения проводились на поликристаллических образцах при гидростатическом давлении до 7 ГПа, параметры исследованных образцов приведены в таблице 1. Синтез образцов и технологические режимы выращивания описаны в работах [6, 7].

Таблица 1. Электрофизические параметры образцов CdGeP₂:Mn и CdGeAs₂:Mn при атмосферном давлении и комнатной температуре

N	Образцы	x	Тип	ρ , $\Omega \cdot \text{см}$	R_H , $\text{см}^3/\text{C}$
1	Cd _{1-x} Mn _x GeAs ₂	0,06	<i>p</i>	10	2250
2	Cd _{1-x} Mn _x GeAs ₂	0,18	<i>p</i>	0,23	10
3	Cd _{1-x} Mn _x GeAs ₂	0,30	<i>p</i>	0,62	5
4	Cd _{1-x} Mn _x GeAs ₂	0,36	<i>p</i>	0,12	0,5
5	Cd _{1-x} Mn _x GeP ₂	0,09	<i>p</i>	3,02	20
6	Cd _{1-x} Mn _x GeP ₂	0,135	<i>p</i>	2	10
7	Cd _{1-x} Mn _x GeP ₂	0,19	<i>p</i>	0,72	3
8	Cd _{1-x} Mn _x GeP ₂	0,225	<i>p</i>	1530	5000

В настоящей работе использован тензометрический метод измерения сжимаемости твердых тел [6—8] при гидростатическом давлении до 7 ГПа. Давление создавалось в аппарате высокого давления «Тороид» [9, 10].

Поликристаллические образцы $\text{CdGeP}_2\langle\text{Mn}\rangle$ и $\text{CdGeAs}_2\langle\text{Mn}\rangle$ имели форму параллелепипеда $3 \times 1 \times 1 \text{ мм}^3$ на одну из граней, которого наклеивался тензометрический датчик, выполненный в виде манганиновой проволоки.

Зависимости относительного объема от давления для образцов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ ($x=0,09 \div 0,225$) и $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ ($x=0,06 \div 0,30$) показаны на рис. 1 и 2. Из рисунка 2 можно видеть, что уменьшение объема происходит почти линейно до $P \approx 4 \text{ ГПа}$, а при давлениях $P \geq 1,5 \text{ ГПа}$ наблюдается излом на кривых, обусловленный вероятно метамагнитным превращением. Метамагнитный эффект был обнаружен в $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{GeAs}_2$ и $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{GeAs}_2$ по исследованиям магнитных свойств в [3, 11].

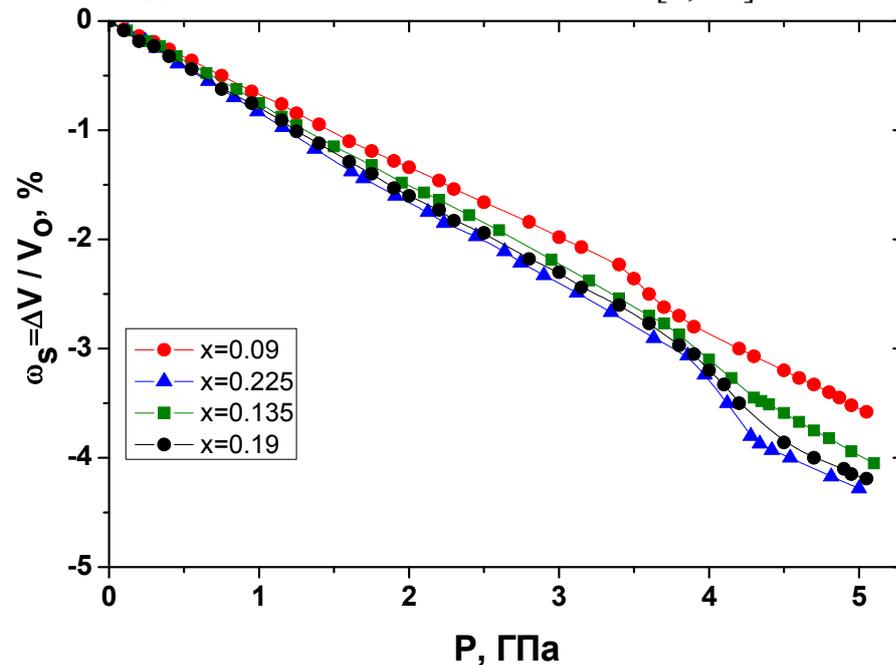


Рис. 1 Барические зависимости относительного объема $\Delta V/V_0$ для $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ с различным содержанием Mn

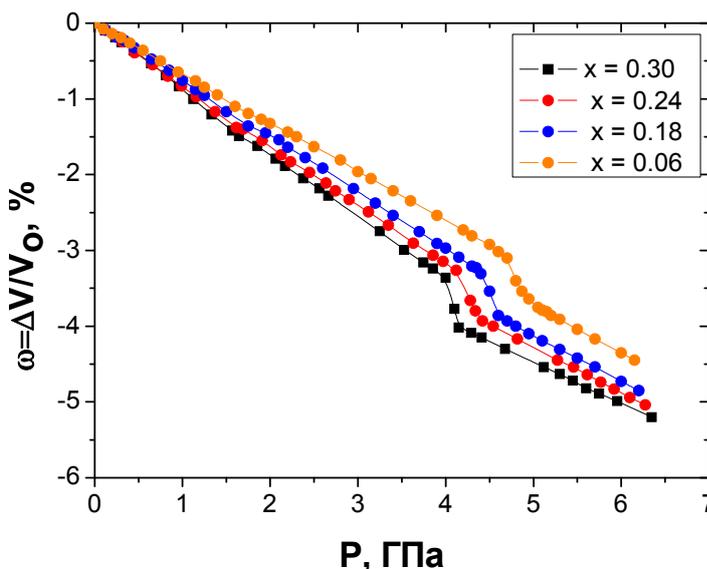


Рис. 2. Барические зависимости относительного объема $\Delta V/V_0$ в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ с различным содержанием Mn

Экстраполяция зависимости $\Delta V(P)/V_0$ из области высокого давления, позволяет оценить значение объемной магнитострикции ω_s . То есть объем решетки изменяется из-за самопроизвольной намагниченности ферромагнитной фазы. Значения ω_s при $T=297 \text{ К}$ для исследованных образцов

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ составляют $0,5 \div 1,7$ % и находятся в хорошем согласии с результатами работы [12].

Использование тензометрического метода в условия гидростатического давления позволяет нам, по экспериментальным измерениям $\Delta V(P)/V_0$ более тщательно изучить сжимаемость решетки в области магнитного превращения. Исчезновение ферромагнитного состояния под давлением проявляется как резкое уменьшение сжимаемости решетки и увеличением объемного модуля B , начинающегося с $P > 4,5$ ГПа. Объемный модуль увеличивается в широком диапазоне давлений выше 4,5 ГПа и постепенно насыщается вплоть до 7 ГПа, который указывает на то, что магнитное превращение ферромагнетик-парамагнетик (ФМ-ПМ) произошло при этом давлении. Значение объемного модуля ферромагнитной фазы $B_f = 110$ — 120 ГПа находится в хорошем согласии с результатом [6] ($B_f = 119 \pm 5$ ГПа). Значение объемного модуля парамагнитной фазы, $B = 180$ ГПа (при $P > 7$ ГПа) находятся также в хорошем согласии с данными [6], где $B_p = 180 \pm 8$ ГПа является средним в диапазоне давлений от 5 до 12 ГПа.

Значение объемного модуля B совпадает в этом диапазоне давлений (см. рис. 2). Однако объемный модуль $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ начинает размягчаться при $P > 4$ ГПа, и это смягчение становится значительным при дальнейшем увеличении давления. Значение модуля упругости при $P > 4,1$ ГПа значительно меньше первоначальной величины. Увеличение давления выше 4,1 ГПа приводит к значительному увеличению объемного модуля. Вообще зависимость объемного модуля (и сжимаемость) проявляется как типичная λ -аномалия, которая происходит, очевидно, из-за магнитного превращения (исчезновение ферромагнетизма) при давлении $P \sim 4,1$ ГПа

Зависимость температуры Кюри от давления dT_c/dP в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ может быть оценена по известным значениям $T_c = 355$ К [13] и давлению перехода P_c ферромагнетик-парамагнетик как $dT_c/dP = (T_c - T_{room})/P_c$. В таблице 2 приведены значения магнитных и магнитоупругих свойств, где T_c — температура Кюри, P_c — давление магнитного перехода ферромагнетик-парамагнетик, P_{SR} — давление спинового упорядочения, ω_S — спонтанная магнитострикция, B — объемный модуль, определенные из экспериментальных результатов приведенных на рис. 2. Значения B приведены в таблице 2 при $T = 297$ К и атмосферном давлении.

Таблица 2. Магнитные и магнитоупругие параметры $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$

№ обр.	x, ат. д.	T_c , К	P_c , ГПа	dT_c/dP , К/ГПа	P_{SR} , ГПа	ω_S , %	B , ГПа
1	0,06	329 [3]	4,7	-6,8	1,9	0,5	143
2	0,18	329 [3]	4,3	-7,5	1,8	0,8	133
3	0,24	355 [3]	4,2	-13,8	1,7	1,24	125
4	0,30	355 [3]	4,1	-14,0	1,6	1,7	120

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН «Теплофизика и механика экстремальных энергетических воздействий и физике сильно сжатого вещества» секция «Физика сильно сжатого вещества».

Литература

1. Mollaev A.Yu., Kamilov I.K., Arslanov R.K., Zalibekov U.Z., Arslanov T.R., Bashirov R.R., Novotortsev V.M. and Marenkin S.F. // *Phys. Stat. Sol. B.* **246**, 3, 655 (2009).
2. Mollaev A.Yu, Kamilov I. K., Marenkin S. F., Arslanov R. K., Zalibekov U.Z., Arslanov T. R., Abdullaev A. A., and Fedorchenko I. V. // *Inorganic Materials.* **46**, 9, 927 (2010).
3. Моллаев А.Ю., Камиллов И.К., Арсланов Р.К., Арсланов Т.Р., Залибеков У.З., Новоторцев В.М., Маренкин С.Ф. // *Письма в ЖЭТФ*, **91**, 9, 524 (2010).
4. Иванов В.А., Аминов Т. Г., Новоторцев В.М., Калинин В.Т. // *Известия Академии Наук, серия хим.* 11, 2255 (2004).
5. Tsiok O.B., Bredikhin V.V., Sidorov V.A.and Khvostantsev L.G. // *High Press. Res.* 10, 523 (1992).
6. Oomi G. and Mori N. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 50, 2917 (1981).
7. Shiga M. and Nakamura Y. // *J. Magn. Magn. Mater.* 90-91, 733 (1990).
8. Renaud G.P. and Steinemann S.G. // *Physica B* 161, 75 (1989).
9. Khvostantsev L.G., Vereshagin L.P., Novikov A.P. // *High Temp. — High Pressure*, 9, 6, 637 (1977).
10. Моллаев А.Ю., Арсланов Р.К., Сайпулаева Л.А., Маренкин С.Ф. // *Неорганические материалы*, **37**, 4327 (2001).
11. Лобановский Л.С., Новоторцев В.М, Маренкин С.Ф., Трухан В.М., Шелковая Т.В. // *Письма в ЖЭТФ*, **89**, 7, 391 (2009).
12. Sidorov V.A.and Kvostantsev L.G., *J. Magn. Magn. Mater.* 129, 356 (1994).
13. Маренкин С.Ф., Новоторцев В.М., Палкина К.К.и др. // *Неорганические материалы*, **40**, 2, 135 (2004).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕЖДУИМПУЛЬСНОГО
ИНТЕРВАЛА НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ И
ФРАКТАЛОВ ОКСИДОВ ОЛОВА НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА ПРИ
НАПЫЛЕНИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ
ИМПУЛЬСАМИ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ ВОЗДУХА

Воропай Е.С., Фадаиян А.Р., Альдигуи Х.А.Р., Зажогин А.П.

Белорусский государственный университет, Минск

Для установления условий влияния между импульсного интервала на процессы целенаправленного формирования компонентного и зарядового состава приповерхностной лазерной плазмы проведены исследования ее методом лазерной искровой спектрометрии (ЛИС). Изучены возможности получения пленок оксидов олова, с достаточно хорошими механическими характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными импульсами мишени из свинца, установленной на расстояниях 3 мм под углом 45° к подложке в воздушной атмосфере.

Ключевые слова: нанокластеры, импульсное лазерное напыление, приповерхностная лазерная плазма, лазерная искровая спектрометрия, оксиды олова, сдвоенные лазерные импульсы.

Полупроводниковые оксиды металлов наряду со многими уникальными оптоэлектронными свойствами характеризуются высокой реакционной способностью поверхности, обладают каталитической активностью и высокой чувствительностью электрофизических свойств к составу газовой фазы. Эти качества обусловили широкое использование их в качестве активных элементов химических газовых сенсоров, систем оповещения и других устройств газового контроля. Оксид олова (IV) — полупроводник, причем прозрачный для видимого света. Поэтому его используют (вместе с оксидом индия) для изготовления токопроводящих дорожек жидкокристаллических индикаторов и дисплеев, а также химических сенсоров. К последним относятся популярные сейчас датчики на CO/CH (угарный газ и углеводороды) на постах экологического контроля автомобилей. Для изготовления приборов наиболее часто используется моноимпульсный лазерный синтез [1, 2].

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы спектрометр включает в себя двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM).

Динамика напыления на поверхность стекла наночастиц оксидов олова исследована при воздействии серии одиночных и сдвоенных лазер-

ных импульсов на мишень из цинка, установленную под углом 45 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия каждого импульса излучения ≈ 35 мДж. Исследования проведены при временных интервалах между импульсами от 0 до 20 мкс.

Исследования процессов напыления от интервала между импульсами показали, что при интервалах от 0 до 6 мкс олово расплывается, но напыления пленки практически не наблюдается. С увеличением интервала наблюдается заметный рост пленки, особенно заметный в интервалах от 7 до 15 мкс. При дальнейшем увеличении интервала качество пленки существенно ухудшается. Проведенные параллельно спектральные исследования зарядового состава компонент приповерхностной плазмы показали, что в этом интервале интенсивность ионной линии олова Sn II 328,35 нм существенно увеличивается, что способствует ускорению процессов образования оксидов (рис. а).

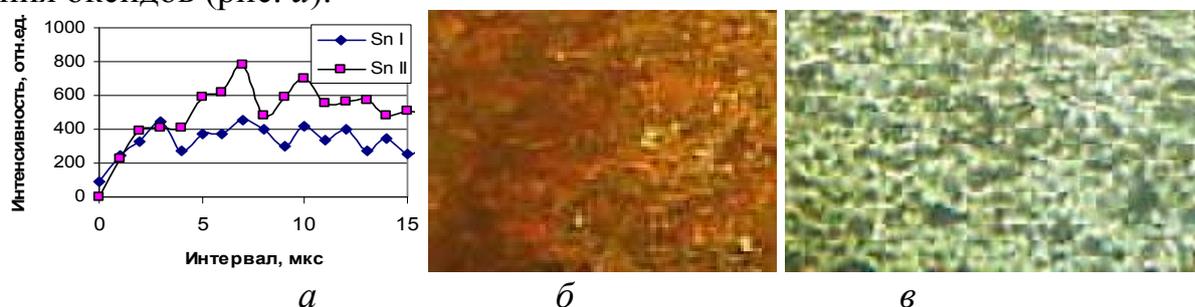


Рис. а — интенсивность атомной Sn I (317,502 нм) и ионной Sn II (328,35 нм) линий (1 и 2, соответственно) от интервала между импульсами и изображение поверхности стекла после напыления оксидов олова сдвоенными лазерными импульсами; б — 300 импульсов; в — 300 импульсов (после механической очистки) на полированную поверхность

Изображения поверхности стекла с нанесенными пленками, увеличенные с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 в 300 раз, приведены на рис. б и в. На рис. б приведена свежее напыленная поверхность, которая имеет довольно разрыхленную структуру. После механической очистки поверхности пластмассовым лезвием структура, а также цвет поверхности существенно изменились. Изменение цвета поверхности с коричневатого-желтого на белый свидетельствует о том, что первичная, более прочная пленка образована четырехвалентным оксидом олова типа SnO₂. Верхняя, более рыхлая, поверхность двухвалентным оксидом олова SnO.

На примере синтеза тонкопленочных металлических покрытий показано, что использование высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов позволяет проводить лазерное напыление тонких пленок на стекло непосредственно в воздухе, снижая до приемлемого уровня негативное воздействие окружающей атмосферы на процессы осаждения (торможение осаждаемых частиц, внедрение атмосферных газов в объем пленки).

Литература

1. Шатохин А.Н., Путилин Ф.Н., Рыжиков А.С., Румянцева М.Н., Гаськов А.М.. Синтез газочувствительных нанокристаллических пленок на основе диоксида олова методом лазерной абляции / Прикладные аспекты химии высоких энергий. II Всероссийская конференция. Тезисы конференции. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2004.
2. Шатохин А.Н., Путилин Ф.Н., Рыжиков А.С., Румянцева М.Н., Гаськов А.М.. Влияние условий лазерного синтеза на физико-химические свойства металлоксидных нанокристаллических пленок. Научная конференция «Ломоносовские чтения». Секция Химия. Тезисы докладов. МГУ. М., 2005.

INVESTIGATION OF THE EFFECT EXERTED BY INTERPULSE TIME ON THE FORMATION OF THE TIN OXIDE NANOPARTICLES AND FRACTALS AT THE SURFACE OF GLASS DURING DEPOSITION BY DOUBLE LAER PULSES AT THE ATMASPHERIC PRESSURE

Voropay E.S., Fadaijan Ahmad Reza, Aljdigai H.A.R., Zajogin A.P.

Belarusian State University, Minsk

To study the influence of the interpulse time on the processes of forming the desired component and charge composition in the surface laser plasma, it has been subjected to laser spark spectrometry (LSS). The possibilities for the formation of tin oxide films with good mechanical properties by ablation of the lead target positioned at the distance 3 mm and at angle 45° to the substrate in the air have been examined.

Keywords: *nanoclusters, pulsed laser deposition, surface laser plasma, laser spark spectrometry, tin oxides, double laser pulses.*

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПРИ НАПЫЛЕНИИ
ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДОВ ЦИНКА И МЕДИ ИЗ ЛАТУНИ
НА ПОВЕРХНОСТЬ СТЕКЛА СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ
ИМПУЛЬСАМИ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ ВОЗДУХА

Воропай Е.С., Фадаиян А.Р., Альдигуи Х.А.Р., Зажогин А.П.

Белорусский государственный университет, Минск

Для установления условий влияния между импульсного интервала на процессы целенаправленного формирования компонентного и зарядового состава приповерхностной лазерной плазмы проведены исследования ее методом лазерной искровой спектроскопии (ЛИС). Изучены возможности получения пленок оксидов цинка легированных медью, с достаточно хорошими механическими характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными импульсами мишени из латуни, установленной на расстоянии 3 мм под углом 45° к подложке в воздушной атмосфере.

Ключевые слова: нанокластеры, импульсное лазерное напыление, приповерхностная лазерная плазма, лазерная искровая спектроскопия, оксиды цинка и меди, сдвоенные лазерные импульсы.

Неослабевающий интерес к проблеме создания различных полупроводниковых устройств на основе оксида цинка вызван тем, что этот материал обладает рядом существенных достоинств. Оксид цинка — уникальный функциональный полупроводниковый материал с большой шириной запрещенной зоны (3,37 эВ), *n*-типом проводимости и большой энергией связи экситонов (60 мэВ) при комнатной температуре [1]. Тонкие слои оксида цинка создаются с помощью как физических, так и химических методов [1]). Для улучшения его характеристик модифицируют свойства поверхности путем энергетических воздействий, легирования или модификации процесса изготовления. Легирование оксида цинка различными элементами позволяет расширить его функциональные свойства. Определено, что алюминий, медь и галлий являются наиболее подходящими добавками для легирования тонких пленок оксида цинка *n*-типа электропроводности [1]. Техника импульсного лазерного напыления является одним из основных инструментов современных нанотехнологий, расширяющая круг материалов, позволяющих совершенствовать устройства квантовой электроники [1].

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы спектрометр включает в себя двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM).

Динамика напыления на поверхность стекла наночастиц оксидов цинка и меди исследована при воздействии серии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на мишень из латуни, установленную под углом 45 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия каждого импульса излучения ≈ 35 мДж, а временной интервал между импульсами от 0 до 15 мкс.

Одна из основных проблем в экспериментах по осаждению кластеров на поверхность — это дальнейшая судьба кластеров. При этом частицы сразу после падения на поверхность могут фрагментировать или частично проникать в глубь этой поверхности, а в дальнейшем диффундировать по поверхности и образовывать агрегации кластеров или кластерных фрагментов.

Исследования процессов напыления от интервала между импульсами показали, что при интервалах от 0 до 5 мкс латунь распыляется, но напыления пленки практически не наблюдается. С увеличением интервала наблюдается заметный рост пленки, особенно заметный в интервалах от 6 до 15 мкс. При дальнейшем увеличении интервала качество пленки существенно ухудшается. Проведенные параллельно спектральные исследования зарядового состава компонент приповерхностной плазмы показали, что в этом интервале интенсивность ионных линий цинка Zn II 492,404 нм и меди Cu II 467,476 нм существенно увеличивается, что способствует ускорению процессов образования оксидов цинка (рис. а).

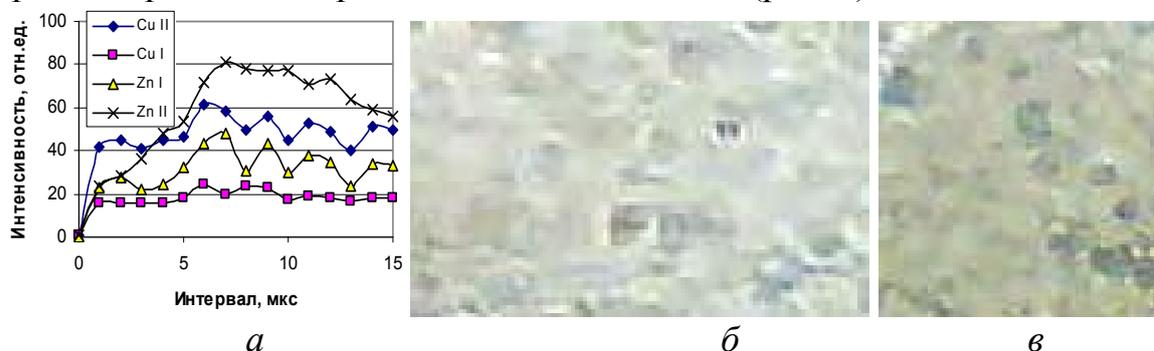


Рис. а — интенсивность атомных Zn I (468,014 нм) и Cu I (470,46 нм), ионных Zn II (492,404 нм) и Cu II (467,476 нм) линий от интервала между импульсами и изображение поверхности стекла после напыления цинка и меди из латуни сдвоенными лазерными импульсами; б — 300 импульсов и в — 1000 импульсов на полированную поверхность

Изображения поверхности стекла с нанесенными пленками, увеличенные с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 в 300 раз, приведены на рис. б и в.

Таким образом, воздействие на мишень второго лазерного импульса с временным сдвигом 5—15 мкс относительно первого, приводит к существенному увеличению поступления вещества в плазму и на поверхность стекла.

На примере синтеза тонкопленочных металлических покрытий показано, что использование высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов позволяет проводить лазерное напыление тонких пленок на стекло непосредственно в воздухе, снижая до приемлемого уровня негативное воздействие окружающей атмосферы на процессы осаждения (торможение осаждаемых частиц, внедрение атмосферных газов в объем пленки).

Литература

1. **Shukla, G.** ZnO/MgZnO *p-n* junction light-emitting diodes fabricated on sapphire substrates by pulsed laser deposition technique // J. Phys. D Appl. Phys. 2009. V.42. P.75—105.

SPECTRAL STUDIES OF THE PROCESSES USED TO
DEPOSIT THIN FILMS OF ZINC AND COPPER OXIDES
FROM BRASS ONTO THE GLASS SURFACE BY DOUBLE
LASER PULSES AT THE ATMOSPHERIC PRESSURE
Voropay E.S., Fadaijan Ahmad Reza, Aljdigai H.A.R., Zajogin A.P.

Belarusian State University, Minsk, Belarus

To establish the effects exerted by interpulse time on the formation processes of the desired component and charge composition of the surface plasma, it has been studied by the laser spark spectrometry method (LSS). The possibilities of forming the films of zinc oxides doped with copper, having good mechanical characteristics, by ablation of a brass target positioned at the distance 3mm and at angle 45° to the substrate in the air using double laser pulses have been examined.

Keywords: *nanoclusters, pulsed laser deposition, surface laser plasma, laser spark spectrometry, zinc and copper oxides, double laser pulses.*

СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА,
ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ И МЕДЬЮ ИЗ ОРТОФОСФАТНЫХ
СОЛЕЙ, В ПОРИСТЫХ ОБРАЗЦАХ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

Зажогин А.П., Чинь Н.Х., Патапович М.П., Лэ Тхи Ким Ань,
Булойчик Ж.И.

Белорусский государственный университет, Минск

Проведены спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности пористого тела, содержащего нано количества различных солей цинка, железа и меди, при воздействии на нее двух последовательных импульсов. Показана возможность развития методов получения нанокластеров оксидов металлов. В зависимости от концентрации исходных металлов в используемых растворах можно варьировать как количеством, так и составом кластеров оксидов цинка, железа и меди.

Ключевые слова: нанокластеры, импульсное лазерное напыление, приповерхностная лазерная плазма, лазерная искровая спектрометрия, оксиды металлов, сдвоенные лазерные импульсы.

Оксиды цинка и железа являются многофункциональным полупроводниковым материалом и привлекает внимание исследователей в связи с обширной сферой возможных применений. Для улучшения их характеристик модифицируют свойства поверхности путем энергетических воздействий, легирования или модификации процесса изготовления. Легирование оксида цинка различными элементами позволяет расширить его функциональные свойства. Техника импульсного лазерного напыления является одним из основных инструментов современных нанотехнологий, расширяющая круг материалов, позволяющих совершенствовать устройства квантовой электроники [1, 2]. Большое практическое значение для практики имеют физические способы получения многокомпонентных порошков, при которых образование частиц происходит в неравновесных условиях, например, воздействуя сдвоенными лазерными импульсами (высокое давление и температура) на пористые тела, содержащие в себе различные соединения металлов.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Испарение вещества и возбуждение плазмы в спектрометре осуществляется излучением двухимпульсного лазера на АИГ+Nd³⁺ (модель LS2131 DM). Длительность импульсов ~ 15 нс.

Динамику развития процессов абляции и приповерхностного образования плазмы исследовали при воздействии сдвоенных лазерных импуль-

сов на анализируемую поверхность образцов высушенных капель водного раствора хлоридов цинка, железа и меди. Энергия импульсов излучения 35 мДж, временной интервал между удвоенными импульсами 8 мкс.

Смесь водных растворов хлоридных солей цинка, железа и меди были получены непосредственно на поверхности и в объеме пористых тел при нанесении растворов на подложку. В качестве подложки использованы беззольные химические бумажные фильтры с размерами пор порядка 5—10 нм. В качестве осадителя катионов использовали ортофосфат калия, поскольку фосфаты этих металлов обладают ограниченной растворимостью.

Для оценки возможности получения нанокластеров ZnO, легированных медью и железом, нами проведены исследования систем, содержащих указанные металлы и осажденных ортофосфатом калия.

Результаты оценки распределения металлов при образовании ортофосфатов цинка, меди и железа приведены на рис. а. Наблюдается определенная корреляционная зависимость размера капли от типа и растворимости образующихся фосфатов элементов. Диаметр пятна тем больше, чем больше растворимость соответствующего ортофосфата металла: ортофосфат железа > ортофосфат цинка > ортофосфат меди. Катионы калия в виде растворов хлоридов или кислых фосфатов при этом диффундируют на периферию высыхающей капли.

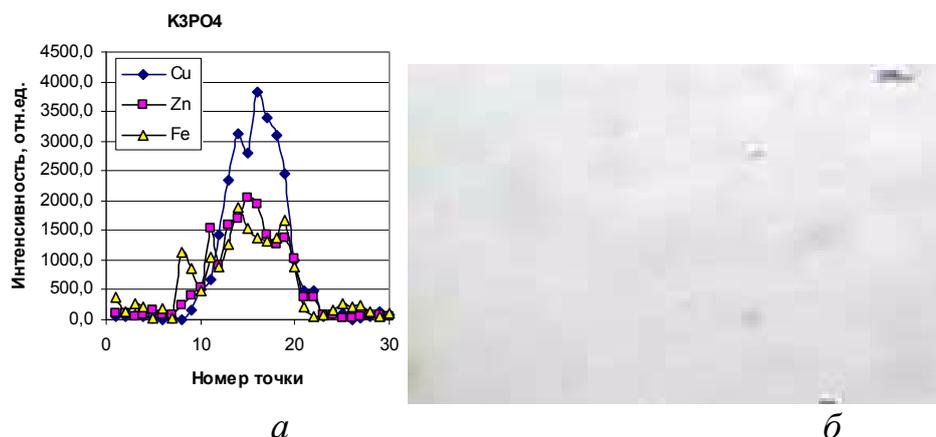


Рис. 1. Интенсивности линий: а — Zn I 334,5 нм, Cu I 324,754 нм, Fe I 384,105 нм в спектрах смеси солей по диаметру образца 20 мм для ортофосфатов К; б — изображение поверхности стекла после напыления оксидов железа, цинка и меди удвоенными лазерными импульсами (интервал между импульсами 8 мкс) на полированную поверхность стекла

Фотографии поверхности стекла с нанесенным покрытием из оксидов цинка, железа и меди полученные с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 при увеличении в 300 раз, приведены на рис. б.

Выбирая энергию импульсов, временной интервал между импульсами, вид и концентрацию соединений металлов можно управлять процессами образования вещества как в плазме, так и на поверхности. В зависимости от состава соединений в данном способе возможно получение нанопо-

рошков как чистых оксидов металлов, так и нанопорошков композиционного состава.

Двухимпульсный характер метода дает более высокую плотность частиц в факеле и степень ионизации, что позволяет равномернее напылять пленки малых толщин. Высокая скорость частиц позволяет повысить предел растворимости трудно растворимых компонент в ZnO.

Литература

1. Жерихин, А.Н. Лазерное напыление тонких пленок. / А.Н. Жерихин. Итоги науки и техники. Серия: Проблемы лазерной физики. - М. ВИНТИ. 1990. 107 с.
2. Анисимов, С.И. Избранные задачи теории лазерной абляции. / С.И. Анисимов, Б.С. Лукьянчук // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 301—333.

SYNTHESIS OF THE NANOCCLUSERS OF FERRIC OXIDES
DOPED WITH ZINC AND COPPER FROM ORTHO-PHOSPHATES
IN POROUS SAMPLES SUBJECTED TO LASER ABLATION
Zajogin A.P., Trinh N.H., Patapovich M.P., Le Thi Kim Anh, Bulochik J.I.

Belarusian State University, Minsk

The spectroscopic studies of the surface laser plasma formed close to porous bodies containing nanoquantities of different zinc, iron, and copper salts with the use of two sequential pulses have been performed. The feasibility of the proposed methods to form the nanoclusters of metal oxides has been demonstrated. Depending on the concentration of the initial metals in the solutions used, one can vary both the number and composition of the zinc, ferric, and copper oxide clusters.

Keywords: *nanoclusters, pulsed laser deposition, surface laser plasma, laser spark spectrometry, metal oxides, double laser pulses.*

УДК 533.9; 535.3; 543.423.1

СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ
ЛЕГИРОВАННЫХ КАЛЬЦИЕМ И МАГНИЕМ ИЗ СОЛЕЙ
В ПОРИСТЫХ ОБРАЗЦАХ ПРИ ЛАЗЕРНОХИМИЧЕСКОМ
АКТИВИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ

Зажогин А.П., Чинь Н.Х., Патапович М.П., Фам Уиен Тхи, Булойчик Ж.И.

Белорусский государственный университет, Минск

Проведены спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности пористого тела, содержащего нано количества смеси солей кальция, магния и алюминия, при воздействии на нее двух последовательных импульсов. Показана возможность развития методов получения нанокластеров оксидов металлов. В зависимости от концентрации исходных металлов в используемых растворах можно варьировать как количеством, так и составом кластеров оксидов кальция, магния и алюминия, напыляемых на подложку

Ключевые слова: нанокластеры, импульсное лазерное напыление, приповерхностная лазерная плазма, лазерная искровая спектрометрия, оксиды металлов, сдвоенные лазерные импульсы.

Материалы на основе оксидов металлов широко применяются в различных областях современной техники. Изучение способов формирования стабильных наноструктур имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. Техника импульсного лазерного напыления является одним из основных инструментов современных нанотехнологий, расширяющая круг материалов, позволяющих совершенствовать устройства квантовой электроники. К достоинствам импульсного лазерного напыления как метода получения кластеров, фракталов относятся его универсальность по отношению к материалу, возможность практически исключить наличие посторонних примесей, гибкость метода и возможность контроля в процессе роста пленочных структур [1, 2]. Большое практическое значение для практики имеют физические способы получения многокомпонентных порошков, при которых образование частиц происходит в неравновесных условиях, например, воздействуя сдвоенными лазерными импульсами на пористые тела, содержащие в себе различные соединения металлов.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Испарение вещества и возбуждение плазмы в спектрометре осуществляется излучением двухимпульсного лазера на АИГ+Nd³⁺ (модель LS2131 DM). Длительность импульсов ~ 15 нс.

Динамику развития процессов абляции и приповерхностного образования плазмы исследовали при воздействии сдвоенных лазерных импуль-

сов на анализируемую поверхность образцов высушенных капель водного раствора хлоридов кальция, магния и алюминия. Энергия импульсов излучения 35 мДж, временные интервалы между сдвоенными импульсами от 0 до 20 мкс.

Смесь водных растворов хлоридных солей кальция, магния и алюминия были получены непосредственно на поверхности и в объеме пористых тел при нанесении растворов на подложку. В качестве подложки использованы беззольные химические бумажные фильтры с размерами пор порядка 5—10 нм. В качестве осадителя катионов использовали ортофосфат калия, поскольку фосфаты этих металлов обладают ограниченной растворимостью.

Динамика напыления на поверхность стекла наночастиц оксидов кальция, магния и алюминия исследована при воздействии серии из 300 сдвоенных лазерных импульсов на пористую мишень, установленную под углом 45 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм при атмосферном давлении воздуха и различных между импульсных интервалах. Исследования процессов напыления от интервала между импульсами показали, что при интервалах от 0 до 6 мкс мишень распыляется, но напыления пленки практически не наблюдается. При интервалах между импульсами 6—14 мкс наблюдается образование на поверхности стекла пленки. В этих интервалах интенсивность ионных линий существенно увеличивается (см. рис. *а*).

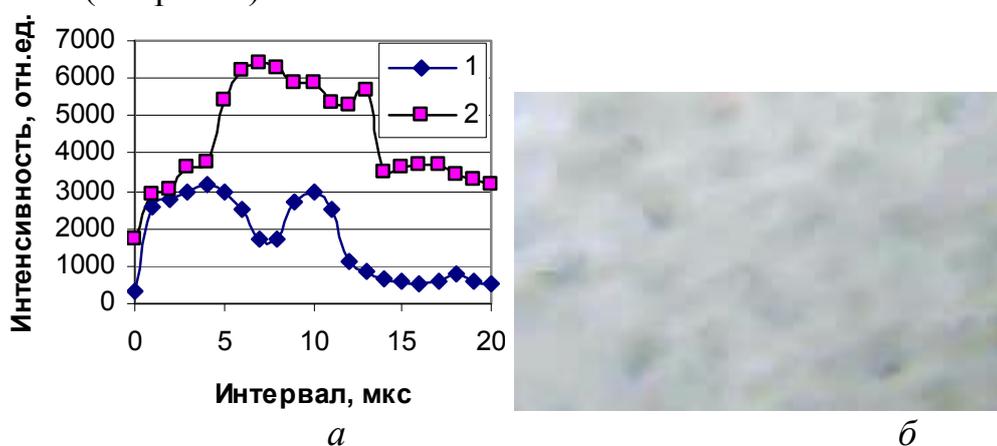


Рис. *а* — интенсивность атомной Ca I (364,441 нм) и ионной Ca II (315,887 нм) линий (1 и 2, соответственно) от интервала между импульсами; *б* — изображение поверхности стекла после напыления оксидов кальция, магния и алюминия сдвоенными лазерными импульсами (интервал между импульсами 8 мкс) на полированную поверхность стекла

Фотографии поверхности стекла с нанесенным покрытием из оксидов кальция, магния и алюминия полученные с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 при увеличении $300\times$, приведены на рис. *б*.

Кальций легко взаимодействует с кислородом, углекислым газом и влагой воздуха. Магний и алюминий также быстро окисляется на воздухе.

Выбирая энергию импульсов, временной интервал между импульсами, вид и концентрацию соединений металлов можно управлять процессами образования вещества как в плазме, так и на поверхности. В зависимости от состава соединений в данном способе возможно получение нанопорошков как чистых оксидов металлов, так и нанопорошков композиционного состава.

Литература

1. Жерихин, А.Н. Лазерное напыление тонких пленок. / А.Н. Жерихин. Итоги науки и техники. Серия: Проблемы лазерной физики. - М. ВИНТИ. 1990. 107 с.
2. Анисимов, С.И. Избранные задачи теории лазерной абляции / С.И. Анисимов, Б.С. Лукьянчук // УФН. 2002. Т.172, № 3. С. 301—333.

SYNTHESIS OF THE NANOCCLUSERS OF ALUMINUM OXIDES DOPED WITH CALCIUM AND MAGNESIUM FROM SALTS ON POROUS SAMPLES SUBCJECTED TO LASER-CHEMICAL ACTIVATION OF THE PROCESSES

Zajogin A.P., Trinh N.H., Patapovich M.P., Pham Uyen Thi, Bulochik J.I.

The surface laser plasma formed close to a porous body containing nanoquantities of the mixed calcium, magnesium, and aluminum salts has been studied by spectroscopic methods with the use of two sequential pulses. Feasibility of the procedures proposed to form the metal oxide nanoclusters has been demonstrated. The number and composition of the clusters of calcium, magnesium, and aluminum oxides deposited onto the substrate may be varied depending on the concentration of the starting metals.

Keywords: *nanoclusters, pulsed laser deposition, surface laser plasma, laser spark spectrometry, metal oxides, double laser pulses.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ
НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ УРАНА И АЛЮМИНИЯ
НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ
СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Умрейко Д.С., Вилейшикова Е.В.,
Комяк А.И., Зажогин А.П., Умрейко С.Д.

Белорусский государственный университет, Минск

Методами электронного и ИК поглощения исследованы процессы осаждения продуктов фотоконденсации ацетона и урана с помощью перекиси водорода на пористую поверхность оксидированного алюминия. Показано, что при осаждении образуются прочно связанные с подложкой нанокластеры шестивалентного пероксида урана. При нагревании подложки с осажденным пероксидом урана при температуре 400—450 °С можно получить оксид урана типа β - UO_3 , а температурах 500—600 °С—различные формы U_3O_8 . Для получения активированной развитой поверхности алюминия использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1 со сдвоенными лазерными импульсами.

Ключевые слова: спектральный анализ, комплексы урана, уранилперхлорат, пероксиды урана, оксиды урана, оксидированный алюминий, сдвоенные лазерные импульсы.

Катализаторы и каталитические технологии являются структурно-образующей основой современной химической, нефтехимической и многих других отраслей промышленности. Эффективностью катализаторов определяется уровень энергетических, материальных и капитальных затрат, экология производства, конкурентоспособность продукции. Известно, что внедрение лучших по характеристикам катализаторов на порядок, а то и два эффективнее других технических усовершенствований. Одним из перспективных способов является получения урановых катализаторов в виде пленок оксидов урана на твердом носителе.

Целью настоящей работы являлось изучение процессов получения оксидов урана переменной валентности на поверхности оксидированного алюминия. Для этого нами методами электронного и ИК поглощения исследованы процессы фотохимического образования комплексов урана переменной валентности при облучении растворов $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$ в ацетоне при светодиодном облучении (430—450 нм), осаждения их на пористую поверхность оксидированного алюминия и последующим преобразованием в высокореакционные оксиды урана. При воздействии излучения мощного светодиода (максимум $\lambda=420—430$ нм) на системы уранилперхлорат-ацетон обнаружено, что в такой системе происходит фотоконденсация аце-

тона. В продуктах конденсации нанокластеры соединений пяти- и четырехвалентного урана формируются вследствие фотохимических процессов. При осаждении продуктов фотоконденсации ацетона и урана с помощью перекиси водорода на пористой поверхности оксидированного алюминия образуются прочно связанные с подложкой нанокластеры преимущественно шестивалентного пероксида урана. Для получения высокорекреационных оксидов урана на поверхности пор проведена термообработка оксидированной пластинки алюминия, содержащей пероксид урана при различных температурах и лазерном облучении. При нагревании алюминиевой подложки и прокаливании осажденного пероксида урана при температуре 400—450 °С можно получить триоксиды урана типа β - UO_3 , а температурах 500—600 °С — различные формы U_3O_8 .

Нами для получения триоксида урана β - UO_3 прокалка оксидированного алюминия проводилась при температуре процесса 420 °С. Для получения U_3O_8 можно использовать температуры 500—600 °С, что ниже температуры плавления алюминия 660 °С.

Для проведения исследований по получению активированной развитой поверхности алюминия использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Плавление вещества и возбуждение плазмы в спектрометре осуществляется излучением двухимпульсного лазера на АИГ+ Nd^{3+} (модель LS2131 DM). Длительность импульсов ≈ 15 нс. Фокусное расстояние объектива 104 мм. Для уменьшения плотности энергии на мишени она располагалась на расстоянии 114 мм. Энергия импульсов излучения по 35 мДж, временной интервал между сдвоенными импульсами 8 мкс.

Изображения поверхности оксидированного алюминия с нанесенными пленками, увеличенные с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4, приведены на рис. *а* и *б* ($300\times$) и *в* ($50\times$).



Рис. Изображение поверхности оксидированного алюминия: *а* — с осажденным пероксидом урана; *б* — то же, прогретое при 420 °С; *в* — то же, после обработки лазером по площади

В связи с тем фактом, что получаемые продукты адсорбированы на поверхности пор оксидированного алюминия, не удастся применить вышеприведенные прямые оптические методы определения оксидов урана. Для полуколичественной оценки содержания урана в порах использовался вышеприведенный спектрометр, Динамику развития процессов абляции и

приповерхностного образования плазмы исследовали при воздействии сфокусированных сдвоенных лазерных импульсов на анализируемую поверхность. Энергия импульсов излучения по 35 мДж, временной интервал между сдвоенными импульсами 8 мкс. Примерный размер точки 50 мкм.

Так как на предприятиях атомной энергетики накапливается большое количество обедненного урана (млн. тонн), то актуальность данной работы заключается не столько в исследованиях, направленных на разработку новых эффективных катализаторов на основе оксидов урана, но и расширение возможностей переработки обедненного урана в полезные продукты.

Литература

1. Исмагилов З.Р., Кунцевич С.В., Кузнецов В.В. и др. Исследование новых катализаторов на основе оксидов урана // Кинет. катал. 2007. Т. 48, № 4 С. 544—553.

A STUDY INTO THE NANOCUSTER FORMATION PROCESSES OF URANIUM AND ALUMINUM OXIDES AT THE SURFACE OF OXIDIZED ALUMINUM WITH THE USE OF DOUBLE LASER PULSES
Umreiko D.S., Vileishikova E.V., Komyak A.I., Zajogin A.P., Umeriko S.D.

Belarusian State University, Minsk

Deposition of the acetone and uranium photocondensation products onto the porous surface of oxidized aluminum with the use of hydrogen peroxide has been studied by the electronic and IR absorption methods. It has been shown that the nanoclusters of hexavalent uranium peroxide formed during deposition are strongly bonded to the surface. Heating of the substrate with the deposited uranium peroxide at temperatures 400—450 °C leads to forming of the β - UO_3 -type uranium oxide and at temperatures 500—600 °C — of U_3O_8 in different forms. The activated well-developed aluminum surface was produced by means of a multichannel atomic-emission LSS-1 spectrometer with double laser pulses.

Keywords: *spectral analysis, uranium complexes, uranyl perchlorate, uranium peroxides, uranium oxides, oxidized aluminum, double laser pulses.*

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ
ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКОМПЛЕКСОВ
УРАНА ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ В АЦЕТОНЕ С ДМФА
Умрейко Д.С., Вилейшикова Е.В., Комяк А.И., Зажогин А.П.

Белорусский государственный университет, Минск

Методами электронного и ИК поглощения исследованы процессы фотохимического образования нанокластеров комплексов трех-, четырех- и пентавалентного урана с органическими лигандами при облучении растворов $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$ с различным соотношением ДМФА и урана при светодиодном облучении (430—450 нм) систем. Установлено, что при облучении в течение нескольких часов растворов в спектрах образцов с добавкой от нуля до трех молекул ДМФА на ион уранила наблюдается появление полос принадлежащих комплексам четырех и пентавалентного урана и образование темнокоричневого раствора. Характеристики облученных растворов $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$ с большим отношением ДМФА:уранил также изменились, в растворе начали образовываться мелкие кристаллы комплексов четырех и пентавалентного урана. По мере облучения размеры кристаллов увеличились примерно до 2 мкм.

Ключевые слова: спектральный анализ, комплексы урана, уранил-перхлорат, диметилформамид, оксиды урана, кристаллы комплексов урана

Большой интерес в последнее время проявляется к фотохимии комплексных соединений уранила: в системе уранил — органический растворитель уран может выступать катализатором полимеризации органических соединений. Известно, что внедрение лучших по характеристикам катализаторов на порядок, а то и два эффективнее других технических усовершенствований. В работе [1] показано, что с повышением температуры термообработки до 1000 °С активный компонент катализатора U/Al_2O_3 переходит в нанодисперсное состояние, что приводит к значительному увеличению его каталитической активности в реакциях окисления. Урановые катализаторы в исходном состоянии могут содержать соединения трех-, четырех-, пяти- или шестивалентного металла.

Несмотря на обилие накопленного экспериментального материала в области исследования процессов комплексообразования иона уранила [2], многие важные стороны сложного по физико-химической природе процесса сольватации иона уранила в смесях растворителей остаются пока еще совсем ясными и требуют всестороннего изучения. Прежде всего, это связано с тем, что при использовании смеси помимо взаимодействий между растворителями и ионом большую роль играет и взаимодействие между молекулами различных растворителей.

В настоящей работе исследованы процессы фотохимического образования комплексов четырехвалентного урана при облучении растворов $\text{UO}_2(\text{ClO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне (0,45 М) с различным отношением количества ДМФА к ураниловым ионам при светодиодном облучении (430—450 нм) систем (мощность 5 мВт). Спектральные исследования проводились с помощью спектрофотометра РВ 1251С производства СП «Солар ТИИ». Установлено, что при облучении в течение несколько часов в спектрах наблюдается появление полос с длинами волн максимумов 550 и 650 нм принадлежащих комплексам четырех валентного урана (рис. а). На рис. б приведена зависимость изменения оптического поглощения D полосы 650 нм от времени облучения для различных отношений количества добавленного ДМФА к ионам уранила.

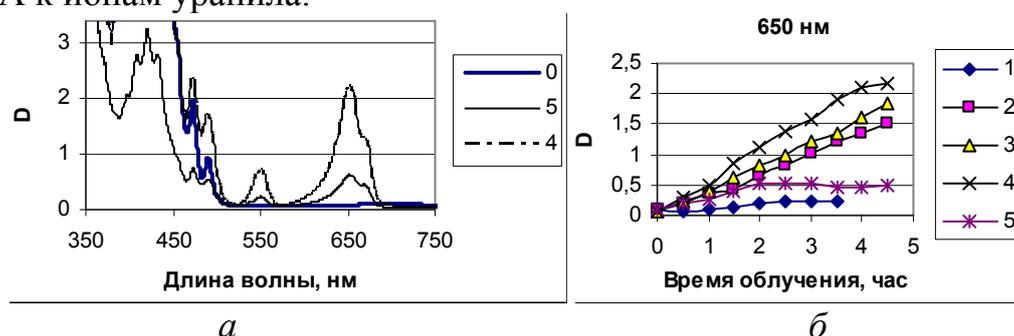


Рисунок. а — спектры электронного поглощения облученных систем $\text{UO}_2(\text{ClO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне (концентрация урана 0,45 М) с различным отношением ДМФА к урану; б — зависимость изменения оптического поглощения D полосы 650 нм от времени облучения

При облучении растворов $\text{UO}_2(\text{ClO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне содержащих 2, 3 и 4 молекулы ДМФА по отношению к ионам уранила в течение 4 часов скорость образования комплексов четырехвалентного урана примерно пропорционально времени облучения (см. рис. б). Для раствора содержащего 5 молекул ДМФА по отношению к ионам уранила уже после часового облучения, как это видно из анализа кривой 5, интенсивность полосы перестала расти, а в растворе начали образовываться мелкие кристаллы. По мере облучения размеры кристаллов увеличились примерно до двух миллиметров. Аналогичное образование очень мелких кристаллов стало заметно и при дальнейшем (4,5 час) облучении растворов с отношением ДМФА к урану равном 4. На кривой 4 на это отразилось нарушением пропорциональности роста поглощения от времени облучения наблюдаемой при меньшем времени облучения. При отношении ДМФА к урану равном 1 в растворе преимущественно идет процесс фотохимического преобразования уранила в четырехвалентный уран, а ацетона в окись мезитила и другие продукты конденсации, раствор становится темнокоричневым.

Полученные закономерности качественно можно объяснить, используя явление селективной сольватации [2].

Литература

1. Исмагилов З.Р., Кунцевич С.В., Кузнецов В.В. и др. Исследование новых катализаторов на основе оксидов урана // Кинет. катал. 2007. Т. 48, № 4 С. 544—553.
2. Умрейко Д.С., Дик Т.А., Зажогин А.П., Комьяк А.И., Сытько В.В. Спектры и структура комплексов уранила. Минск. БГУ. 2004. 192 с.

SPECTRAL STUDIES OF THE PHOTOCHEMICAL FORMATION PROCESSES OF THE VARIABLE-VALENCE URANIUM COMPLEXES IN ACETONE WITH DMF

Umreiko D.S., Vileishikova E.V., Komyak A.I., Zajogin A.P.

Belarusian State University, Minsk

With the help of electronic and IR absorption methods, the photochemical nanocluster formation processes of the complexes of three-, tetra-, and pentavalent uranium with organic ligands under LED irradiation (430—450 nm) of $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$ solutions having different proportions of DMF and uranium have been studied. It has been found that in the case of irradiation during several hours the spectra of the samples, where 0—3 molecules of DMF per uranyl ion have been added, revealed the bands attributed to complexes of tetra- and pentavalent uranium and the formation of a solution dark brown in color. The characteristics of the irradiated $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$ solutions with a high ratio of DMF and uranyl have changed; small crystallites of the tetra- and pentavalent uranium complexes were formed in the solution. In the process of irradiation the size of crystallites was increased to about 2 nm.

Keywords: *spectral analysis, uranium complexes, uranyl perchlorate, dimethyl formamide, uranium oxides, crystals of uranium complexes*

ПЛОТНОСТЬ И ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ САЖИ
Жазаева Е.М., Пшихачев А.Г., Шомахов А.В., Тхакахов Р.Б.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
zhazaeva@list.tu

Полимерные нанокомпозиты в настоящее время широко разрабатываются и внедряются в промышленность благодаря синергизму свойств компонентов, входящих в смесь. Введение небольшого количества наноразмерного наполнителя приводит к повышению прочности, модуля упругости, износостойкости, температуры стеклования, теплопроводности, огнестойкости и ряда других свойств [1—4]. Наночастицы могут быть также инициаторами полимеризации [5]. При этом важную роль играют активность поверхности частиц наполнителя, распределение в объеме матрицы, а также дисперсность частиц.

Представляет интерес исследование влияния малых концентрации третьего компонента (наноразмерных частиц) на формирование структуры и макроскопические свойства смесей двух полимеров. Структурообразование в полимерах при введении наполнителей является весьма важным фактором, определяющим усиливающее действие наполнителей в полимерах. Эту проблему можно рассматривать, во-первых, с точки зрения образования в полимере структуры в результате взаимодействия частиц наполнителя друг с другом и, во-вторых, с точки зрения структурообразования в самом полимере в присутствии наполнителя. В работе [6] показано влияние третьего компонента на растворимость первых двух компонентов. Введение в бинарную смесь ПММА/ПС 45/55 всего 0,5—1,0 мас. % ПП приводит, как показали авторы [7] к 3-6 кратному повышению степени дисперсности и переходу дисперсной фазы ПММА в непрерывную.

В предыдущих работах [8, 9] мы наблюдали, что морфология и механические свойства смеси ПВХ с СКН значительно зависят от концентрации компонентов. Добавление ПВХ в СКН-26 при соотношении 20/80 мас. % приводит к неаддитивному повышению прочности композиции. Поэтому представлял интерес исследования влияние наноразмерных частиц сажи ДГ-100 с удельной адсорбционной поверхностью 100 м²/г и средним размером частиц 20—30 нм, на морфологию, поверхностные и деформационно-прочностные свойства данной смеси.

Количество сажи рассчитывали по формуле [10, 11]:

$$c = 0,1e^n$$

где c — содержание сажи в смеси, в мас. %; n — целые числа от 0 до 4 включительно; e — основание натуральных логарифмов. Экспоненциаль-

ный подход позволяет более плотно контролировать область малых добавок, что исключается при линейном расчете количества наполнителя.

При взаимодействии связующего с частицами сажи происходит изменение надмолекулярной организации полимерной матрицы в результате процессов самоорганизации, инициируемых силовыми полями нанодисперсных частиц [12]. Это связано с тем, что поверхность частиц активного наполнителя энергетически анизотропная. Энергия взаимодействия частиц наполнителя в местах их контакта больше, чем энергия взаимодействия на границе раздела каучук-наполнитель [13].

Такое изменение надмолекулярной организации приводит к изменению деформационно-прочностных свойств композитов.

Прочность данной смеси повышается на 90 %, а деформация примерно на 67 % при содержании сажи 0,271 мас. % (рис. кривые 1, 2).

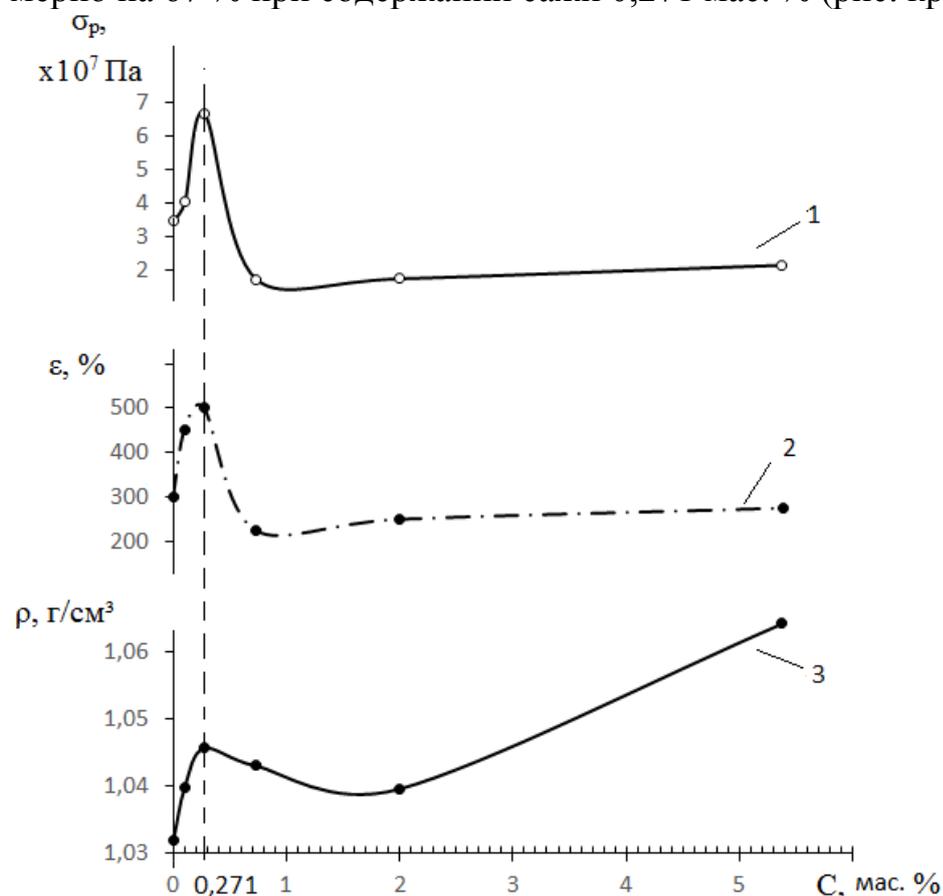


Рис. Зависимости: 1 — прочности при разрыве; 2 — деформация разрыва; 3 — плотности от концентрации сажи c в смеси СКН-26/ПВХ (80/20 мас. %)

Также наблюдается небольшой максимум плотности при данной концентрации (рис. кривая 3). Дальнейшее повышение концентрации частиц приводит к снижению прочности и деформации.

Экстремальный характер зависимости свойств нанокompозитов от концентрации частиц наблюдали также авторы в работах [2, 14]. Они рассматривают оптимум как предел насыщения макромолекулами адсорбционных центров на поверхности наполнителя. При содержании наполнителя, превышающем этот оптимум, нарушается непрерывность сетчатой структуры.

Активные частицы сажи в большей степени повышают прочность композиции, так как они хорошо смачиваются эластомером, образуя прочные связи с ним. Увеличению связей способствует наличие на поверхности частиц сажи различных функциональных групп (COOH, C=O и т. д.), которые при вулканизации могут взаимодействовать с серой и входить в пространственную сетку полимера [15].

Выводы

Установлено увеличение прочности композита на 90 % при введении 0,271 мас. % сажи. В этой области концентраций и плотность наномодифицированных смесей проходит через максимум, что объясняется возникновением коагуляционных структур из наночастиц, которые «зашивают» дефекты структуры.

Работа выполнена при поддержке госзаказа №11.

Литература

1. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров. СПб: Научные основы и технологии, 2013. 216 с.
2. Скворцов И.Ю., Кандырин Л.Б., Суриков П.В., Кулезнев В.Н. Получение композитов на основе эпоксидных связующих, модифицированных малыми концентрациями углеродных нанотрубок и исследование их физико-механических свойств. // Вестник МИТХТ, 2010, Т. 5, № 3. С. 108—109.
3. Барабанова А.И., Шевнин П.Л., Пряхина Т.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Завин Б.Г., Выгодский Я.С., Аскадский А.А., Филлипова О.Е., Хохлов А.Р. Нанокompозиты на основе эпоксидной смолы и частиц двуокиси кремния. // Высокомолекулярные соединения. 2008. Т. 50, № 7. С. 1242—1254.
4. Хаширова С.Ю., Сапаев Х.Х., Виндижева А.С., Мусов И.В., Микитаев А.К. Поливинилхлоридный пластикат с повышенной огнестойкостью // Наукоемкие технологии. 2012. Т. 13, № 1. С. 27—30.
5. Юрков Г.Ю., Астафьев Д.А., Никитин Л.Н., Кошкарлов Ю.А., Катаева Н.А., Штыкова Э.В., Дембо К.А., Волков В.В., Хохлов А.Р., Губин С.П. Железосодержащие наночастицы в матрице силиконовых каучуков // Неорганические материалы. 2006. Т. 42, № 5. С. 556—562.
6. Кулезнев В. Н., Суриков П. В. Фазовые равновесия в трехкомпонентных смесях полимеров // Высокомолекулярные соединения. 2012. Т. 54, № 11. С.1602.
7. Мирошников Ю.П., Летучий М.А., Lemstra P.J., Spoelstra A., Engelen Y.M. Морфология многофазных смесей полимеров: формирование непрерывной фазы в тройных системах // Высокомолекулярные соединения. 2000. Т. А42, №7. С. 1200—1212.

8. Тхакахов Р.Б., Бегретов М.М., Тхакахов Э.Р., Завода А.А., Жазаева Е.М., Карамурзов Б.С. Исследование влияния концентрации, режима приготовления и величины взаимодействия молекул на структуру композиций ПВХ с СКН // Пластические массы. 2005. № 10. С. 18—20.
9. Тхакахов Р.Б., Тхакахов Э.Р., Карамурзов Б.С., Кештов М.Л., Васнев В.А. Исследование влияния концентрации компонентов и технологии приготовления на релаксационные переходы в смесях поливинилхлорида с бутадиен-акрилонитрильными эластомерами // Журнал прикладной химии, 2008. Т. 81. Вып. 6. С. 989—994.
10. Жазаева Е.М., Пшихачев А.Г., Губжев Т.А., Каширгов А.А., Геккиева Ж.М., Тхакахов Р.Б. Поверхностные энергетические и прочностные характеристики термообработанных композитов на основе бутадиен-акрилонитрильного эластомера, модифицированного сажей // Пластические массы. М. 2012. № 2. С. 42—45.
11. Пшихачев А.Г., Тхакахов Р.Б., Жазаева Е.М., Кумыков Т.С., Карамурзов Б.С., Тхакахов Э.Р. Влияние наноразмерных наполнителей на структуру и деформационно-прочностные характеристики полимерных смесей на основе СКН и ПВХ // Пластические массы. М. 2012. № 4. С. 3—7.
12. Возняковский А.П. Детонационный наноуглерод как физический модификатор эластомеров. Реологические свойства / 25 Симпозиум по реологии. Программа и материалы конференции. Г. Осташков, 2010. С. 77—80.
13. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
14. Ананьева Е.С., Маркин В.Б., Рогалев А.В., Хвостов С.А. Исследование влияния наночастиц на свойства матриц эпоксидной группы / Современные проблемы науки о полимерах. Третья Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием. Тезисы докладов. СПб, 2007. С. 164.
15. Усиление эластомеров. Под ред. Дж. Крауса, пер. с англ. под ред. К.А. Печковской, М.: Химия, 1968. 484 с.

DENSITY AND DEFORMATION-STRENGTH
 PROPERTIES OF POLYMERIC COMPOSITES
 MODIFIED BY CARBON BLACK NANOPARTICLES

Zhazaeva E.M., Pshihachev A.G., Shomakhov A. B., Tkhakakhov R.B.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik
 zhazaeva@list.tu

The influence of nanosized particles of carbon black on the density and deformation – strength properties of compositions are basing on polyvinylchloride (PVC) and nitrile synthetic rubber (NSR-26) has examined. It is shown that the addition of 0,271 wh % of carbon black leads for the strength characteristics increasing.

Keywords: *polymeric composites, elastomers, small additions, strength, density*

ИНВЕРСИЯ ЗНАКА ПОПЕРЕЧНОЙ
ТЕРМОЭДС p - $Mn_{0,03}Hg_{0,97}Te$ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Атаев А.К.¹, Билалов Б.А.²

¹Институт физики Даг. НЦ РАН, Махачкала

²Дагестанский государственный технический университет, Махачкала
xxx83xxx@mail.ru

Ключевые слова: термо-эдс, квантование, магнитное поле, рассеяние, сопротивление, насыщение, электрон, фонон

На перенос носителей тока в полумагнитном полупроводнике $Mn_xHg_{1-x}Te$ оказывает сильное влияние обменное взаимодействие ионов марганца с зонными электронами. Обменное взаимодействие электронов зоны проводимости или дырок валентной зоны с электронами локализованными в d -оболочке магнитного иона ($S-d$ или $P-d$ обмен), приводит к существенной перестройке электронного энергетического спектра полумагнитного полупроводника в магнитном поле.

С целью исследования влияния обменного взаимодействия и перекрытия зон на изменение термоэдс в магнитном поле был выбран образец полумагнитного полупроводника с содержанием марганца 0,03. Полумагнитный полупроводник типа $Mn_xHg_{1-x}Te$ с содержанием Mn, удовлетворяющим интервалу $0,01 < x < 0,05$ соответствует бесщелевому состоянию.

Известно [1], что в полумагнитном полупроводнике типа $Mn_xHg_{1-x}Te$ соответствующему бесщелевому состоянию с ростом магнитного поля сначала возникает перекрытие зоны проводимости и валентной зоны $\Delta\varepsilon(H) < 0$, затем по мере увеличения магнитного поля по мере достижения сильного поля это перекрытие снимается и между зонами появляется щель $\Delta\varepsilon(H) < 0$.

Продольная магнетотермоэдс $\alpha_{zz}(H)$ уменьшается в магнитном поле до 10 кЭ, далее она возрастает, а в поле $H > 10$ кЭ наблюдается ее экспоненциальный рост. Поскольку $\alpha_{zz}(H)$ в основном определяется высокоподвижными электронами, с ростом перекрытия зон увеличивается концентрация электронов, что в свою очередь приведет к уменьшению термоэдс. Дальнейшее увеличение $\alpha_{zz}(H)$ в поле $H > 45$ кЭ объясняется снятием перекрытия. Более сильное возрастание продольной магнетотермоэдс в поле $H < 10$ кЭ при средней температуре 26 К объясняется уменьшением обменного взаимодействия с ростом температуры, появлением щели, уменьшением концентрации носителей за счет магнитного вымораживания высокоподвижных электронов.

Поперечная термоэдс $\alpha_{xx}(H)$ при средней температуре 4,7 К при слабых магнитных полях незначительно возрастает, далее уменьшается до нуля, меняет знак, а при дальнейшем росте магнитного поля $\alpha_{xx}(H)$ увеличивается. В магнитных полях, когда еще не снято перекрытие зон в бесщеле-

вом полупроводнике, поперечные эффекты определяются лоренцовским закручиванием электронов.

После достижения максимума в поле 45 кЭ наблюдается тенденция к уменьшению. При средней температуре 25 К $\alpha_{xx}(H)$ имеет аналогичный ход с той лишь разницей, что смена знака термоэдс происходит при более высоком значении магнитного поля (при $H=33$ кЭ) и после смены знака растет по абсолютной величине и не наблюдается признаков насыщения.

В работе [2] показано влияние обменного взаимодействия на термоэдс $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Если смена знака термоэдс в магнитном поле обусловлена тем, что появляется щель и энергия Ферми перемещается в валентную зону, при этом вслед за сменой знака постоянной Холла должна произойти смена знака термоэдс. Это и наблюдается на эксперименте. Явления переноса обусловлены при этом дырочной проводимостью.

С ростом температуры смена знака R_x происходит при более высоком магнитном поле и термоэдс $\alpha_{xx}(H)$ меняет знак при большем значении магнитного поля.

В продольном магнитном поле, естественно имеет место все эти процессы (перекрывание зон, снятие перекрывания и появление щели) с той лишь разницей, что из-за отсутствия Лоренцовского закручивания термоэдс и ее знак определяется электронами.

Литература

1. Глузман Н.Г., Леринман Н.Н., Сабирзанова Л.Д., Цидильковский И.М., Шелушинина Н.Г., Бондарюк О.М., Раденко И.М. Отрицательное продольное магнетосопротивление в бесщелевом $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ // ФТП. - 1987. - Т. 21. В. 5.- С. 886—892.
2. И.А. Городилов, Л.И. Доманская, Э.А. Нейфельд, Н.Г. Шелушинина. Влияние обменного взаимодействия на термоэдс MnHgTe / Труды Всесоюзной конференции по физике полупроводников – Кишинев. С. 180—181, (1988).

INVERSION OF THE SIGN THERMO-EMF OF $p\text{-Mn}_{0,03}\text{Hg}_{0,97}\text{Te}$ IN A MAGNETIC FIELD Ataev A.K.¹, Bilalov B.A.²

¹Institute of Physics, Dagestan Scientific Center of RAS

²Institute of Microelectronics and nanotechnologies
at Dagestan state technical University

The article presents the results of experimental investigation of the thermoelectromotive force at temperatures of liquid helium in longitudinal and transverse magnetic fields up to 60 kOe of the Magnetopause and temperature dependence $\alpha_{zz}(H)$ $\alpha_{xx}(H)$ to explain the change in the value of overlap and the emergence of cracks in the magnetic field.

Keywords: thermoelectric power, quanting, magnetic field, scattering, resistance, saturation, electron, phonon

ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ОТ УСЛОВИЙ ОТЖИГА ИЗДЕЛИЙ ВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Лосанов Х.Х., Кармоков А.М., Молоканов О.А.,
Нагаплежева Р.Р., Шомахов З.В.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Данная работа посвящена исследованию влияния условий отжига образцов стеклоизделий с большой удельной поверхностью на парциальные потоки газовыделения при обезгаживающем отжиге. Целью работы являлось определение влияния технологических факторов (режимов термических обработок, процесса металлизации и др.) на состав и общее количество газов, выделяющихся при нагреве образцов в вакууме.

Были исследованы образцы стеклоизделий из восстановленного отжигом в водороде свинцово-силикатного стекла С87-2. температура водородного восстановления составляла 450, 500 и 550 °С. После восстановления образцы подвергались нормализующему отжигу в атмосфере азота. Образцы для экспериментов были приготовлены во Владикавказском технологическом центре БАСПИК. До загрузки в исследовательскую камеру образцы хранились в вакуумированных пакетах. Исследованные образцы различаются по нескольким технологическим признакам [1].

В процессе экспериментов образцы ступенчато нагревали в вакууме от 150 до 550 °С и на температурных полках регистрировали парциальные газовые потоки g_i . По этим данным строили температурные и временные зависимости g_i и рассчитывали количество выделившегося газа Q_i . Серия опытов включала также измерение фонового газовыделения камеры, которое проводилось без образца в измерительной ячейке. Нагрев образца производился ступенями по 20 °С со средней скоростью около 2 °С /мин.

Запись спектров газовыделения проводили, начиная от 150 °С, во время кратковременных выдержек при каждой температуре. Записывались восемь масс-пиков с массовыми числами 2, 14, 15, 16, 18, 28, 40, 44. Однако, пики с массовыми числами 14, 15 и 16, ввиду их относительно малой интенсивности и малого вклада в общий поток газовыделения, не анализировались. Таким образом, рассматриваются температурные зависимости парциальных газовых потоков для 5-и масс-пиков с массовыми числами 2, 18, 28, 40 и 44. Наименования компонентов для этих пиков далее употребляются по наиболее вероятным ионам для каждого массового числа (как правило, молекулярные ионы или ионы молекулярных фрагментов).

При исследованиях общее время нагрева было одинаковым для всех образцов и составляло 420 мин. Парциальные и интегральные количества выделившихся газов для каждого образца определялись путем интегрирования временных зависимостей парциальных газовых потоков, полученных в эксперименте.

Как видно из рис. 1, с повышением температуры водородного восстановления, наблюдается возрастание интенсивности потока водорода и при температуре 550 °С имеет максимальное значение, т.е. возрастает ~ 10 раз. В результате отжига образцов в среде азота после ТВВ изменяется интенсивность потока водорода (рис. 2.). Как видно из рисунка зависимость проходит через максимум при температуре 500 °С.

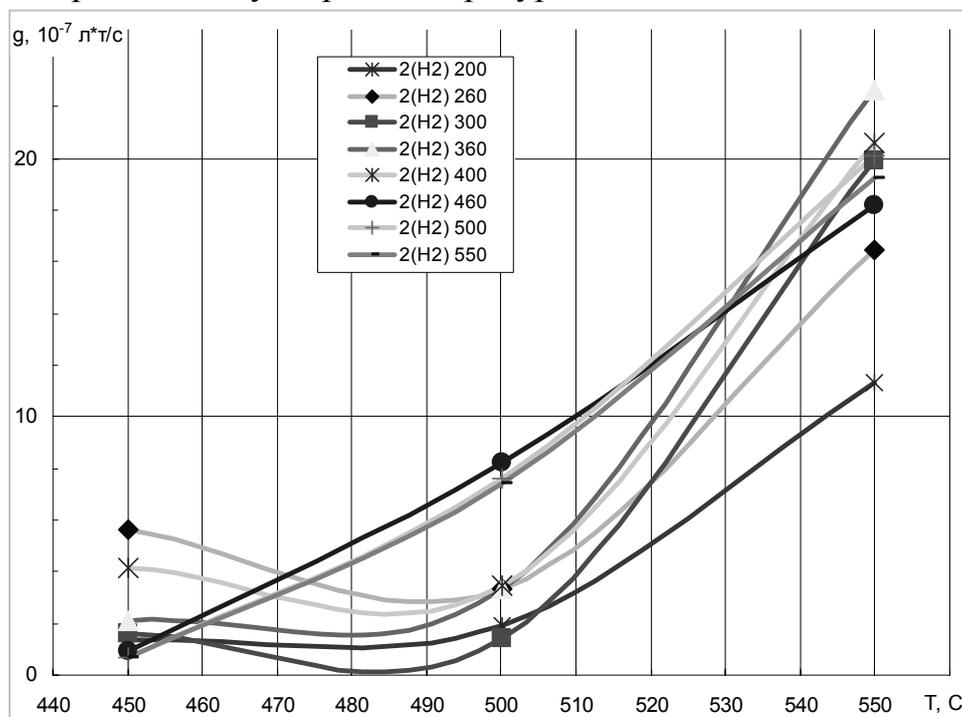


Рис. 1. Зависимость парциального потока H₂ от температуры ТВВ для различных температур обезгаживания

Для восстановленных образцов повышение температуры водородного восстановления приводит к повышению парциальных газовых потоков из образца во всем температурном интервале обезгаживания. Для температуры водородного восстановления 550 °С парциальные потоки водорода превосходят потоки остальных газовых компонентов в 2—3 раза. Температура отжига в среде азота, который проводится после водородного восстановления, влияет на парциальный поток водорода, и максимальное значение его во всем температурном интервале обезгаживания восстановленных образцов наблюдается для температуры азотного отжига 500 °С. Наиболее интенсивное выделение водорода из восстановленных образцов наблюдается при температуре обезгаживания 460 °С.

Для всех исследованных образцов парциальные потоки H₂O имеют максимумы на температурных зависимостях в интервале температур 170—220 °С.

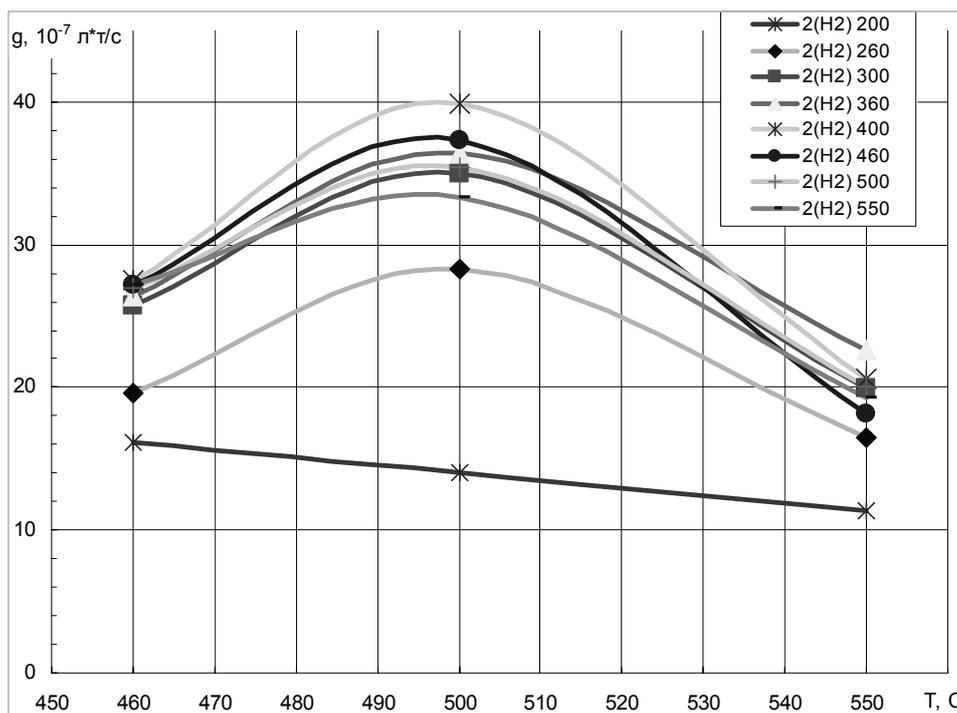


Рис. 2. Зависимость парциального потока H_2 от температуры отжига в N_2 после ТВВ при $550\text{ }^\circ\text{C}$ для различных температур обезгаживания

Литература

1. Кулов С.К. Микроканальные пластины. – Владикавказ: Северо-Кавказский технологический университет, 2001.

DEPENDENCE GAS EMISSION UNDER DIFFERENT CONDITIONS OF ANNEALING GLASS SAMPLES IN VACUUM ELECTRONICS

Kh. Kh. Losanov, A.M. Karmokov, O.A. Molokanov,
R.R. Nagaplezheva, Z.V. Shomakhov

Kabardino-Balkarian State University

In this paper the influence of the annealing conditions of the glass samples with a large surface area on the partial flow of gas when degassing annealing has been investigated. The purpose of investigation was definition influence of technology factors (modes of thermal processings, process of metallization, etc.) on structure and total of the gases emitted at heating of samples in vacuum.

Keywords: *vacuum electronics, gas emission, metallization, annealing conditions, glasses.*

УДК 621.315.337.4:620.179.4.001.4:006.354

ТЕХНОЛОГИЯ ЭМАЛИРОВАНИЯ ПРОВОДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ АКТИВАЦИИ ЭМАЛИРОВОЧНОГО ЛАКА МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г.

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (ТУСУР), Томск

В статье рассмотрено влияние магнитного поля на физические характеристики эмалировочного лака. Показано, что под воздействием магнитного поля изменяется время полимеризации эмалировочного лака, и электрическая прочность эмалевой изоляции. Рассмотрен принцип эмалирования с применением магнитного поля. Приведены экспериментальные результаты, полученные в реальном производстве.

Ключевые слова: эмалировочный лак, омагничивание, скорость, электрическая прочность, напряжение, изоляция

Наиболее распространенная технология эмалирования проводов заключается в подводе тепла к проволоке, многократном нанесении на проволоку пленкообразующего вещества с последующим подводом тепла к проволоке с нанесенным пленкообразующим веществом для его термозапечки, причем тепло к проволоке подводят в количестве, достаточном для желатинизации пленкообразующего вещества, а последующий подвод тепла производится после нанесения каждого четного слоя [1].

Недостаток этого способа заключается в том, что при фиксированном значении температуры запечки изоляционного слоя, качественную пленку, обеспечивающую нормативные показатели по электрической прочности, влагостойкости, эластичности и т.д. можно получить лишь в некотором узком диапазоне скоростей движения провода при эмалировании, ограниченном некоторой предельно допустимой скоростью v , которая может меняться случайным образом из-за случайных факторов (нестабильности напряжения питания электрической сети, из-за ошибок оператора и т.п.) и таким образом влиять на качественные показатели изоляции провода нежелательным образом. При увеличении скорости движения провода за предел V , качество изоляции резко снижается: при увеличении скорости эмалирования за предел V необходимо увеличивать температуру запечки, а так как потери тепла на излучение пропорциональны температуре в четвертой степени, то увеличение температуры запечки ведет к снижению КПД и повышению энергозатрат на изготовление единицы длины провода, кроме этого, увеличить температуру запечки можно лишь до некоторого порогового уровня, определяемого типом используемого эмалировочного лака и конструкцией эмальагрегата, за пределами этого значения происходит снижение качества изоляции и велика вероятность вы-

хода из строя эмальагрегата. Таким образом, типовая технология не позволяет получить даже при оптимальных сочетаниях режимов эмалирования высокого качества эмалевой изоляции и характеризуется повышенными энергозатратами и низкой производительностью.

Типовой агрегат для эмалирования проводов содержит узел предварительного подвода тепла к проволоке, емкости с пленкообразующим веществом, узел нанесения эмальизоляции на провод и узел подвода тепла к проволоке с нанесенным пленкообразующим веществом. Емкости с пленкообразующим веществом расположены попарно между узлами подвода тепла к проволоке на расстоянии друг от друга, равном 25—30 % длины узлов подвода тепла к проволоке с пленкообразующим веществом.

В предлагаемом способе [2, 3] изготовление эмалированных проводов заключается в подводе тепла к движущемуся проводу, нанесении на проволоку слоя пленкообразующего с последующим подводом тепла к проволоке с нанесенным пленкообразующим веществом, которое перед нанесением на проволоку подвергают воздействию магнитного поля, причем величину напряженности магнитного поля изменяют пропорционально изменению скорости движения провода.

Предлагаемое устройство для изготовления проводов содержит отдающее и приемное приспособления, между которыми размещены по ходу продвижения проволоки узел предварительного подвода тепла к проволоке, узел нанесения эмальизоляции на проволоку и узел подвода тепла к проволоке с нанесенной эмальизоляцией, содержащем емкость с пленкообразующим веществом, выход которой через трубопровод, проходящий через омагничивающий узел, соединен со входом узла нанесения эмальизоляции, омагничивающий узел, регулятор напряженности магнитного поля и датчик скорости, причем омагничивающий узел установлен между емкостью с пленкообразующим веществом и узлом нанесения эмальизоляции, вход которого подключен к выходу регулятора напряженности магнитного поля, вход которого подключен к выходу датчика скорости.

Экспериментально было установлено, что омагничиванием пленкообразующего можно в значительной степени изменить физические свойства пленкообразующего и как следствие этого качественные характеристики эмальизоляции. Так, для наиболее распространенного пленкообразующего при производстве проводов марки ПЭТВ лака «Теребек» наиболее важная характеристика уровень пробивного напряжения эмалевой изоляции после омагничивания пленкообразующего может быть значительно увеличен. Причем при каждой из скоростей движения проволоки в процессе эмалирования напряженность магнитного поля имеет оптимальное значение, при котором отношение пробивного напряжения изоляции $U_{пр}$, к пробивному напряжению не омагниченной изоляции $U_{пр1}$ наибольшее.

Из зависимости, приведенной на рис. 1, следует, что оптимальное значение напряженности магнитного поля, при котором достигается наи-

большее значение пробивного напряжения эмализоляции смещается с $H=170000$ А/м при $V=60$ м/мин до $H=280000$ А/м при $V=70$ м/мин и до $H=370000$ А/м при $V=80$ м/мин. Анализ экспериментальных данных и выше приведенных значений H и V показал, что оптимальное значение напряженности магнитного поля смещается линейно с изменением скорости движения проволоки (рис. 2).

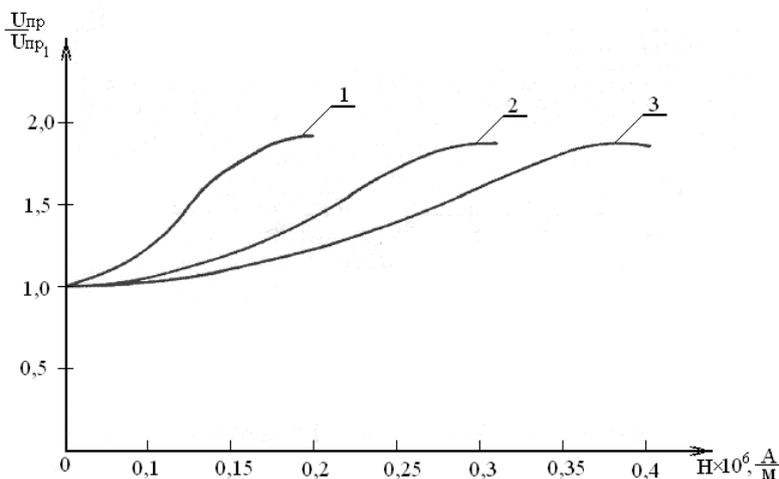


Рис. 1. Зависимости увеличения пробивного напряжения омагниченной эмалевой изоляции по отношению к не омагниченной, от величины напряженности магнитного поля при разных скоростях продвижения провода

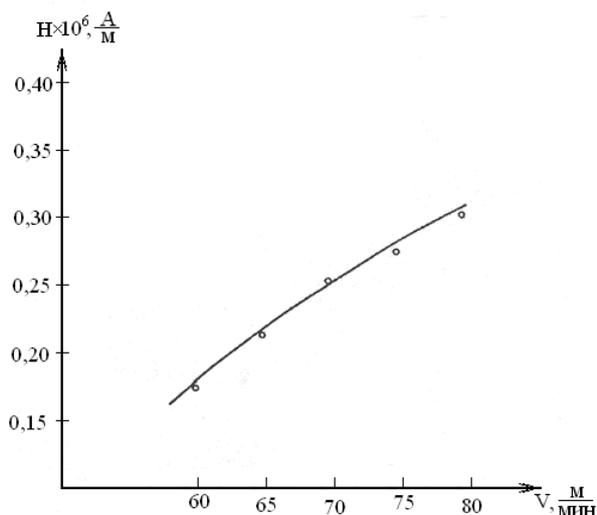


Рис. 2. Зависимость оптимальной напряженности магнитного поля, при которой получается наивысшее значение пробивного напряжения от скорости движения провода при эмалировании

Таким образом, если пленкообразующее перед нанесением на проволоку подвергнуть воздействию магнитного поля и изменять пропорционально скорости движения проволоки, то можно значительно улучшить качество эмализоляции провода, производительность и снижение энергозатрат, так как при увеличении скорости продвижения провода в пределах 10—12 % от номинальной без увеличения температуры запечки нанесенного пленкообразующего вещества качество эмализоляции соответствует кондиционной.

Предлагаемое устройство (рис. 3) содержит отдающее 9 и приемное 8 приспособления, между ними последовательно по ходу продвижения проволоки расположены узел предварительного подвода тепла 1 к проволоке, узел нанесения эмализоляции 2 на проволоку, узел подвода тепла к проволоке с нанесенным пленкообразующим веществом 3, емкость с плен-

кообразующим веществом 4, выход которой через трубопровод, проходящий через магнитный зазор омагничивающего узла 5, соединен со входом узла нанесения эмальизоляции 2, регулятор напряженности магнитного поля 6, датчик скорости 7, вход омагничивающего узла подключен к выходу регулятора напряженности магнитного поля 6, вход которого подключен к выходу датчика скорости 7, проходит все стадии формирования эмальизоляции готовый провод с нанесенной эмальизоляцией из узла подвода тепла к проволоке с нанесенным пленкообразующим веществом 3 сматывается на приемное устройство 8, состоящее из вращающейся катушки.

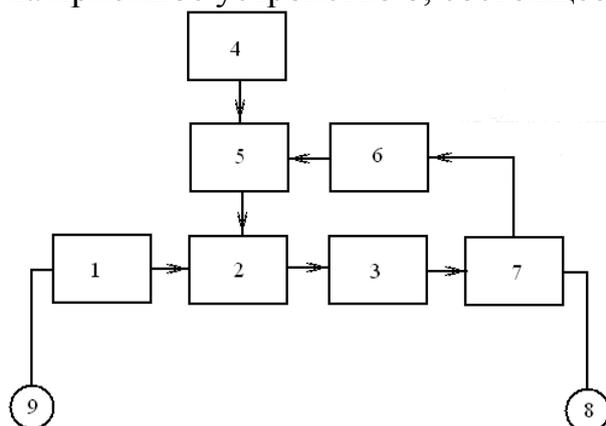


Рис. 3 Структурная схема устройства для изготовления эмалированных проводов

Устройство работает следующим образом. Проволока с отдающего устройства 9, которое служит для подачи проволоки в эмальагрегат, поступает в узел предварительного подвода тепла к проволоке 1, где ее нагревают до температуры отжига меди, после этого отожженная медная проволока проходит через узел нанесения эмальизоляции 2. В узел нанесения эмали 2 пленкообразующее вещество поступает из емкости с пленкообразующим 4, проходя через трубопровод, который в свою очередь проходит через магнитный зазор 12 омагничивающего узла 5, где пленкообразующее вещество подвергается воздействию магнитного поля. Из узла нанесения пленкообразующего вещества 2 проволока с нанесенным слоем омагниченного пленкообразующего поступает в узел подвода тепла к проволоке с нанесенным пленкообразующим 3. На выходе из узла подвода тепла к проволоке с нанесенным пленкообразующим веществом установлен датчик скорости 7, который преобразует скорость движения провода в напряжение. При изменении скорости движения провода регулятор напряженности 6 омагничивающего узла 5 изменяет уровень тока подмагничивания омагничивающего узла на величину, пропорциональную величине изменения скорости продвижения провода в эмальагрегате, и в омагничивающем узле происходит изменение напряженности магнитного поля пропорционально изменению этой скорости, таким образом, качество изоляции провода остается неизменным и не зависит от скорости продвижения провода.

Узел предварительного подвода тепла 1 входит в состав эмальагрегата PGZ-1540 МК. Емкость с пленкообразующим 4 представляет собой металлическую ванну, из которой производится дозированная откачка плен-

кообразующего с помощью лаковых насосов. Узел нанесения эмальизоляции 2 состоит из металлической подставки с расположенной на ней фетровой прокладкой, снизу которой с помощью лакового насоса подводится омагниченный пленкообразующий состав из ванны 4. По поверхности пропитанного фетра скользит медная проволока, которая прижимается сверху фетровой пластиной и захватывает своей поверхностью слой пленкообразующего.

Схема датчика скорости (рис. 4), служит для подачи управляющих импульсов на регулятор напряженности поля, пропорциональных скорости продвижения провода. Датчик скорости состоит из прозрачного диска с затемненными сегментами. Диск посажен на одну ось с ведущим роликом. По обе стороны от диска диаметрально противоположно расположен фотодиод VD1 и VD2. Выход датчика скорости соединен со входом регулятора напряженности магнитного поля. При протягивании провода вращается ведущий ролик, а вместе с ним и диск, попеременно закрывая и открывая световой поток, идущий от светодиода к фотодиоду. С выходов DA2 и DA3 таким образом поступают противофазные прямоугольные импульсы, период следования которых равен времени прохождения провода через датчик.

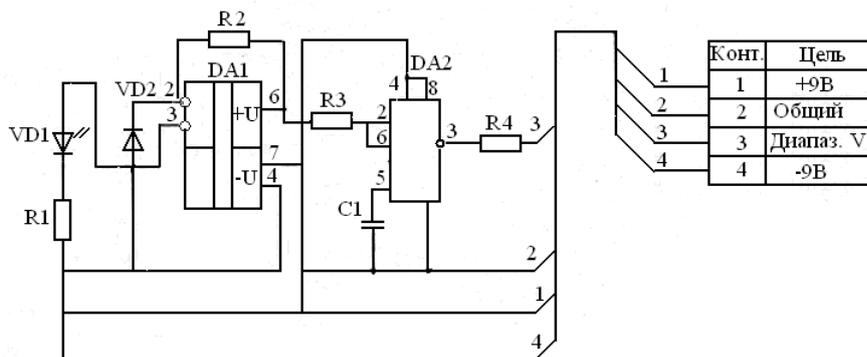


Рис. 4 Схема датчика скорости

Омагничивающий узел, служит для омагничивания пленкообразующего вещества. Узел (рис. 5) состоит из стального магнитопровода, двух катушек и магнитного зазора.

Омагничивающий узел 5 представляет собой дроссель, состоящий из стального сердечника 10 и двух соленоидов. Магнитный поток в магнитопроводе создает постоянное магнитное поле в зазоре 12, через который проходит трубопровод для подвода пленкообразующего вещества из емкости с пленкообразующим веществом 4 в узел нанесения пленкообразующего вещества 2 на проволоку.

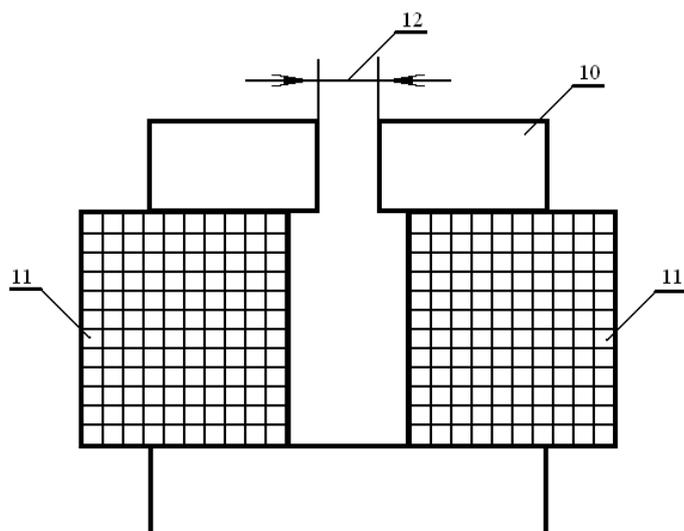


Рис. 5. Омагничивающий узел

Регулятор напряженности магнитного поля б омагничивающего узла 5 представляет собой схему регулирующего стабилизатора тока, на вход которого с выхода датчика скорости подаются импульсы, пропорциональные величине скорости. Нагрузкой служат соленоиды омагничивающего узла.

Литература

1. Пешков И.К. Обмоточные провода. М.: Энергоиздат, 1988, 468 с.
2. Патент РФ № 2047231. Способ изготовления эмалированных проводов и устройство для его осуществления / Смирнов Г.В., Зиновьев Г.Г., Ковальский В.И., Волков С.А. - Опубликовано 27.10.1995.
3. Патент РФ № 2460161. Способ изготовления эмалированных проводов) / Г.В. Смирнов, Д.Г. Смирнов Опубликовано: 27.08.2012 - Бюл.№ 24.

TECHNOLOGY ENAMELING WAS CARRIED OUT USING ENAMEL ACTIVATION ALE MAGNETIC FIELD

Smirnov G.V., Smirnov D.G.

Tomsk State University of Control Systems
and Radio Electronics (TUCSR), Tomsk

In this article the influence of magnetic field on the physical characteristics of the enamel varnish. It is shown that under the influence of a magnetic field changes the polymerization enamel lacquer and enamel insulation dielectric strength . The principle of enameling using a magnetic field. The experimental results obtained in the actual production.

Keywords: *nail enamel , magnetization of speed , electric strength , stress, isolation*

УДК: 541.В:546.76:549.76

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ НОВОГО СПОСОБА
СИНТЕЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ ПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМАТА МЕДИ —
ПЕРСПЕКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Шурдумов Г.К., Карданова Ю.Л.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В работе изучены термодинамические и кинетические основы взаимодействия компонентов системы сульфат меди(II)-карбонат натрия-оксид вольфрама (VI) На основе полученных данных разработан способ получения вольфрамата меди марки «хч» с высоким выходом основного продукта.

Ключевые слова: вольфрамат меди, синтез, термодинамика, кинетика

Вольфраматы *d*-переходных элементов обладают рядом практически полезных свойств и находят применение в различных отраслях науки и техники [1—3]. Кристаллы на основе вольфраматов двухвалентных металлов находят широкое применение в качестве детекторов рентгеновского излучения, в детекторах полного поглощения гамма-квантов в условиях небольших нагрузок, медицинских и промышленных томографах [4]. В частности, кристаллы вольфраматов меди и цинка (II) вызывают научный интерес главным образом в связи с их потенциальным технологическим значением в качестве сцинтилляционных детекторов, фотоанодов и для использования в СВЧ-устройствах [5].

Однако до сих пор нет рационального способа получения вольфрамата меди (II) в высокочистом состоянии. Известные способы его получения, основанные на обменных процессах растворимых солей меди (II) с вольфрамидами щелочных металлов в водных растворах и на основе твердофазных реакций взаимодействия оксидов меди (II) и вольфрама (VI) которые характеризуются рядом недостатков связанных с рН растворов реагентов, высокой температурой ($\geq 800^\circ\text{C}$) и длительностью твердофазных реакций [6, 7]. В связи с этим, возникает необходимость разработки рационального способа синтеза вольфрамата меди (II), отличающегося высокой производительностью, высоким выходом основного вещества маркой не ниже «х.ч.», что возможно реализовать на основе твердофазных реакций в системе $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$.

Прежде чем приступить к синтезу вольфрамата меди, нами на основе метода Темкина-Шварцмана и уравнения изотермы химических реакций Вант — Гоффа [8] дана оценка термодинамической возможности реакций в системе $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$, результаты которой приводятся в таблице 1. При этом, как нетрудно заметить из данных табл. 1, реакции (1—6), связанные с процессами обмена и вытеснения в системах $\text{Na,Cu//CO}_3,\text{SO}_4$ и

$\text{CuCO}_3\text{-WO}_3$, характеризуются значительной термодинамической вероятностью, тогда как процессы (7) и (8) в условиях синтеза и термической стабильности CuWO_4 термодинамически маловероятны или запрещены.

Таблица 1. Изобарные потенциалы $\Delta_r G^\circ_T$ и константы равновесия K_p реакций в системе $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$

Реакции	Уравнения $\Delta_r G^\circ_T = \varphi(T)$	$\Delta_r G^\circ_T$, кДж/моль и K_p при температурах, К			
		773	873	973	1073
1. $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CuCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	$\Delta_r G^\circ_T = -81,73 + 0,01052T - M_o A_r C_p^\circ T$	-74,17 $1,02 \cdot 10^5$	-73,34 $2,35 \cdot 10^3$	-72,53 $7,38 \cdot 10^3$	-71,75 $2,88 \cdot 10^3$
2. $\text{CuCO}_3 = \text{CuO} + \text{CO}_2$	$\Delta_r G^\circ_T = 40,71 - 0,16843T + M_o A_r C_p^\circ T$	-88,28 $1,10 \cdot 10^6$	-104,66 $2,26 \cdot 10^6$	-120,99 $4,01 \cdot 10^6$	-137,26 $6,41 \cdot 10^6$
3. $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CuO} + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	$\Delta_r G^\circ_T = -41,02 - 0,15791T + M_o A_r C_p^\circ T$	-162,45 $1,12 \cdot 10^{11}$	-178,00 $5,35 \cdot 10^{10}$	-193,52 $2,94 \cdot 10^{10}$	-209,01 $1,84 \cdot 10^{10}$
4. $\text{CuO} + \text{WO}_3 = \text{CuWO}_4$	$\Delta_r G^\circ_T = -20,19 - 0,01117T - M_o A_r C_p^\circ T$	-29,90 93,89	-31,43 66,15	-33,02 50,14	-34,64 40,15
5. $\text{CuCO}_3 + \text{WO}_3 = \text{CuWO}_4 + \text{CO}_2$	$\Delta_r G^\circ_T = 20,52 - 0,17958T + M_o A_r C_p^\circ T$	-118,18 $1,01 \cdot 10^8$	-136,09 $1,46 \cdot 10^8$	-154,01 $1,94 \cdot 10^8$	-171,90 $2,44 \cdot 10^8$
6. $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{WO}_3 = \text{CuWO}_4 + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	$\Delta_r G^\circ_T = -61,21 - 0,16908T - M_o A_r C_p^\circ T$	-192,35 $1,03 \cdot 10^{13}$	-209,43 $3,41 \cdot 10^{12}$	-226,54 $1,42 \cdot 10^{12}$	-243,65 $6,99 \cdot 10^{11}$
7. $\text{CuSO}_4 + \text{WO}_3 = \text{CuWO}_4 + \text{SO}_3$	$\Delta_r G^\circ_T = 192,86 - 0,20129T + M_o A_r C_p^\circ T$	37,88 $3,14 \cdot 10^{-3}$	17,13 $9,59 \cdot 10^{-3}$	-1,87 0,87	-21,71 12,47
8. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{WO}_3 = \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{SO}_3$	$\Delta_r G^\circ_T = 286,61 - 0,19225T + M_o A_r C_p^\circ T$	140,95 $3,37 \cdot 10^{-10}$	122,87 $5,77 \cdot 10^{-8}$	104,93 $3,56 \cdot 10^{-6}$	73,56 $8,57 \cdot 10^{-5}$
9. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{WO}_3 = \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{CO}_2$	$\Delta_r G^\circ_T = 32,54 - 0,16004T + M_o A_r C_p^\circ T$	-89,28 $8,81 \cdot 10^5$	-104,55 $1,63 \cdot 10^6$	-119,74 $2,66 \cdot 10^6$	-135,26 $3,98 \cdot 10^6$

В отличие от них термодинамическая вероятность самопроизвольного протекания реакции (9) велика. Как следует из данных по степени превращения реагентов в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$ (табл. 2), их реакционная способность достаточно низка, что, очевидно, связано с кинетическими затруднениями в ней, которые практически сводят на нет термодинамическую возможность реакции.

Таблица 2. Степень превращения (α , %) реагентов системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$

500°C				550°C				650°C			
τ , мин	α , %										
2	3,20	40	4,35	2	3,48	40	5,19	2	10,24	40	11,43
5	3,88	50	4,36	5	4,62	50	5,25	5	11,25	50	11,43
10	4,26	60	4,36	10	4,82	60	5,33	10	11,39	60	11,43
20	4,29	70		20	4,86	70	5,34	20	11,41	70	
30	4,33			30	4,96			30	11,42		

Таким образом, определяющими возможность синтеза CuWO_4 на основе системы $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$ оказываются реакции (1), (5) и связанные с ними процессы (2—4) и (6). При этом важно подчеркнуть, что в результате реакции (1) в системе накапливается термически нестабильный

карбонат меди (II)-донор высокодефектного оксида меди (II), находящегося в условиях синтеза CuWO_4 в динамическом (переходном) состоянии.

При этом, вероятны два пути перехода образующегося по (1) CuCO_3 в вольфрамат меди (II) – через (2) и (4) или же через (5), из сопоставления энергетики и значений констант равновесий которых следует вывод о большей вероятности (5). В этой связи, имеет смысл более подробно обсудить реакцию (5), в рамках теории переходного состояния Эйринга, основанной, как известно, на обязательном для любой кинетической системы положении о том, что на пути химической реакции от исходных веществ к продуктам, система должна пройти через какое-то промежуточное состояние (активный комплекс).

Действительно, если допустить образование в системе $\text{CuCO}_3\text{-WO}_3$ активного комплекса типа $\text{WO}_3\text{...CuCO}_3$, то, как нетрудно заметить, ион меди (II) в активном комплексе, обладающий, кроме Hg^{2+} -иона, максимальным среди двухзарядных катионов поляризующим потенциалом (1,03) подвергнет мощному контраполяризующему действию плоский карбонат-ион, которое в конечном итоге приведет к полному разрыву связей между углеродом CO_3^{2-} -иона и одним из его O^{2-} -иона с акцептированием последнего сильной кислотой-катионом меди (II) с образованием весьма реакционноспособного, оксида меди(II), мгновенно реагирующего с термически активированным оксидом вольфрама(VI)-кислотой, с образованием CuWO_4 . Существенное значение имеет здесь также и анионный фактор, поскольку карбонат-ион — сильнейшее основание, после акцептирования одного из его кислородных ионов катионом меди(II), переходит в антиоснование–кислоту CO_2 , которое удаляется из системы в виде газа. Отсюда большая вероятность преобразования образующегося по (1) CuCO_3 в CuWO_4 по (5), что коррелирует с данными термодинамики.

Наряду с анализом термодинамического аспекта процессов в базовой системе, была изучена кинетика реакций (3, 6, 7) (табл. 3).

Как нетрудно заметить, приведенные расчетные и экспериментальные данные по термодинамике и кинетике реакции $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$, свидетельствуют о возможности использования данного процесса для разработки одного из вариантов способа синтеза вольфрамата меди.

Практически синтезы проводились в тиглях, в которые помещались тщательно перемешанные смеси обезвоженных сульфата меди марки «х.ч.», карбоната натрия «ЧДА» и оксида вольфрама(VI) «ХЧ.», рассчитанные по уравнению реакции $\text{CuSO}_4 + \text{WO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CuWO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$. Продолжительность нагревания 1,5—2 ч при температуре при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C} \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$. Выход меди (II) вольфрамовой кислотой составляет 99,00 % от теоретического. При этом медь определялась разложением синтезированного вольфрамата меди в расплавах нитрата натрия. Для определения вольфрама в работе использовался разработанный авторами метод обратного осаждения [9].

Таблица 3. Основные кинетические параметры взаимодействия реагентов в системах $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$, $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$, $\text{CuSO}_4\text{-WO}_3$

Система	τ , мин	500 °С		600 °С		700 °С		Энергия активации E , кДж/моль 500÷700 °С
		Ст. прев. α , %	K	Ст. прев. α , %	K	Ст. прев. α , %	K	
3. $\text{CuSO}_4\text{+Na}_2\text{CO}_3\text{=CuO+Na}_2\text{SO}_4\text{+CO}_2$	2	16,61		-				23,25
	5	25,78		44,33		88,11		
	7	31,42						
	10					90,12		
	15	47,51		74,46		99,11		
	17	55,46						
	30	66,46	0,067	90,99	0,145	99,35	0,296	
	37	72,12						
	50	75,45		96,33				
	67	84,93						
	80	85,81		97,05				
107	90,35							
120	91,22		99,13					
6. $\text{CuSO}_4\text{+Na}_2\text{CO}_3\text{+WO}_3\text{=CuWO}_4\text{+Na}_2\text{SO}_4\text{+CO}_2$	5	37,14		46,28		-		15,14
	10					83,27		
	15	75,82		80,67		-		
	30	81,76	0,116	86,97	0,160	98,21	0,310	
	50	94,62		96,48		99,99		
	80	96,34		97,07		-		
	120	99,70		99,99		-		
	180	99,96		-		-		
7. $\text{CuSO}_4\text{+WO}_3\text{=CuWO}_4\text{+SO}_3$	10	6,51		10,23		15,78		55,92
	30			14,41		18,24		
	40	7,56						
	50		0,0007			22,97	0,042	
	60	8,91		17,21	0,024			
	80	9,11		20,22				
	140	9,31						
180	9,33							

Полученные при этом данные, а также данные по составу исходных смесей, выходу CuWO_4 и результатам количественного элементного рентгенофлуоресцентного (РФЛА) анализов приводятся ниже в таблице 4.

Таблица 4. Состав исходных смесей реагентов, выход и результаты химического анализа, РФЛА вольфрамата меди, синтезированного в системе $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$

Состав исходной смеси реагентов, г	Выход CuWO_4 , %	Потери при прокаливании, г	Содержание, %				Содержание основного вещества в синтезированном препарате(ср), %		Мольное отношение $n(\text{CuO}) : n(\text{WO}_3)$	
			Cu, теор/эксп		WO ₃ , теор/эксп		ХА	РФЛА	ХА	РФЛА
			ХА	РФЛА	ХА	РФЛА				
			ХА	РФЛА	ХА	РФЛА	ХА	РФЛА		
33,99 г Na_2CO_3 + 74,35г WO_3 + 51,31 г CuSO_4	99,00	0,035	20,52/ 20,43		58,95/ 58,82	58,95/ 58,63	99,68	99,46	1:1,002	1:1,002

Таким образом, система $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$ может быть положена в основу рационального метода синтеза вольфрамата меди с высокой производительностью процесса и высоким выходом основного вещества с маркой «ХЧ».

Для различных областей применения CuWO_4 представляет интерес знание размеров его частиц, данные по которым, определенные на приборе FritschAnalisette 22 NanotecPlus представлены на рис.

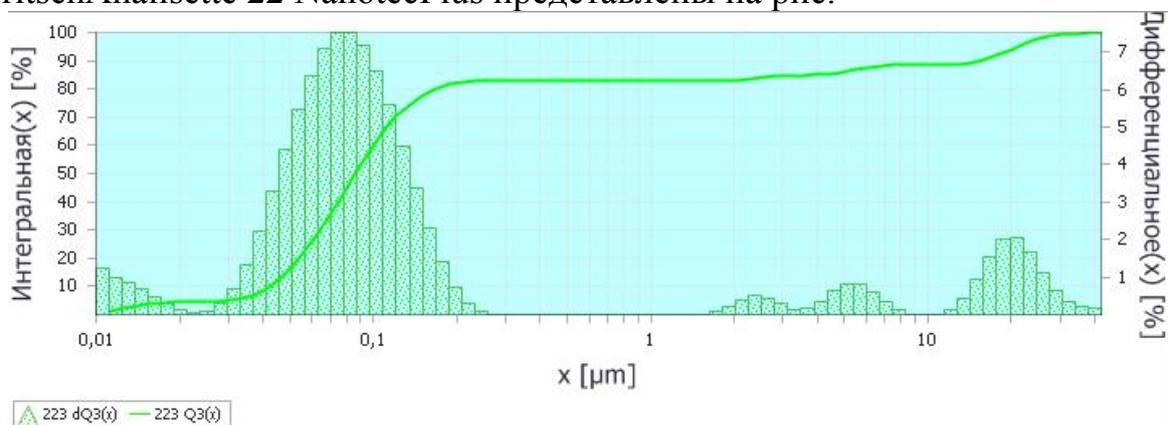


Рис. Дисперсность порошков CuWO_4 , синтезированного в системе $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$

Из полученных результатов следует, что размеры частиц вольфрамата меди лежат в пределах $0,01 \div 0,11$ мкм — 65%, $0,11 \div 12,00$ мкм — 35 %

Литература

1. Андерс А.Г., Звянена А.И. // Тр. Физико-химического института низких температур АН УССР. 1973. Вып. 73. С. 79.
2. Близнаков Г., Попов Т., Клисурски Д. // Изв. ИОНХ БАН. 1966. Т. 4. С. 83.
3. Prashant K., Bhave N.S., Kharat R.V. // Mater. Lett. 2005. V. 59. № 24—25. С. 3149.
4. Бабийчук И.П., Волошко А.Ю., Софронов Д.С., Семиноженко В.П., Шишкин О.В. Патент. Способ получения вольфрамов или молибдатов двухвалентных элементов. (Ru 2408536).
5. Paul F., Schofield K.S., Knight S., Redfern T., Cressey G. Distortion Characteristics Across the Structural Phase Transition in $(Cu_{1-x}Zn_x)WO_4$ // Acta Cryst. 1997. B.53. P. 102—112.
6. Скороход В.В., С олонин Ю.М., Филиппов Н.И. // Неорган. материалы. 1984. Т. 20. № 3. 458 с.
7. Григорьева А.Ф. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов.
8. Герасимов Я. И. и др. Курс физической химии. Т 1. М.: Химия, 1970. 592 с.
9. Шурдумов Г.К., Тлимахова Е.Х., Шурдумов Б.К. // ЖНХ. 2010. Т. 55. № 9. С. 1568.

PHYSICO-CHEMICAL BASIS DEVELOPMENT OF SYNTHESIS METHODS HIGH-PURITY POWDER TUNGSTATE COPPER — MOST PROMISING MATERIAL — FOR ELECTRONIC TECHNOLOGY

Shurdumov G.K., Kardanova Y. L.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The thermodynamic and kinetic basis interaction of the system components of copper sulfate (II)-sodium carbonate tungsten(VI) oxide were studied. On the basis of the obtained data a method of producing copper tungstate mark "h.ch" high yield of the main product has been developed.

Keywords: copper tungstate, synthesis, thermodynamics, kinetics

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ
РАЦИОНАЛЬНОГО СПОСОБА СИНТЕЗА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ПЕРСПЕКТИВНОГО
ЛЮМИНОФОРА — ВОЛЬФРАМАТА ЦИНКА

Шурдумов Г.К., Унежева З.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В работе приводятся теоретические и экспериментальные данные по обоснованию возможности синтеза $ZnWO_4$ в расплавах системы $(K_2WO_4-KCl)_{эвт.}-ZnSO_4$ и разработке на ее основе рационального способа получения высокодисперсных поликристаллических порошков перспективного люминофора — вольфрамата цинка марки «ХЧ».

Вольфрамат цинка — один из значимых представителей вольфраматов элементов d -блока, который обладает рядом ценных свойств (люминофор, сцинтиллятор, фотокатализатор) и находит применение в различных отраслях науки и техники [1—5].

В настоящее время известен ряд способов получения вольфрамата цинка в растворах, твердой фазе и расплавах. Однако, как показывает их критический анализ, все они страдают рядом недостатков.

Поэтому поиски путей оптимизации синтеза вольфрамата цинка актуальная задача. Цель настоящей работы — решение этой задачи. Для ее достижения использовалась базовая K_2WO_4-KCl (эвтектический состав — 36 мол. % K_2WO_4 , $t_{пл}=640$ °С) и рабочая $(K_2WO_4-KCl)_{эвт.}-ZnSO_4$ системы.

Последняя как нетрудно заметить является разрезом внутреннего диагонального сечения $K_2WO_4-KCl-ZnSO_4$ четверной взаимной системы K , Zn/Cl , SO_4 , WO_4 в которой возможны шесть обменных процесса, три из которых имеют значение для цели синтеза $ZnWO_4$. Для последних в таблице 1 представлены данные по их изобарным потенциалам $\Delta_r G^0_T$ и константам равновесия K_p в функции от температуры.

Как следует из данных табл. 1, вероятности реакций (1) и (2) велики и значительно превосходят вероятность реакции (3). Однако здесь надо учесть тот факт, что источником хлорида цинка для реакции (2) является реакция (3), т.е. реакции (2) и (3) образуют систему последовательных процессов, конечная вероятность которых определяется реакцией (3) как наименее вероятной. Из этого следует, что хотя термодинамический потенциал реакции (2) велик, практически она реализуется слабо и формирование $ZnWO_4$ в рабочей системе $(K_2WO_4 - KCl)_{эвт.}-ZnSO_4$ происходит за счет реакции (1), что коррелирует также с данными по константам равновесия реакций (1) и (3) (табл. 1).

Кроме того этому способствует термодинамическая запрещенность обменных реакций в системах $ZnWO_4-K_2SO_4$, $ZnWO_4-KCl$, $ZnCl_2-K_2SO_4$. С этими представлениями увязываются также данные по термическому анализу системы $(K_2WO_4-KCl)_{эвт.}-ZnSO_4$ (табл. 2, рис. 1).

Таблица 1. Изобарно-изотермические потенциалы $\Delta_r G^\circ_T$ и константы равновесия K_p° обменных реакций (1—3) в расплавах системы $(K_2WO_4-KCl)_{эвт}-ZnSO_4$

Реакции	Уравнения $\Delta_r G^\circ_T = \varphi(T)$	$\Delta_r G^\circ_T$, кДж/моль и K_p при температурах, К		
		773	873	973
1. $K_2WO_4 + ZnSO_4 = K_2SO_4 + ZnWO_4$	$\Delta_r G^\circ_T = -110,24 - 0,01219T - M_0 \Delta_r C_p T$	-124,53	-127,91	-131,31
2. $K_2WO_4 + ZnCl_2 = 2KCl + ZnWO_4$	$\Delta_r G^\circ_T = -110,64 - 0,000067T - M_0 \Delta_r C_p T$	-114,80	-116,29	-117,95
3. $2KCl + ZnSO_4 = ZnCl_2 + K_2SO_4$	$\Delta_r G^\circ_T = 0,37 - 0,01152T - M_0 \Delta_r C_p T$	4,68	4,96	5,22
		-9,92	-11,62	-13,37
		$2,67 \cdot 10^7$	$4,49 \cdot 10^7$	$11,00 \cdot 10^6$
		$5,71 \cdot 10^7$	$9,10 \cdot 10^6$	$2,14 \cdot 10^6$

Таблица 2. Данные термического анализа системы $(\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KCl})_{\text{эвт}}\text{-ZnSO}_4$

Состав исходной эвтектической смеси $(\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KCl})_{\text{эвт}}$	мол. % ZnSO_4	0	5	8	14	16	23	26,5	27,5
4,92056 г K_2WO_4 + 2,00000 г KCl	$t, ^\circ\text{C}$	640	650	655	670	680	700	710	790

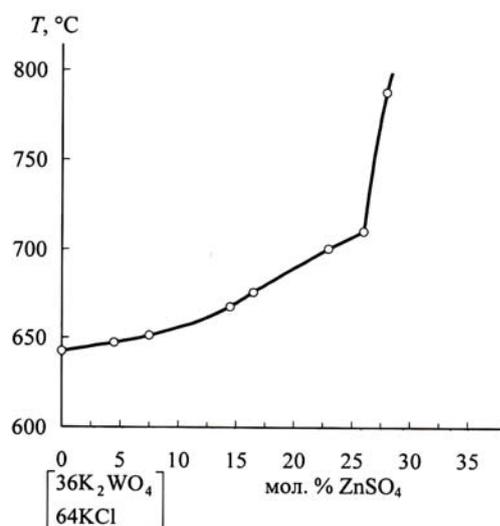


Рис. 1. Часть диаграммы плавкости системы $(\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KCl})_{\text{эвт}}\text{-ZnSO}_4$

В частности, как следует из состава исходной эвтектической смеси (см. табл. 2) для завершения обменного процесса вольфрамата калия с сульфатом цинка в нее необходимо ввести 0,0151 моль последнего, т.е. протяженность ликвидуса системы $(\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KCl})_{\text{эвт}}\text{-ZnSO}_4$ по составу ограничивается 26,50 мол.% ZnSO_4 , что свидетельствует о завершении реакции (1). Из этого следует, что представленный на рис. 1 ликвидус системы $(\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KCl})_{\text{эвт}}\text{-ZnSO}_4$ характеризует процесс преобразования сечения $\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KCl-ZnSO}_4$, четверной взаимной системы $\text{K,Zn//Cl,SO}_4,\text{WO}_4$ в другое ее сечение $\text{ZnWO}_4\text{-KCl-K}_2\text{SO}_4$, как результат реакции (1) в расплавах системы $(\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KCl})_{\text{эвт}}\text{-ZnSO}_4$.

Примечательно, что это преобразование реализуется через переходное состояние, геометрический образ которого – гексаэдр (пентагон), в котором общим основанием соответствующих тетраэдров служит треугольник составов системы $\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KCl-K}_2\text{SO}_4$, а противоположные его вершины заняты сульфатом и вольфраматом цинка. С точки зрения теории фазовых равновесий и физико-химического анализа он представляет собой линию вторичной кристаллизации хлорида калия и непрерывных твердых растворов сульфата и вольфрамата калия типа $\text{K}_{2(x+y)}(\text{SO}_4)_x \cdot (\text{WO}_4)_y$, вдоль которой протекает моновариантный процесс, реализация которого обусловлена, как отмечено выше, термодинамической запрещенностью об-

менных реакций $ZnWO_4$ с KCl и K_2SO_4 и практической нерастворимостью вольфрамата цинка (его температура плавления $1200\text{ }^\circ\text{C}$) в расплавах системы K_2WO_4 - K_2SO_4 - KCl .

Важно при этом подчеркнуть, что система, как и процесс, находится в динамике, причем изменение ее состояния происходит в интервале от $x=0, y=1$ до $x=1, y=0$ по твердым растворам $K_{2(x+y)}(SO_4)_x \cdot (WO_4)_y$, в который укладываются как раз упомянутые выше 26,50 мол. % $ZnSO_4$ (рис. 2, табл. 3).

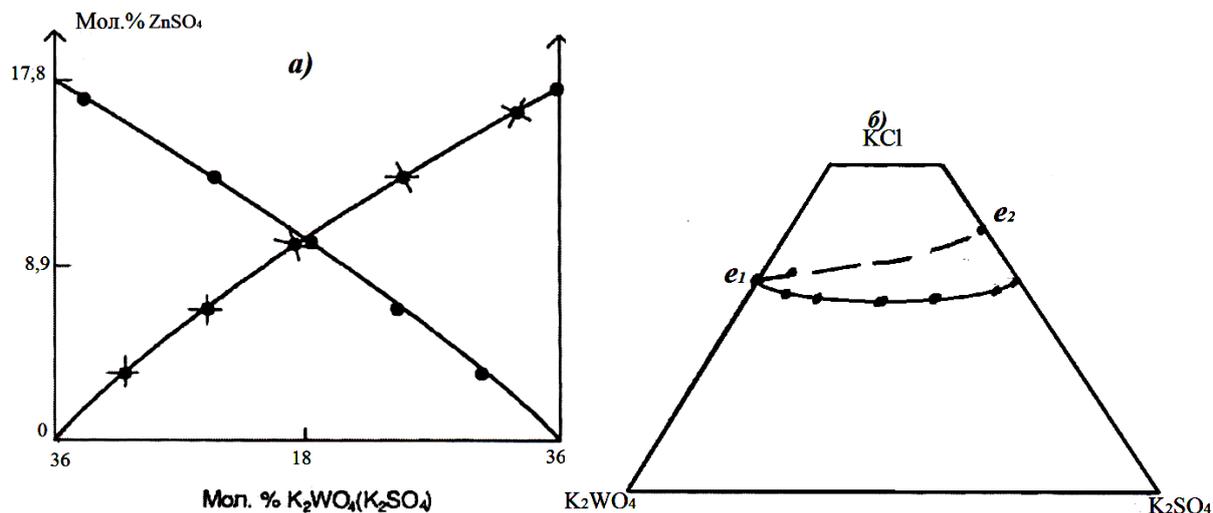


Рис. 2 Зависимость количества веществ K_2WO_4 (\bullet) и K_2SO_4 (\times) от мол. % $ZnSO_4$ в смеси $(K_2WO_4-KCl)_{\text{эвт}}-ZnSO_4$ вдоль линии вторичной кристаллизации в системе K_2WO_4 - K_2SO_4 - KCl (а) и ее проекция на треугольник составов (б)

Таблица 3. Данные по расчету зависимости количеств K_2WO_4 и K_2SO_4 от мол. % $ZnSO_4$ в системе $(K_2WO_4-KCl)_{\text{эвт}}-ZnSO_4$ вдоль линии вторичной кристаллизации

Состав исходной смеси (эвтектической) K_2WO_4+KCl	мол.% $ZnSO_4$ в сечении $(K_2WO_4-KCl)_{\text{эвт}}-ZnSO_4$	Масса навески $ZnSO_4$, добавляемого к исходной смеси K_2WO_4-KCl	Мол. % компонентов трехкомпонентной системы $K_2WO_4-K_2SO_4-KCl$ в зависимости от мол.% $ZnSO_4$ в исходной смеси		
			KCl	K_2WO_4	K_2SO_4
2,00000 г KCl +4,92056 г K_2WO_4	0	0	64	36	0
	5	0,35627	64	30,74	5,26
	10	0,75215	64	24,91	11,09
	20	1,69233	64	11,04	24,96
	26,5	2,44063	64	0	36

Система приходит в равновесие после завершения процесса преобразования эвтектики $(K_2WO_4-KCl)_{\text{эвт}}$ системы $K_2WO_4-KCl-ZnSO_4$ в эвтектику $(K_2SO_4-KCl)_{\text{эвт}}$ системы $K_2SO_4-KCl-ZnWO_4$ (верхний график на рис. 2б) или

же выхода на ветвь кристаллизации K_2SO_4 ликвидуса системы K_2SO_4-KCl (нижний график на рис. 2б).

Отметим, что закономерности изменения количества веществ (мол.%) $ZnSO_4$ и $ZnWO_4$ коррелируют с графиками функций мол. % $K_2WO_4(K_2SO_4)=\varphi(ZnSO_4)$ (рис. 2а).

Здесь заслуживает внимание тот факт, что состав, отвечающий конечной точке кристаллизации на стороне K_2SO_4-KCl треугольника состава системы $K_2WO_4-K_2SO_4-KCl$ зависит от исходного количества хлорида калия. В частности, при 64 мол. % содержании KCl в системе K_2WO_4-KCl (эвтектика), как это имеет место в рассматриваемом случае, ликвидус совместной кристаллизации KCl и твердых растворов $K_{2(x+y)}(SO_4)_x \cdot (WO_4)_y$ выходит на ветвь первичного выделения K_2SO_4 системы K_2SO_4-KCl при температуре $790^\circ C$, что согласуется с ее значением, полученным при термическом анализе системы $(K_2WO_4-KCl)_{эвт}-ZnSO_4$ с точностью $\pm 10 \div 12^\circ C$.

Как следует из изложенного данные, как термического анализа, так и термодинамических расчетов однозначно указывают на реальность реакции (1), которая и может быть положена в основу рационального способа синтеза вольфрамата цинка в расплавах системы $(K_2WO_4-KCl)_{эвт}-ZnSO_4$.

Практически методика синтеза вольфрамата цинка включает два этапа, на первом из которых в фарфоровую чашку вносят предварительно высушенные и обезвоженные вольфрамат калия и хлорид калия в соотношении 36 мол. % K_2WO_4 и 64 мол. % KCl и сплавляют в муфельной печи при температуре $650^\circ C$ до перехода смеси в гомогенное жидкое состояние. Далее расплав охлаждают до комнатной температуры и тщательно растирают в порошок, который смешивают с обезвоженным эквимольным по отношению к K_2WO_4 количеством сульфата цинка. Полученную смесь снова нагревают в муфельной печи медленно до $700^\circ C$, выдерживают при этой температуре в течение 10—15 мин., после чего охлажденный до комнатной температуры спек выщелачивают горячей ($70—80^\circ C$) дистиллированной водой. Выпавший при этом осадок $ZnWO_4$ отфильтровывают, промывают на фильтре дистиллированной ($70—80^\circ C$) водой до отрицательной реакции на сульфат- и хлорид-ионы. Полученный таким образом продукт сушат при $200—250^\circ C$ до полного удаления воды, а затем прокаливают в муфельной печи при $400—450^\circ C$ до постоянной массы. Выход цинка вольфраматовокислого составляет 98,72 % от теоретического. Идентификацию цинка проводили количественным элементным рентгенофлуоресцентным (РФЛА), РФ и химическим методами анализа. При этом вольфрам определяли весовым методом в виде WO_3 [6].

Для определения цинка использовали разработанный нами метод его обратного осаждения в весовой форме $ZnWO_4$ [7], произведение растворимости которого равно $3,65 \cdot 10^{-5}$. В таблицах 4 и 5 и на рис. 3 представлены данные по выходу $ZnWO_4$ и результаты его анализа указанными методами.

Таблица 4. Составы исходных смесей реагентов, выходы результатов химического и РФЛА методов анализа вольфрамата цинка, синтезированного в расплавах системы $(K_2WO_4-KCl)_{эвт}-ZnSO_4$

Состав исходной смеси реагентов, г	Выход $ZnWO_4$, %	Потери при прокаливании, г	Содержание, %			Содержание ос-новного в-ва в синтезированном препарате (ср), %	Мольное отношение $n(ZnO):n(WO_3)$		
			Zn, теор/эксп	WO_3 , теор/эксп	W, теор/эксп				
			ХА	ХА	РФЛА				
$m(K_2WO_4)=62,39$ $m(KCl)=25,35$ $m(ZnSO_4)=30,93$	98,72	0,0043	20,88/ 20,87	74,01/ 73,93	58,69/ 58,68	99,89	99,98	1,007:1	1,007:1
						ХА	РФЛА	ХА	РФЛА

Для различных областей применения $ZnWO_4$ представляет интерес знание размеров его частиц, данные по которым, определенные на приборе FritschAnalisette 22 NanotecPlus представлены на рис 4.

Как видно они включают две фракции, первая из которых более тонкая с размерами частиц 10÷500 нм (>60 %), а вторая — более грубая (<40 %), размеры частиц которой лежат в пределах 15—30 мкм.

Таблица 5. Расчет рентгенограммы порошка вольфрамата цинка, синтезированного в расплавах системы $(K_2WO_4-KCl)_{эвт}-ZnSO_4$

№ линии	Синтезированный продукт		Эталон $ZnWO_{4-x}^{**}$		№ линии	Синтезированный продукт		Эталон $ZnWO_{4-x}$	
	I	d	I	d		I	d	I	D
1	2	5,72	1	5,72	14	4	1,99	2	1,99
2	2	4,69	4	4,69	15	5	1,98	2	1,98
3	2	3,73	4	3,73	16	5	1,91	2	1,91
4	2	3,63	4	3,62	17	5	1,87	3	1,87
5	3	2,93	10	2,93	18	5	1,77	4	1,77
6	3	2,91	9	2,91	19	6	1,70	2	1,70
7	3	2,86	3	2,86	20	6	1,66	6	1,66
8	3	2,47	4	2,47	21	6	1,64	6	1,64
9	4	2,45	4	2,46	22	6	1,50	1	1,50
10	4	2,35	8	2,35	23	6	1,47	2	1,47
11	4	2,18	8	2,18	24	6	1,45	1	1,45
12	4	2,05	6	2,05	25	7	1,43	1	1,42
13	4	2,03	6	2,03	26	7	1,38	1	1,38

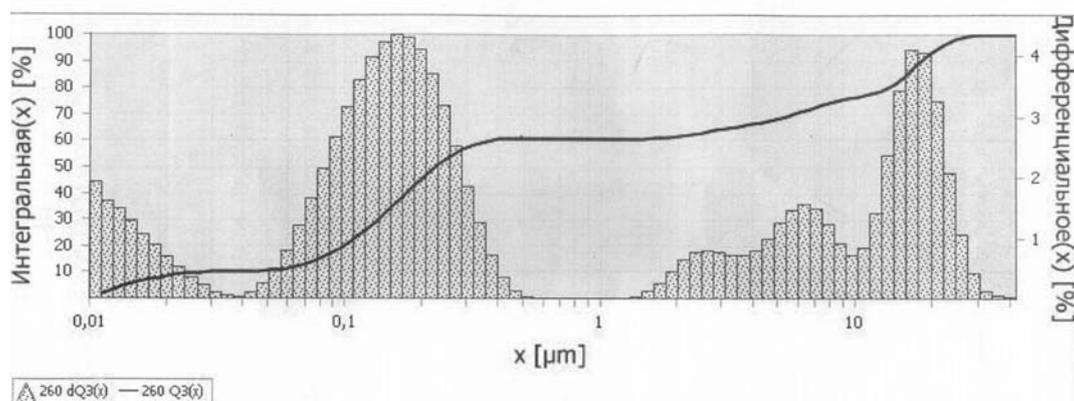


Рис. 4. Дисперсность порошков $ZnWO_4$ синтезированных в расплавах системы $(K_2WO_4-KCl)_{эвт}-ZnSO_4$

Литература

1. Овечкин А.Е., Шолкин А.Р., Минков Б.И. Фотопроводимость и люминесценция кристаллов вольфрамата кадмия и вольфрамата цинка. Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения / Матер. 6 Всес. Симп. Львов. 26-28 авг. 1988. — Львов. 1989. С. 151.
2. Lou Zhidong, Hao Jianhua, Cocivera Michael. Luminescence of $ZnWO_4$ and $CdWO_4$ thin perared by spay pyrolysis // J. Luminescence. 2002. V. 99. № 4. P. 349—354.

3. Galahov E.N., Denisov T.M., Ivanov I.M., Makarov E. P., Mamontov V.N., Shliegel V.N., Stenin Yu. G., Vasiliev Ya. V., Zhdankov V.N. Growing of $^{106}\text{CdWO}_4$, ZnWO_4 , ZnMoO_4 // *Funct. Mater.* 2010. V. 17. № 4. P. 504—508.
4. Guangli Huang, Yongfa Zhu. Enhanced photocatalytic activity of ZnWO_4 catalyst vis fluorine doping // *J. Phys. Chem.* 2007. V. 111. № 32. P. 11952—11958.
5. Takagi K, Fukuzawa T. Optical spectra and energy levels of the Cr^{3+} ions in MWO_4 (M=Mg, Zn, Cd) and MgMoO_4 crystals // *J. Phys. And Chem. Solids.* 2008. V. 69, iss. 1. P. 29—34.
6. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. – М.: Госхимиздат, 1960. – 1016 с.
7. Шурдумов Г.К., Тлимахова Е.Х., Шурдумов Б.К. Синтез вольфрамата кобальта в расплавах системы $(\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KCl})_{\text{эвт}}\text{-CoSO}_4$ ($\text{K}_2\text{Co//Cl}_2\text{SO}_4\text{,WO}_4$). *Журн. неорган. химии.* 2010. Т. 55. № 9. С. 1568—1572.

PHYSICO-CHEMICAL BASIS DEVELOPMENT OF SYNTHESIS
METHODS HIGH-PURITY POLYCRYSTALLINE POWDER
PERSPECTIVE LUMINOPHORE — TUNGSTATE ZINC
Shurdumov G.K., Unezheva Z.H.

Kabardino-Balkaria State University. HM Berbekov, Nalchik

The paper presents theoretical and experimental data on the basis of the possibility of synthesis ZnWO_4 melts system $(\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KCl})_{\text{эвт}}\text{-ZnSO}_4$ and development on the basis of its highly efficient method for the synthesis of polycrystalline zinc tungstate powders brand "reagent grade" high-performance process.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СИНТЕЗУ МИКРО- И НАНОДИСПЕРСНЫХ
ПОРОШКОВ ОКСИДНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ
ВОЛЬФРАМА *s*-ЭЛЕМЕНТОВ ПА ГРУППЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ
НОВОГО КЛАССА МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

Шурдумов А.Б., Шурдумов М.Б., Кумышева М.Р.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
ООО Наука, Нальчик

В настоящее время наука о материаловедении достигла такого уровня, что стала реальной возможностью создания новых материалов для имплантологии с заранее заданными свойствами на основе существующих и разработанных новых структур кристаллических веществ.

Для решения проблемы создания новых материалов с уникальными свойствами значительный интерес представляет оксид вольфрама (VI).

Структура оксида вольфрама (VI) WO_3 построена по типу ReO_3 . Это одно из немногих кристаллических веществ, в которых октаэдры WO_6 соединены исключительно вершинами [1].

В случае геометрической правильности октаэдров оксид вольфрама (VI) имел бы правильную кубическую структуру. Однако сильная деформация октаэдров приводит к тому, что симметрия кристаллической структуры оксида вольфрама (VI) значительно снижается. В структуре оксида вольфрама (VI) между расположенными по типу ReO_3 октаэдрами WO_6 имеются пустоты, окруженные двенадцатью атомами кислорода, куда без искажения решетки может поместиться ион размером меньший или равный кислородному $2,72 \text{ \AA}$. Такие ионы, как Li^+ ($1,36 \text{ \AA}$), Na^+ ($1,96 \text{ \AA}$), K^+ ($2,66 \text{ \AA}$), имеющие меньшие размеры чем ион кислорода внедряясь в решетку оксида вольфрама (VI) образуют так называемые вольфрамовые бронзы, впервые полученные Веллером в 1824 г.

Этот класс соединений относится к нестехиометрическим соединениям с общей формулой Me_xWO_3 , где Me — Li, Na, K и др., а x — отношение числа атомов щелочного металла к числу атомов вольфрама в бронзе. При этом переменный состав оксидных вольфрамовых бронз связан с тем, что не все возможные узлы кристаллической структуры оксида вольфрама (VI) занимают ионами щелочных металлов [1]. В зависимости от значения « x » оксидные вольфрамовые бронзы обладают металлическими и полупроводниковыми свойствами и устойчивы к воздействию кислот и щелочей. Уникальные физические и химические свойства оксидных вольфрамовых бронз свидетельствуют о том, что они являются перспективными материалами для создания новой техники и технологии, в частности, для создания новых медицинских имплантатов.

В настоящее время разработаны и защищены патентами новые химические методы синтеза высокодисперсных порошков оксидных вольф-

рамовых бронз щелочных металлов в среде высоковязких расплавов вольфрамат-фосфат- (борат)-оксидных систем [2—4].

Суть химического способа синтеза порошков ОВБ в среде высоковязких расплавов вольфрамат-фосфат- (борат)-оксидных систем заключается в проведении реакции восстановления вольфрамата щелочного металла до бронзы порошком металлического вольфрама при относительно низких температурных режимах [3], при которых порошок металлического вольфрама-восстановителя, содержащийся в исходном составе не окисляется или окисляется по крайней мере до $W+WO_2$. Это условие достигается при проведении указанных реакции при температурах не выше 500—600 °С.

Как отмечено выше, в структуру оксида вольфрама (VI) построенного по типу ReO_3 при определенных условиях можно внедрять ионы металлов с размерами менее 2,72 Å.

Такие ионы s-элементов ПА группы — Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} , имеющие размеры 1,32, 1,98, 2,24 и 2,68 Å соответственно, очевидно, при определенных условиях можно внедрить в структуру оксида вольфрама (VI) и получить новый класс легированных щелочноземельными металлами ОВБ, обладающие уникальными свойствами и пригодные для их использования в имплантологии.

В связи с этим в настоящей работе нами проведены исследования по установлению возможности синтеза легированных щелочноземельными металлами ОВБ натрия на примере кальция. Для решения поставленной задачи нами проведен термический фазовый анализ тройной взаимной системы $Na,Ca/PO_3,WO_4$ с целью поиска низкоплавких составов для синтеза порошков двуметальных (двущелочных) оксидных вольфрамовых бронз натрия и кальция $Na_xCa_yWO_3$.

Термический фазовый анализ системы проведен визуально поли-термическим (ВПА) и дифференциально термическим (ДТА) методами физико-химического анализа.

Двойные системы $CaWO_4-Na_2WO_4$ и $Na_2WO_4-NaPO_3$ изучены в работах [4, 5]. Система $Ca(PO_3)_2-NaPO_3$ насколько удалось установить изучены впервые нами. По нашим данным в системе образуется конгруэнтно плавящееся соединение $D_2-Ca(PO_3)_2 \cdot NaPO_3$ с температурой плавления 820 °С. Эвтектическим точкам системы соответствуют составы 20 и 80 мол. % $Ca(PO_3)_2$ с температурами плавления 590 и 700 °С, соответственно.

Для построения, поверхности кристаллизации тройной взаимной системы $Na,Ca/PO_3,WO_4$ нами изучены диагональные сечения $Na_2WO_4-Ca(PO_3)_2$ и $NaPO_3-CaWO_4$ и 12 внутренних разрезов. По этим данным и данным двойных ограничивающих систем нами выявлены поля кристаллизации исходных компонентов и продуктов их взаимодействия, а также эвтектические составы и температуры их плавления (рис., табл. 1).

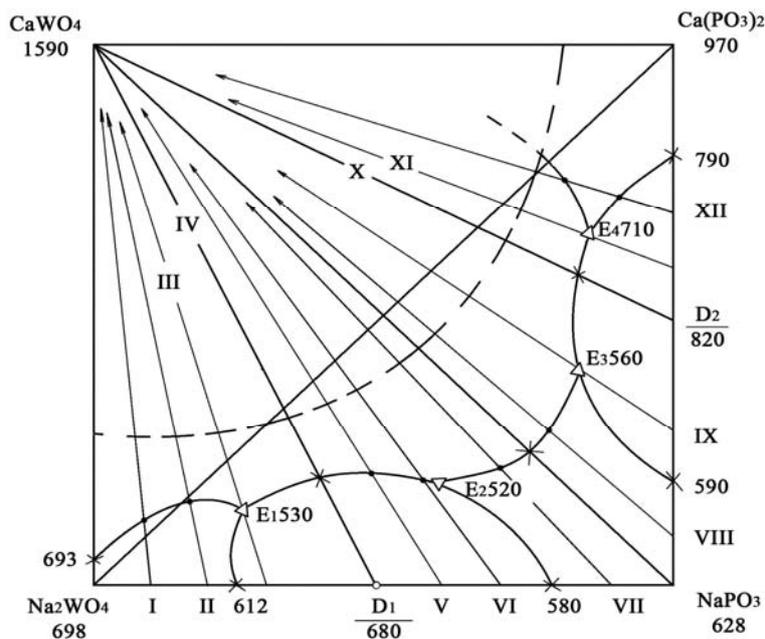


Рис. Диаграмма плавкости тройной взаимной системы Na,Ca//PO₃,WO₄

Таблица.1. Характеристика невариантных точек системы Na,Ca//PO₃,WO₄

№ п/п	Состав, мол. %				$t_{пл}$, °C	Обозначение	Характер точек
	Na ₂ WO ₄	NaPO ₃	CaWO ₄	Ca(PO ₃) ₂			
1	58	27	15	-	530	E ₁	эвтектика
2	20	60	20	-	520	E ₂	эвтектика
3	15	45	-	40	560	E ₃	эвтектика
4	15	20	-	65	710	E ₄	эвтектика

Из полученных данных следует, что линии совместной кристаллизации исходных компонентов и продуктов их взаимодействия пересекаются в четырех невариантных точках. Триангулирующими сечениями NaPO₃·Na₂WO₄ (D₁)-CaWO₄, NaPO₃-CaWO₄ и NaPO₃·Ca(PO₃)₂ (D₂)-CaWO₄ система делится на четыре координатных симплекса с эвтектическими точками E₁ (530 °C), E₂ (520 °C), E₃ (560 °C) и E₄ (710 °C). Для практической реализации полученных данных нами в эвтектических составах E₁ (530 °C), E₂ (520 °C) проведены синтез порошков двущелочных оксидных вольфрамовых бронз натрия и кальция по методике изложенной в работе [4]. Полученные данные приведены ниже в таблице 2.

Таблица.2. Результаты синтеза порошков ОББ в системе Na,Ca//PO₃,WO₄

№ п/п	Состав, мол. %			$t_{пл}$, °С	Продукт реакции	Средний размер частиц, мкм
	Na ₂ WO ₄	NaPO ₃	CaWO ₄			
1	58	27	15	530	порошок желтого цвета	0,3-1
2	20	60	20	520	порошок коричневого цвета	0,3-1

Из данных табл. 2. следует, что в расплавах тройной взаимной системы Na,Ca//PO₃,WO₄ при 520—530 °С можно синтезировать порошки двущелочных ОББ натрия и кальция со средними размерами частиц 0,3—1 мкм.

Так как вольфрамовые бронзы обладают относительно высокой плотностью 6,5—7 г/см³, то нами методом седиментации удалось из полученных порошков выделить порошки с размерами частиц 0,03—0,05 мкм.

Полученные порошки подвергнуты коррозионным испытаниям и установлено, что на них не действуют водные растворы щелочей и кипящая соляная кислота. Следующим этапом наших исследований является испытание возможного взаимодействия порошков натрий-кальциевых ОББ с костной и мягкой тканью живого организма, например кролика. В заключении работы следует отметить, что представляет значительный интерес проведения аналогичных исследований по синтезу порошков двущелочных ОББ на основе натрия и s-элементов IIА группы-магния, стронция и бария.

Литература

1. Озеров Р.П. Кристаллохимия кислородных соединений ванадия, молибдена и вольфрама // Журн. Успехи химии. 1956. Т. 2. В. 8. С951—958.
2. Шурдумов Б.К., Шурдумов Г.К., Шурдумов А.Б. Патент РФ 2312068. Расплав для получения порошков оксидных вольфрамовых бронз. Заявл. 24.10.2005 г. Оpubл. 10.12.2007 г., Бюл. № 34.
3. Шурдумов Б.К., Шурдумов Г.К., Шурдумов А.Б. Патент РФ 2394667. Расплав для получения порошков оксидных натрий-вольфрамовых бронз. Заявл. 09.06.2008 г. Оpubл. 20.07.2010 г., Бюл. № 20.
4. Шурдумов Б.К., Шурдумов Г.К., Кучукова А. М. Патент РФ 2138445. Расплав для получения порошков оксидных вольфрамовых бронз. Заявл. 27.05.1997 г. Оpubл. 27.09.1999 г., Бюл. № 27.
5. Кисляков И.П., Чикова Н.Н. // Неорган. матер., 4, 791, (1969).
6. Шурдумов Б.К., Трунин А.С. Термический анализ тройной взаимной системы Na,K//PO₃,WO₄//Журн. Неорган. Химии. 2001. Т. 46. № 6. С. 1013-1015.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПО СИНТЕЗУ МИКРОДИСПЕРСНЫХ
ПОРОШКОВ ОКСИДНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ
В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{Mg}/\text{PO}_3, \text{WO}_4$ ДЛЯ
РАЗРАБОТКИ НОВЫХ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

Шурдумов А.Б., Шурдумов М.Б., Кумышева М.Р.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
ООО Наука, Нальчик

В предыдущей нашей работе (см. статью в настоящем сборнике) показано, что натрий-кальциевые оксидные бронзы вольфрама обладают уникальными физическими и химическими свойствами и дальнейшие исследования их биологических и клинико-биохимических свойств, на наш взгляд, представляют значительный интерес для медицинской имплантологии. В связи с этим, вероятно, можно предположить, что натрий-магниево-вольфрамовые оксидные бронзы по аналогии с натрий-кальциевыми, будут обладать также уникальными физическими и химическими свойствами. Поэтому в настоящей работе нами проведен термический фазовый анализ тройной взаимной системы $\text{Na}_2\text{Mg}/\text{PO}_3, \text{WO}_4$ с целью поиска низкоплавких составов для синтеза порошков оксидных натрий-магниево-вольфрамовых бронз.

Система $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-MgWO}_4$ изучена в работе [1]. Обнаружено соединение $2\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot\text{MgWO}_4$, плавящееся с разложением при 790°C и имеющее два полиморфных превращения при 580 и 740°C . Соединение образует эвтектику с твердым раствором на основе вольфрамата натрия содержащую 93 мол. % Na_2WO_4 с температурой плавления 670°C .

Система $\text{NaPO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$ изучена авторами [2]. Компоненты системы образуют конгруэнтно плавящееся соединение $\text{D}_1\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-NaPO}_3$ с температурой плавления 680°C . Эвтектическим точкам системы соответствуют составы 10 и 80 мол. % NaPO_3 с температурами плавления 612 и 580°C , соответственно.

Система $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2\text{-NaPO}_3$ изучена в работе [3]. По данным авторов в системе образуется конгруэнтно плавящееся соединение $\text{D}_2\text{-}2\text{Na}_2\text{PO}_3\text{-Mg}(\text{PO}_3)_2$ с температурой плавления 820°C . Эвтектическим точкам соответствуют составы 95 и 45 мол. % NaPO_3 с температурами плавления 585 и 800°C , соответственно.

Для построения поверхности ликвидуса тройной взаимной системы $\text{Na}_2\text{Mg}/\text{PO}_3, \text{WO}_4$ изучены диагональное сечение $\text{NaPO}_3\text{-MgWO}_4$ и 12 внутренних разрезов. По этим данным и данным двойных систем выявлены поля кристаллизации исходных компонентов, MgWO_4 , NaPO_3 конгруэнтно плавящихся соединений $\text{D}_1\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-NaPO}_3$ и $\text{D}_1\text{-}2\text{Na}_2\text{PO}_3\text{-Mg}(\text{PO}_3)_2$ образующихся на соответствующих сторонах квадрата составов, эвтектические составы температуры их плавления а также характеристик точек пересечения внутренних разрезов (рис., табл. 1 и 2).

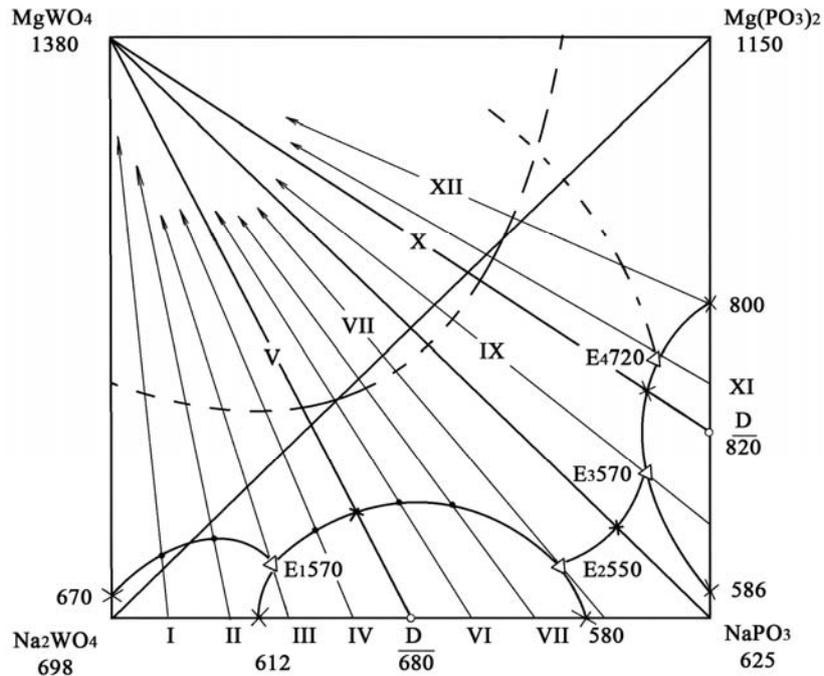


Рис. Диаграмма плавкости тройной взаимной системы Na, Mg//PO₃, WO₄

Таблица 1. Характеристика невариантных точек системы Na, Mg//PO₃, WO₄

№ п/п	Состав, мол. %				$t_{пл}$, °C	Обозначение	Характер точек
	Na ₂ WO ₄	NaPO ₃	MgWO ₄	Mg(PO ₃) ₂			
1	63	27	10		570	E ₁	эвтектика
2	27	63	10		550	E ₂	эвтектика
3	10	70		20	570	E ₃	эвтектика
4	10	45		45	700	E ₄	эвтектика

Нами для практической реализации полученных данных нами в эвтектических составах E₁ (570 °C) и E₂ (550 °C) синтез порошков двушелечных оксидных вольфрамовых бронз натрия и магния по методике изложенной в работе [4]. Полученные данные приведены ниже в таблице 3.

Триангулирующими сечениями Na₂WO₄-NaPO₃ (D₁)-MgWO₄, NaPO₃-MgWO₄ и 2Na₂PO₃-Mg(PO₃)₂(D₂)-MgWO₄ система делится на четыре координатных симплекса с эвтектическими точками E₁ (570 °C), E₂ (550 °C), E₃ (570 °C) и E₄ (720 °C).

Из данных табл. 3. следует, что в расплавах тройной взаимной системы Na, Mg//PO₃, WO₄ при 550—570 °C можно синтезировать порошки ОВБ натрия и магния со средними размерами частиц 0,3—1 мкм.

Так вольфрамовые бронзы обладают относительно высокой плотностью 6,5—7 г/см³, то нами методом седиментации удалось из полученных порошков выделить порошки с размерами частиц 0,03—0,05 мкм.

Таблица 2. Характеристика точек пересечения внутренних разрезов тройной взаимосистемы Na, Mg//PO₃, WO₄. взаимосистемы Na, Mg//PO₃, WO₄

№ разреза	Исходный состав, мол. %	Добавляемый компонент, мол. %	t, °C
I	90% Na ₂ WO ₄ +10% NaPO ₃	10% MgWO ₄	650
II	80% Na ₂ WO ₄ +20% NaPO ₃	15% MgWO ₄	600
III	70% Na ₂ WO ₄ +30% NaPO ₃	10% MgWO ₄	570
IV	60% Na ₂ WO ₄ +40% NaPO ₃	15% MgWO ₄	590
V	50% Na ₂ WO ₄ +50% NaPO ₃	20% MgWO ₄	600
VI	40% Na ₂ WO ₄ +60% NaPO ₃	22% MgWO ₄	585
VII	30% Na ₂ WO ₄ +70% NaPO ₃	18% MgWO ₄	570
VIII	20% Na ₂ WO ₄ +80% NaPO ₃	10% MgWO ₄	550
IX	85% NaPO ₃ +15% Mg(PO ₃) ₂	10% MgWO ₄	570
X	66% NaPO ₃ +34% Mg(PO ₃) ₂	10% MgWO ₄	670
XI	60% NaPO ₃ +40% Mg(PO ₃) ₂	8% MgWO ₄	720
XII	45% NaPO ₃ +55% Mg(PO ₃) ₂	14% MgWO ₄	750

Таблица 3. Результаты синтеза порошков ОБВ в системе Na, Mg//PO₃, WO₄

№ п/п	Состав, мол. %			t _{пл} , °C	Продукт реакции	Средний размер частиц, мкм
	Na ₂ WO ₄	NaPO ₃	MgWO ₄			
1	63	27	10	570	порошок оранжевого цвета	0,3-1
2	27	63	10	550	Порошок темно-синего цвета	0,3-1

Полученные порошки натрий магниевого бронзы, как и натрий-кальциевые, подвергнуты коррозионным испытаниям и установлено, что на них не действуют также водные растворы щелочей и кипящая соляная кислота. Следующим этапом наших исследований по данной системе является испытание возможного взаимодействия порошков натрий магниевого ОБВ с костной и мягкой тканью живого организма. В заключении работы следует отметить, что представляет значительный интерес проведения аналогичных исследований по синтезу порошков двушелочных ОБВ на основе натрия и s-элементов II А группы- стронция и бария.

Литература

1. Смирнова И.Н. Кисляков И.П. // Неорган. матер., 7, 1882, (1971).
2. Шурдумов Б.К., Трунин А.С. Термический анализ тройной взаимной системы Na, K//PO₃, WO₄ // Журн. Неорган. Химии. 2001. Т. 46. № 6. С. 1013—1015.
3. Thonnerieux V., Grenier J., Durif A., Martin C. // C. r. Accad. Sci. 1968, V. C. 267. P. 968.
4. Шурдумов Б.К., Шурдумов Г.К., Кучукова М.А. Патент № 2138445. (РФ) Расплав для получения порошков оксидных вольфрамовых бронз. Заявл. 27.05.97, опублик. 27.09.1992 г. Бюл. № 27.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОЭМИССИИ БИНАРНОГО СПЛАВА ИНДИЯ С СОДЕРЖАНИЕМ 6,74 АТ. % РУБИДИЯ

Шебзухов М.Д.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Для выяснения причины происхождения минимума на политермах фотоэмиссия бинарных сплавов щелочных металлов [1, 2] нами исследована температурная зависимость фототока бинарного сплава индия с рубидием (6,74 ат. % рубидия). Характерные графики температурной зависимости выхода фототока для двух длин волн приведены на рис. 1. Из которого видно, что и для этого сплава на графиках температурной зависимости фотоэмиссии наблюдается минимум. Такое же, как для чисто щелочных бинарных металлических систем при отрицательной температуре. Величина фототока этого сплава на четыре порядка больше чем для чистого индия. Видимо, причиной минимума на графике является рубидий, его пас-тообразность при фазовом превращении.

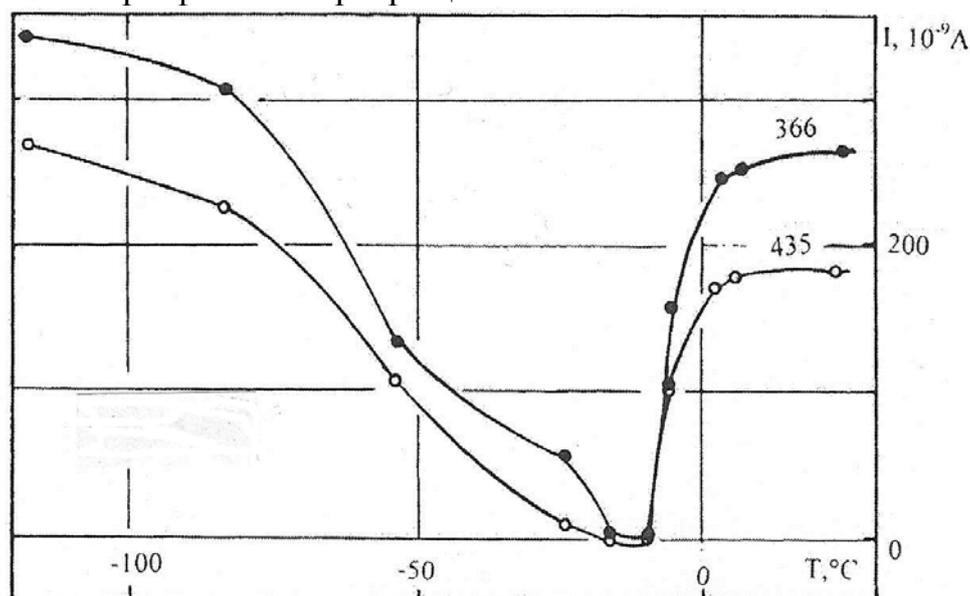


Рис. 1. Температурная зависимость фототока сплава In с 6,74 ат. % Rb

В [3] отмечается, что имеют место явления после плавления и затвердевания металлов, состоящие в образовании и распаде структуры, характерной для жидкого состояния. Причем промежуточным состоянием может быть хаотическое расположение атомов. Аномальное поведение физических свойств может быть обусловлено так же наличием различных ассоциаций, группировок атомов, т.е. двухфазным состоянием [4] или образованием виртуальной переходной несоразмерной фазы.

Интенсивность рассеяния света на молекулах, адсорбированных на металлах, в ряде случаев значительно выше, чем на тех же молекулах в объемной фазе. Это обусловлено усилением электромагнитного поля гео-

метрическими неоднородностями поверхности, а также эффективной передачей энергии от поверхностных электронных возбуждений колебательным модам адсорбированных молекул [5].

На рассеяния света вблизи фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ кварца указана в [6] которая независимо была подтверждена в работе [7]. Где обнаружено увеличение рассеяние света вблизи фазового перехода кварца в 10^4 раз. В работе [8] обнаружено, что сам $\alpha \leftrightarrow \beta$ переход в кварце имеет весьма сложный характер и сопровождается появлением между α - и β -фазами промежуточной несоразмерной фазы. Температурный интервал существования этой фазы составляет $1,3^\circ\text{C}$.

Особенности на графиках температурной зависимости фототока связаны с изменением отражательной способности поверхностью образца падающего пучка света вблизи фазового перехода, фотоэмиссия как результат взаимодействия (поглощения, отражения) света с поверхностью будет изменяться аналогичным образом. Еще это связано в пастообразном состоянии щелочных металлов перед фазовым превращением, которые связаны с физико-химическими процессами, претерпевающими резкие изменения при фазовом превращении.

Литература

1. Шебзухов М.Д., Малов Ю.И. Некоторые фотоэлектрические свойства легкоплавких металлов и сплавов / Сб. Физика и химия поверхности, Нальчик, КБГУ, 68 (1982).
2. Шебзухов М.Д. О некоторых особенностях температурной зависимости фотоэмиссии сплавов щелочных металлов / Сб. Физика межфазных явлений, Нальчик, КБГУ. 166. (1984).
3. Вилсон Д.В. Структура жидких металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1972. 247 с.
4. Дранкин М.Б., Кононенко В.К. Исследование упругих и релаксационных свойств металлов при плавлении и кристаллизации // Изв. АН СССР, Металлы. 1981. № 5. С. 87.
5. Физическая энциклопедия. Т. 3. М.: БРЭ, 1992. 654 с.
6. Гинзбург В.Л. О рассеянии света вблизи температуры фазового перехода второго рода // ДАН СССР. 1955. Т. 105. № 2. С. 240.
7. Яковлев И.А., Величкина Т.С., Михеева Л.Ф. Явление опалесценции при фазовом превращении в кварце // ДАН СССР. 1956. 107, № 5. С. 675.
8. Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов / Под ред. Камминза Г.К., Леванюка А.П. М.: Наука, 1990. 414 с.

СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ
ФОТОЭМИССИИ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ НАТРИЯ С
КАДМИЕМ, ИНДИЕМ, ТАЛЛИЕМ И КАЛИЯ С ТАЛЛИЕМ
Шебзухов М.Д.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Щелочные металлы и их сплавы, а также многие соединения с их участием, обладающие хорошими эмиссионными свойствами, представляют значительный интерес в качестве катодных материалов эффективных источников электронов и ионов [1].

Данные по спектральной характеристике, полученные в разных работах, не всегда согласуются между собой [2]. Это объясняется тем, что квантовый выход металлических эмиттеров вблизи красной границы очень чувствителен к чистоте поверхности и изменяется в десятки и даже сотни раз в процессе очистки и обезгаживания поверхности. Изучая фотоэлектрические свойства бинарной металлической системы натрий-калий, в работе [3] показали, что спектральная зависимость выхода фотоэмиссии сплавов этой системы имеет пологий максимум, и он зависит от концентрации, так как и от температур. В [4] отмечается, что спектральная зависимость выхода фотоэмиссии для сплавов ртуть-цезий имеет селективный характер. Значение выхода фотоэмиссии для концентрированных амальгам цезия значительно больше, чем для чистого цезия. Мы изучали спектральную зависимость интенсивности фотоэмиссии бинарных сплавов натрия с индием, кадмием, таллием и калий с таллием. Приготовление сплавов и измерение фотоэмиссии проводились по методике, которая описана в работе [5].

Калибровку, т. е. измерение интенсивности спектральных линий кварцевой ртутной лампы ПРК-2М проводили с помощью ФЭУ-35 с известной чувствительностью для линии 435 нм и ФЭУ-18А с известной спектральной характеристикой.

На рис. 1 и 2 приведены спектральные зависимости интенсивности фотоэмиссии сплавов натрия с кадмием, индием, таллием и калия с таллием.

Из спектральной зависимости интенсивности фотоэмиссии (фототока см. рис. 1 и 2) видно, что в области 350—400 нм на всех графиках наблюдаются максимум. А на рис. 2 легко заметить, что вначале с увеличением концентрации калия фотоэмиссия увеличивается, а потом уже уменьшается.

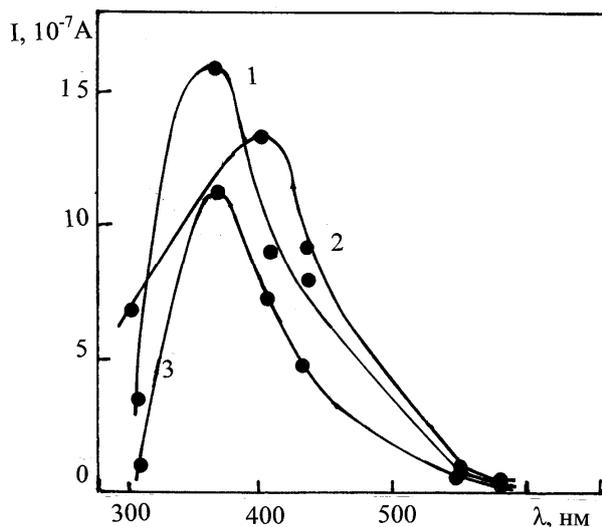


Рис. 1. Спектральная зависимость интенсивности фотоэмиссии бинарных сплавов Na с Cd, In, Tl: 1 — Cd+ 4,1; 2 — In+12,9; 3 — Tl+21,5 ат. % Na

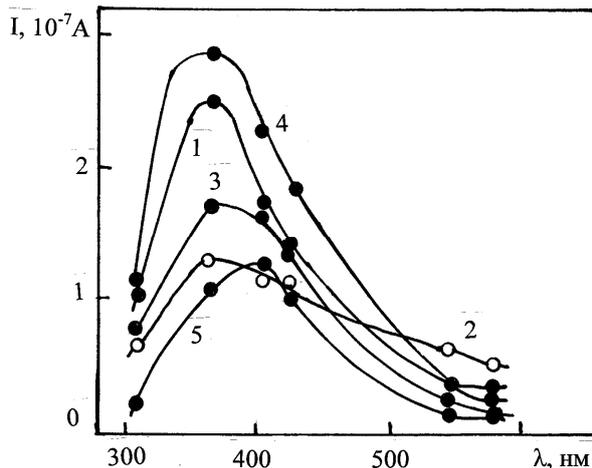


Рис. 2. Спектральные зависимости фотоэмиссии сплавов таллий-калий, содержание калия в ат. %: 1 — 5,25; 2 — 11,9; 3 — 19,5; 4 — 26,5; 5 — 41,0

Вывод

Спектральная зависимость интенсивности фотоэмиссии (фототока) изученных нами бинарных сплавов с участием щелочных металлов имеет максимум в области длин волн 350—400 нм и он меняется с изменением концентраций щелочного металла в бинарной системе таллий-калий.

Литература

1. В.С.Фоменко. Эмиссионные свойства материалов. Наукова думка, К.: 340. (1981).
2. Л.Н.Добрецов, М.В.Гомоюнова. Эмиссионная электроника, Наука, М.: 564. (1966).
3. T.G.Oirschot, van den Brink, W.M.Sachtler. Surface Sci, V.29, N°1, 189. (1972).
4. В.Б.Лазарев, Исследование поверхностных и фотоэлектрических явлений в расплавах металлов и полупроводниковых веществ. Автореферат дис. д-ра хим. наук.-М.: 41. (1968).
5. С.Н.Задумкин, Ю.И.Малов, М.Д.Шебзухов / К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах, Орджоникидзе: 48-54. (1974).

НЕРАЗРУШАЮЩИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ
ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ
ПЛЕНОЧНЫХ ГЕТЕРОКОМПОЗИЦИЙ

Цыбульник А.В.¹, Каргин Н.И.¹, Кузнецов Г.Д.², Симакин С.Б.³

¹Национальный исследовательский ядерный университет
«МИФИ», Москва

²Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», Москва

³Научно-исследовательский институт им. С.А. Векшинского, Москва

Бурное развитие микроэнергетики, а в последние годы и наноэнергетики, потребовало разработки новых технологических процессов создания современных электронных устройств. Микроминиатюризация, высокая степень интеграции, возрастание числа и уменьшение размеров отдельных элементов неизбежно приводят к совершенствованию тонкопленочной технологии [1—3].

В настоящем сообщении представлен обзор опубликованных и оригинальных результатов работ по традиционным и разработанным методам неразрушающего контроля процессов осаждения и травления наноразмерных тонкопленочных гетерокомпозиций для электронных устройств на основе металлов, диэлектриков и полупроводников. В числе традиционных рассмотрены оптические и масс-спектроскопические методы контроля.

Важнейшими операциями в технологии производства интегральных схем (ИС) являются процессы формирования микро- и наноразмерных слоев и гетерокомпозиций и создание топологического рисунка. Анализируется возможность неразрушающего контроля процессов ионно-плазменной обработки, в том числе ионно-лучевого (ИЛТ) и реактивного ионно-лучевого травления (РИЛТ), а также нанесения пленок материалов ионным распылением.

Анализ физических явлений, возникающих в твердом теле при воздействии на поверхность, позволяет заключить, что наиболее предпочтительным для реализации преимуществ ионно-плазменных процессов является использование для контроля эффектов, свойственных самим процессам. К числу таких эффектов относится ионно-электронная эмиссия и ионно-индуцированный ток, возникающий в пленочных структурах при воздействии на них низкоэнергетических заряженных частиц [4].

Практическое применение отмеченных процессов представляется перспективным вследствие использования ионных (и электронных) пучков в качестве как инструмента для обработки поверхности, так и для контроля состояния поверхности, а в случае травления так же о переходе одного слоя к другому и об окончании процесса обработки. Применение отмеченных эффектов дает возможность разработать оперативные (*in situ*)

неразрушающие методы контроля. Кроме того, это позволяет разработать адаптивно управляемую технологию создания тонкопленочных электронных устройств [5].

Литература

1. Киреев В.Ю. Введение в технологии микроэлектроники и нанотехнологии. М.: ФГУП «ЦНИИХМ», 2008, 427 с.
2. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы. / Под ред. В.В. Лучинина, Ю.М. Таирова – М.: физмат, 2006-552 с. - ISBN 5-9221-0719-4.
3. Нанотехнология в электронике / Под ред. Ю. Чаплыгина – М.: Техносфера, 2007–263 с.
4. Контроль процесса ионно-лучевого травления многослойных гетероструктур с использованием ионно-индуцированного тока и ионно-электронной эмиссии / С.Б. Симакин, А.А. Сергиенко, Г.Д. Кузнецов и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов № 3 (77), 2011. - С. 27-32.
5. Адаптивное управление технологическими процессами ионно-лучевого травления / С.Б. Симакин, Г.Д. Кузнецов, А.А. Сергиенко и др. / Тезисы докладов 2-ого Международного симпозиума «Нанотехнология», Прага, 2005. – С. 135.

СЕКЦИЯ 3

**НАНОМАТЕРИАЛЫ И
НАНОТЕХНОЛОГИИ**

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АКТИВНЫХ
ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ОБЛАЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ
Хучунаев Б.М., Тапасханов В.О., Панаэтов В.П., Хучунаев А.Б.

Высокогорный геофизический институт, Нальчик

В последние десятилетия многочисленные научные исследования посвящены развитию нанотехнологии и получению различных наноматериалов. В данной работе обсуждается возможность использования нанотехнологий и наноматериалов для воздействия на облачные процессы. Описывается методика и аппаратура получения льдообразующих ядер в виде нанотрубок оксида цинка и йодистого серебра.

Ключевые слова: оксид цинка, нанотрубки, капельный механизм роста, льдообразующие ядра, активные воздействия, облачные процессы, конденсация, удельный выход, ядра кристаллизации

Воздействия на атмосферные процессы, для управления осадками и уменьшения ущерба от опасных явлений погоды и обеспечение благоприятных безопасных условий для человека является одной из актуальных задач метеорологии. Трудности воздействия на облачные процессы связаны с тем, что их энергия столь велика, что использование прямых методов воздействия на них экономически не выгодно и опасно для человечества. Поэтому основной принцип, который реализуется с целью управления облачными процессами, это нахождение таких моментов в развитии облака, воздействие на которое с меньшими энергетическими затратами приведет к желаемым изменениям его характеристик. В качестве реагента для активных воздействия на облачные процессы обычно используют химические вещества, обладающие конденсационными и кристаллизационными свойствами. При этом не достаточно изученным остаются образование новой фазы в области размеров 1—100 нм. В этой области размеров значение поверхностных явлений сильно возрастает, усиливается взаимодействие частиц друг с другом - это оказывает существенное влияние на фазовые переходы воды в атмосфере в присутствии катализаторов (ядер конденсации и кристаллизации). В этом случае, возможно, реализуется так называемый механизм роста пар — жидкость — кристалл (ПЖК), или рост под пленкой. Физическая сущность этого механизма заключается в том, что образование замкнутой границы раздела трех фаз, примыкающей к границе фронта кристаллизации, и создание условий, при которых обеспечивается смещение границы раздела фаз в направлении роста кристалла. Роль границ раздела фаз при росте кристаллов по механизму ПЖК заключается в повышении температуры кристаллизации за счет уменьшения concentra-

ции катализатора в растворе и понижении пересыщения необходимого для конденсации водяного пара. Водяной пар, осаждаясь на поверхность раствора, разбавляет его, что приводит к росту кристалла. При росте кристалла жидкость выталкивается вверх, концентрация солей в растворе увеличивается, что приводит к замедлению процесса кристаллизации и усилению процесса конденсации и процесс начинается заново. Аналогичный процесс происходит при росте нитевидных нанокристаллов. В настоящее время при решении вопросов связанных с процессами образования осадков эти механизмы образования твердой фазы в облаках не учитываются. Из-за загрязнения атмосферы различными химическими элементами антропогенного и естественного происхождения в атмосфере имеется достаточное количество солей химических веществ, которые могут способствовать реализации ПЖК роста кристаллов льда и роста твердой фазы под пленкой воды. В связи с этим, исследования фазовых переходов на катализаторах представляется перспективным, как для решения задач физики облаков, так и развития физики фазовых переходов.

Большое значение имеет применение нанотехнологий при разработке новых пиротехнических составов для воздействия на облачные процессы.

Эффективность пиротехнических составов определяется удельным выходом льдообразующих ядер, который зависит от размера и количества частиц после возгонки. Используемые на практике активных воздействий составы имеют эффективность 4—5 %. Очевидно, что если после возгонки реагента, льдообразующие частицы будут иметь форму нанотрубок, то при одних и тех же размерах концентрация таких частиц будет больше. Таким образом, одним из путей увеличения льдообразующей активности реагентов является диспергирование льдообразующих частиц в виде нанотрубок. Более того, при диспергировании нанотрубок можно добиться не большого разброса размера частиц, что также приведет к увеличению активных льдообразующих ядер за счет уменьшения доли частиц меньше критического размера. Нами были исследованы составы с содержанием AgJ+графит.

На рис. 1 показан комплекс лабораторной аппаратуры, где производились исследования.

Возгонку проводили в закрытом объеме на графитовой подложке. Ток возгони составлял 50 А, температура подложки измерялась пирометром и достигала 1200 °С. Частицы собирались на стеклянные подложки, которые исследовались под оптическим микроскопов МБИ-15. Для исследования под электронным микроскопом пробы осаждали на угольную пленку. На рис. 2 показана фотография подложки с нанотрубками AgJ. Слева — после осаждения, справа — после выдержки 20 минут в среде с относительной влажностью 70—90 %.



Рис. 1. Комплекс лабораторной аппаратуры, где проводился синтез нанотрубок оксида цинка. 1 — электронный микроскоп ЭММА-4; 2 — оптический микроскоп МБИ-15; 3 — вакуумная установка; 4 — большая облачная камера; 5 — оптический микроскоп modik

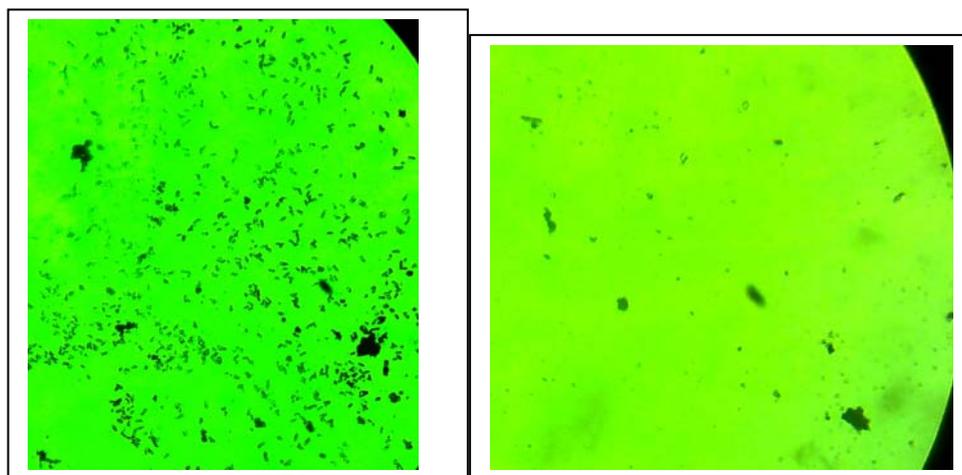


Рис. 2. Стеклоплат с нанотрубками: слева — после осаждения, справа — после выдержки 20 минут при влажности 70—90 %

Как видно из рис. 2, после выдержки во влажной среде нанотрубки увеличивали свои размеры за счет конденсированной влаги и становились видимыми в оптическом микроскопе. На рис. 3 приводится фотография стеклоплат после 15 минут выдержки в облачной камере при влажности 100 %.

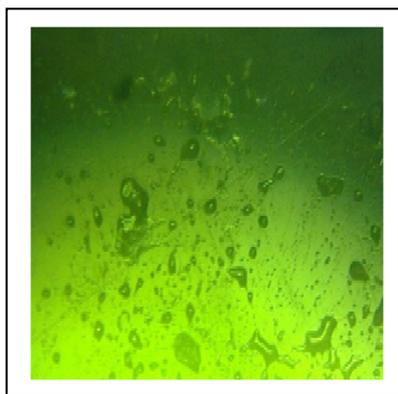


Рис. 3 Стеклопанель с нанотрубками AgI после выдержки в облачной камере при влажности 100 % 15 минут

В настоящее время считается, что наноструктурный оксид цинка является перспективным материалом для нанoeлектроники и для его получения разработано много различных методов

Как видно из рисунка количество конденсированной воды гораздо больше самих нанотрубок. Однако, имеется некоторая особенность эффективного использования конденсационных свойств нанотрубок для воздействия на облачные процессы, которая заключается в том, что нанотрубки необходимо получать в среде, на которую необходимо воздействовать, так как при хранении на них конденсируется влага.

Однако, для использования в метеорологии при активных воздействиях на облачные процессы по известным причинам предпочтительно использование нанотрубок полученных методом дугового разряда. Здесь необходимо отметить, как нами было показано в ранних работах [1], что нанотрубки оксида цинка обладают хорошими конденсационными и льдообразующими свойствами. Метод дугового разряда для получения наночастиц был использован в работе [2], в этой работе было получено много различных наноматериалов оксида цинка.

Дуговой синтез проводился в вакуумной камере. В кювету из графита толщиной 0,5 см, длиной 7—9 см и шириной 2 см укладывались кусочки цинка размерами 0,4×0,4 см, туда же насыпался порошок графита масса которого составляла 8 % от массы цинка. Графит служит в качестве катализатора роста нанотрубок оксида цинка.

Режим дугового разряда. Напряжение 30—40 В, ток 80—150 А, разряд поддерживался от 2 до 5 минут.

На рис. 4 показаны изображения полученных образцов под оптическим микроскопом.



Рис. 4. Нанотрубки и пластины оксида цинка под оптическим микроскопом

Анализ фотографии показывает, что трубки имеют диаметр 7—10 мкм, пластины имеют толщину несколько десятков микрон. На микронных трубках имеются множество пушистых шариков.

На рис. 5 (слева) приводится фотография одного из таких шариков под электронным микроскопом, как видно из рисунка эти шарики состоят из множества нанотрубок диаметрами от 20 до 30 нм.



Рис. 5. Фотография шарика из нанотрубок (слева) и пластины оксида цинка (справа) полученных дуговым разрядом

Как видно из рис. 5, пластины состоят из нанотрубок расположенных параллельно друг другу с одинаковой длиной. Нам представляется, что нанотрубки образованные при дуговом разряде на катализаторе из графита образуются по общеизвестному механизму пар-жидкость-кристалл.

Заключение

Проведенные предварительные исследования показывают, что использование нанотехнологии в метеорологии могут дать толчок в понимании начальных механизмов фазовых переходов воды в реальной атмосфере и способствовать в разработке более эффективных средств активных воздействий на облачные процессы.

Разработан метод синтеза нанотрубок для целей активных воздействий на облачные процессы.

Литература

1. Б.М. Хучунаев, С.И. Степанова, А.Б. Хучунаев, В.П. Панаэтов Исследование льдообразующих свойств кристаллогидратов и нанотрубок оксида цинка / Доклады Всероссийской конференции по физике облаков и активным воздействиям на гидрометеорологические процессы, Нальчик, 24-28 октября 2011г. – С. 396—402.
2. В.В. Покропивный, М.М. Касумов. Получение и механизм роста наноструктуры из оксида цинка в дуговом разряде // Письма в ЖФТ. - 2007. - Том 33. - Вып. 1. - С. 88—94.

PROSPECTS OF USING OF NANOTECHNOLOGIES AND NANOMATERIALS FOR CLOUD SEEDING ON CLOUD PROCESSES

B.M. Khuchunaev, V.O. Tapaskhanov, V.P. Panaetov, A.B. Khuchunaev

High-Mountain Geophysical Institute, Nalchik

In recent decades, numerous scientific studies have focused on the development of nanotechnology and the preparation of various nanomaterials. The use of nanotechnology and nanomaterials for cloud seeding are discussed in this paper. Methods and techniques producing ice nuclei in the form of zinc oxide nanotubes and silver iodide are described.

Keywords: *zinc oxide nanotubes drop growth mechanism, ice nuclei, cloud seeding, cloud processes, condensation, specific yield, crystallization nuclei*

О ЗАВИСИМОСТИ РЕШЕТОЧНЫХ СВОЙСТВ ОТ РАЗМЕРА И ФОРМЫ ДЛЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

Магомедов М.Н.

Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН, Махачкала

Кремний и германий играют важную роль в микроэлектронике. Однако размерные зависимости свойств данных кристаллов изучены сравнительно мало. В частности неясна зависимость модуля упругости: $B_T = -V(\partial P/\partial V)_T$, и коэффициента теплового расширения: $\alpha_p = [\partial \ln(V)/\partial T]_P$, от размера нанокристалла при различных температурах. Здесь V – объем системы, T – температура, P – давление. Поэтому нами была изучена зависимость модуля упругости B_T , коэффициента Пуассона μ , модуля Юнга Y , модуля сдвига G , коэффициента теплового расширения α_p и теплоемкости c_v и c_p от размера и формы безопорного (free standing) нанокристалла простого вещества со свободной поверхностью. Для изучения мы использовали модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности (RP-модель), ранее использованную нами в работах [1–4].

Рассмотрим конденсированную систему из N одинаковых атомов. Изменение удельной (на атом) свободной энергии Гельмгольца такой системы при вариации температуры, удельного объема $v = V/N$, числа атомов и площади поверхности Σ равно:

$$d\left(\frac{F}{N}\right) = -s dT - P dv + \left(\frac{\mu_q}{N}\right) dN + \sigma d\left(\frac{\Sigma}{N}\right) = d\left(\frac{F}{N}\right)_{in} + \sigma d\left(\frac{\Sigma}{N}\right). \quad (1)$$

Здесь s , μ_q и σ – удельная энтропия, химический потенциал и удельная (на единицу площади) поверхностная свободная энергия.

Пусть число атомов в системе не изменяется $dN = 0$. Тогда удельная энтропия всей ограниченной поверхностью Σ системы определится выражением:

$$s = -\left[\frac{\partial(F/N)_{in}}{\partial T}\right]_{v,N} - \left[\frac{\partial(\sigma\Sigma/N)}{\partial T}\right]_{v,N} = s_{in} - \left[\left(\frac{\Sigma}{N}\right)\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{v,N} + \sigma\left(\frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial T}\right)_{v,N}\right],$$

где $s_{in} = -[\partial(F/N)_{in}/\partial T]_{v,N}$ – удельная энтропия, без учета поверхности.

Если удельная поверхность (или если форма поверхности и кристаллическая структура) не изменяется с температурой при постоянных v и N , то для удельной энтропии и для произведения коэффициента теплового расширения на изотермический модуль упругости получим:

$$s(T, v, N) = s_{in} - \left(\frac{\Sigma}{N}\right)\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{v,N}, \quad (2)$$

$$\alpha_p B_T = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = (\alpha_p B_T)_{in} - \left\{ \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v,N} \left[\frac{\partial(\Sigma / N)}{\partial v} \right]_{T,N} + \left(\frac{\Sigma}{N} \right) \left[\frac{\partial(\partial \sigma / \partial T)_{v,N}}{\partial v} \right]_{T,N} \right\}, \quad (3)$$

где $(\alpha_p B_T)_{in} = (\partial s_{in} / \partial v)_{T,N}$ – произведение $\alpha_p B_T$ без учета поверхностного члена в выражении (1).

Давление для всей ограниченной поверхностью Σ системы равно:

$$P(T, v, N) = - \left[\frac{\partial(F / N)}{\partial v} \right]_{T,N} = P_{in} - P_{sf}, \quad (4)$$

где объемное и поверхностное давление определяются выражениями [2—4]:

$$P_{in}(T, v) = - \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{\partial(F / N)_{in}}{\partial v} \right]_{T,N},$$

$$P_{sf}(T, v, N) = \left[\frac{\partial(\sigma \Sigma / N)}{\partial v} \right]_{T,N} = P_{ls}(1 - \Delta_p) \quad (5)$$

Первый множитель в (5) это давление Лапласа, которое определяется изменением площади с изменением объема наносистемы:

$$P_{ls} = \sigma \left[\frac{\partial(\Sigma / N)}{\partial v} \right]_{T,N} = \sigma \left(\frac{\Sigma / N}{v} \right) \left[\frac{\partial \ln(\Sigma / N)}{\partial \ln(v)} \right]_{T,N} \quad (6)$$

Выражение для функции Δ_p из формулы (5) имеет вид:

$$\Delta_p = - \left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(\Sigma / N)} \right]_{T,N} \quad (7)$$

Как и в работах [1—4] положим, что нанокристалл со свободной поверхностью имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограниченный гранями (100). Ограничение системы поверхностью приведет к обрыву связей на границе. Поэтому вместо первого координационного числа (k_n) необходимо брать $\langle k_n \rangle$ – среднее (по всей наносистеме) значение первого координационного числа, которое будет зависеть как от размера (N), так и от формы нанокристалла [1—4]:

$$k_n^* = \frac{\langle k_n(N, f) \rangle}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f) \left(\frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3}, \quad Z_s(f) = \frac{1 + 2f}{3f^{2/3}} \quad (8)$$

где $k_n(\infty) = k_n(N = \infty)$ – координационное число для макрокристалла, $\alpha = \pi / (6 k_p)$ – параметр структуры, k_p – коэффициент упаковки структуры, $f = N_{ps} / N_{po}$ – это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре основания N_{po} .

При этом структуру системы полагаем неизменной: $k_p = \text{const}$. Данную модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (rectangular parallelepiped) с квадратным основанием, форму которого можно варьировать с помощью параметра формы f , назовем RP-моделью.

Пусть взаимодействие атомов в нанокристалле простого однокомпонентного вещества описывается парным потенциалом Ми-Леннарда-Джонса [2, гл. 3]:

$$\phi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (9)$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, b и a – параметры «жесткости» и «дальнодействия» потенциала: $b > a$.

В таблице 1 представлены параметры потенциала Ми-Леннарда-Джонса из [2, 4], и рассчитанные по ним (методом из [2, 5]) значения температуры Дебая Θ , первого γ , второго q и третьего z параметров Грюнайзена при $N = \infty$ и при $R = r_0/c = 1$ (т.е. при $P=0$). Здесь c – расстояние между центрами ближайших атомов, k_B – постоянная Больцмана.

Таблица 1. Параметры потенциала Ми-Леннарда-Джонса [2, 4], и рассчитанные методом [2, 5]) значения температуры Дебая Θ , первого γ , второго q и третьего z параметров Грюнайзена при $N=\infty$ и при $R=r_0/c=1$

Кристалл m , а.е.м.	r_0 10^{-10} м	b	a	D/k_B К	$\Theta(1)$ К	$\gamma(1)$	$q(1) \cdot 10^3$	$z(1)$
Si 28,09	2,351	4,0	2,48	26921,28	549,1	0,994	5,80	1,006
Ge 72,59	2,450	4,3	2,75	22511,76	334,2	1,046	4,42	1,054

Расчет удельной поверхностной энергии грани (100) $\sigma(100)$ был проведен по методу из [1-4], а коэффициента Пуассона μ по методу из [6].

В таблице 2 представлены использованные для расчетов значения: относительной линейной плотности R – и $\alpha_p(T)_{in}$ – коэффициента теплового расширения из [7], $B(0)_{in}$ – модуля упругости из [2], и рассчитанные значения: $\sigma(100)_{in}$ – удельная поверхностная энергия грани (100) и $\mu(\infty, T)$ – коэффициент Пуассона для макрокристалла ($N = \infty$) при указанных температурах. Экспериментальные значения: $\sigma(100)_{in} = 1060 \div 2350$ – для кремния, $\sigma(100)_{in} = 800 \div 1900$ [10^{-3} J/m²] – для германия [2]; $\mu = 0.213 \div 0.223$ – для кремния, $\mu = 0.199 \div 0.209$ – для германия [8].

Таблица 2. Использованные для расчетов значения R и $\alpha_p(T)_{in}$ [7], $B(0)_{in}$ [2], и рассчитанные значения $\sigma(100)_{in}$ $\mu(\infty, T)$

Кри-сталил	T, K	$R(T)$ [7]	$\alpha_p(T)_{in}$ [7] $10^{-6} K^{-1}$	$B(0)_{in}$ [2] kbar	$\sigma(100)_{in}$ $10^{-3} J/m^2$	$\mu(\infty, T)$
Si	100	1	-1,02	980,23	1671,4	0,209
	300	0,9998	7,91	977,00	1664,5	0,209
	1000	0,9971	12,84	963,46	1624,5	0,205
	1685	0,9940	14,62	948,43	1583,0	0,201
Ge	100	1	6,88	754,01	1288,2	0,227
	300	0,9991	17,5	749,00	1278,6	0,226
	1000	0,9943	22,7	730,50	1236,9	0,223
	1212	0,9927	23,5	724,47	1223,9	0,222

Расчет размерной зависимости модуля упругости был проведен по методу, разработанному нами в [9], исходя из формул (3)—(7). Для нормированного модуля упругости получим:

$$B^* = \frac{B_T(N, T)}{B(0)_{in}} = 1 - \Delta B_{sf} \frac{P_{ls}}{B(0)_{in}} = 1 - \frac{4(1 - k_n^*)}{\alpha^{1/3} B(0)_{in} \cdot r_o} \Delta B_{sf} \cdot R \cdot \sigma \quad (10)$$

Здесь введена безразмерная функция следующего вида [9]:

$$\Delta B_{sf} = -B'(P)_{in} (1 - \Delta_p) + \left\{ \frac{1}{3} (1 - \Delta_p)(1 + 2\Delta_p) + \left[\frac{\partial \Delta_p}{\partial \ln(v)} \right]_{T, N, k_p, f} \right\}, \quad (11)$$

где $B'(P)_{in} = (\partial B / \partial P)_{in}$ полагали независимой от температуры макрокристалла и брали равной [2]: $B'(P)_{in} = 4,16$ для Si, и $B'(P)_{in} = 4,35$ для Ge.

На рис. 1 слева показана зависимость от числа атомов N в кубическом нанокристалле кремния и германия (сверху вниз) нормированных (на значение для макрокристалла) функций: модуля упругости B^* – верхние четыре сплошные кривые, модуля Юнга Y^* – средние четыре пунктирные кривые, модуля сдвига G^* – нижние четыре сплошные кривые. Самая нижняя пунктирная кривая – зависимость T_m^* – нормированной температуры плавления, рассчитанная при T_m . Расчет T_m^* был проведен по методу, разработанному нами в [10] с использованием критерия Линдемманна. На правых графиках рис. 1 показана зависимость нормированного коэффициента Пуассона μ^* от N в кубическом ($f=1$) нанокристалле Si и Ge. В каждой четверке изотерм верхняя рассчитана при $T=100$ K, а нижняя – при температуре плавления макрокристалла [7]: $T_m(\text{Si})=1685$ K, $T_m(\text{Ge})=1212$ K. Символы на изоморфах $\mu^*(N)$ указывают положение разрешенных (для куба: $f=1$) значений N в нанокристалле.

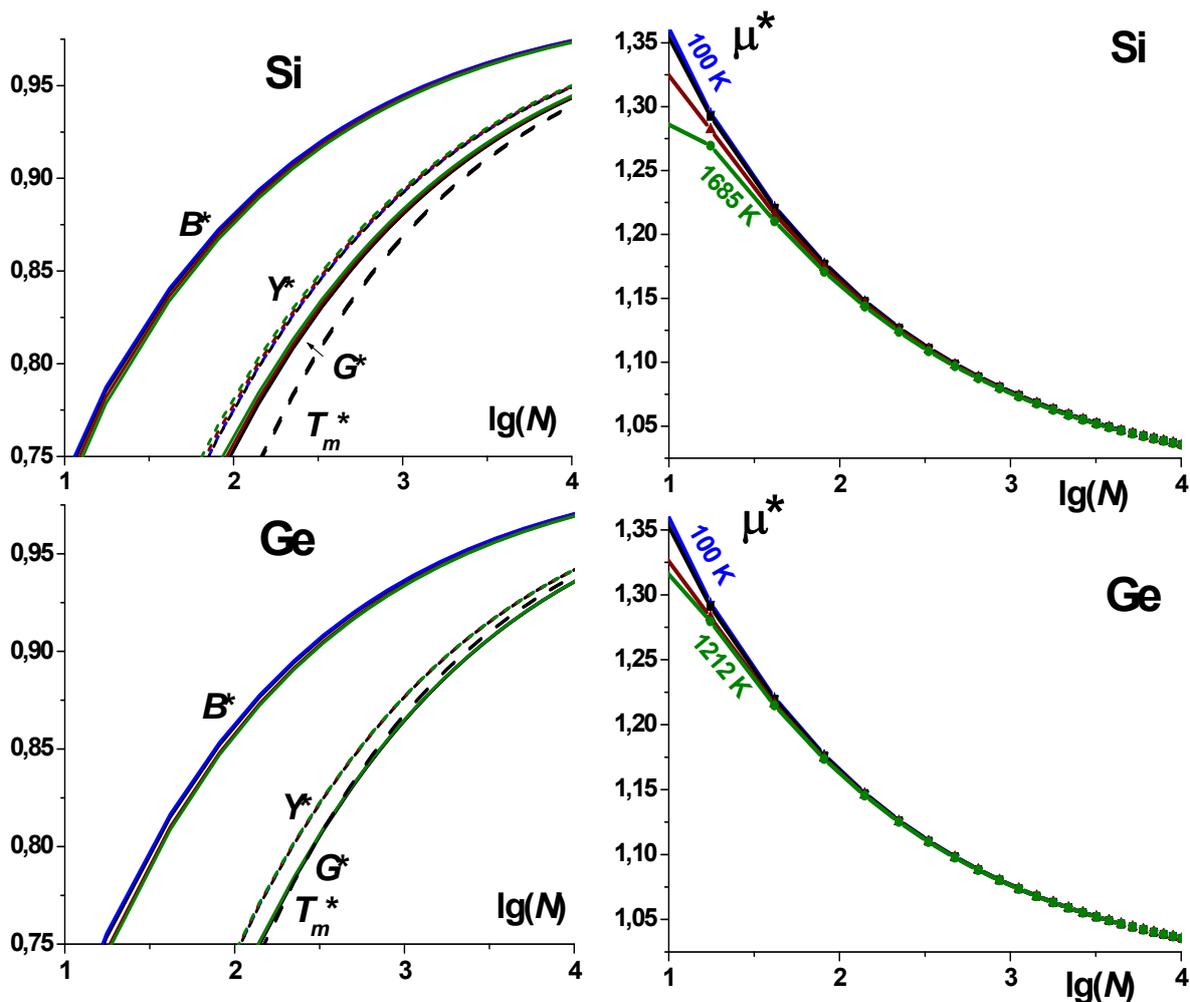


Рис. 1. Слева сверху вниз: нормированные модуль упругости B^* – верхние четыре сплошные кривые; модуль Юнга Y^* – средние четыре пунктирные кривые; модуля сдвига G^* – нижние четыре сплошные кривые; самая нижняя пунктирная кривая нормированная температура плавления T_m^* . Справа нормированный коэффициент Пуассона μ^*

Из (3) и (10) для коэффициента теплового расширения получим:

$$\alpha_p(T, N) = \frac{\alpha_p(T)_{in}}{B^*} + \frac{3k_B \cdot \gamma(N, T)}{2\alpha \cdot c^3 \cdot B_T(N, T)} \left(\frac{1 - k_n^*}{k_n^*} \right) G_E(y), \quad (13)$$

где $\alpha_p(T)_{in}$ – коэффициент теплового расширения кристалла из табл. 2,

На рис. 2 показаны изотермо-изоморфные (для формы куба: $f=1$) зависимости функции $\alpha_p(N)$ от числа атомов (N) в нанокристалле Si и Ge. Легко видеть, что $\alpha_p(N)$ возрастает при уменьшении N тем заметнее, чем ниже температура. Для Si нижняя изотерма $T = 100$ К при $N_0(f=1) \cong 1125$ переходит через ноль. Любое отклонение формы нанокристалла от наиболее энергетически устойчивой формы (для RP-модели это куб) приводит к росту величины $N_0(f)$, т.е. к усилению изотермической зависимости $\alpha_p(N)$.

Поэтому изоморфы $\alpha_p(N)$ с параметром формы $f \neq 1$ лежат выше изоморф кубических нанокристаллов, показанных на рис. 2.

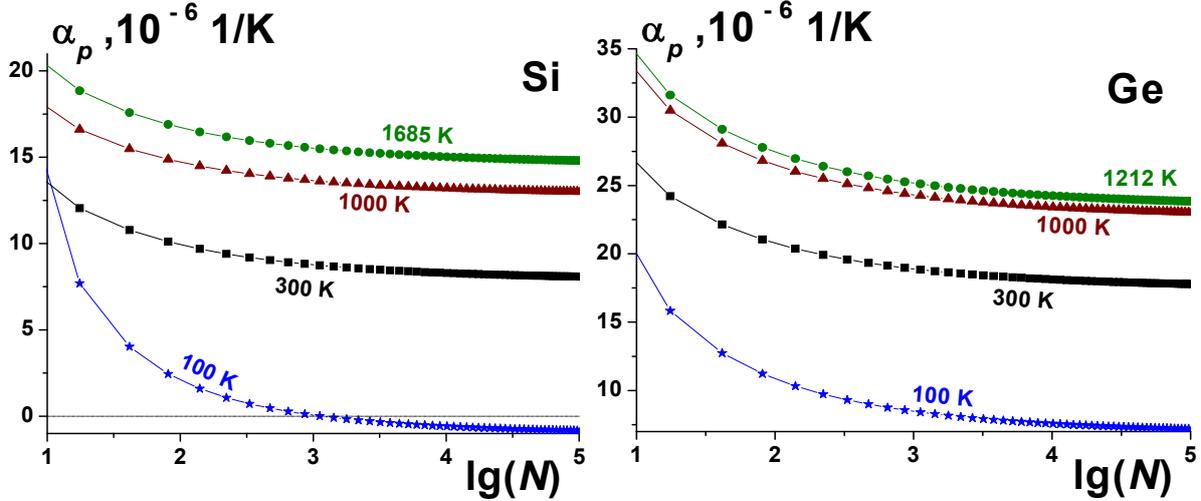


Рис. 2. Изотермо-изоморфные зависимости функции $\alpha_p(N)$ от числа атомов в нанокристалле Si и Ge

$$G_E(y) = y^2 \exp(y) \left\{ \frac{y[\exp(y) + 1] - 2[\exp(y) - 1]}{[\exp(y) - 1]^3} \right\} > 0, \quad y = \frac{\Theta_E}{T} = \frac{3\Theta}{4T}. \quad (14)$$

Как было показано в [11], в рамках RP-модели для удельной (на атом) изохорной теплоемкости нанокристалла исходя из (2) можно получить:

$$\frac{c_v}{k_B} = \frac{c_v(T)_{in}}{k_B} - \left(\frac{\Sigma}{N \cdot k_B} \right) T \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} \right)_{v,N} = \frac{c_v(T)_{in}}{k_B} + \left(\frac{3}{2} \right) \left[\frac{1 - k_n^*(N, f)}{k_n^*(N, f)} \right] G_E(y),$$

где $c_v(T)_{in}$ – изохорная теплоемкость без учета поверхностного члена в (1).

Расчет удельной (на атом) изобарной теплоемкости нанокристалла проводился по известной формуле: $c_p = c_v(1 + \gamma \alpha_p T)$.

Таким образом, при изоморфном уменьшении размера (числа атомов N) нанокристалла Si или Ge значения B , Y , G уменьшаются, а функции μ , α_p , c_v , c_p и $c_p - c_v$, увеличиваются вдоль изотермы. Причем изменение указанных функций при уменьшении N тем заметнее, чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы (для RP-модели это куб). При низких температурах поверхностное давление сжимает, а при высоких – растягивает нанокристалл.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (грант № 12-08-96500-р-юг-а).

Литература

1. *Магомедов М.Н.* О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла // Физика Твёрдого Тела. – 2004. – Т. 46, № 5. – С. 924 – 937.
2. *Магомедов М.Н.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. – М.: Физматлит, 2010. – 544 с.
3. *Магомедов М.Н.* О поверхностных свойствах наноалмаза // Физика Твёрдого Тела. – 2010. – Т. 52, № 6. – С. 1206 – 1214.
4. *Магомедов М.Н.* О поверхностной энергии и давлении для нанокристаллов алмаза и кремния // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. – 2011, № 7. – С. 104 – 110.
5. *Магомедов М.Н.* Об определении температуры Дебая из экспериментальных данных // Физика Твёрдого Тела. – 2003. – Т. 45. № 1. – С. 33 – 36.
6. *Пичугин Е.Ф.* Поверхностное натяжение и прочность твёрдых металлов // Известия Вузов. Физика. – 1962, № 6. – С. 77 – 84.
7. *Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Тягельский П.В.* Термические свойства германия и кремния в конденсированном состоянии // Теплофизика Высоких Температур. – 1999. – Т. 37, № 4. – С. 559 – 564.
8. *Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А.* Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. – Киев: Наукова думка, 1982. – 286 с.
9. *Магомедов М.Н.* Об изменении модуля упругости при уменьшении размера нанокристалла // Письма в Журнал Технической Физики. – 2013. – Т. 39, № 9. – С. 9 – 17.
10. *Магомедов М.Н.* О критерии плавления-кристаллизации и энергии активационных процессов для нанокристаллов // Журнал Технической Физики. – 2010. – Т. 80, № 9. – С. 141 – 145.
11. *Магомедов М.Н.* О температурной зависимости теплоемкости нанокристалла // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. – 2012, № 1. – С. 99 – 104.

РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ НАНООБЪЕКТОВ

Гудиева О.В.¹, Камболов Д.А.¹, Коротков П.К.^{1,2}, Созаев В.А.^{1,2}

¹Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

²Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
sozaeff@mail.ru

С учетом размерной зависимости поверхностного натяжения наночастиц по Русанову А.И. предпринята попытка получить соотношение для температуры контактного плавления нанобъектов.

Важной особенностью физических свойств нанобъектов, является их зависимость от размеров (масштабная зависимость). Например, для поверхностного натяжения жидких капель выполняется известное соотношение Р. Толмена [1]:

$$\sigma(r)/\sigma_\infty = (1 + 2\delta/r)^{-1} \approx 1 - 2\delta/r, \quad (1)$$

где $\sigma(r)$ – поверхностное натяжение (поверхностная энергия) для капли жидкости, соответствующее радиусу кривизны r , σ_∞ – поверхностное натяжение для плоской поверхности, δ – константа Толмена примерно равная толщине поверхностного слоя вещества, для металлов $\delta \sim 0.1 \div 1$ нм. Аналогичные зависимости были получены в работе [2] и в рамках электронно-статистической теории оценена размерная и ориентационная зависимости поверхностной энергии тонких пленок кадмия.

При переходе к наночастицам с размерами $r < 5$ нм при оценке σ необходимо учитывать дополнительное капиллярное давление вызванное взаимодействием поверхностных слоев в нанобъектах.

Подобную зависимость получил Русанов А.И. [3]:

$$\sigma(r) = \sigma(\infty) \left[1 - \frac{\ln(2r)}{r^2} - \frac{1}{16} \frac{1}{r^4} \right], \quad (2)$$

где $\sigma(\infty)$ – поверхностная энергия для плоской поверхности.

Согласно (2) поверхностная энергия наночастиц понижается с уменьшением r .

Поправка $\sigma^*(r)$ к значению σ , нормированная на величину капиллярного давления, определяется по формуле:

$$\sigma^*(r) = \frac{2 \ln(2r) - 1 + 0.25r^{-2}}{2r^2 - 2 \ln(2r) - 0.125r^{-2}}. \quad (3)$$

С размерной зависимостью поверхностной энергии тесно связан размерный эффект температуры плавления нанобъектов, а также температуры контактного плавления [4-5].

В рамках термодинамики поверхностных явлений и в приближении регулярных растворов для размерной зависимости температуры контактного плавления $T_{КП}$ получено соотношение [4, 5]:

$$T_{КП}(r) = T_{КП}(\infty) \exp \left[- \frac{2\sigma(\infty)\Omega}{(r+2\delta)\lambda} \left(1 + \frac{\delta}{r+2\delta} \right) \right], \quad (4)$$

где λ – теплота контактного плавления, Ω – атомный объем, $\sigma(\infty)$ – межфазная энергия растворов, граничащих по плоской границе раздела, δ – постоянная Толмена. $T_{КП}(\infty)$ – температура контактного плавления массивных образцов.

При выводе (4) учитывалась размерная зависимость поверхностной энергии по формуле (1).

Использование других размерных зависимостей ПЭ для оценки температуры КП анализировалось в работах [4, 5].

Многие соотношения по температуре плавления и КП при размерах наночастиц (пленок) соизмеримых с δ не учитывают дополнительное капиллярное давление, в то время как в формуле (2), оно учтено, поэтому представляет интерес получить формулу для $T_{КП}$ с учетом (2).

Для вывода этой зависимости воспользуемся условием равновесия между кристаллической крупинкой радиуса r , представляющей собой твердый раствор A в B , и их расплавом с учетом поверхностного давления:

$$\mu^{(S)} + \left(\frac{2\sigma}{r} + \frac{\partial\sigma}{\partial r} \right) \Omega = \mu^{(L)}, \quad (5)$$

где μ – химпотенциал; σ – межфазная энергия на границе твердого и жидкого растворов компонентов; Ω – атомный объем. Верхние индексы относятся к фазам (S – твердое, L – жидкое).

Исходя из формулы (5) можно получить размерную зависимость температуры КП с учетом поверхностной энергии σ по А.И. Русанову:

$$T(r) = A^* T(\infty) \exp \left[- \frac{\sigma(\infty)\Omega}{\lambda} \left(\frac{(4r^2 - 1)^2}{8r^5} \right) \right], \quad (6)$$

где A^* – коэффициент связанный с поправкой к поверхностной энергии $\sigma^*(r)$ в размерную зависимость температуры КП, для которого можно получить:

$$A^* = \exp \left\{ - \frac{\Omega}{\lambda} \left[\frac{4 \ln(2r) \left(1 - 2 \ln(2r) - \frac{1}{4r^2} \right) + \frac{1}{4r^2} \left(3 - \frac{1}{4r^2} \right) + 4r^2 - 3}{r \left[2r^2 - 2 \ln(2r) - \frac{1}{8r^2} \right]^2} \right] \right\}. \quad (7)$$

Следует отметить, что при размерах наночастиц, соизмеримых с толщиной поверхностного слоя, возникает проблема обоснования многих соотношений, по $T_{КП}$, т.к. в этом случае проявляются ограничения термоди-

намического континуального подхода [6], связанные в частности с невозможностью выделить поверхностный слой в наночастицах с размером $r < \delta$.

На рисунке, в качестве примера, представлена размерная зависимость температуры контактного плавления с использованием формулы А.И. Русанова [3]. Из рисунка видно, что наибольшие изменения температуры КП начинают проявляться при размерах $r < 20$ нм.

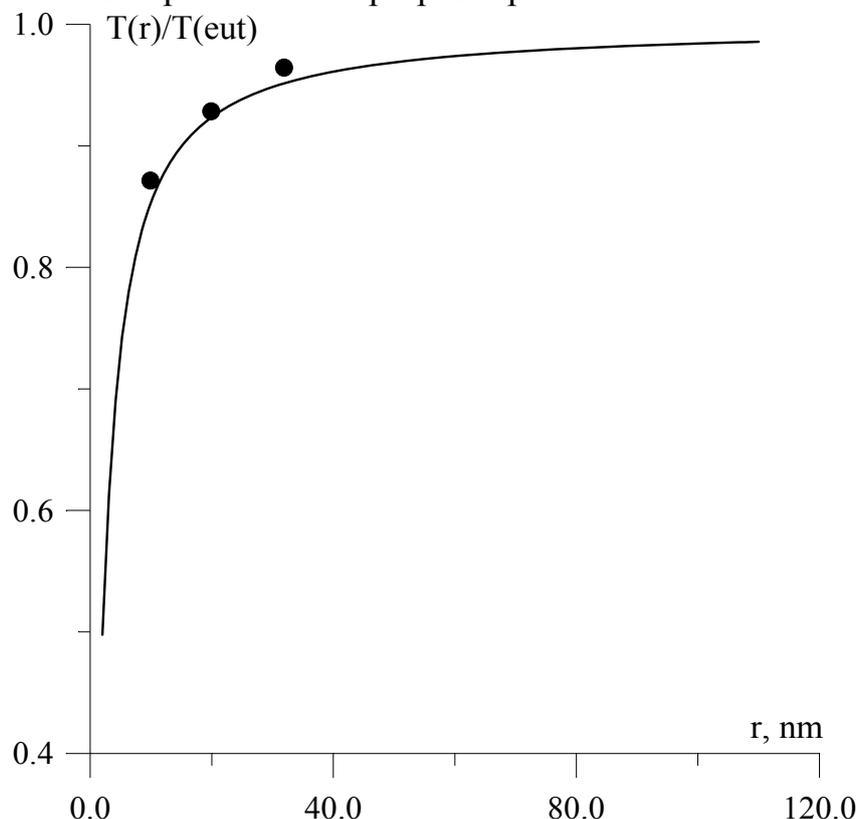


Рисунок. Размерная зависимость температуры КП для системы Sn-Bi, рассчитанная по формуле, учитывающей дополнительное капиллярное давление в наночастицах (пленках). Точки — экспериментальные данные [7]

На рисунке также приводятся экспериментальные данные для КП нанопленок Sn-Bi заимствованные из работы [7]. Видно удовлетворительное согласие теоретических оценок и экспериментальных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 13-02-00079а.

Литература

1. Tolman R.C. The effect of droplet size on surface tension // J. Chem. Phys. 1949. Vol. 17. No 2. P. 333-340.
2. Шебзухова И.Г., Арефьева Л.П., Хоконов Х.Б. Размерная зависимость поверхностной энергии тонких пленок кадмия // Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76. Т10. С. 1262-1264.

3. Русанов А.И. Условие фазового равновесия растворимой наночастицы // Коллоидный журнал. 2006. Т.68. №3. С. 368-374.
4. Коротков П.К., Орквасов Т.А., Созаев В.А. Размерный эффект контактного плавления металлов // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 2. С. 28-32
5. Коротков П.К., Орквасов Т.А., Созаев В.А. Контактное плавление металлических микро- и наноструктур // Известия РАН. Серия физическая. 2006. Т. 70. № 4. С. 581-583.
6. Полухин В.А. Моделирование наноструктуры и прекурсорных состояний / Екатеринбург: УрОРАН. 2004. 207 с.
7. Гладких Н.Т., Чижик С.П., Ларин В.И., Григорьева Л.К., Сухов В.Н. // ДАН СССР – 1985 – Т.280. №4. – С.858–860.

SIZE DEPENDENCE OF TEMPERATURE OF
CONTACT MELTING OF NANOOBJECTS

O.V. Gudieva¹⁾, D.A. Kambolov¹⁾, P.K. Korotkov^{1,2)}, V.A. Sozaev^{1,2)}

North-Caucasus Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz
Kabardino-Balkarian State University, Nalchik
sozaeff@mail.ru

The attempt to derive the relation for the temperature of contact melting of nanoobjects has been made with account for the A.I. Rusanov size dependence of the surface tension of nanoparticles.

ПОЛИТЕРМЫ УГЛОВ СМАЧИВАНИЯ РАСПЛАВАМИ
ОЛОВО-СВИНЕЦ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ

Камболов Д.А.¹, Кашежев А.З.², Кутуев Р.А.³, Коротков П.К.^{1,2},
Манукянц А.Р.¹, Понежев М.Х.², Созаев В.А.¹

¹Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ,

²Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

³Чеченский государственный университет, Грозный

sozaeff@mail.ru

Приводятся политермы углов смачивания расплавами олово-свинец поверхности алюминия, обнаружены пороги смачивания. На основе исследований морфологии поверхности уточняется механизм смачивания алюминия оловом с малыми добавками свинца, заключающийся в том, что перед фронтом жидкой капли наблюдается предварительное растекание расплава Sn-Pb вдоль микроканалов (границ зерен, микроцарапин) поверхности алюминия с последующим дендрито-образованием.

В электронике широко используются свинцово-оловянные припои, поэтому поверхностные свойства припоев ПОС изучены достаточно хорошо [1]. Однако влияние малых добавок свинца на углы смачивания расплавами Sn-Pb алюминия изучено пока недостаточно.

В работе [2] представлены результаты экспериментального исследования поверхностных свойств эвтектического сплава олово-алюминий. Исследованы температурные зависимости углов смачивания пластин из алюминия и алюминий-литиевого сплава оловом и эвтектикой олово-алюминий. На политермах углов смачивания оловом и расплавом (Sn-Al)_{ЭВТ} сплава Al + 4 ат. % Li обнаружены пороги смачивания при температурах 810-820 К и 765 К соответственно.

При смачивании сплава Al + 4 ат. % Li эвтектическим расплавом системы Sn-Al наблюдается образование игольчатых структур, которые, видимо, и сдерживают смачивание подложек на начальном этапе наряду с оксидными пленками на поверхности капель расплавов.

В настоящей работе изучаются политермы углов смачивания расплавами Sn-Pb алюминия, а также и морфология поверхности подложек после смачивания.

Сплавы Sn-Pb готовились в Физико-техническом институте низких температур РАН им. Б.И. Веркина (Харьков, НАН Украины) в стеклянных ампулах в атмосфере гелия из олова чистотой 99,9995 и свинца 99,9999 мас. %, соответственно. В процессе плавки расплав интенсивно перемешивался, затем закристаллизовывался. Получившийся слиток далее использовался для приготовления образцов. Капля исследуемого вещества подавалась через кварцевую воронку с вытянутым капилляром. Перед на-

чалом опытов в рабочую камеру высокотемпературной установки с водоохлаждаемым корпусом напускался гелий, затем производилась откачка до давления 0,01 Па. При заданной температуре капля выдерживалась 5 мин., интервал между последовательными снимками составлял 1-2 мин.

Углы смачивания θ изучались методом лежащей капли [3, 4], с использованием нового, программного подхода [5], который реализован при помощи приложения ImageJ [5], свободно распространяющегося Швейцарским Федеральным Институтом Технологии (адрес в сети: bigwww.epfl.ch/demo/dropanalysis). Данное приложение является весьма эффективным инструментом обработки любых изображений, получаемых в различных физических, химических и технологических опытах. Оно содержит множество опций по фильтрации изображения, выделения контуров, четкости, резкости, Фурье-преобразования и т.д. Однако для определения угла смачивания в программу необходимо загрузить две подпрограммы (два плагина): DropSnake и LB-ADSA, соответственно для случая $\theta > 90^\circ$ и $\theta < 90^\circ$. Далее необходимо произвольным образом расставить непрерывно узлы на контуре капли и замкнуть профиль кликом на первоначальном узле (этот шаг пользователя отображается на экране синим цветом). Затем следует нажать окошко «змейка» и приложение автоматически начнет аппроксимировать контур капли максимально близко к точному решению соответствующего уравнения контура капли (этот шаг программы отображается на экране красным цветом).

Преимуществом применения нового, программного подхода к обмеру капель при исследованиях угла смачивания является то, что подпрограмма DropSnake – общий метод определения контактных углов для случаев с $\theta > 90^\circ$, в котором не предполагается никаких допущений, и который таким образом подходит к любым не осесимметричным каплям или каплям произвольной формы (например, при натекании или оттекании). Контактный угол получается пошаговой полиномиальной подгонкой, степень полинома можно регулировать. Большое количество исходных параметров (например, со-отстояние узлов друг от друга и др., всего порядка 15) можно настраивать из контекстного меню.

В случае, когда $\theta < 90^\circ$, необходимо вместо плагина DropSnake использовать плагин LBADSA - основанный на возмущенном решении осесимметричного уравнения Лапласа, и поэтому применим даже тогда, когда капля находится только под влиянием гравитации на горизонтальной подложке. Использование этой модели приводит к очень точным значениям углов смачивания. Для каждой новой фотографии требуется отдельный запуск приложения ImageJ.

Подобным методом нами ранее изучены политермы угла смачивания подложки из реакторных сталей расплавом свинца с небольшими, до 10.6 мас. %, добавками висмута [6] и показано хорошее согласие с данными полученными по методике [4].

В настоящей работе изучаются политермы угла смачивания расплавом Sn-Pb поверхности алюминия. Результаты исследований показаны на рисунках 1, 2. Из рисунка 1 видно, что на политермах наблюдается пороги смачивания. Смачивание алюминия чистым оловом начинается при температурах $> 700\text{K}$. Добавки свинца смещают температуру резкого снижения углов смачивания θ в область более высоких температур и температура порога смачивания максимальна у чистого олова.

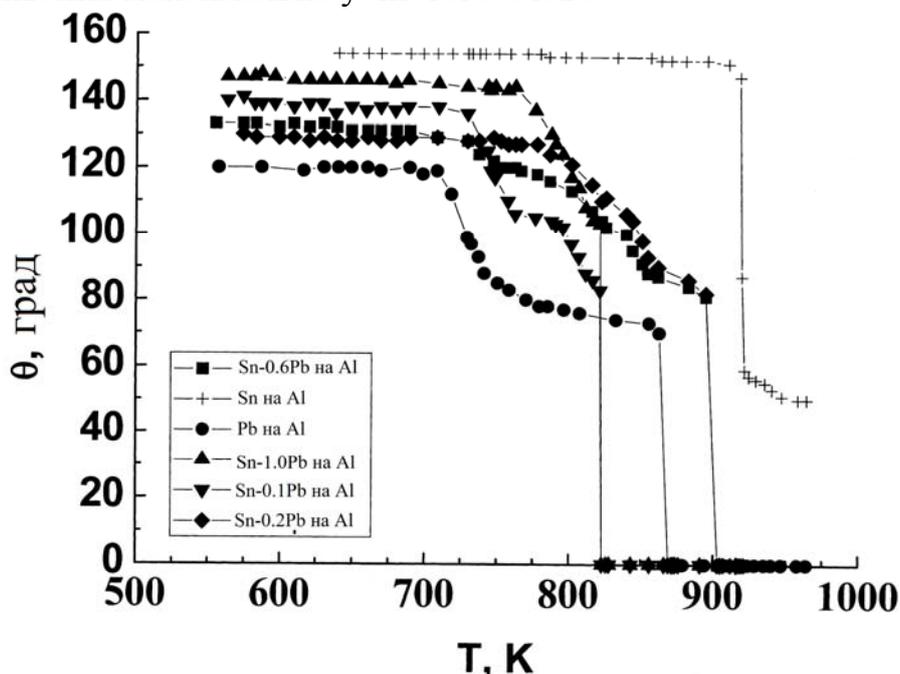


Рисунок 1. Политермы углов смачивания алюминия расплавами олово-свинец

Для уточнения механизма смачивания методом растровой электронной микроскопии (с использованием микроскопа PHENOM) изучалась алюминиевая подложка. На рисунках 2 и 3 показаны фотографии подложки до растекания капли. Из рисунка 2 видно, что перед растеканием наблюдается предварительное распространение припоя вдоль микроцарапин и границ зерен (микроканалов) алюминия. Атомы, находящиеся на этих границах, обладают избыточной энергией, поэтому при высоких температурах возможно более интенсивное растворение межзеренных границ в расплаве, вдоль которых предварительно растекается оловянный расплав. При этом припой растворяет в себе напряженные участки границ зерен алюминия, а затем закристаллизовывается в виде дендритных структур микрометрового масштаба (рисунок 3).

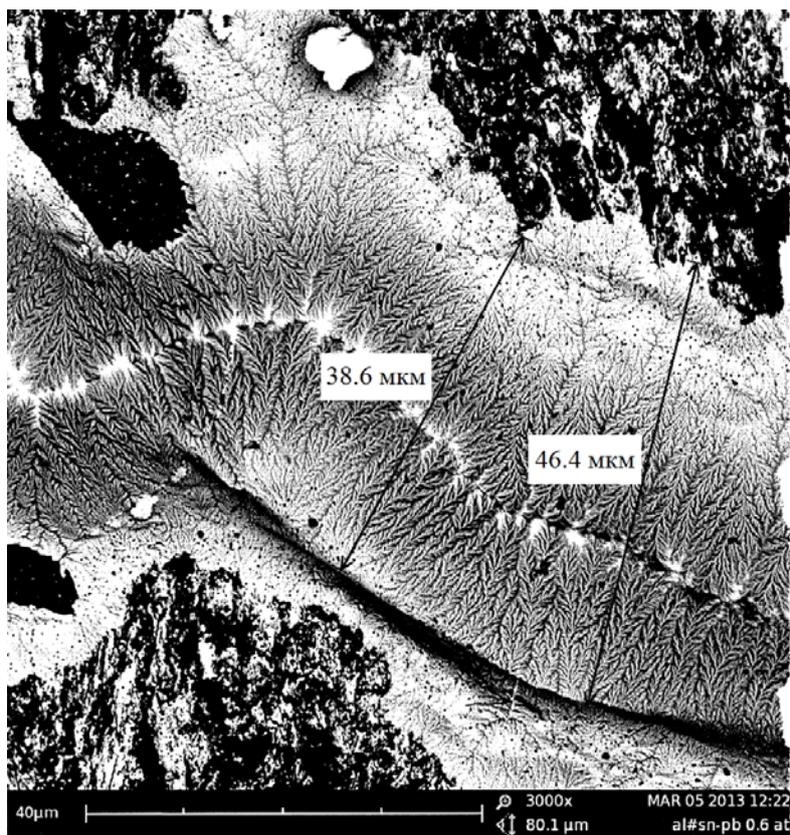


Рисунок 2. Фотография границы подложки алюминия смачиваемой расплавами Sn-Pb 0,6 ат. % при увеличении 3000[×]



Рисунок 3. Фотография границы подложки алюминия смачиваемой расплавами Sn-Pb 0,2 ат. % при увеличении 15000[×]

Таким образом, перед фронтом жидкой капли припой распространяющийся вдоль зернограничных сочленений образует «сетку», которая при критической температуре наряду с разрушением оксидной пленки на поверхности капли, способствует растеканию расплава по поверхности алюминия. Подобный механизм смачивания уже описывался в литературе [7], например, при распространении галлия или ртути по поверхности цинка. Однако дендритные структуры вдоль «канавок» растекания обнаружены, насколько нам известно, впервые.

Выводы

- Изучены политермы углов смачивания расплавами олово-свинец алюминия. При температурах $> 700\text{K}$ обнаруживаются пороги смачивания. С добавлением к олову малых добавок свинца температура, при которой наблюдается резкое понижение углов смачивания уменьшается, а максимум (925K) достигается для чистого олова.

- С использованием растровой электронной микроскопии на поверхности алюминия вдоль границ зерен обнаруживаются дендритные микроструктуры закристаллизовавшегося расплава Sn-Pb. Перед смачиванием на алюминиевой подложке образуется «сетка» припоя распространяющаяся вдоль зернограничных сочленений, которая способствует растеканию расплава по поверхности алюминия.

Поддержка. Работа выполнена на оборудовании Владикавказского центра коллективного пользования научным оборудованием «Наносистемы и материалы для горно-металлургического комплекса (ВлЦКП)» и при поддержке гранта РФФИ 13-02-00079а.

Список литературы

1. *Ниженко В.И., Флока Л.И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов / Справочник. М.: Metallurgia, 1981. 208с.
2. *Далакова Н.В., Елекоева К.М., Кашежев А.З., Манукянц А.Р., Прохоренко А.Д., Понежев М.Х., Созаев В.А.* Политермы углов смачивания алюминия и алюминий - литиевого сплава расплавами на основе олова // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. №4. С. 1-4.
3. *Иващенко Ю.Н., Еременко В.Н.* Вычисление краевого угла смачивания плотности жидкости по размерам лежащей капли / Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. – Киев: Изд. АН УССР. 1963. С. 418-421.

4. Директор Л.Б., Кашежнев А.З., Майков И.Л., Мозговой А.Г., Понежев М.Х., Созаев В.А. Вычислительный комплекс для определения теплофизических свойств жидкостей / Технология щелочных жидко-металлических теплоносителей: Тезисы докладов Межведомственного семинара (Теплофизика 2009), Обнинск, 28–30 октября 2009. С. 46–47.
5. Stalder A.F., Kulik G., Sage D., Barbieri L., Hoffmann P. A Snake-based approach to accurate determination of both contact points and contact angles // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2006. V. 286. P. 92.
6. Камболов Д.А., Кашежнев А.З., Кутуев Р.А., Понежев М.Х., Созаев В.А. Смачивание высоконикелевых и ферритно-мартенситных сталей висмутистым свинцом // Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76. № 13. С. 59-61.
7. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания / М.: Химия, 1976. 232 с.

THE POLYTERMS OF ANGLES OF WETTING OF
MELTS TIN - LEAD OF A SURFACE OF ALUMINIUM

D. A. Kambolov¹, A.Z. Kashezhev², R.A. Kutuev³, P.K. Korotkov^{1,2},
A.R. Manukyants¹, M.Kh. Ponegev², V.A. Sozaev¹

¹North-Caucasus Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz

²Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

³Chechen State University, Grozny

sozaeff@mail.ru

The polytherms of the angles of wetting of aluminium plates by the tin-lead melts have been given and the thresholds of wetting found. On the basis of the morphological studies of the wetted surfaces the mechanism of wetting of aluminium by lead-doped tin has been specified.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
НАНОПОРОШКОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ГОЛЬМИЯ
И НИКЕЛЯ В ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Кушхов Х.Б., Шампарова Р.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В данной работе приводятся результаты высокотемпературного электрохимического синтеза порошков интерметаллидов гольмия и никеля. Подобраны оптимальные условия синтеза данных соединений: температура электролиза, плотность тока и концентрационные соотношения хлоридов гольмия и никеля.

Ключевые слова: совместное электровосстановление, электрохимический синтез, интерметаллические соединения, гольмий, никель.

Широкое использование в мировом масштабе редких и редкоземельных металлов (РЗМ) предопределило развитие солнечной энергетики, сверхскоростного транспорта на магнитной подушке, инфракрасной оптики, оптоэлектроники, лазерной промышленности, ЭВМ и других отраслей [1].

Сплавы редкоземельных металлов находят широкое практическое применение. Это возможно благодаря значительному превосходству в диапазоне изменения свойств сплавов по сравнению с чистыми металлами. При этом для получения различных материалов РЗМ могут выступать в качестве как легирующих, так и основных компонентов. Добавки РЗМ позволяют повысить прочностные характеристики материалов, увеличить диапазон температур их использования, придать материалам набор новых свойств [2].

Соединения РЗМ состава LnNi_5 и LnNi_2 широко используются в качестве катализаторов применяемых в химической и нефтехимической промышленности, а также в водородной энергетике для обратимого сорбирования больших количеств водорода [3]. Поэтому, получение соединений на основе РЗМ и никеля является актуальной задачей на сегодняшний день.

Интерметаллические соединения на основе гольмия и никеля можно синтезировать различными методами (жидкостного бестокового насыщения, контактного обмена и т.д.), но наиболее перспективным является метод электрохимического синтеза из галогенидных расплавов.

Высокотемпературный электрохимический синтез интерметаллидов гольмия и никеля в гальваностатическом режиме осуществлялся в расплаве $\text{KCl-NaCl-HoCl}_3\text{-NiCl}_2$ при температуре 973 К. Для проведения электролиза в гальваностатическом режиме использовался источник постоянного тока ТЭК-14.

Идентификация и исследование полученных образцов проводились следующими методами:

- Рентгенофлуоресцентный элементный анализ – элементный анализатор СпектросканМАКС-GV (НПО «Спектрон», РФ);
- Рентгенофазовый метод– рентгеновский дифрактометр ДРОН-6 (НПП «Буревестник», РФ), рентгеновский дифрактометр D2 Phazer;
- Дифракционный анализ – лазерный дифракционный анализатор FritschAnalysette-22 (Nanotech);
- Сканирующая электронная микроскопия – сканирующий растровый электронный микроскоп VEGA3LMH(TESCAN) с рентгеновским детектором X-max.

Электролиз проводился в высокотемпературной кварцевой ячейке в атмосфере инертного газа – аргона при температуре 973 К в эвтектической расплавленной смеси KCl-NaCl. Катодом служил вольфрамовый стержень высокой чистоты диаметром 3 мм. Анодом – стеклоуглеродная пластинка. Контейнером для расплава являлся алундовый тигель.

В результате электролиза на вольфрамовом катоде выделяется порошок интерметаллидов гольмия и никеля (рис. 1). Получившийся продукт в большинстве случаев не удерживается на катоде, а падает на дно тигля, в некоторых случаях продукт остается на катоде в виде «катодно-солевой груши». После остывания расплава целевой продукт извлекается из нее и отмывка полученного порошка от солевой фазы расплава проводится методом многократной декантации дистиллированной водой.

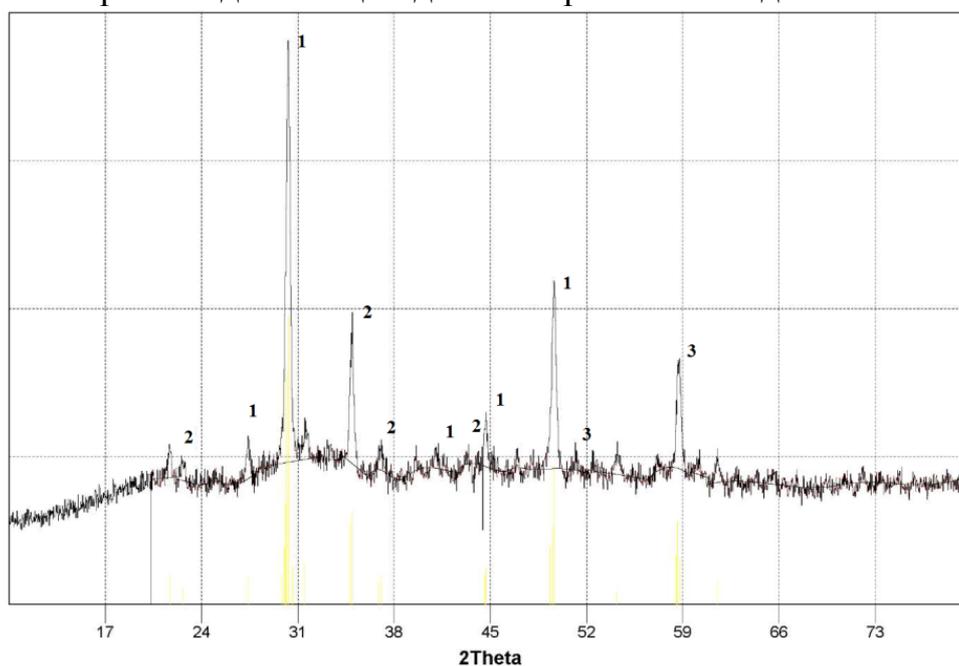


Рис. 1. Рентгенограмма продукта гальваностатического электролиза, полученная из расплава KCl-NaCl-HoCl₃-NiCl₂ на вольфрамовом электроде. C (HoCl₃)=2,5 мол. %; C (NiCl₂)=0,5 мол. %; $i_k=1,2$ А/см²; T=973 К; S=2,43 см². Стандартные линии: 1 – HoNi, 2 – HoNi₅, 3 – HoNi₃

На рис. 2 представлен результат дисперсионного анализа порошков интерметаллидов гольмия и никеля, полученных гальваностатическим электролизом расплава $(\text{KCl-NaCl})_{\text{эвт.}}$ - $\text{HoCl}_3\text{-NiCl}_2$ в соотношении 5:1 при плотности тока $1,2 \text{ A/cm}^2$ и температуре 973 K .

Проведено изучение структуры, морфологии и элементного состава полученных образцов (количественный и качественный) на сканирующем растровом электронном микроскопе VEGA3 LMH. Полученные снимки свидетельствуют о процессе совместного электровыделения гольмия и никеля (рис. 3).

Таблица. Зависимость фазового состава и размера частиц продуктов гальваностатического электролиза от концентрационных соотношений хлоридов гольмия и никеля. Продолжительность электролиза 60 мин ; $T=973 \text{ K}$; $S=2,43 \text{ см}^2$; $i=1,2 \text{ A/cm}^2$

№	$\text{C}(\text{NiCl}_2)$ мол. %	$\text{C}(\text{HoCl}_3)$ мол. %	$\text{c}(\text{Ni}):\text{c}(\text{Ho})$	Фазовый состав	Объемная доля частиц до 100 нм	Выход продукта, г/А·ч
1	0,5	0,5	1:1	Ni , HoNi , HoNi_5 , HoNi_3	22%	0,36
2	0,5	1,0	1:2	HoNi , HoNi_5 , Ni HoNi_3	31%	0,56
3	0,5	1,5	1:3	HoNi , HoNi_5 , Ni HoNi_3	28%	0,67
4	0,5	2,0	1:4	HoNi , HoNi_5 , Ni HoNi_3	51%	0,82
5	0,5	2,5	1:5	HoNi , HoNi_5 , HoNi_3	69%	0,92

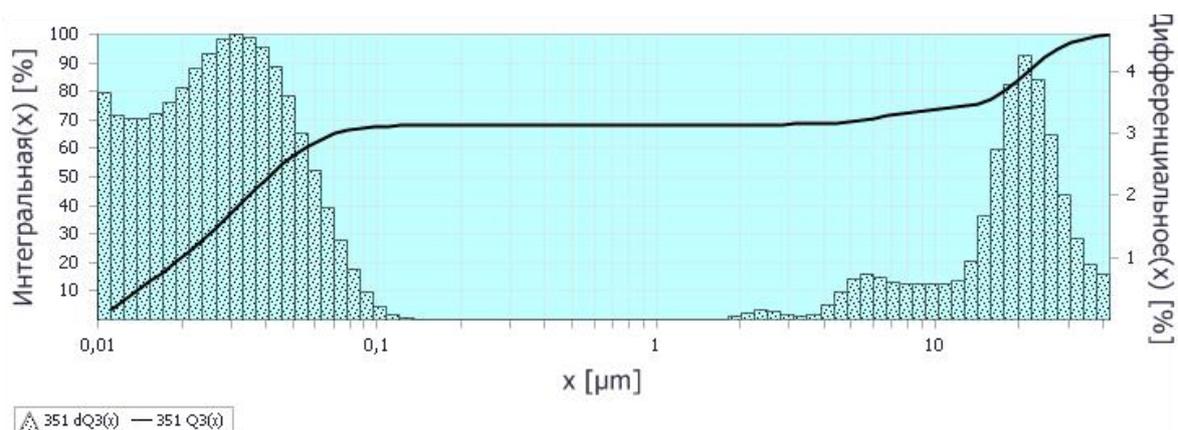


Рис. 2. Гистограмма распределения частиц по размерам полученных гальваностатическим электролизом в системе KCl-NaCl-HoCl₃-NiCl₂ на вольфрамовом электроде. $C(\text{HoCl}_3)=2,5$ мол. %, $C(\text{NiCl}_2)=0,5$ мол. %; $i_k=1,2$ А/см²; $T=973$ К; $S=2,43$ см²

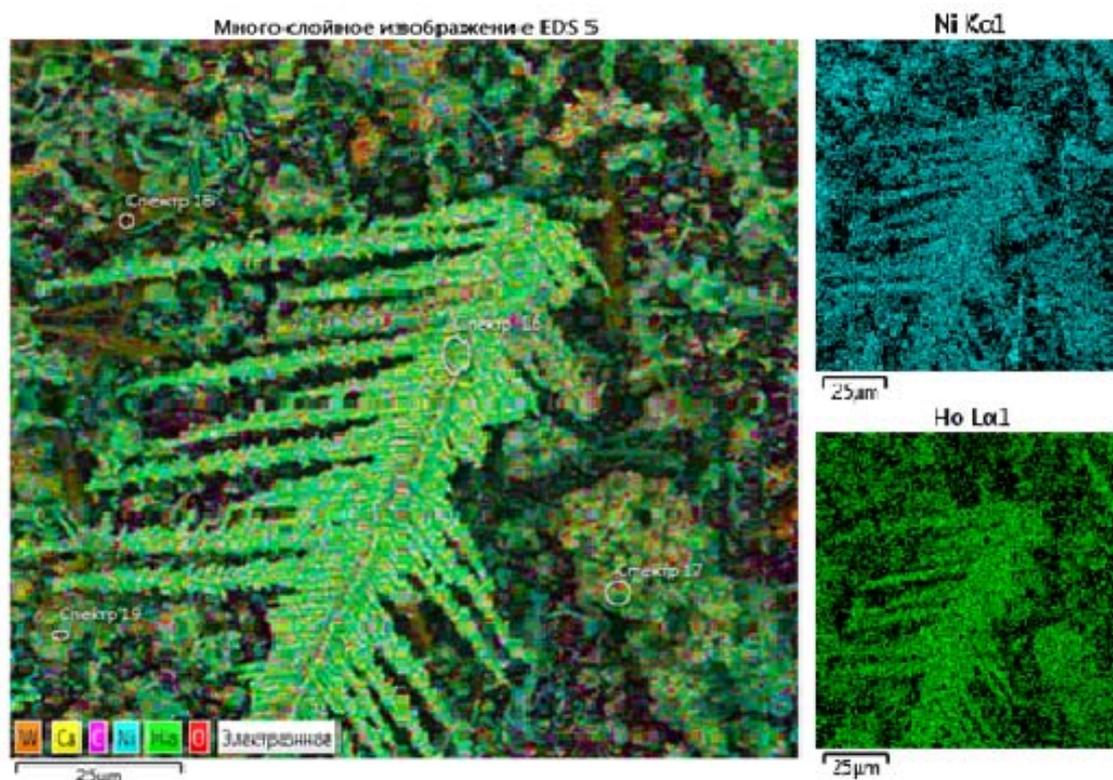


Рис. 3. Снимок образца, сделанный на сканирующем растровом электронном микроскопе VEGA3. Фазовый состав: HoNi, HoNi₅, HoNi₃

Выводы

1. Проведенные исследования показали принципиальную возможность синтеза интерметаллических соединений на основе гольмия и никеля электролизом из галогенидных расплавов;
2. Подобраны оптимальные условия синтеза соединений Ho_xNi_y (концентрация, плотность тока, время электролиза);

3. Полученные результаты по рентгенофазовому анализу и лазерному дифракционному анализу размера частиц синтезированных порошков показывают наличие различных фаз сплава гольмия с никелем (HoNi , HoNi_5 , HoNi_3) и подтверждают возможность получения их наноразмерных порошков (более 51% частиц до 100 нм).

Литература

1. Савельева И.Л. Редкоземельная промышленность России: современное состояние, ресурсные условия развития. География и природные ресурсы. 2011. № 1. С. 122-129.
2. Новоженев В.А., Стручева Н.Е. Исследование влияния атомных факторов на величины энтальпий образования интерметаллических соединений редкоземельных металлов (РЗМ) с галлием // Известия Алтайского государственного университета. 2011. № 3-1. С. 133-136.
3. Кондратьев Д.А. Получение сплавов-покрытий и порошков-интерметаллидов диффузионным насыщением никеля и кобальта неодимом, диспрозием и эрбием в хлоридных расплавах. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата наук. Киров 2013. с. 25.

Работа выполнена при финансовой при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания №2011/54 с кодом 2263.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF NANOPOWDERS OF INTERMETALLICS HOLMIUM AND NICKEL HALIDE MELTS

Kushkhov H.B., Shamparova R.A.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

In this work presents the results of high-temperature electrochemical synthesis of intermetallic powders holmium and nickel. Optimum conditions for the synthesis of these compounds: electrolysis temperature, current density and the concentration ratio of holmium and nickel chlorides.

Keywords: *electroreduction joint, electrochemical synthesis, intermetallic compounds, holmium nickel.*

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ
СИНТЕЗ ДИСИЛИЦИДА ВОЛЬФРАМА В
ГАЛОГЕНИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ
Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Мамхегова Р.М., Ахметова Б.Х.,
Аргишева Е.О.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
ruzana_mam@mail.ru

В настоящей работе приводятся результаты электрохимического синтеза силицида вольфрама в галогенидно-оксидных расплавах. Подобраны оптимальные условия проведения электролиза WSi_2 : концентрационный состав расплава, режимы проведения электролиза, температура электролиза.

Ключевые слова: совместное электровосстановление, электрохимический синтез, ионные расплавы, силицид вольфрама

Введение

Высокотемпературные конструкционные материалы на основе силицидов тугоплавких металлов являются важнейшим альтернативным классом материалов, составляющим достойную конкуренцию специальным сплавам, интерметаллидам, керамикам, традиционно используемым при высоких температурах в окислительных средах. В частности, силициды вольфрама известны своей способностью сопротивляться окислению при нагреве на воздухе вплоть до температур свыше 1500°C . Поэтому находят все более широкое применение в разнообразных областях материаловедения в качестве конструкционных материалов для получения специальных изделий, составной части композиционных материалов, защитных покрытий, тонкопленочных устройств [1]. Также, известно, что именно введение в состав силицидов $(Mo, W)_5Si_3$, $(Mo, W)Si_2$ и $(Mo, W)_5Si_3C$ более тугоплавкого вольфрама позволяет управлять такими важными для практических приложений свойствами как, коэффициент термического расширения, особенности сопротивления коррозии при различных температурах, механические свойства и т.д. Благодаря этим уникальным свойствам, в последние годы растет практический интерес к использованию силицидов вольфрама как составляющие твердых растворов $(Mo, W)_5Si_3C$; $(Mo, W)Si_2$; $(Mo, W)_5Si_3$ в различных устройствах, работающих при высоких температурах в окислительных средах.

Силициды тугоплавких металлов получают в современной промышленности различными методами: газофазный синтез, термическое взаимодействие, твердофазное спекание, но все больший интерес вызывает элект-

трохимический метод синтеза металлоподобных тугоплавких соединений в ионных расплавах при высоких температурах (700-900 °С) [2, 3].

Поэтому целью настоящей работы является высокотемпературный электрохимический синтез дисилицида вольфрама в ионных расплавах.

Методика и методы проведения исследования

Электролиз дисилицида вольфрама можно осуществить только в кинетическом режиме, при ведении электролиза с потенциалом выделения более электроотрицательного компонента (Si). При содержании в расплаве вольфрамата натрия более чем 1,5 масс.% в конечном продукте образуются следы силицида вольфрама и металлический вольфрам в большом количестве, если же концентрация вольфрамата натрия меньше 0,5 масс%, то в целевом продукте образуется преимущественно свободный кремний. Исходя из этого, нами опытным путем были подобраны оптимальные условия ведения электролиза силицида вольфрама.

Совместное электровосстановление ионов вольфрама и кремния проводилось на основе эвтектического расплава (KCl-KF)_{эвт.}, содержащего в качестве источников вольфрама Na₂WO₄ (0,75 мас. %), источника кремния SiO₂ (2 мас. %) при температуре 900 °С в потенциостатическом режиме ($E=-2,8В$).

Электролит готовят расплавлением в электропечи смеси хлорида, фторида калия, вольфрамата натрия и оксида кремния в алундовом тигле. В качестве анода использовался графитовый стержень, в качестве катода - вольфрамовый пруток. После окончания электролиза катод с осажденным продуктом в виде «груши» тщательно отмывается горячей дистиллированной водой многократной декантацией для избавления от солевой фазы. Затем катодный осадок высушивается в сушильном шкафу.

Характеризацию полученных соединений (катодных осадков) проводили с использованием комплекса современных методов анализа:

- рентгенофлуоресцентный элементный анализ – элементный анализатор Спектроскан МАКС-GV (НПО «Спектрон», РФ);
- рентгенофазовый метод – рентгеновский дифрактометр ДРОН-6 (НПП «Буревестник», РФ), рентгеновский дифрактометр D2 Phazer;
- дифракционный анализ – лазерный дифракционный анализатор Fritsch Analysette-22 (Nanotech);
- сканирующая электронная микроскопия – сканирующий растровый электронный микроскоп VEGA3 LMH (TESCAN).

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены результаты рентгенофлуоресцентного элементного анализа катодных осадков полученных электролизом расплава (KCl-KF)_{эвт.}-Na₂WO₄(0,75 масс. %)-SiO₂(2,0 масс. %) при потенциале $E=-2,8 В$ и $T=900^0 С$. Анализ показал наличие в образце вольфрама и кремния.

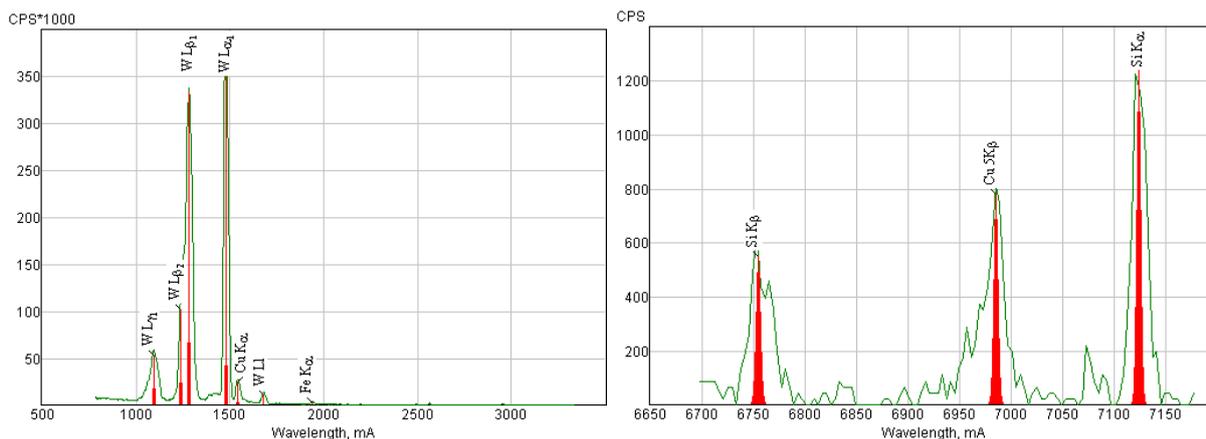


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентный анализ катодного осадка, полученного электролизом расплава $(\text{KCl-KF})_{\text{эвт.}}-\text{Na}_2\text{WO}_4(0,75 \text{ масс. \%})-\text{SiO}_2(2,0 \text{ масс. \%})$ при потенциале $E=-2,8 \text{ В}$ и $T=900 \text{ }^\circ\text{C}$

На рис. 2 приведена рентгенограмма фазового анализа образца полученного электролизом расплава $(\text{KCl-KF})_{\text{эвт.}}-\text{Na}_2\text{WO}_4(0,75 \text{ масс. \%})-\text{SiO}_2(2,0 \text{ масс. \%})$ при потенциале $E=-2,8 \text{ В}$ и $T=900 \text{ }^\circ\text{C}$.

На рентгенограмме видны интенсивные линии фаз дисилицида вольфрама (обозначены синим и зеленым маркерами), металлического вольфрама (обозначен малиновым маркером) и кремния (обозначен оранжевым маркером)

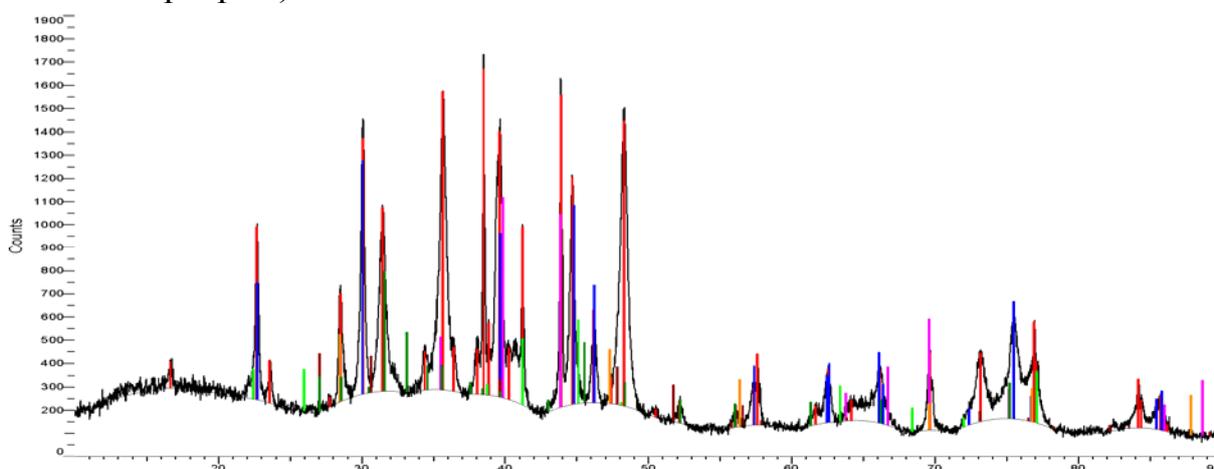


Рис. 2. Фазовый анализ катодного осадка, полученного электролизом расплава $(\text{KCl-KF})_{\text{эвт.}}-\text{Na}_2\text{WO}_4(0,75 \text{ масс. \%})-\text{SiO}_2(2,0 \text{ масс. \%})$ при потенциале $E=-2,8 \text{ В}$ и $T=900 \text{ }^\circ\text{C}$

На рис. 3 представлен снимок образца, полученного электролизом расплава $(\text{KCl-KF})_{\text{эвт.}}-\text{Na}_2\text{WO}_4(0,75 \text{ масс. \%})-\text{SiO}_2(2,0 \text{ масс. \%})$ при потенциале $E=2,8 \text{ В}$ и $T=900 \text{ }^\circ\text{C}$ на сканирующем растровом электронном микроскопе VEGA3 LMH (TESCAN).

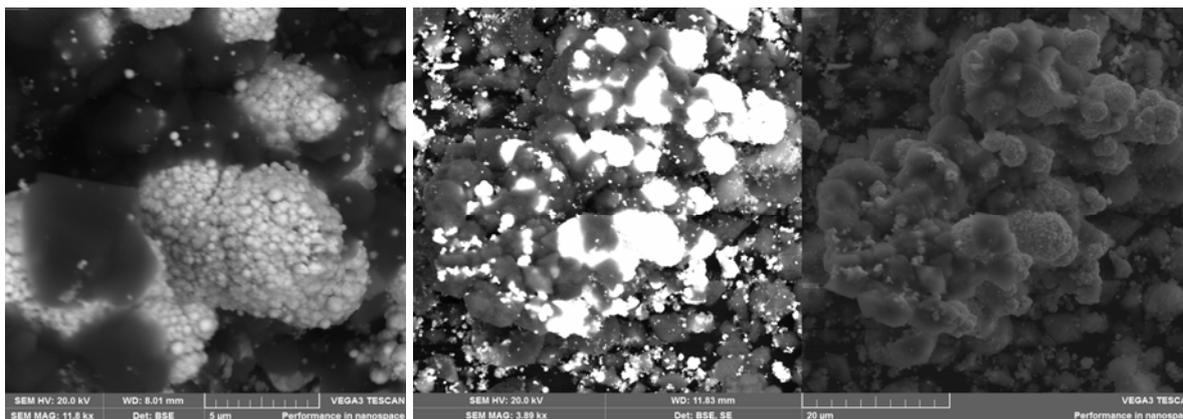


Рис. 3. Микроснимки образца дисилицида вольфрама, полученные на сканирующем растровом электронном микроскопе VEGA3 LMH; электролит: $(\text{KCl-KF})_{\text{эвт.}}$ - Na_2WO_4 (0,75 масс. %)- SiO_2 (2,0 масс. %), $E=-2,8 \text{ В}$, $T=900 \text{ }^\circ\text{C}$. элементный состав: W, Si

На рис. 4 представлен результат дисперсионного анализа порошков дисилицида вольфрама, полученных электролизом расплава $(\text{KCl-KF})_{\text{эвт.}}$ - Na_2WO_4 (0,75 масс. %)- SiO_2 (2,0 масс. %) при потенциале $E=-2,8 \text{ В}$ и $T=900 \text{ }^\circ\text{C}$.

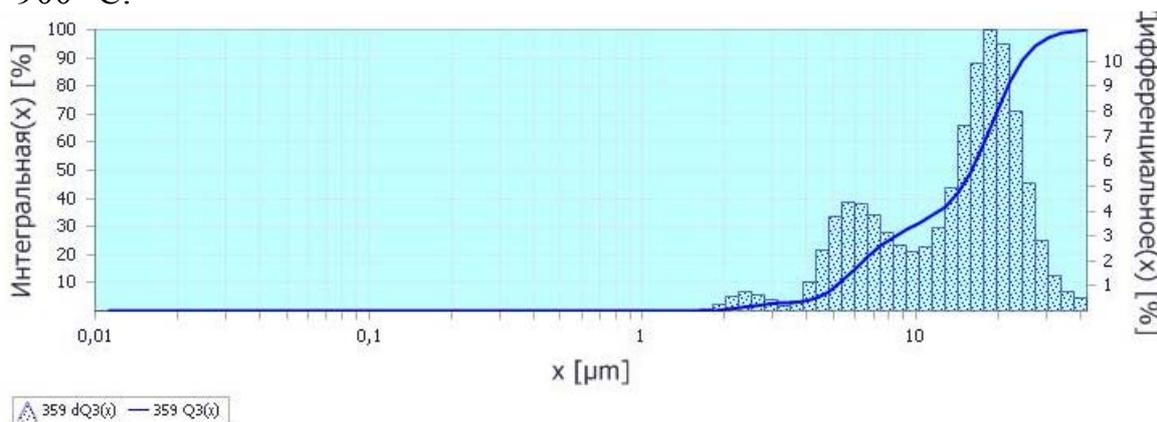


Рис. 5. Дисперсионный состав порошка силицида вольфрама, полученного электролизом расплава $(\text{KCl-KF})_{\text{эвт.}}$ - Na_2WO_4 (0,75 масс. %)- SiO_2 (2,0 масс. %), $E=-2,8 \text{ В}$, $T=900 \text{ }^\circ\text{C}$

Результаты дисперсионного анализа показали, что размер полученных порошков силицида вольфрама находится в интервале: 2—30 микрометров.

Выводы

1. Фазовый анализ катодного продукта силицида вольфрама, полученный методом высокотемпературного электрохимического синтеза показал наличие трех фаз: W, Si, WSi_2 .
2. Подобраны оптимальные условия ведения процесса электролиза: концентрация вольфрамата натрия (Na_2WO_4), потенциал ведения электролиза.
3. Установлен элементный, фазовый и дисперсионный состав катод-

ного продукта силицида вольфрама, полученного электролизом расплава $(\text{KCl-KF})_{\text{эвт.}}-\text{Na}_2\text{WO}_4(0,75 \text{ масс. \%})-\text{SiO}_2(2,0 \text{ масс. \%})$ при потенциале $E=-2,8 \text{ В}$ и $T=900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания №2011/54 с кодом 2263.

Литература

1. Б.А. Гнесин, П.А. Гуржиянц, Патент РФ № 2160790, Композиционный жаропрочный и жаростойкий материал, Бюллетень №35, 2000.
2. Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б. / Тез.докл. XVI Менделеевск. съезда по общ. и прикл. химии. М., 1994, Т. II. С. 531.
3. Гурин В.Н. Методы синтеза тугоплавких соединений переходных металлов и перспективы их развития // Успехи химии. 1972. Т. 41, № 4. С. 616-647.

HIGH-TEMPERATURE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF DISILICIDE TUNGSTEN HALIDE-OXIDE MELTS

Kushkhov H.B., Adamokova M.N.,
Mamkhegova R.M., Akhmetova B.H., Argisheva E.O.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

In this work results of electrochemical synthesis of tungsten silicide are given in halide-oxide melts. The optimal parameters of electrolysis of WSi_2 are presented: melt composition, electrolysis regimes, electrolysis temperature.

Keywords: *joint electroreduction, electrochemical synthesis, ionic melts, tungsten silicide.*

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ДВОЙНЫХ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

Кушхов Х.Б., Кучмезова Ф.Ю., Адамокова М.Н., Аргишева Э.О.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
fatima.kuchmezova.86@mail.ru

В работе исследовано электрохимическое осаждение покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена из вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавов. Найдены оптимальные параметры осаждения покрытий W_2C-Mo_2C : состав расплава, токовые режимы, температура электролиза.

Ключевые слова: двойные карбиды вольфрама и молибдена, ионные расплавы, электроосаждение

Введение

Непосредственное применение тугоплавких металлов и их карбидов для изготовления различных деталей машин и механизмов часто ограничивается технологическими трудностями, значительной хрупкостью и высокой стоимостью этих материалов. Поэтому гораздо целесообразнее использовать их полезные свойства, применяя в форме покрытий на прочных и пластичных основах.

Одним из перспективных и малоизученных способов осаждения покрытий металлоподобных тугоплавких соединений является метод электрохимического синтеза. Этот метод позволяет получать чистые продукты синтеза из значительно загрязненных исходных и доступных веществ.

Поэтому целью данной работы является электрохимическое осаждение покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена на различные подложки из ионных расплавов.

Методика проведения экспериментов

Идентификацию и характеризацию полученных образцов покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена проводили с помощью комплекса современных методов исследований:

— элементный анализ (рентгенофлуоресцентный спектрометр Спектроскан МАКС-GV, Россия);

— рентгенофазовый анализ (порошковый дифрактометр D2 PHASER, Германия);

— металлографическое шлифование (установка для приготовления металлографических шлифов ШЛИФ 2 M/V);

— сканирующая электронная микроскопия (сканирующий электронный микроскоп Tescan VEGA3 LMH, Чехия, с EDX микро-зондом для химического анализа, Великобритания).

Результаты и их обсуждение

Процесс нанесения покрытий двойных карбидов молибдена и вольфрама включает в себя соосаждение молибдена, вольфрама и углерода при одновременном восстановлении соответствующих ионов и взаимодействие элементов с образованием двойных карбидов молибдена и вольфрама ($\text{Mo}_2\text{C}\cdot\text{W}_2\text{C}$) и их кристаллизации в виде сплошного осадка.

Нами были проведены исследования влияния концентрации молибдата и вольфрамата лития, а также карбоната лития, температуры электролиза, катодной плотности тока и продолжительности электролиза на состав и структуру катодных осадков. Покрытия $\text{Mo}_2\text{C}\cdot\text{W}_2\text{C}$ образуются, если концентрация молибдата лития в расплаве составляет 1,0—4,0 моль. %, концентрация вольфрамата лития в расплаве составляет 1,0—4,0 моль. %, концентрация Li_2CO_3 – 1,0—5,0 моль. %. Сплошные осадки двойных карбидов молибдена и вольфрама получают при температуре 850—900 °С (рис. 1). При температуре ниже 850 °С образуются порошковые осадки.

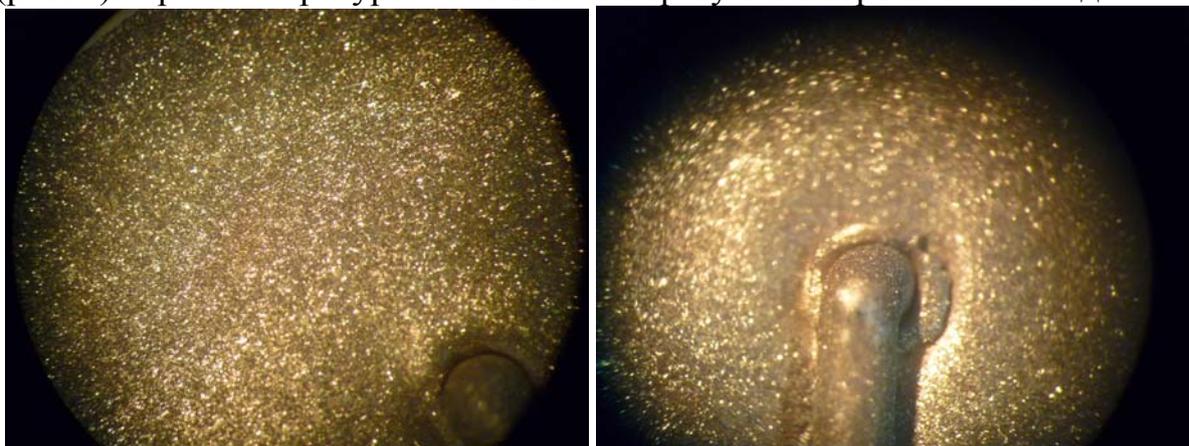


Рисунок 1. Снимки образцов покрытий двойных карбидов молибдена и вольфрама на никелевой подложке, выполненные на оптическом микроскопе с увеличением $200\times$

Изучение влияния плотности тока и подбор параметров проведения электролиза осуществляется из следующего электролита: Na_2WO_4 — Li_2MoO_4 (1,0—4,0 моль. %) — Li_2WO_4 (1,0—4,0 моль. %) — Li_2CO_3 (1,0—5,0 моль. %). Интервал плотностей катодного тока изменялся в пределах 0,05—0,2 А/см². При плотности тока более 0,2 А/см² образуются порошковые осадки. При плотности тока менее 0,05 А/см² скорость коррозии подложки превышает скорость осаждения карбида, поэтому не получается покрытие с хорошим сцеплением с подложкой.

Результаты элементного рентгенофлуоресцентного анализа катодных осадков, полученных электролизом расплава Na_2WO_4 — Li_2WO_4 (4,0 моль %) — Li_2MoO_4 (1,0 моль %) — Li_2CO_3 (2,0 моль %) приведены на рисунке 2, которые свидетельствуют о содержании молибдена и вольфрама в сплошном осадке.

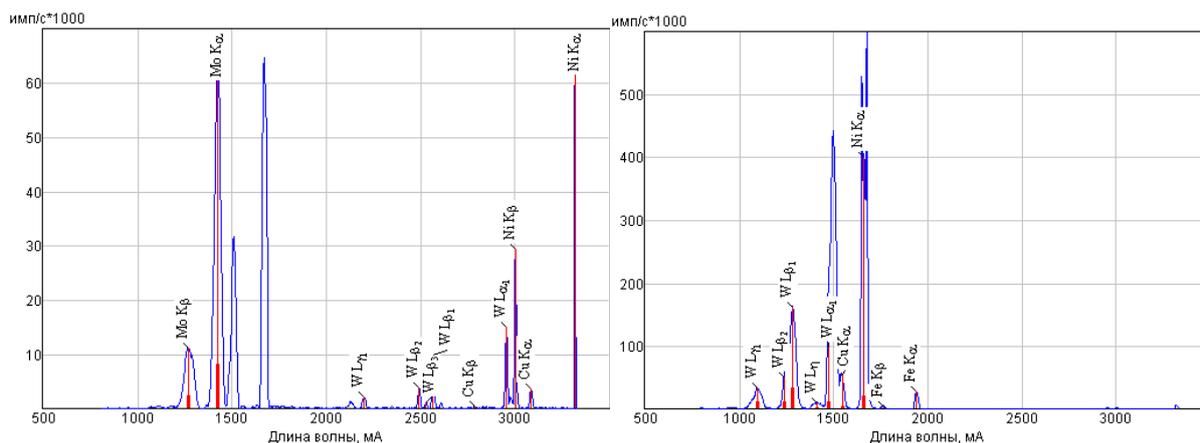


Рисунок 2. Рентгенофлуоресцентный анализ покрытий двойного карбида вольфрама и молибдена на никелевой подложке из расплавов Na_2WO_4 — Li_2WO_4 (4,0 моль %) — Li_2MoO_4 (1,0 моль %) — Li_2CO_3 (2,0 моль %) при плотности тока $0,075 \text{ A/cm}^2$, $T=900 \text{ }^\circ\text{C}$

На рисунке 3 приведена рентгенограмма фазового анализа катодных осадков, полученного из расплава Na_2WO_4 — Li_2WO_4 (4,0 моль %) — Li_2MoO_4 (1,0 моль %) — Li_2CO_3 (5,0 моль %) при плотности тока $0,075 \text{ A/cm}^2$, $T=900 \text{ }^\circ\text{C}$. На рентгенограмме четко выделяются интенсивные линии фазы двойного карбида вольфрама и молибдена (обозначены синим, зеленым, розовым, желтым и др. маркерами).

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

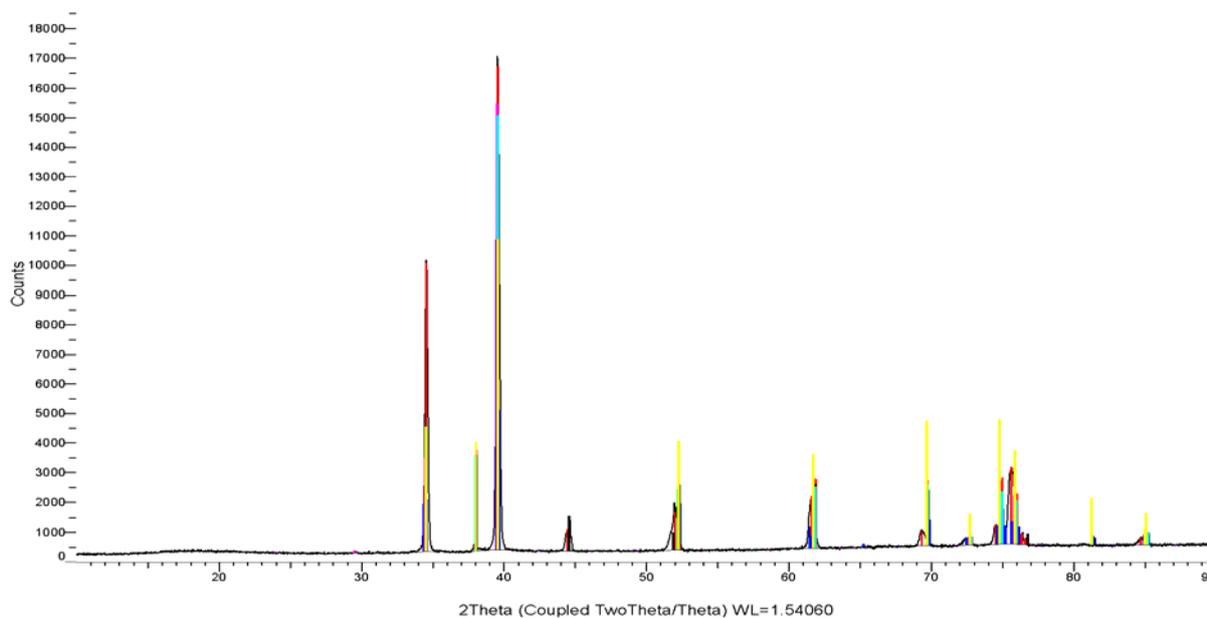


Рисунок 3. Результаты РФА покрытий двойного карбида вольфрама и молибдена на никелевой подложке из расплавов Na_2WO_4 — Li_2WO_4 (4,0 моль %) — Li_2MoO_4 (1,0 моль %) — Li_2CO_3 (2,0 моль %) при плотности тока $0,1 \text{ A/cm}^2$, $T=900 \text{ }^\circ\text{C}$

Pattern List #9

Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Scan	Pattern #
Yes			1	DIF (n8.brml)	Pattern List #9	n8.brml #1	DIF (n8.brml)
Yes			2	PDF 03-065-8829	Pattern List #9	n8.brml #1	PDF 03-065-8829
Yes			3	PDF 01-079-3111	Pattern List #9	n8.brml #1	PDF 01-079-3111
Yes			4	PDF 01-089-2669	Pattern List #9	n8.brml #1	PDF 01-089-2669
Yes			5	PDF 03-065-8766	Pattern List #9	n8.brml #1	PDF 03-065-8766
Yes			6	PDF 01-076-7103	Pattern List #9	n8.brml #1	PDF 01-076-7103
Yes			7	PDF 01-071-6029	Pattern List #9	n8.brml #1	PDF 01-071-6029
Yes			8	PDF 00-035-0776	Pattern List #9	n8.brml #1	PDF 00-035-0776
Yes			9	PDF 00-020-1315	Pattern List #9	n8.brml #1	PDF 00-020-1315
Yes			10	PDF 00-001-1260	Pattern List #9	n8.brml #1	PDF 00-001-1260

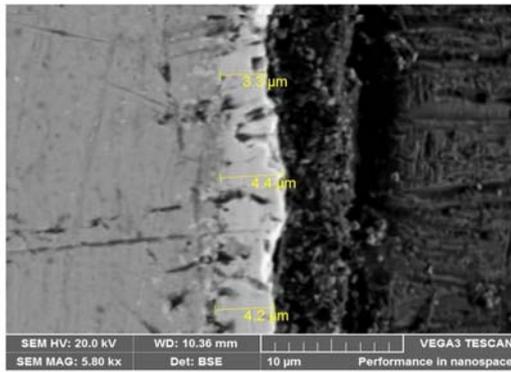
Compound Name	Formula	Y-Scale	I/Ic DB	I/Ic User	S-Q	Added Reference	d x by	Scan WL
Commander Sample ID		100.0000 %					1.0000	Yes
Tungsten Carbide	W2 C	62.7068 %	14.670				1.0000	Yes
Tungsten Carbide	W2 C	82.9988 %	10.950				1.0000	Yes
Molybdenum Carbide	Mo2 C	90.4886 %	8.870				1.0000	Yes
Molybdenum Carbide	Mo2 C	87.9320 %	12.630				1.0000	Yes
Tungsten Carbide	W2 C	82.0067 %	11.010				1.0000	Yes
Molybdenum Carbide	Mo2 C	85.5549 %	6.320				1.0000	Yes
Tungsten Carbide	W2 C	88.0399 %					1.0000	Yes
Tungsten Carbide	W2 C	62.8466 %					1.0000	Yes
Nickel	Ni	7.0888 %					1.0000	Yes

Wavelength	System	Space Group	a	b	c	alpha	beta	gamma	Z	Volume
1.54060										
1.54060	Orthorhombic	Pbcn (60)	4.72100	6.03000	5.18000				4	147.46
1.54060	Hexagonal	P-3m1 (164)	3.00300		4.73000				1	36.94
1.54060	Orthorhombic	Pbcn (60)	4.72400	6.00400	5.19900				4	147.46
1.54060	Hexagonal	P63/mmc (194)	2.99700		4.72700				1	36.77
1.54060	Hexagonal	P-31m (162)	5.18800		4.72730				3	110.19
1.54060	Hexagonal	P-31m (162)	5.19000		4.72400				3	110.20
1.54060	Hexagonal	P-3m1 (164)	2.99704		4.72790				1	36.78
1.54060	Orthorhombic	Pbcn (60)	4.72800	6.00900	5.19300				4	147.54
1.54060	Cubic	Fm-3m (225)	3.51750						4	43.52

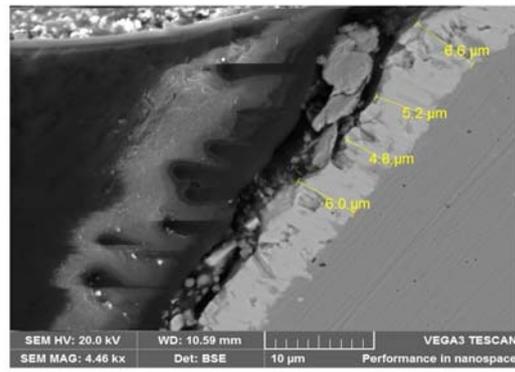
Density	Cell Tuned	F (N)
	Invalid	
17.103	No	F30= 444.4(0.0016, 41)
17.069	No	F29= 999.9(0.0004, 29)
9.184	No	F30= 561.5(0.0010, 52)
9.208	No	F22= 999.9(0.0002, 23)
17.166	No	F30= 999.9(0.0000, 36)
9.217	No	F30= 999.9(0.0000, 40)
17.144	No	F22= 92.9(0.0085, 28)
17.095	No	F28= 1.9(0.0940, 158)
8.900	No	F9= 6.2(0.1440, 10)

Рисунок 3 (продолжение)

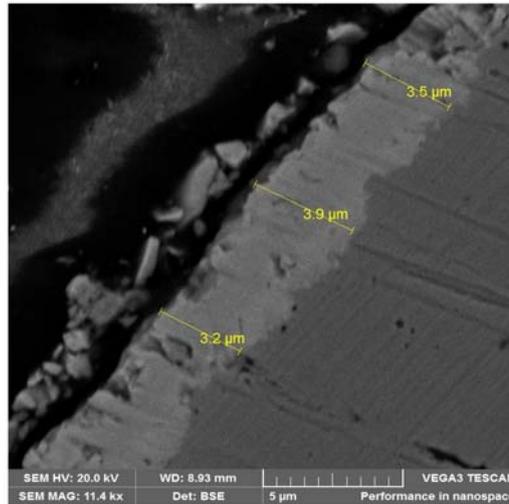
Микрошлифы покрытий двойных карбидов молибдена и вольфрама на никелевой подложке (рис. 4.) позволили оценить толщину покрытий. Толщина покрытий в зависимости от плотности тока и продолжительности электролиза составила 3,2—6,6 мкм.



a)



б)



в)

Рисунок 4. Срезы покрытий, из расплава Na_2WO_4 — Li_2WO_4 (4,0—1,0 моль %) — Li_2MoO_4 (1,0—4,0 моль %) — Li_2CO_3 (5,0—1,0 моль %) на никелевой подложке при плотности тока: а — $0,1 \text{ A/cm}^2$ (2 часа), б — $0,15 \text{ A/cm}^2$ (4 часа), в — $0,15 \text{ A/cm}^2$ (3 часа)

Выводы

Из проведенных экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Осуществлен электрохимический синтез покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена в вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавах.
2. Изучены состав и структура покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена.

ELECTRODEPOSITION COATING DOUBLE CARBIDES OF TUNGSTEN AND MOLYBDENUM

Kushkhov H.B. Adamokova M. N., Kuchmezova F.Yu., Argisheva E.O.
Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

In this work investigated the electrochemical deposition of coatings double carbides of tungsten and molybdenum from tungstate-molybdate-carbonate melts. The optimal parameters of deposition $\text{W}_2\text{C}\cdot\text{Mo}_2\text{C}$: melt composition, current regimes, temperature electrolysis.

Keywords: double carbides of tungsten and molybdenum, ionic melts, electrodeposition

УДК 544.653.3; 544.654.2

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА YCo_5 ДЛЯ
МАГНИТНОЙ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ

Кушхов Х.Б., Асанов А.М., Шогенова Д.Л.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
a-lim_asan@mail.ru

Работа посвящена разработке метода электрохимического синтеза наночастиц интерметаллидов иттрия и кобальта из хлоридных расплавов. Представлены результаты исследования синтезированных нанопорошков интерметаллидов иттрия и кобальта. Установлены зависимости дисперсионного состава и морфологии полученных наночастиц от температуры синтеза и плотности катодного тока.

Ключевые слова: нанопорошки, ионные расплавы, электровосстановление, магнитные материалы, магнитные материалы

Введение

Повышенный интерес исследователей к нанообъектам вызван обнаружением у них необычных физических и химических свойств, что связано с проявлением так называемых «квантовых размерных эффектов». Особое место занимают магнитные свойства, в которых наиболее отчетливо проявляются различия между массивным (объемным) материалом и наноматериалом.

Благодаря магнитным наноматериалам за последние 25 лет удалось увеличить объем хранимой информации на 4 порядка. Переход к использованию в качестве носителя информации ансамблей однодоменных анизотропных наночастиц, в которых ориентация магнитного момента каждой гранулы будет нести полезную информацию, позволит значительно увеличить плотность записи информации по сравнению с современными носителями. Изучается возможность использования для магнитной записи соединений $3d$ -металлов с редкоземельными элементами [1].

Сравнительный анализ существующих методов синтеза интерметаллидов $3d$ -металлов с редкоземельными элементами показал, что весьма перспективным является высокотемпературный электрохимический синтез (ВЭС) в ионных расплавах [2].

Целью настоящей работы является разработка метода электрохимического синтеза наночастиц интерметаллида Co_5Y , обладающих одним из рекордно высоких значений магнитокристаллической анизотропии ($5,2 \cdot 10^6$ Дж·м⁻³).

В связи с этим проводились работы последующим направлениям.

1. Поиск оптимальных условий совместного электровосстановления ионов кобальта и иттрия в хлоридных расплавах.
2. Осуществление электрохимического синтеза интерметаллических соединений кобальта с иттрием в хлоридных расплавах.
3. Изучение состава и дисперсности полученных образцов.

Методы исследований и методика проведения эксперимента

Для систем, содержащих РЗМ, в качестве фонового электролита целесообразнее использовать хлоридные расплавы. Хлоридные расплавы, по сравнению с фторидными, имеют меньшую температуру плавления и менее агрессивны к материалам реактора.

Электрохимический синтез проводился в высокотемпературной, герметичной кварцевой ячейке.

В нашей работе использовалась печь сопротивления, нагревательным элементом которой служили стержни из карбида кремния. Вблизи карбидкремниевых стержней в корундовом чехле помещался датчик температуры (платино-родиевая термопара).

Порошки Co_5Y были синтезированы в гальваностатическом режиме из хлоридных расплавов KCl-NaCl-CoCl_2 и $\text{KCl-NaCl-CsCl-CoCl}_2$ с растворимым иттриевым анодом. Получить порошки с нанометровыми размерами частиц удалось при плотностях катодного тока $3,2 \text{ А/см}^2$. Электросинтез проводился в двухэлектродной ячейке. Катодом служил вольфрамовый стержень ($S = 2,5\text{—}3,5 \text{ см}^2$).

Состав получаемых соединений иттрия с кобальтом исследовался при помощи комплекса современных физических методов исследования: рентгенофазовый анализ (рентгенофазовый анализатор D2 Phaser), метод статического рассеяния света (лазерный анализатор размеров частиц Fritsch Analysette 22 NanoTec Plus), сканирующая электронная микроскопия (высокоразрешающий растровый электронный микроскоп Jeol JSM-6700F).

Результаты и их обсуждение

Электросинтез интерметаллических соединений кобальта с иттрием возможен только в кинетическом режиме, так как имеет место значительная разность в потенциалах электровосстановления ионов иттрия и кобальта.

Рентгенограммы некоторых катодных осадков представлены на рис. 1.

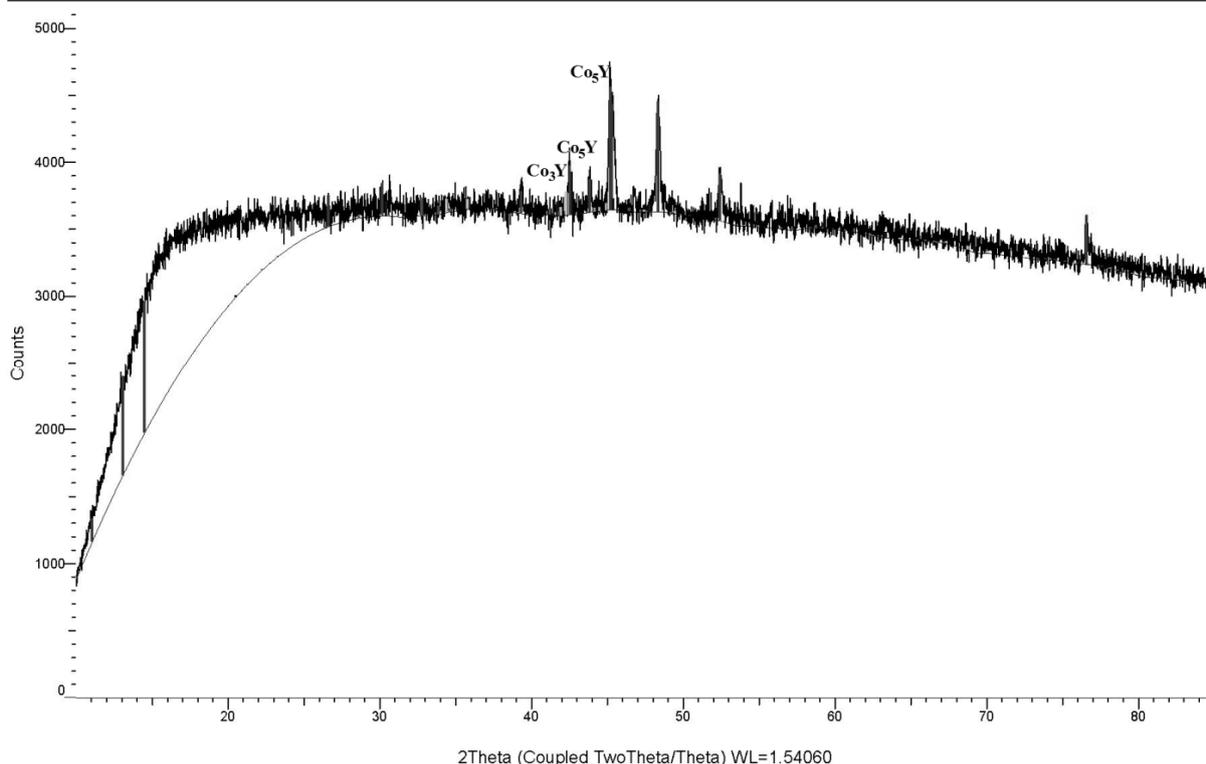


Рис. 1. Рентгенограмма катодного осадка, полученного из расплава NaCl-KCl-CoCl_2 с растворимым иттриевым анодом. $T=973$ К; плотность катодного тока $2,7 \text{ A/cm}^2$

Данные об условиях проведения высокотемпературного электрохимического синтеза интерметаллидов иттрия и кобальта, а также о характеристиках, получаемых высокодисперсных порошков представлены в таблице.

Таблица. Влияние параметров ВЭС на свойства получаемых интерметаллических порошков Co-Y

Концентрация CoCl_2 10^{-4} моль/ cm^3	Плотность катодного тока, A/cm^2	Температура электросинтеза, К	Фазовый состав порошка	Ср. диаметр частиц, нм
2.4	3.2	973	Co_7Y_9 , Co_5Y , Co_3Y , Co_2Y	50
2.6	2.6	1073	Co_5Y , Co_3Y	15000
3.5	2.7	973	Co_5Y , Co_3Y , CoY , Co_2Y	143
3.1	2.6	973	Co_5Y , Co_3Y , CoY , Co_2Y	159

На рис. 2 представлены данные электронной сканирующей микроскопии и дисперсионного анализа. При температуре синтеза 700°C в ка-

тодном осадке присутствует до 60 % высокодисперсной фракции частиц интерметаллидов со средним диаметром частиц 70 нм.

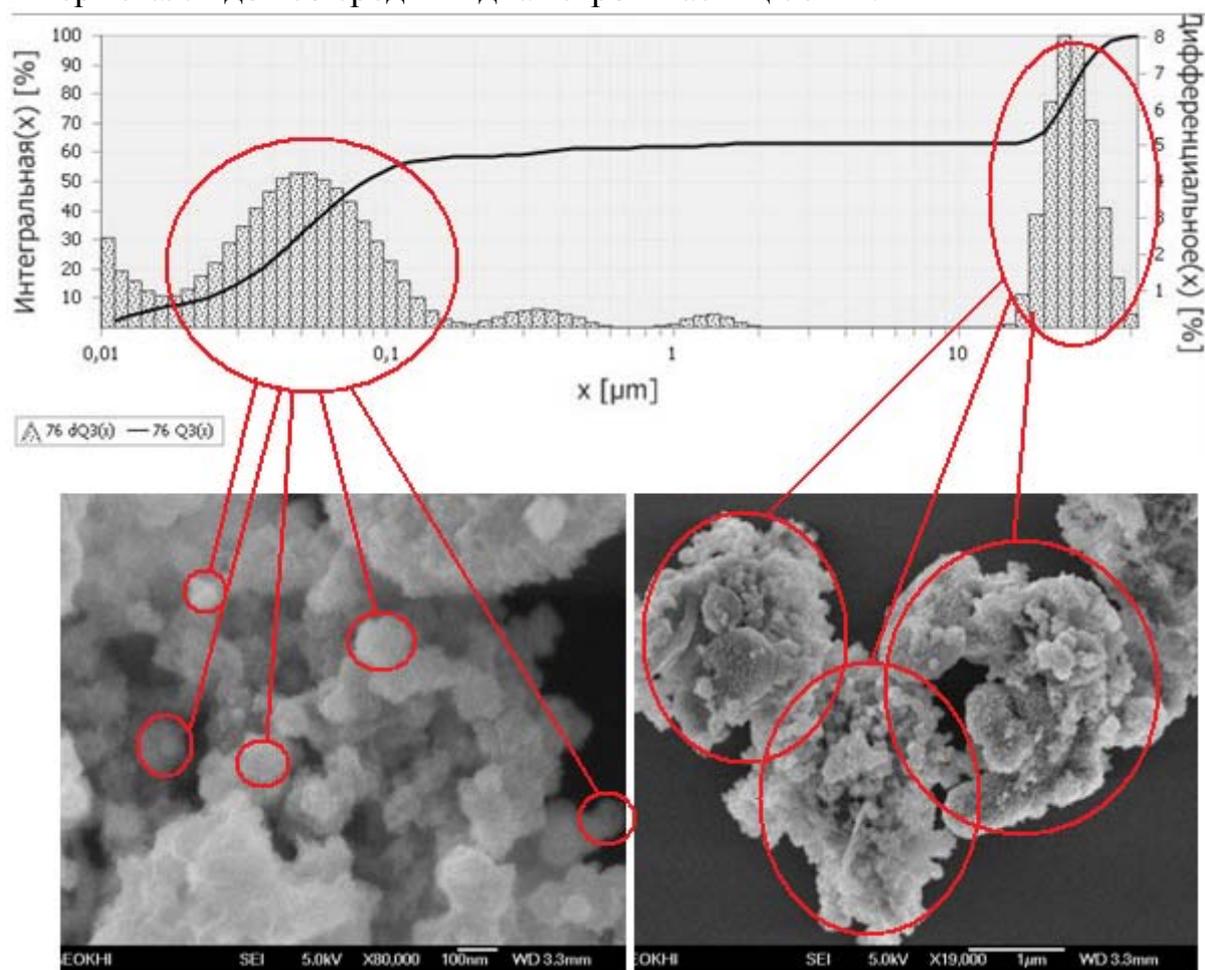


Рис. 2. Данные электронной микроскопии и дисперсионного анализа образцов, полученных при 700 °С

Выводы:

1. Реализован электрохимический синтез нанопорошков интерметаллидов иттрия и кобальта из хлоридных расплавов $KCl-NaCl-CoCl_2$ с растворимым иттриевым анодом.
2. Установлен фазовый и дисперсионный состав порошков интерметаллидов иттрия и кобальта.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, госконтракт № 16552.11.7074.

Литература

1. С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 74 (6) 2005. С. 539-574.
2. Д.Л. Шогенова, Х.Б. Кушхов, А.М. Асанов. Электрохимический синтез нанодispersных порошков трехкомпонентных соединений на основе иттрия, бора и кобальта // Сборник трудов Второй Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых. М., 2011. С. 164 – 167.

HIGH-TEMPERATURE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIZES OF MAGNETIC NANOPARTICLES OF YCO₅ INTERMETALLIDE FOR A MAGNETIC INFORMATION RECORDING

Kushkhov H.B., Asanov A.M., Shogenova D.L.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

a-lim_asan@mail.ru

This work is dedicated a method of electrochemical synthesis of nanoparticles of intermetallic compounds of yttrium and cobalt from chloride melts. The results of investigation of the synthesized yttrium and cobalt nanopowders. The dependences of the dispersion composition and morphology of the nanoparticles on the synthesis temperature and the cathode current density.

Keywords: nanopowders, ionic melts, electroreduction, magnetic materials

АНАЛИЗ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ С
ФРАКТАЛЬНО-ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ СТРУКТУРОЙБобков А.А., Налимова С.С., Мошников В.А.Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ», Санкт-Петербург

В настоящее время полупроводниковые адсорбционные сенсоры на основе оксидов металлов широко востребованы в экологическом мониторинге, медицинской неинвазивной диагностике, экспресс-мониторинге качества продуктов, криминалистике, военном деле, машиностроении, горном деле и других областях [1-3]. Низкая стоимость и коммерческая доступность этого типа сенсоров определили их широкое практическое использование.

В целом, в сенсорике газовых сред наметился круг наиболее актуальных задач, связанных с целенаправленным изменением адсорбционных свойств и каталитической активности нанокристаллических материалов. Это связано с тем, что процесс взаимодействия оксида металла с детектируемым газом является многостадийным и включает как окислительно-восстановительные, так и кислотно-основные реакции. Одним из актуальных требований является повышение газочувствительности адсорбционных сенсоров. В настоящее время наряду с бинарными оксидами металлов исследуются многокомпонентные оксиды, в том числе ферриты. Повышение газочувствительности принципиально возможно при возникновении кооперативного эффекта в результате разделения функциональных свойств по адсорбции и полному окислению восстанавливающих газов на разных поверхностных центрах в многокомпонентных системах.

Целью данной работы являлось развитие модельных представлений о газочувствительных слоях с фрактальной структурой и механизмах их взаимодействия с восстанавливающими газами.

Нанопорошки оксидов металлов (ZnO , Fe_2O_3 и $ZnFe_2O_4$) были синтезированы методом химического соосаждения [4, 5]. В процессе соосаждения рН раствора солей металлов увеличивали за счет добавления основания (NH_4OH или $NaOH$), чтобы осадить гидроксиды, при строгом контроле рН и скорости перемешивания. Рентгеновский фазовый анализ подтвердил формирование кристаллических фаз ZnO и Fe_2O_3 в образцах бинарных оксидов, и образование $ZnFe_2O_4$ со структурой шпинели с небольшими включениями бинарных оксидов в результате совместного соосаждения солей цинка и железа. Исследования микроструктуры нанопорошков методом растровой электронной микроскопии показали, что размеры наночастиц оксида цинка имеют разброс в диапазоне 20-300 нм (рис. 1, а), в то время как наночастицы оксида железа практически монодисперсны – 10 нм (рис. 1, б), а размеры наночастиц при образовании цинкового феррита составляют 20-30 нм (рис. 1, в). Для исследования газочувствительных свойств нанопорошки оксидов были спрессованы в таблетки.

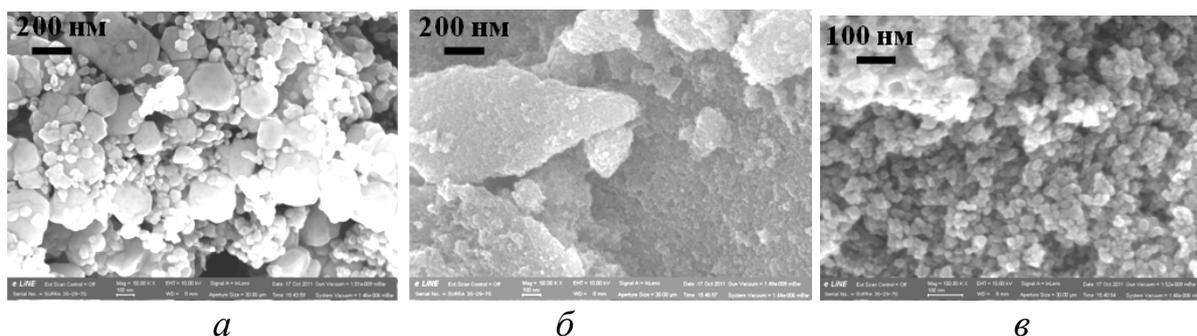


Рис. 1. Микрофотографии нанопорошков, полученных методом химического соосаждения: *а* – ZnO, *б* – Fe₂O₃, *в* – ZnFe₂O₄

Золь-гель методом получены наноструктурированные слои диоксида кремния и наноконпозиты металлооксидов и диоксида кремния [6, 7]. Препараторами для приготовления растворов являлись неорганические соли металлов, тетраэтоксисилан и спирты.

Проведено исследование газочувствительных свойств металлооксидных слоев при воздействии на образцы, нагретые до 300 °С, паров ацетона, этанола и изопропанола (концентрация 1000 ppm), величина чувствительности рассчитывалась как $S = (R_B - R_T) / R_T$, где R_B – сопротивление образца на воздухе, а R_T – сопротивление образца в присутствии газа-реагента. В таблице 1 представлены экспериментальные данные газочувствительности наноструктурированных слоев ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄, полученных методом химического соосаждения. Таблица 2 иллюстрирует результаты исследования газочувствительности наноконпозитных слоев ZnO-SiO₂ и SnO₂-SiO₂, полученных золь-гель методом.

Таблица 1. Чувствительность слоев ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄, полученных методом химического соосаждения, к парам ацетона и этанола

Образец	S (этанол)	S (ацетон)
ZnO	35	80
Fe ₂ O ₃	8	1500
ZnFe ₂ O ₄	200	100000

Таблица 2. Чувствительность слоев ZnO-SiO₂ и SnO₂-SiO₂, полученных золь-гель методом, к парам ацетона и изопропанола

Образец	S (изопропанол)	S (ацетон)
ZnO-SiO ₂	1.8	7.5
SnO ₂ -SiO ₂	3	8

Обнаружено, что значения чувствительности образцов, полученных методом химического соосаждения, больше соответствующих значений

для образцов, полученных золь-гель методом. Цинковый феррит обладает лучшими газочувствительными свойствами по сравнению с бинарными оксидами, что находится в согласии с развиваемыми модельными представлениями и объясняется наличием центров двух типов, обладающих разными окислительно-восстановительными и кислотно-основными свойствами, которые принимают участие в процессах адсорбции и окисления молекул газа.

Чрезвычайно высокие значения газочувствительности, которые достигаются при детектировании паров ацетона и этанола структурами, полученными методом химического соосаждения, не объясняются в рамках модели изменения свойств при адсорбции восстанавливающих газов на поверхности полупроводников. Следует отметить, что большая чувствительность часто сопровождается нестабильностью, что свидетельствует о структурно-зависимых свойствах, поэтому развитие новых модельных представлений проводилось на основе физики фракталов и теории перколяции. Экспериментальные результаты могут быть объяснены образованием перколяционного стягивающего кластера при условиях, незначительно превышающих порог протекания. Мощность кластера качественно может быть описана моделью Мандельброта-Гивена (рис. 2) с размерностью Хаусдорфа-Безиковича (D), равной 1,89. Эта размерность близка к значению, соответствующему фрактальности бесконечного кластера в двумерном пространстве. Электрофизические свойства перколяционного кластера вблизи порога протекания определяются фрактальностью его остова (рис. 3). Фрактальная размерность Хаусдорфа-Безиковича для проводящего остова близка к соответствующему значению для салфетки Серпинского ($D = 1.62$). Таким образом, фрактальная газочувствительная структура существует в двумерном пространстве и имеет топологическую размерность, равную единице. Это обуславливает возможность блокирования путей протекания при адсорбции на поверхности кислорода в электрически активной форме. При воздействии восстанавливающего газа происходит разблокировка путей протекания с возникновением случайных петель. В идеализированном случае проводимость вследствие данного эффекта может становиться сколь угодно низкой. Кривая Мандельброта-Гивена интересна как модель тем, что имеет петли и ветви (выступы) всех возможных размеров.

Главной особенностью формирования фрактальных структур при химическом соосаждении, в отличие от золь-гель метода, является возможность получения перколяционных кластеров со структурой, близкой к порогу протекания. Получение таких структур золь-гель методом затруднительно из-за резкого уменьшения энтропии системы при упорядочении (росте неорганических полимеров) в процессе поликонденсации и, как следствие, из-за спинодального распада, приводящего к образованию сетчатых структур при условиях намного выше порога протекания.

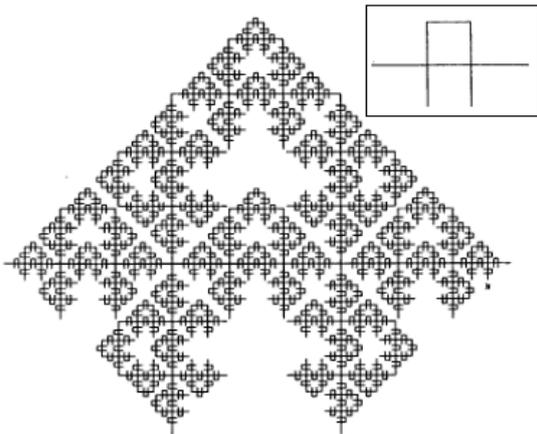


Рис. 2. Кривая Мандельброта-Гивена (на врезке исходный образующий элемент регулярного фрактала)

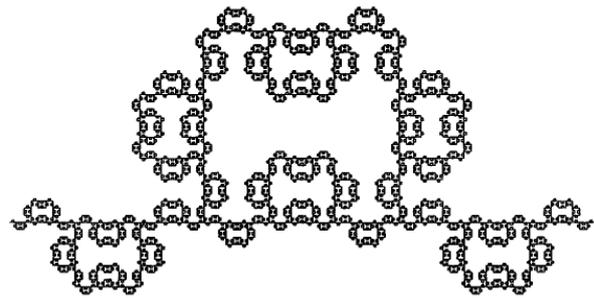


Рис. 3. Проводящий остов кривой Мандельброта-Гивена

Данная модель не отрицает, а развивает известные модельные представления, расширяя круг объясняемых эффектов. Блокировка путей протекания, как и в классическом случае, предполагает исключение участков ветвей с сечением менее значения эффективной дебаевской длины экранирования. При появлении молекул восстанавливающих газов происходит их адсорбция на поверхности слоя и химическое взаимодействие с кислородом. Продукты реакции десорбируются с поверхности. При некоторой концентрации восстанавливающего газа это приводит к переходу системы через порог протекания, сокращению путей протекания тока и, следовательно, существенному уменьшению сопротивления. Достоинством этой модели является наглядное подтверждение того, что в адсорбционных полупроводниковых сенсорах с фрактальной структурой значения газочувствительности могут достигать значений, значительно превышающих предельно допустимые в моделях с классической модуляцией проводимости приповерхностных слоев.

Литература

1. Синтез и характеристика наноструктурированных слоев оксида цинка для сенсорики / Л. К. Крастева, Д. Ц. Димитров, К. И. Папазова и др. // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47, Вып. 4. – С. 570-575.
2. Структуры из нанопроводов с переходами Zn-ZnO:CuO для детектирования паров этанола / Т. В. Пешкова, Д. Ц. Димитров, С. С. Налимова и др. // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84, Вып. 5. – С. 143-148.
3. Изучение фотокаталитических и сенсорных свойств нанокompозитных слоев ZnO/SiO₂ / А. С. Божинова, Н. В. Канева, И. Е. Кононова и др. // Физика и техника полупроводников. – 2013. Т. 47, Вып. 12. – С. 1662-1666.

4. Функциональный состав поверхности и сенсорные свойства ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄ / С. С. Карпова, В. А. Мошников, С. В. Мякин, Е. С. Коловангина // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47, Вып. 3. – С. 369-372.
5. Исследование влияния кислотно-основных свойств поверхности оксидов ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄ на их газочувствительность по отношению к парам этанола / С. С. Карпова, В. А. Мошников, А. И. Максимов и др. // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47, Вып. 8. – С. 1022-1026.
6. Nanostructured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes / I. E. Gracheva, V. A. Moshnikov, E. V. Maraeva et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2012. – V. 358. – P. 433-439.
7. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors / V. A. Moshnikov, I. E. Gracheva, V. V. Kuznezov et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2010. – V. 356. – P. 2020-2025.

ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ (Al, In)GaAs/GaAs И ТРАНЗИСТОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Козловский Э.Ю.¹, Селезнев Б.И.²

¹ЗАО “НПП ”Планета-Аргалл”, Великий Новгород

²Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого,
Великий Новгород

Развитие современной твердотельной СВЧ-электроники в значительной степени определяется успехами, достигнутыми в области материаловедения сложных полупроводниковых соединений и структур на их основе. При этом наиболее широкое распространение и практическое применение в сфере серийного производства малошумящих приборов микро- и наноэлектроники остается за арсенидом галлия и гетероструктурами (Al, In)GaAs/GaAs на его основе, которые служат основой для создания транзисторов с высокой подвижностью электронов (HEMT).

Гетероструктура HEMT, содержащая в качестве канального слоя InGaAs, и соответствующие этой структуре полевые транзисторы получили название псевдоморфные (pseudomorphic) HEMT (pHEMT) (рис. 1).

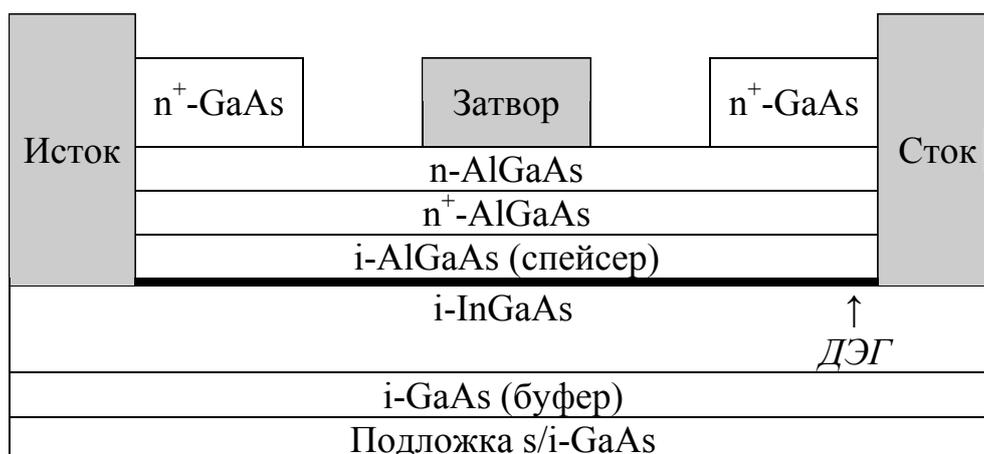


Рис. 1. Поперечное сечение GaAs pHEMT структуры

В основе гетероструктуры лежит принцип модулированного легирования [1] слоев AlGaAs/InGaAs, позволяющий вследствие пространственного разделения доноров (слой n^+ -AlGaAs) и электронов (слой i -InGaAs) обеспечить даже при очень больших концентрациях очень высокую подвижность носителей в канале. Наибольший эффект проявляется при низких температурах, когда ионизированные примеси дают доминирующий вклад в рассеяние. Подвижные носители заряда представляют собой двумерный электронный газ (ДЭГ), локализованный в квантовом колодце с примерно треугольным пространственным профилем распределения потенциала. Ширина этого колодца имеет порядка нескольких нанометров.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния

параметров исходных гетероструктур, а также особенностей формирования углубления под затвор на параметры рНЕМТ транзистора.

Одной из задач исследования было выявление влияния параметров ДЭГ: концентрации носителей заряда n_s и их подвижности μ_s на параметры транзисторов, получаемых на этих структурах.

С целью установления такой зависимости были опробованы структуры рНЕМТ с различными параметрами ДЭГ (таблица 1).

Все исследованные пластины (общее количество более 100 шт.) были классифицированы по 4-м группам в соответствии с параметрами ДЭГ. Данная систематизация была выполнена по результатам обобщения данных по пластинам со структурами рНЕМТ, запущенным в производство на изготовление малошумящих транзисторов. Сами параметры ДЭГ были получены в результате холловских измерений на пластине-тесте, сопровождающей каждую ростовую партию. Толщина контактного n^+ -слоя на пластине-тесте при проведении измерений методом Ван-дер-Пау составляет величину не более 10 нм. Паспорт с результатами измерений параметров ДЭГ на пластине-тесте прикладывается специалистами эпитаксиального роста к каждой поставляемой ими ростовой партии. Фактически, классификация всех пластин на 4 группы была выполнена на основании именно этих данных. В паспорте также указывается (выборочно) величина слоевого сопротивления и длина волны пика фотолюминесценции, соответствующего квантовой яме в слое InGaAs и полные данные по плотности овальных и единичных дефектов. На всех исследованных пластинах был выполнен контроль вольтамперных характеристик транзисторных структур.

Таблица 1. Параметры ДЭГ исследованных структур

Группа структур	300 К		77 К	
	$n_s \cdot 10^{-12}, \text{см}^{-2}$	$\mu_s, \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	$n_s \cdot 10^{-12}, \text{см}^{-2}$	$\mu_s, \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
I	1,93-1,97	5800-5900	1,75-1,90	20000-25000
II	1,91-1,92	6000-6100	1,72-1,81	23500-26000
III	1,66-1,78	6200-6300	1,61-1,66	28500-31000
IV	1,50-1,60	6400-6500	1,36-1,49	28000-30800

По результатам контроля статических параметров для транзисторов всех четырех групп величина начального тока составила 200-300 мА/мм (в пределах каждой группы). Полученный разброс значений обусловлен как неоднородностью травления по площади на операциях корректировок тока, так и точностью воспроизведения геометрических размеров областей травления на первой корректировке тока по маске фоторезиста и на второй корректировке тока через субмикронную щель в диэлектрике.

Величина максимальной крутизны также имела разброс значений, но типовые значения после группировки измерений в соответствии с табли-

цей 1 можно представить в следующем виде:

- Гр. I - 300-350 мА/(В·мм),
- Гр. II - 270-300 мА/(В·мм),
- Гр. III - 250-270 мА/(В·мм),
- Гр. IV - 230-250 мА/(В·мм).

Обобщая результаты по параметрам ДЭГ исходных структур (см. табл. 1), статическим, динамическим и СВЧ-характеристикам транзисторов, изготовленных на их основе, а также, учитывая особенности проведения ряда технологических операций (в первую очередь касающихся формирования затвора), были установлены требования к параметрам ДЭГ, наилучшим образом обеспечивающим параметры готового прибора: $n_s > 1,9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $\mu_s > 5800 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 300 К. При этом важно отметить, что влияние концентрации носителей в ДЭГ n_s на усилительные свойства транзистора является более значимым, чем их подвижность в слабых электрических полях μ_s (указывается в паспорте на эпитаксиальные структуры). Обусловлено это тем фактом, что при работе транзистора в «усилительном» режиме, ток стока и крутизна транзистора определяются в значительной степени концентрацией носителей заряда и скоростью их насыщения, в то время как подвижность уже существенным образом зависит от рассеяния в сильных электрических полях, и, соответственно, параметр μ_s выступает, скорее, в качестве характеристики исходного материала, но в меньшей степени определяет реальные СВЧ характеристики прибора.

Для рНЕМТ структуры, слоевая конфигурация которой упрощенно представлена на рис. 1, были построены профили распределения тока по глубине гетероструктуры в процессе травления (рис. 2) [2].

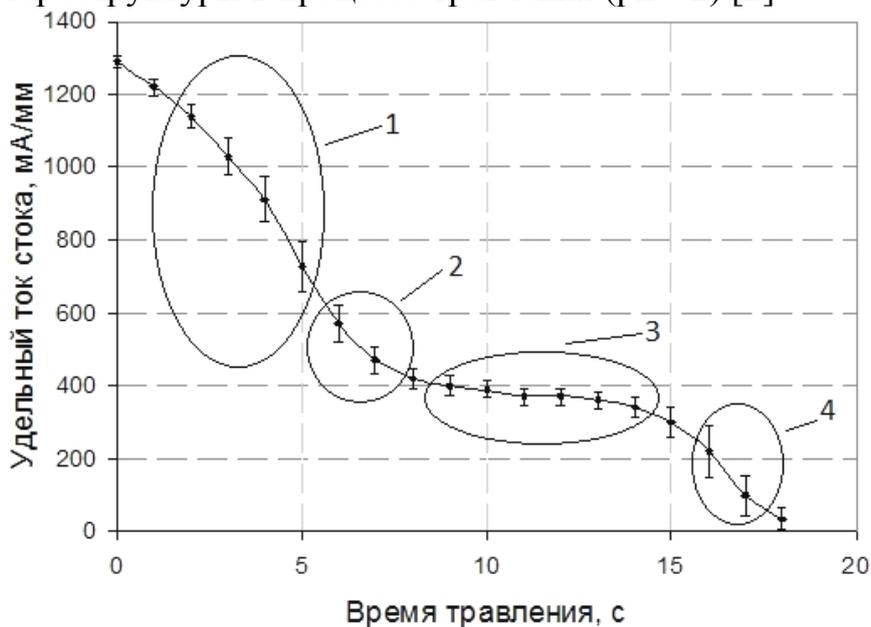


Рис. 2. Типовой профиль распределения тока по глубине гетероструктуры в процессе ее травления

Основываясь на данных о конфигурации структуры, физических основах формирования ДЭГ и локализации подвижных носителей заряда и принимая во внимание полученный экспериментальный профиль распределения тока по глубине гетероструктуры в процессе ее травления, можно на кривой выделить четыре четко выраженных участка и связать их со следующими слоями структуры:

- 1 – травление контактного слоя n^+ -GaAs и n-GaAs;
- 2 – травление барьерного слоя n-GaAs и n-AlGaAs;
- 3 – травление сильнолегированного n^+ -AlGaAs (обедненного подвижными носителями заряда);
- 4 – травление канала InGaAs.

Для участка 1 характерно наиболее резкое изменение тока стока от времени, что обусловлено высокой концентрацией носителей заряда в контактном слое n^+ -GaAs. Вследствие этого на данном участке (особенно при переходе к участку 2) наблюдается достаточно высокий разброс значений измеряемого тока, что связывается в первую очередь с малыми временами травления на каждом шаге (порядка 1 секунды) и точностью их воспроизведения. Уменьшение количества свободных носителей заряда в слоях n-GaAs и n-AlGaAs приводит к изменению наклона кривой (участок 2) и выходу на участок 3 с крайне малым изменением тока на протяжении нескольких итераций травления. Наклон характеристики на данном участке обусловлен, по-видимому, уменьшением концентрации носителей заряда в ДЭГ под воздействием поверхностного потенциала по мере травления донорного слоя AlGaAs. Участок 4, на котором наблюдается резкое падение тока, связывается с травлением переходной области AlGaAs и непосредственно канала InGaAs.

Таким образом, профили распределения тока по глубине гетероструктуры в процессе ее травления, представляющие собой зависимость тока через тестовый элемент, повторяющий геометрию и топологию активного элемента (в данном случае область сток-исток транзистора) от времени, получаемые при послойном травлении структуры, могут выступать в качестве критерия качества исходных структур и использоваться при отборе пластин (из одного ростового процесса) для изготовления приборов. Максимальное значение крутизны ВАХ достигается для структур, на профиле которых в явном виде присутствует пологий участок с практически полным отсутствием изменения тока на протяжении нескольких итераций травления.

Для структур с оптимальными параметрами ДЭГ была установлена связь между величиной углубления затвора (участок кривой на рис. 2) и характеристиками прибора. В зависимости от момента остановки химического травления при формировании углубления затвора на одной и той же структуре могут быть получены транзисторы со следующими параметрами (таблица 2).

Таблица 2. Параметры транзисторов с различным углублением затвора

Участок кривой на рисунке 2	$U_{отс}, В$	$I_{с\ нач}, мА/мм$	$S_{макс}, мА/(В·мм)$
1	$\geq 2,0$	350-450	160
2	0,8-2,0	250-350	350
3	0,4-0,8	150-250	300
4	$\leq 0,4$	≤ 150	160

При изготовлении малошумящих транзисторов на первое место выступает достижение минимального коэффициента шума при сохранении высокого коэффициента усиления. Необходимым условием достижения этих параметров является получение максимально возможной крутизны ВАХ в рабочей точке прибора.

Для исследованной конструкции гетероструктуры такое требование реализуется при напряжении отсечки в диапазоне (0,8-1,2) В. Таким образом, наиболее соответствующие требованиям малошумящего режима работы транзисторы получают при остановке травления на операции углубления под затвор на переходном участке 2-3 в соответствии с рис. 2.

Выбор момента остановки травления, а соответственно и комплекс получаемых статических и динамических параметров определяется функциональным назначением устройства.

По результатам проведенных исследований установлено, что выбор исходного материала, а также выполнение такой операции, как углубление затвора исходя из необходимости получения требуемых параметров рНЕМТ транзистора, являются ключевыми в части максимально полного раскрытия возможностей исходного материала при создании усилительных устройств СВЧ диапазона [3].

Литература

1. Electron mobilities in modulation doped semiconductor heterojunction superlattice / R. Dingle, H.L. Stormer, H.L. Gossard et al. // Appl. Phys. Lett. – 1978. – vol. 33. – P. 665-666.
2. Козловский, Э.Ю. Транзисторные структуры типа рНЕМТ: исследование особенностей полупроводниковой гетероструктуры методами атомно-силовой микроскопии / Э.Ю. Козловский, Ю.М. Спивак, В.А. Мошников, А.А. Пономарева, Б.И. Селезнев, Н.Н. Иванов, А.В. Желаннов // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. – Серия: Физико-математические науки. – 2010. – № 1. – С.18 – 28.
3. Козловский, Э.Ю. СВЧ МИС МШУ на основе наногетероструктур GaAs рНЕМТ / Э.Ю. Козловский, А.М. Осипов, Б.И. Селезнев // Системы и средства связи, телевидения и радиовещания. – 2013. – № 1, 2. – С. 134-137.

НОВЫЙ ГИБРИДНЫЙ СУПЕРПАРАМАГНИТНЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ Со/ПОЛИДИФЕНИЛАМИН

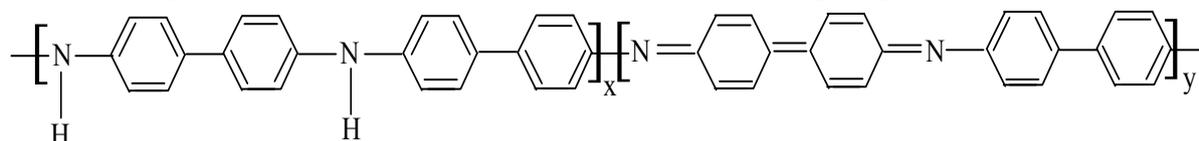
Озкан С.Ж., Карпачева Г.П.

Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва

Интерес к гибридным наноматериалам обусловлен тем, что они обладают новыми или улучшенными физико-химическими свойствами. Это обуславливает высокий потенциал их практического использования. Металлополимерные наноматериалы на основе полимеров с системой сопряжения являются перспективными для применения в органической электронике и электрореологии, создания микроэлектромеханических систем, суперконденсаторов, сенсоров, солнечных батарей, дисплеев и др. Включение в состав нанокомпозитов магнитных наночастиц делает их перспективными для использования в системах магнитной записи информации, для создания электромагнитных экранов, контрастирующих материалов для магниторезонансной томографии и др.

Одним из путей эффективного предотвращения агрегирования магнитных наночастиц является их стабилизация в полимерных матрицах. В настоящей работе впервые разработан метод синтеза композитного материала на основе полидифениламина (ПДФА) и наночастиц Со.

ПДФА представляет собой ароматический полиамин с системой полисопряжения, в котором дифениленовые звенья разделены аминогруппами. Молекулярная масса ПДФА $M_w = (9-11) \times 10^3$ [1-3].



Выбор полимера обусловлен его высокой термостабильностью (до 450 °С на воздухе и до 600–650 °С в инертной атмосфере [4]). Использование для осуществления химических и структурных превращений ИК-излучения вместо обычно применяемого термического воздействия обусловлено тем, что благодаря переходу системы в колебательно-возбужденное состояние оказывается возможным резко повысить скорость химических реакций и тем самым значительно сократить время процесса.

Методом ИК-спектроскопии (рис. 1) показано, что под действием ИК-излучения в присутствии кобальта (II) уксуснокислого $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ происходит рост полимерной цепи ПДФА. Об этом свидетельствует увеличение интенсивности полосы поглощения при 810 см^{-1} , характеризующей неплоские деформационные колебания $\delta_{\text{C-H}}$ 4,4'-замещенных ароматических колец [1]. Также по мере увеличения температуры образца уменьшается интенсивность полосы поглощения при

695 cm^{-1} монозамещенного фенильного кольца, т. е. заметно уменьшается количество концевых групп полимера.

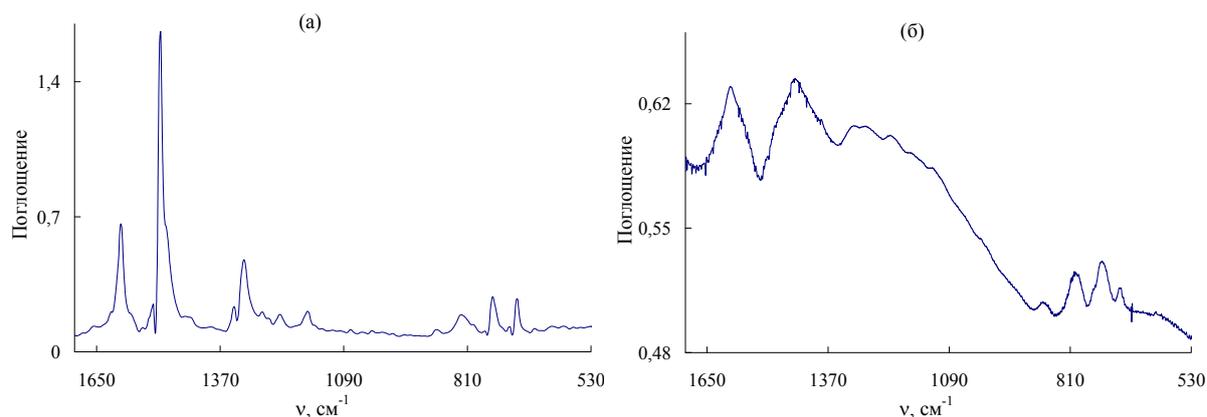


Рис. 1. ИК-спектры ПДФА (а) и нанокompозита Со/ПДФА, полученного при температуре образца 500 °С в течение 10 мин (б)

Установлено, что в условиях ИК нагрева в присутствии кобальта (II) уксуснокислого рост полимерной цепи происходит за счет конденсации кристаллических олигомеров дифениламина (рис. 2а) с выделением водорода, способствующего восстановлению Co^{2+} до Co^0 . В результате формируется наноструктурированный композитный материал, в котором наночастицы Со диспергированы в полимерной матрице. Металлополимерный нанокompозит Со/ПДФА представляет собой черный порошок, не растворимый в органических растворителях.

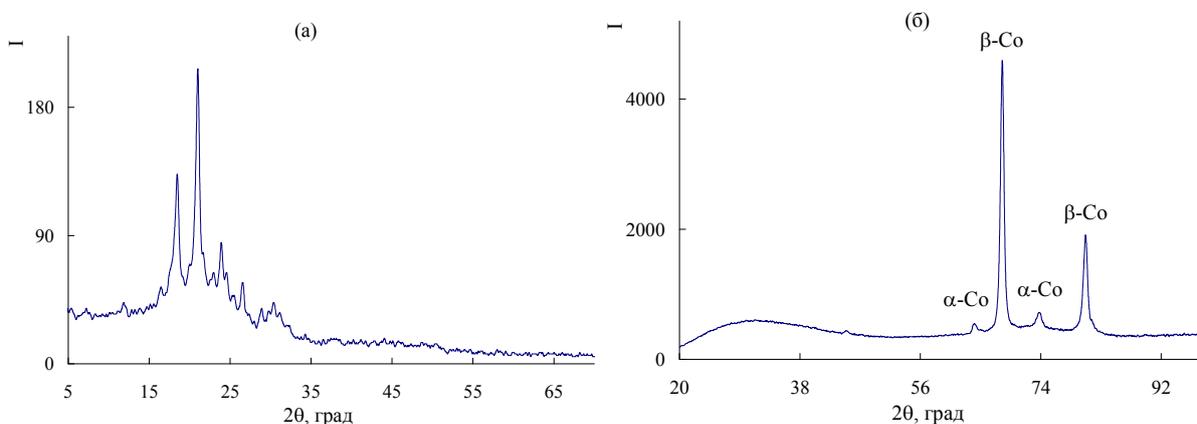


Рис. 2. Дифрактограммы ПДФА (а) и нанокompозита Со/ПДФА, полученного при температуре образца 500 °С в течение 10 мин (б)

Исследовано влияние условий ИК нагрева (температуры образца и времени прогрева, а также концентрации Со) на выход нанокompозита. Как видно из рис. 3, выход нанокompозита падает с ростом времени прогрева и температуры образца. Это связано с тем, что при повышении температуры образца кристаллические олигомеры, участвующие в росте полимерной цепи, после плавления частично уносятся током аргона, в котором проводится синтез нанокompозита.

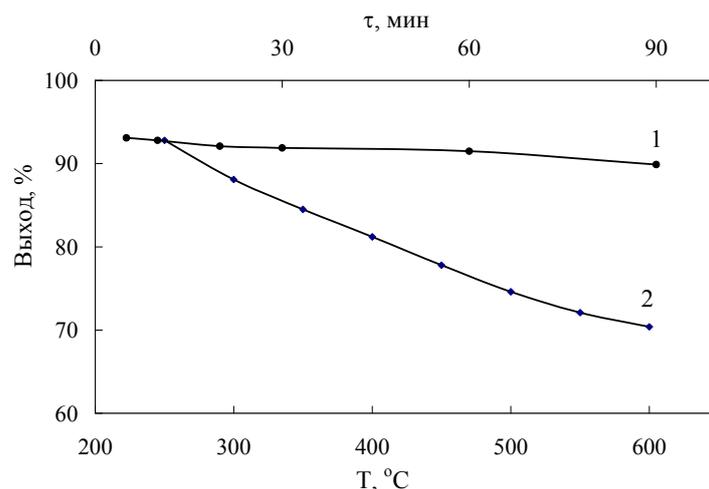


Рис. 3. Зависимость выхода нанокompозита Co/ПДФА от времени прогрева (1) и температуры образца (2). Нанокompозит получен при температуре образца 250 °C (1) в течение 10 мин (2)

Увеличение температуры образца приводит к уменьшению содержания кристаллической фракции в полимере. Об этом свидетельствует отсутствие пиков отражения в области углов рассеяния $2\theta = 5\text{--}35^\circ$, характеризующих кристаллические олигомеры дифениламина, содержащиеся в полимере (см. рис. 2). При более высоких температурах в этой области наблюдается только аморфная фаза. На дифрактограмме нанокompозита идентифицируются пики отражения наночастиц α -Co с гексагональной плотноупакованной решеткой и β -Co с кубической гранцентрированной решеткой. Их соотношение зависит от температуры образца и времени прогрева. Установлено, что при температурах образца ниже 450 °C в нанокompозите наряду с наночастицами Co, присутствуют наночастицы CoO. Показано, что при температуре образца 250 °C увеличение времени прогрева в интервале 5–90 мин не приводит к полному восстановлению Co. В инертной среде при температуре образца в интервале 450–600 °C и длительности ИК-нагрева 10 мин регистрируются только наночастицы металлического Co. По данным ПЭМ в полученных композитах наночастицы Co имеют размеры $2 < d < 8$ нм (рис. 4а). По данным ААС содержание кобальта в нанокompозите Co/ПДФА, полученном при 500 °C, составляет 11,6 масс. %. Увеличение концентрации кобальта по загрузке приводит к образованию крупных наночастиц, их размеры $8 < d < 14$ нм. При этом, если при низких концентрациях кобальта по загрузке регистрируются только наночастицы металлического Co, то при $[Co] = 30$ масс. % преобладают наночастицы CoO.

Установлено, что увеличение температуры образца выше 500 °C приводит к изменению морфологии наночастиц Co. На рис. 4б представлена микрофотография нанокompозита Co/ПДФА, полученного при температуре образца 550 °C. Из рис. 4б видно, что помимо наночастиц Co сферич-

ческой формы, образуются более крупные наночастицы Co прямоугольной формы, которые имеют размеры от 18×12 нм до 24×21 нм.

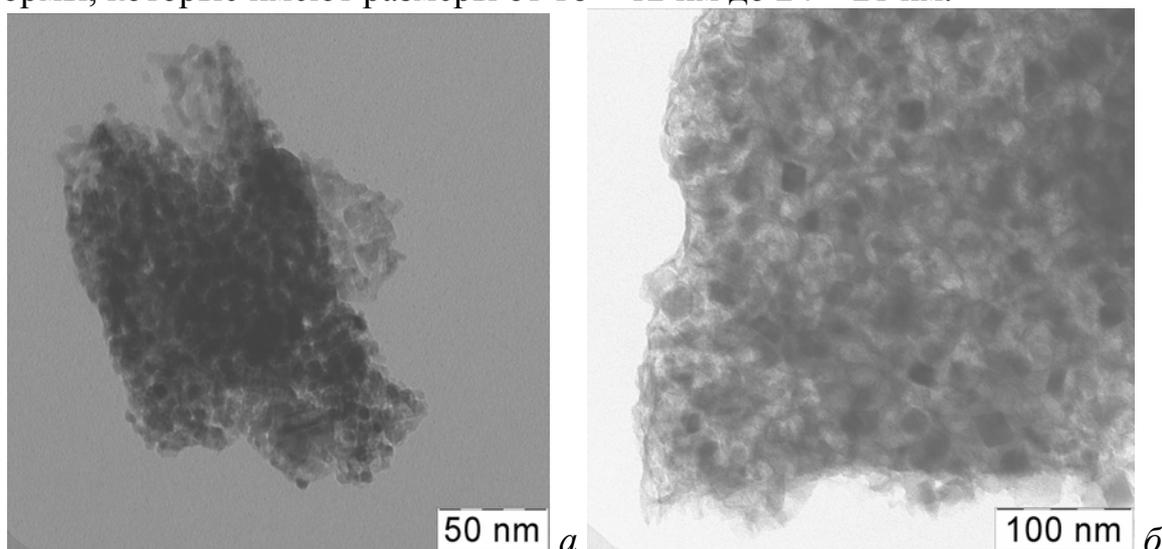


Рис. 4. Микрофотографии нанокompозита Co/ПДФА, полученного при температуре образца 300 (а) и 550 °С (б)

Исследование магнитных свойств при комнатной температуре показало, что все полученные нанокompозиты Co/ПДФА проявляют гистерезисный характер перемагничивания. В табл. приведены их магнитные характеристики. Как видно из таблицы, для всех образцов константа прямоугольности петли гистерезиса k_H , представляющая собой отношение остаточной намагниченности M_R к намагниченности насыщения M_S , меньше 0,1. Полученная величина M_R/M_S характерна для одноосных, однодоменных частиц. При комнатной температуре переход в суперпарамагнитное состояние происходит при размерах частиц Co менее 7–8 нм.

Таблица. Магнитные характеристики нанокompозита Co/ПДФА

Температура получения образца, °С	H_C , Oe	M_S , emu/g	M_R , emu/g	M_R/M_S
300	142	0.984	0.076	0.08
450	145	22.23	0.69	0.03

H_C – коэрцитивная сила, M_S – намагниченность насыщения, M_R – остаточная намагниченность.

Термическая стабильность нанокompозита Co/ПДФА исследована методами ТГА и ДСК. На рис. 5 показана температурная зависимость уменьшения массы нанокompозита Co/ПДФА по сравнению с ПДФА при нагревании до 900 °С в токе азота и на воздухе. Термическая стабильность нанокompозита выше, чем ПДФА. 5%-ная потеря массы наблюдается при 410 и 340 °С для нанокompозита и ПДФА, соответственно. 5%-ая потеря

массы происходит из-за присутствия влаги в нанокompозите, что также подтверждается данными ДСК. После удаления влаги масса нанокompозита не изменяется вплоть до 410 °С.

Как видно из рис. 5, в инертной среде кривая потери массы ПДФА имеет ступенчатый характер, обусловленный удалением кристаллических олигомеров, содержащихся в образце. В температурном интервале 300–400 °С происходит разложение олигомеров дифениламина (~ 15%), после чего наблюдается некоторая стабилизация, сопровождающаяся частичной сшивкой полимера [4]. Отсутствие потери массы в данной области температур в нанокompозите Со/ПДФА связано с тем, что в ходе синтеза нанокompозита происходит конденсация кристаллических олигомеров дифениламина, приводящая к росту полимерной цепи [5-9]. В нанокompозите Со/ПДФА наблюдается постепенная потеря массы и при 900 °С в инертной среде остаток составляет 79%. Тогда как для ПДФА основные процессы термической деструкции начинаются при 650 °С.

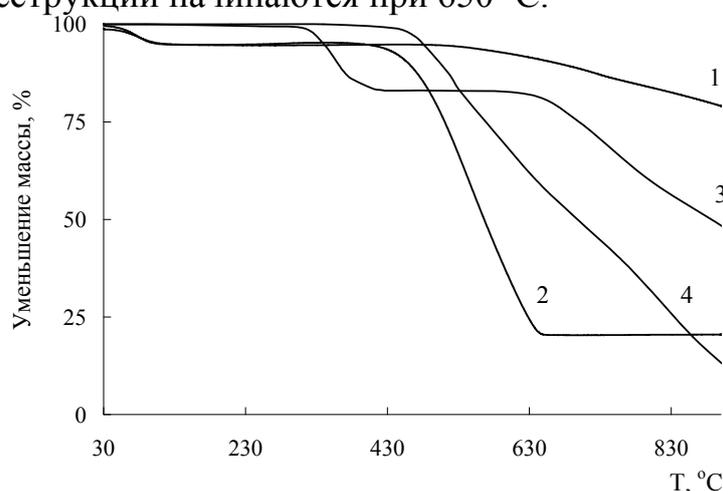


Рис. 5. Уменьшение массы нанокompозита Со/ПДФА (1, 2) и ПДФА (3, 4) при нагревании до 900 °С со скоростью 10 град/мин в токе азота (1, 3) и на воздухе (2, 4)

На воздухе характер кривых потери массы нанокompозита Со/ПДФА не отличается от ПДФА. Однако, нанокompозит менее термостабилен, чем ПДФА. 5%-ная потеря массы наблюдается при 410 и 480 °С для нанокompозита и ПДФА, соответственно. При проведении термодеструкции на воздухе масса ПДФА не изменяется вплоть до 400 °С (рис. 8, кривая 4). Это обусловлено тем, что при повышении температуры до 400 °С в ПДФА идет процесс полимеризации олигомеров, индуцируемый кислородом воздуха [4]. При этом наблюдается рост ММ ПДФА и резкое уменьшение содержания кристаллической фракции. Основные процессы термоокислительной деструкции ПДФА начинаются при 470 °С, а нанокompозита Со/ПДФА при 450 °С. ПДФА теряет половину первоначальной массы при 700 °С, а нанокompозит – при 566 °С.

Таким образом, в результате исследования термических превращений ПДФА в присутствии кобальта (II) уксуснокислого в условиях ИК нагрева установлено, что формируется наноструктурированный композитный материал на основе ПДФА и наночастиц Со. Магнитные наночастицы имеют размеры $2 < d < 8$ нм, обеспечивающие выполнение критерия однодоменности. Константа прямоугольности петли гистерезиса $\kappa_H = 0,08 - 0,016$, что свидетельствует о значительной доле суперпарамагнитных частиц кобальта. Показано, что нанокompозит Со/ПДФА характеризуется исключительно высокой термостабильностью. В инертной среде при 900 °С остаток составляет 79 %.

Литература

1. Орлов А. В., Озкан С. Ж., Бондаренко Г. Н., Карпачева Г. П. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 1. С. 126.
2. Карпачева Г.П., Орлов А.В., Киселева С.Г., Озкан С.Ж., Юрченко О.Ю., Бондаренко Г.Н. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 3. С. 346.
3. Орлов А. В., Озкан С. Ж., Карпачева Г. П. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 1. С.134.
4. Озкан С. Ж., Карпачева Г. П., Орлов А. В., Дзюбина М. А. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 2. С. 365.
5. Ozkan S.Zh., Kozlov V.V., Karpacheva G.P. // J. Balkan Tribological Association. 2010. Book 3. V. 16. № 3. P. 393.
6. Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Козлов В.В. // Перспективные материалы. 2010. № 9. С. 187.
7. Озкан С.Ж., Дзидзигури Э.Л., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н. // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 11-12. С. 78.
8. Озкан С.Ж., Дзидзигури Э.Л., Чернавский П.А., Карпачева Г.П., Ефимов М.Н., Бондаренко Г.Н. // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 7-8. С. 34.
9. Karpacheva G., Ozkan S. // Procedia Materials Science. 2013. V. 2. P. 52.

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ
Fe₃O₄/ПОЛИДИФЕНИЛАМИН-2-КАРБОНОВОЙ
КИСЛОТЫ СО СТРУКТУРОЙ ЯДРО-ОБОЛОЧКА В
МЕЖФАЗНОМ ПРОЦЕССЕ ДЛЯ ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ

Озкан С.Ж., Еремеев И.С., Карпачева Г.П.

Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва

Магнитные жидкости – уникальные системы, сочетающие в себе свойства магнитного материала и жидкости. Сочетание этих свойств, не встречающееся в известных природных материалах, обуславливает большой потенциал практического использования магнитных жидкостей. Одной из главных проблем феррожидкостей является агрегирование магнитных наночастиц. Одним из путей эффективного предотвращения агрегирования магнитных наночастиц является их стабилизация за счет полимерной оболочки с системой сопряженных связей. Наноструктурированные материалы на основе полимеров с системой полисопряжения сочетают в себе преимущества тонкодисперсных систем и органических проводников.

Ранее впервые нами получены гибридные дисперсные магнитные наночастицы со структурой ядро-оболочка на основе Fe₃O₄ и полидифениламин-2-карбоновой кислоты (ПДФАК) в растворе гидроксида аммония. Показано, что полученный наноматериал является суперпарамагнитным, намагниченность насыщения $M_S = 33.5 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ [1-3]. В настоящей работе разработан метод получения гибридных наночастиц со структурой ядро-оболочка, где ядром являются частицы Fe₃O₄, оболочкой – полимер ДФАК, в межфазном процессе.

Особенностью разработанного метода синтеза композитных наночастиц Fe₃O₄/ПДФАК в межфазном процессе является то, что полимеризация *in situ* ДФАК осуществляется непосредственно в щелочной среде получения наночастиц Fe₃O₄, а не в присутствии заранее внесенных в реакционную среду наночастиц магнетита, как это известно в литературе. Формирование гибридного дисперсного наноматериала Fe₃O₄/ПДФАК в межфазном процессе включает синтез наночастиц Fe₃O₄ путем гидролиза смеси хлоридов железа (II) и (III) в соотношении 1:2 в растворе гидроксида аммония, закрепление мономера на поверхности наночастиц Fe₃O₄ добавлением раствора мономера в хлороформе с последующей полимеризацией *in situ* в присутствии персульфата аммония. При этом мономер и окислитель распределены в двух несмешивающихся фазах (рис. 1). Полимеризация ДФАК на поверхности наночастиц Fe₃O₄ протекает на границе раздела водной и органической фаз.

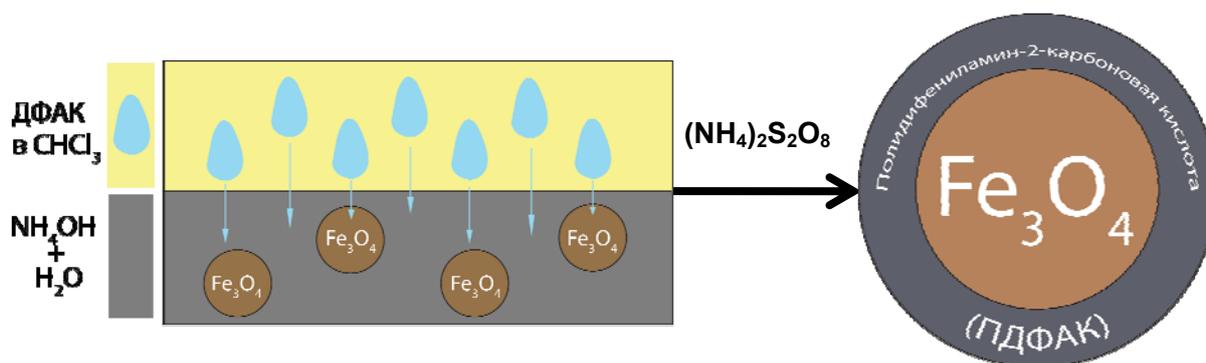


Рис. 1. Схема синтеза гибридного наноматериала $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФАК}$

Образование композитных наночастиц на основе Fe_3O_4 подтверждено методом РФА. На дифрактограмме четко идентифицируются пики отражения Fe_3O_4 в области углов рассеяния $2\theta = 46.3^\circ, 54.6^\circ, 66.8^\circ, 84.7^\circ, 91.0^\circ, 101.6^\circ$ (рис. 2). Электронная дифракция подтверждает кристаллическую природу и фазовый состав наночастиц. По данным ПЭМ наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФАК}$ имеют размеры $2 < d < 14$ нм. По данным ААС содержание Fe – 38.5% масс. Полученный наноматериал на 100% состоит из гибридных наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФАК}$. По результатам РСА рассчитано распределение областей когерентного рассеяния (ОКР) по размерам для гибридных наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФАК}$. Кривая распределения по размерам кристаллитов Fe_3O_4 достаточно узкая. Около 90% кристаллитов имеют размеры до 6 нм.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают закрепление мономера на наночастицах Fe_3O_4 путем связывания карбоксилат-иона с железом с образованием координационной связи $\text{Fe} \cdots \text{OOC}$. В ИК-спектрах композитных наночастиц (рис. 3) появляется полоса поглощения при 572 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям связи $\nu_{\text{Fe-O}}$. Следует отметить, что полоса поглощения при 572 см^{-1} отсутствует в ИК-спектрах нанокompозита, в котором наночастицы Fe_3O_4 диспергированы в матрице полидифениламина, в структуре которого нет групп COOH [4].

В ИК-спектрах гибридных наночастиц полоса поглощения валентных колебаний связей $\nu_{\text{C=O}}$ в карбоксильной группе проявляется при 1654 см^{-1} , т.е. сильно сдвинута в сторону длинных волн по сравнению с положением этой полосы в полимере при 1683 см^{-1} . Такой сдвиг полосы $\nu_{\text{C=O}}$, одновременно с появлением интенсивной полосы при 572 см^{-1} свидетельствует о закреплении карбоксильных групп полимера на наночастицах Fe_3O_4 с образованием полимерной оболочки. Это дает основание утверждать, что гибридные наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФАК}$ имеют структуру ядро-оболочка, ядром является наночастица магнетита, а оболочка представляет собой полимер ДФАК.

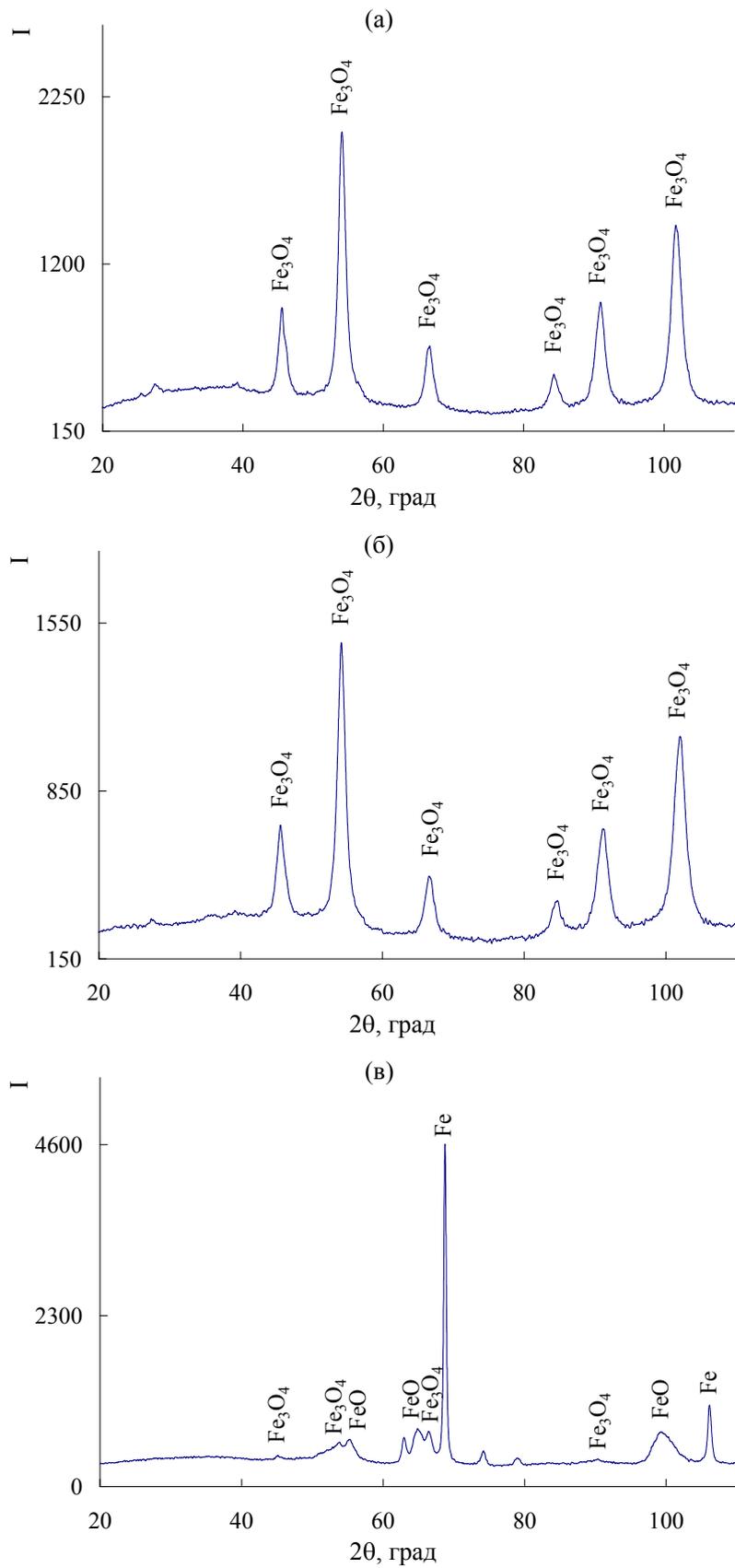


Рис. 2. Дифрактограммы композитных наночастиц Fe₃O₄/ПДФАК до (а) и после нагревания на воздухе до 500 °С (б) и в токе азота до 800 °С (в)

Наличие в ИК-спектрах композитных наночастиц полос поглощения в области 830 и 750 см^{-1} , обусловленных неплоскими деформационными колебаниями связей $\delta_{\text{C-H}}$ 1,2,4- и 1,2-замещенного бензольного кольца, указывает на то, что полимерная оболочка вокруг наночастиц Fe_3O_4 образуется путем С-С – присоединения в 2- и 4-положениях фенильных колец по отношению к азоту [5].

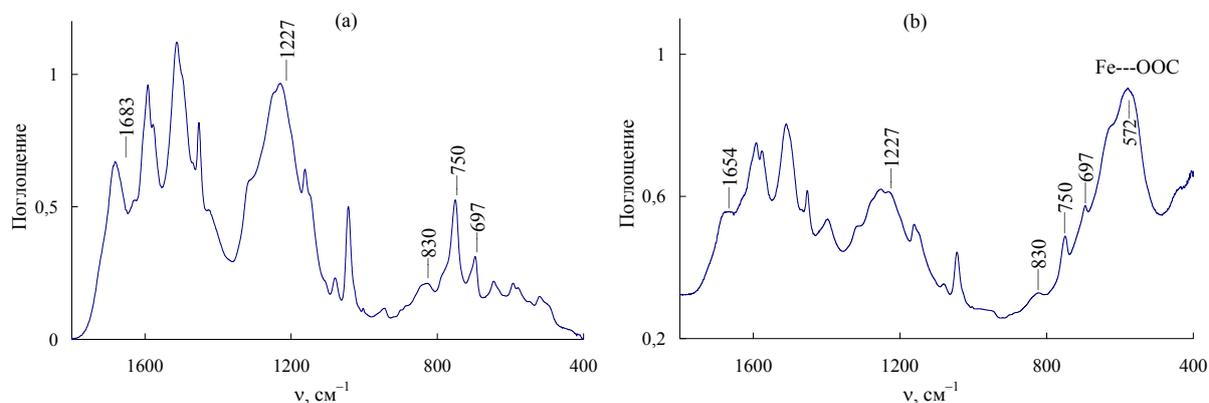
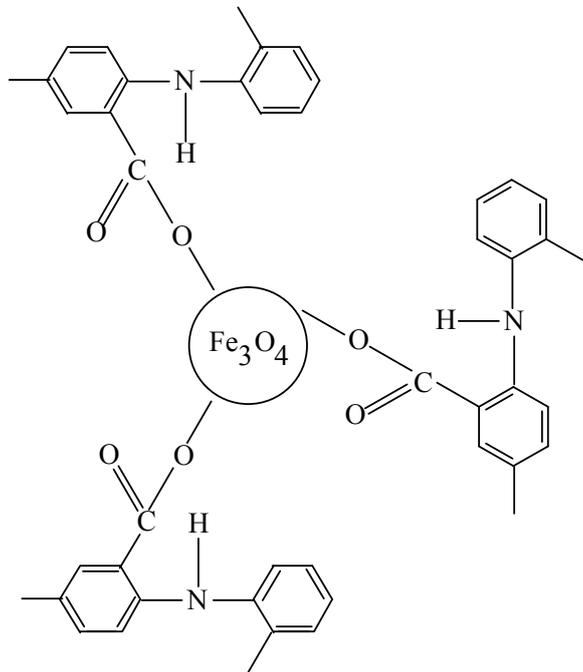


Рис. 3. ИК-спектры ПДФАК (а) и гибридного наноматериала $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФАК}$ (б)

Анализ результатов спектральных исследований позволяет представить химическую структуру гибридного наноматериала $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФАК}$ следующим образом:



Исследование магнитных свойств при комнатной температуре показало, что гибридные наноматериалы $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФАК}$ проявляют гистерезисный характер перемагничивания. На рис. 4 представлена зависимость намагниченности композитных наночастиц от величины приложенного магнитного поля. В табл. 1 приведены значения основных магнитных характе-

ристик гибридного наноматериала Fe₃O₄/ПДФАК. Для сравнения приведены магнитные характеристики дисперсного наноматериала, полученного в растворе гидроксида аммония [2, 3]. Как видно из таблицы, независимо от способа получения, значения коэффициента прямоугольности петли гистерезиса $k_H = M_R/M_S$ свидетельствуют о суперпарамагнитном поведении композитных наночастиц, характерном для одноосных однодоменных магнитных наночастиц. При этом полученный в условиях межфазной полимеризации *in situ* гибридный наноматериал является суперпарамагнетиком с практически 100%-ным содержанием суперпарамагнитных наночастиц.

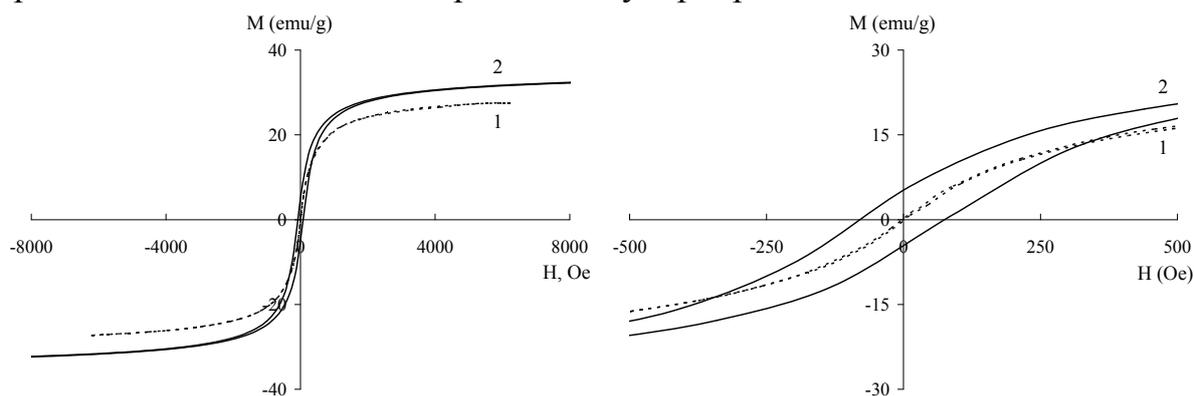


Рис. 4. Намагниченность гибридного наноматериала Fe₃O₄/ПДФАК, полученного в межфазном процессе (1) и в растворе NH₄OH (2), как функция приложенного магнитного поля при комнатной температуре

Таблица 1. Магнитные характеристики гибридного наноматериала Fe₃O₄/ПДФАК

Способы получения	H_C , Oe	M_S , emu/g	M_R , emu/g	M_R/M_S
В межфазном процессе	1.6	27.5	0.19	0.007
В растворе NH ₄ OH	76	33.5	5.0	0.15

H_C – коэрцитивная сила, M_S – намагниченность насыщения, M_R – остаточная намагниченность.

Методами ТГА и ДСК исследована термическая стабильность дисперсного гибридного наноматериала Fe₃O₄/ПДФАК по сравнению с полимером. Кривые потери массы имеют ступенчатый характер (рис. 5). В ПДФАК потеря массы при 168 °С связана с удалением групп COOH [5-7]. На термограмме ДСК в этой области температур присутствует экзотермический пик, связанный с разложением. Отсутствие потери массы при этой температуре в гибридном наноматериале Fe₃O₄/ПДФАК связано с тем, что карбоксилатные группы полимерной оболочки закреплены на наночастицах Fe₃O₄ с образованием координационной связи Fe---OOC.

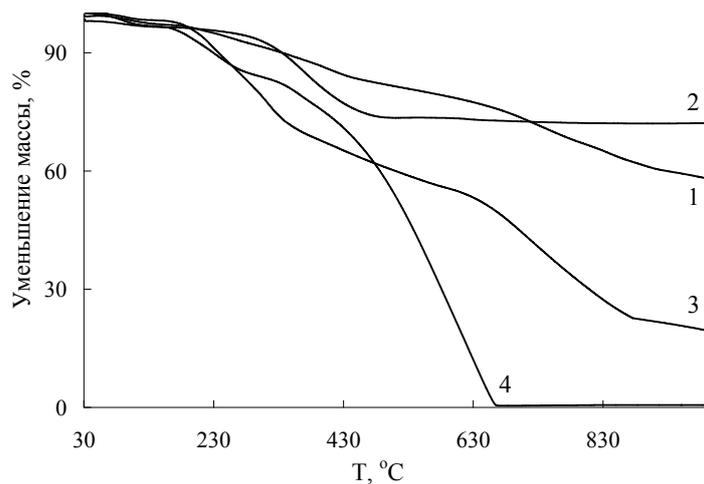


Рис. 5. Изменение массы гибридного наноматериала $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФАК}$ (1, 2) и ПДФАК (3, 4) при нагревании до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью 10 град/мин в токе азота (1, 3) и на воздухе (2, 4)

Как видно из рис. 5 для ПДФАК, полученной в присутствии органического растворителя, 50%-ная потеря массы на воздухе происходит при $520\text{ }^\circ\text{C}$. В гибридном наноматериале $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФАК}$, полученном в межфазном процессе, при $520\text{ }^\circ\text{C}$ остаток составляет 73%. В инертной атмосфере ПДФАК теряет половину первоначальной массы при $660\text{ }^\circ\text{C}$. В гибридном наноматериале при этой температуре остается 76%.

Таким образом, показано, что закрепление полимера на наночастицах магнетита приводит к увеличению термической стабильности. Высокая термостабильность гибридного наноматериала на воздухе и в инертной атмосфере обеспечивает возможность использования полученного дисперсного наноматериала в высокотемпературных процессах.

В гибридном наноматериале $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФАК}$ отсутствие потери массы на воздухе при температуре выше $500\text{ }^\circ\text{C}$ связано с полной термоокислительной деструкцией полимерной оболочки, что подтверждается данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах наночастиц, прогретых до $500\text{ }^\circ\text{C}$, отсутствуют все характеристические полосы поглощения, соответствующие ПДФАК. После полной термоокислительной деструкции полимерной оболочки при $500\text{ }^\circ\text{C}$ остается магнетит. На дифрактограммах композитных наночастиц, прогретых до $500\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе, четко идентифицируются пики отражения Fe_3O_4 (рис. 2б).

Как видно из рис. 5, в нанокompозите $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФАК}$ в инертной атмосфере наблюдается потеря массы при высоких температурах. Это связано с частичным восстановлением Fe_3O_4 до Fe и FeO. На рис. 2в приведена дифрактограмма композитных наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФАК}$ после нагревания в токе азота до $800\text{ }^\circ\text{C}$. Наряду с наночастицами Fe_3O_4 на дифрактограммах четко идентифицируются пики отражения Fe в области углов рассеяния $2\theta=68,7^\circ$, $106,1^\circ$ и FeO в области углов рассеяния $2\theta=55,4^\circ$, $65,2^\circ$, $99,7^\circ$.

Гибридный дисперсный наноматериал $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФАК}$ представляет собой черный порошок, полностью растворимый в концентрированной серной кислоте и нерастворимый в концентрированной соляной кислоте и органических растворителях.

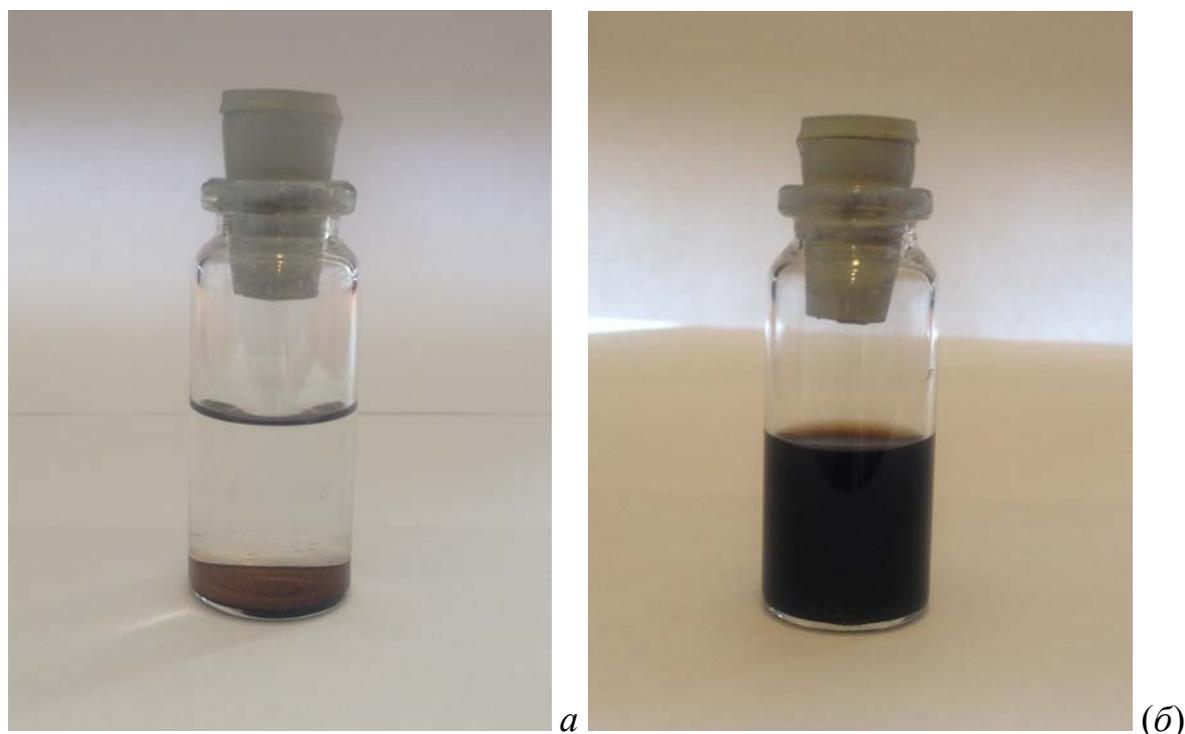


Рис. 6. Суспензия наночастиц Fe_3O_4 (а) и гибридных наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФАК}$ (б) в этиловом спирте. (а) – через 5 мин, (б) – через 8 месяцев

Совокупность полученных экспериментальных данных, а именно: размеры и суперпарамагнитное поведение гибридных наночастиц, свидетельствующие об их однодоменной магнитной структуре; закрепление полимерных цепей на наночастицах магнетита с образованием структуры ядро-оболочка; наличие положительного заряда в структуре полимерной оболочки за счет электронного взаимодействия делокализованных π -электронов со свободными d -орбиталями железа, обуславливающее предотвращение агрегирования наночастиц; нерастворимость в водных и органических средах дает основание предполагать, что полученные гибридные дисперсные наноматериалы могут найти применение в качестве активных компонентов магнитных жидкостей, представляющих собой устойчивую суспензию магнитных наночастиц в воде или органической среде. Для проверки высказанного предположения были получены водные и спиртовые суспензии гибридных наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФАК}$. Установлено, что суспензии магнитных наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФАК}$ в этиловом спирте и в воде сохраняют стабильность, по меньшей мере, в течение 8 месяцев, тогда как наночастицы Fe_3O_4 начинают оседать на дно с первых минут, как это видно на рис. 6. Таким образом, благодаря тому, что полимерная оболочка

ПДФАК препятствует агрегированию наночастиц, обеспечивается стабильность магнитной суспензии в течение длительного времени.

Литература

1. Карпачева Г.П., Озкан С.Ж. Патент РФ № 2426188 от 10.08.2011 на изобретение «Нанокпозиционный дисперсный магнитный материал и способ его получения».
2. Ereemeev I.S., Ozkan S.Zh., Karpacheva G.P. // J. International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies. 2012. V. 6. Part 1. P. 222.
3. Еремеев И.С., Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н. // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 1-2. С. 38.
4. Ozkan S.Zh., Karpacheva G.P. // Organic Chemistry, Biochemistry, Biotechnology and Renewable Resources. Research and Development. V. 2 - Tomorrow and Perspectives. Nova Science Publishers, Inc. New York. 2013. Chapter 8. P. 93.
5. Озкан С.Ж., Бондаренко Г.Н., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 5. С. 846.
6. Озкан С.Ж., Еремеев И.С., Карпачева Г.П., Прудскова Т.Н., Веселова Е.В., Бондаренко Г.Н., Шандрюк Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 2013. Т. № 3. С. 321.
7. Ozkan S.Zh., Ereemeev I.S., Karpacheva G.P., Bondarenko G.N. // Open J. Polym. Chem. 2013. V. 3. № 3. P. 63.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ
СИНТЕЗ ДИСИЛИЦИДА ВОЛЬФРАМА В
ГАЛОГЕНИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ
Мамхегова Р.М., Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Ахметова Б.Х.,
Аргишева Е.О.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
ruzana_mam@mail.ru

В настоящей работе приводятся результаты электрохимического синтеза силицида вольфрама в галогенидно-оксидных расплавах. Подобраны оптимальные условия проведения электролиза WSi_2 : концентрационный состав расплава, режимы проведения электролиза, температура электролиза.

Ключевые слова: совместное электровосстановление, электрохимический синтез, ионные расплавы, силицид вольфрама

Введение

Высокотемпературные конструкционные материалы на основе силицидов тугоплавких металлов являются важнейшим альтернативным классом материалов, составляющим достойную конкуренцию специальным сплавам, интерметаллидам, керамикам, традиционно используемым при высоких температурах в окислительных средах. В частности, силициды вольфрама известны своей способностью сопротивляться окислению при нагреве на воздухе вплоть до температур свыше 1500°C . Поэтому находят все более широкое применение в разнообразных областях материаловедения в качестве конструкционных материалов для получения специальных изделий, составной части композиционных материалов, защитных покрытий, тонкопленочных устройств [1]. Также, известно, что именно введение в состав силицидов $(Mo,W)_5Si_3$, $(Mo,W)Si_2$ и $(Mo,W)_5Si_3C$ более тугоплавкого вольфрама позволяет управлять такими важными для практических приложений свойствами как, коэффициент термического расширения, особенности сопротивления коррозии при различных температурах, механические свойства и т.д. Благодаря этим уникальным свойствам, в последние годы растет практический интерес к использованию силицидов вольфрама как составляющие твердых растворов $(Mo,W)_5Si_3C$; $(Mo,W)Si_2$; $(Mo,W)_5Si_3$ в различных устройствах, работающих при высоких температурах в окислительных средах.

Силициды тугоплавких металлов получают в современной промышленности различными методами: газофазный синтез, термическое взаимодействие, твердофазное спекание, но все больший интерес вызывает

электрохимический метод синтеза металлоподобных тугоплавких соединений в ионных расплавах при высоких температурах (700—900°C) [2, 3].

Поэтому целью настоящей работы является высокотемпературный электрохимический синтез дисилицида вольфрама в ионных расплавах.

Методика и методы проведения исследования

Электролиз дисилицида вольфрама можно осуществить только в кинетическом режиме, при ведении электролиза с потенциалом выделения более электроотрицательного компонента (Si). При содержании в расплаве вольфрамата натрия более чем 1,5 масс. % в конечном продукте образуются следы силицида вольфрама и металлический вольфрам в большом количестве, если же концентрация вольфрамата натрия меньше 0,5 масс%, то в целевом продукте образуется преимущественно свободный кремний. Исходя из этого, нами опытным путем были подобраны оптимальные условия ведения электролиза силицида вольфрама.

Совместное электровосстановление ионов вольфрама и кремния проводилось на основе эвтектического расплава (KCl-KF)_{эвт}, содержащего в качестве источников вольфрама Na₂WO₄ (0,75 мас. %), источника кремния — SiO₂ (2 мас. %) при температуре 900 °C в потенциостатическом режиме ($E = -2,8$ В).

Электролит готовят расплавлением в электропечи смеси хлорида, фторида калия, вольфрамата натрия и оксида кремния в аллундовом тигле. В качестве анода использовался графитовый стержень, в качестве катода — вольфрамовый пруток. После окончания электролиза катод с осажденным продуктом в виде «груши» тщательно отмывается горячей дистиллированной водой многократной декантацией для избавления от солевой фазы. Затем катодный осадок высушивается в сушильном шкафу.

Характеризацию полученных соединений (катодных осадков) проводили с использованием комплекса современных методов анализа:

— рентгенофлуоресцентный элементный анализ — элементный анализатор Спектроскан МАКС-GV (НПО «Спектрон», РФ);

— рентгенофазовый метод — рентгеновский дифрактометр ДРОН-6 (НПП «Буревестник», РФ), рентгеновский дифрактометр D2 Phazer;

— дифракционный анализ — лазерный дифракционный анализатор Fritsch Analysette-22 (Nanotech);

— сканирующая электронная микроскопия — сканирующий растровый электронный микроскоп VEGA3 LMH (TESCAN).

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены результаты рентгенофлуоресцентного элементного анализа катодных осадков полученных электролизом расплава (KCl-

$\text{KF}_{\text{эвт.}}-\text{Na}_2\text{WO}_4(0,75 \text{ масс. \%})-\text{SiO}_2(2,0 \text{ масс. \%})$ при потенциале $E=-2,8 \text{ В}$ и $T=900 \text{ }^\circ\text{C}$. Анализ показал наличие в образце вольфрама и кремния.

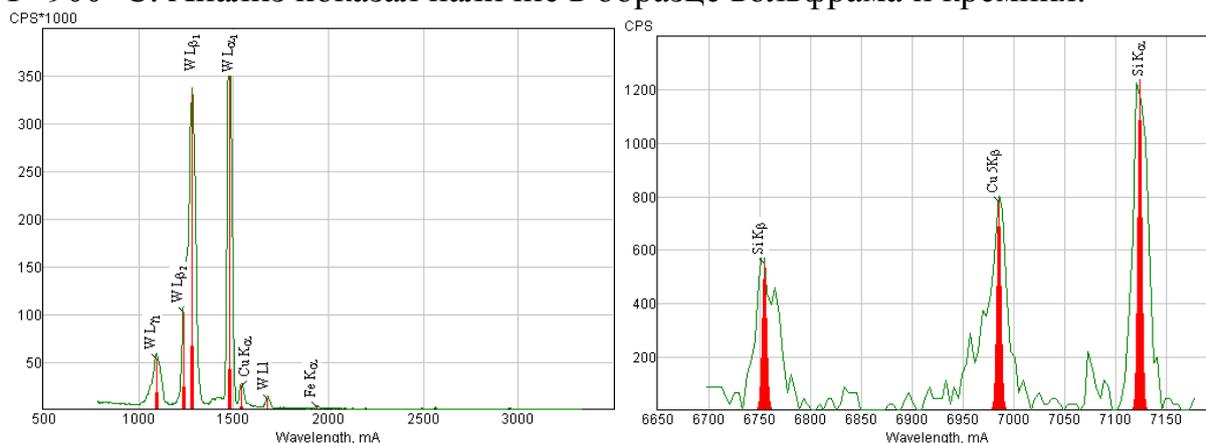


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентный анализ катодного осадка, полученного электролизом расплава $(\text{KCl-KF})_{\text{эвт.}}-\text{Na}_2\text{WO}_4$ (0,75 масс. %) - SiO_2 (2,0 масс. %) при $E=-2,8 \text{ В}$ и $T=900 \text{ }^\circ\text{C}$

На рис. 2 приведена рентгенограмма фазового анализа образца полученного электролизом расплава $(\text{KCl-KF})_{\text{эвт.}}-\text{Na}_2\text{WO}_4$ (0,75 масс. %) - SiO_2 (2,0 масс. %) при потенциале $E=-2,8 \text{ В}$ и $T=900 \text{ }^\circ\text{C}$.

На рентгенограмме видны интенсивные линии фаз дисилицида вольфрама (обозначены синим и зеленым маркерами), металлического вольфрама (обозначен малиновым маркером) и кремния (обозначен оранжевым маркером).

На рис. 3 представлен снимок образца, полученного электролизом расплава $(\text{KCl-KF})_{\text{эвт.}}-\text{Na}_2\text{WO}_4$ (0,75 масс. %) - SiO_2 (2,0 масс. %) при потенциале $E=-2,8 \text{ В}$ и $T=900 \text{ }^\circ\text{C}$ на сканирующем растровом электронном микроскопе VEGA3 LMH (TESCAN).

На рис. 4 представлен результат дисперсионного анализа порошков дисилицида вольфрама, полученных электролизом расплава $(\text{KCl-KF})_{\text{эвт.}}-\text{Na}_2\text{WO}_4$ (0,75 масс. %) - SiO_2 (2,0 масс. %) при потенциале $E=-2,8 \text{ В}$ и $T=900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Результаты дисперсионного анализа показали, что размер полученных порошков силицида вольфрама находится в интервале 2—30 микрометров.

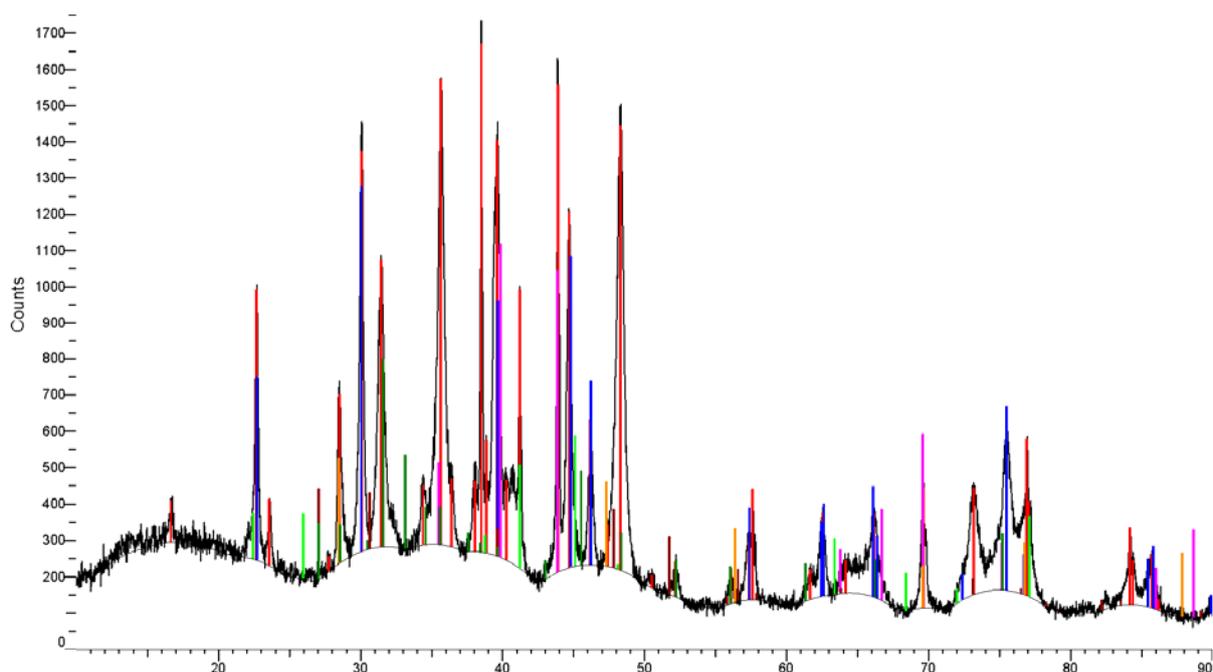


Рис. 2. Фазовый анализ катодного осадка, полученного электролизом $(\text{KCl-KF})_{\text{эвт.}}-\text{Na}_2\text{WO}_4$ (0,75 масс. %)- SiO_2 (2,0 масс. %), $E=-2,8$ В, $T=900$ °С

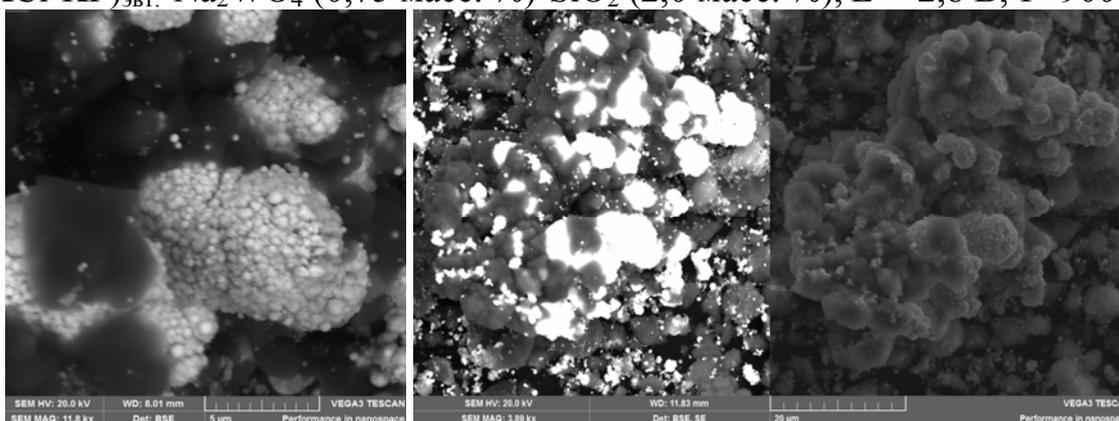


Рис. 3. Микроснимки дисилицида вольфрама. Растровый электронный микроскоп VEGA3 LMN. Электролит $(\text{KCl-KF})_{\text{эвт.}}-\text{Na}_2\text{WO}_4$ (0,75 масс. %)- SiO_2 (2,0 масс. %), $E=-2,8$ В, $T=900$ °С. Элементный состав: W, Si

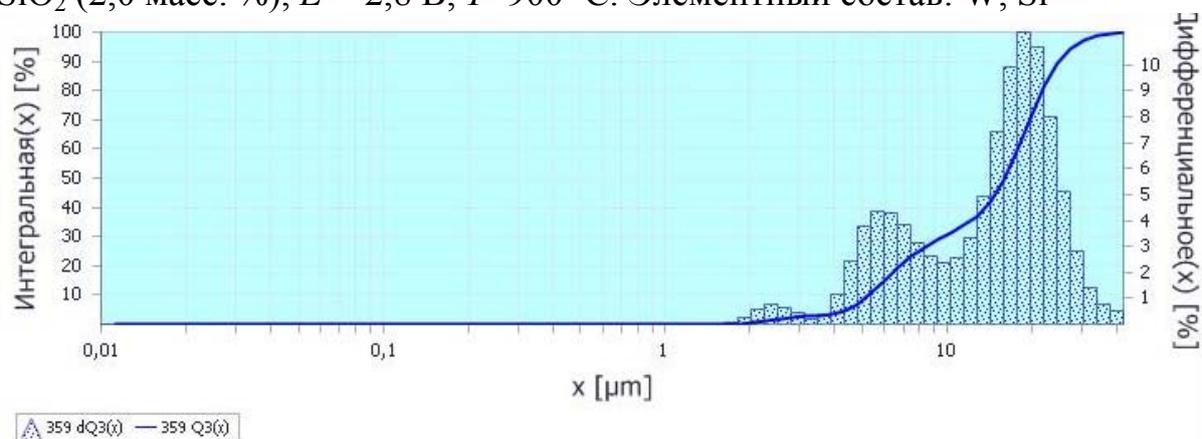


Рис. 4. Дисперсионный состав силицида вольфрама, полученного электролизом $(\text{KCl-KF})_{\text{эвт.}}-\text{Na}_2\text{WO}_4$ (0,75 масс. %)- SiO_2 (2,0 масс. %), $E=-2,8$ В, $T=900$ °С

Выводы

1. Фазовый анализ катодного продукта силицида вольфрама, полученный методом высокотемпературного электрохимического синтеза показал наличие трех фаз: W, Si, WSi₂.

2. Подобраны оптимальные условия ведения процесса электролиза: концентрация вольфрамата натрия (Na₂WO₄), потенциал ведения электролиза.

3. Установлен элементный, фазовый и дисперсионный состав катодного продукта силицида вольфрама, полученного электролизом расплава (KCl-KF)_{эвт.}-Na₂WO₄ (0,75 масс. %)-SiO₂ (2,0 масс. %) при потенциале $E=-2,8$ В и $T=900$ °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания № 2011/54 с кодом 2263.

Литература

1. Б.А. Гнесин, П.А. Гуржиянц, Патент РФ № 2160790, Композиционный жаропрочный и жаростойкий материал, Бюллетень № 35, 2000.
2. Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б. // Тез. докл. XVI Менделеевск. съезда по общ. и прикл. химии. М., 1994, Т. II. С. 531.
3. Гурин В.Н. Методы синтеза тугоплавких соединений переходных металлов и перспективы их развития // Успехи химии. 1972. Т. 41, № 4. С. 616—647.

HIGH-TEMPERATURE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF DISILICIDE TUNGSTEN HALIDE-OXIDE MELTS

Kushkhov H.B., Adamokova M.N., Mamkhegova R.M.,
Akhetova B.H., Argisheva E.O.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

In this work results of electrochemical synthesis of tungsten silicide are given in halide-oxide melts. The optimal parameters of electrolysis of WSi₂ are presented: melt composition, electrolysis regimes, electrolysis temperature.

Keywords: *joint electroreduction, electrochemical synthesis, ionic melts, tungsten silicide*

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРЕМНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИТАХ, ПОЛУЧЕННЫХ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂

Фекличев Е.Д., Захаров В.Н., Сенявин В.М.,
Асланов Л.А., Рыбалтовский А.О.

Московский государственный университет, Москва

Введение

В настоящее время весьма актуальной является задача внедрения наночастиц в полимерные материалы. Для импрегнации таких наночастиц как частицы нанокремния (нк-Si), стабилизированные различными органическими лигандами, требуются полимеры с большими порами. В данной работе предпринята попытка использовать для указанной цели такое явление как крейзинг полимеров.

Крейзинг полимеров (англ. crazing in polymers, от англ. craze — трещина) процесс образования упорядоченных фибриллярно-пористых структур при ориентационной вытяжке аморфных полимеров в адсорбционно-активных жидких средах [1].

Крейзинг полимеров является относительно новым, эффективным и высокотехнологичным подходом к созданию нанокомпозитных полимерных материалов и введению различного рода целевых добавок в полимерные пленки и волокна. Данная технология основана на создании пористой наноструктуры в объеме полимера, в которую при определенных условиях деформации возможно введение различных добавок, придающих волокну или пленке новые полезные свойства, например, негорючесть, бактерицидность и так далее.

Процесс зарождения, роста и последующей эволюции крейзов в полимерах представлен на рис. 1. Перспективным направлением использования технологии крейзинга является формирование поверхностного микро- и нанорельефа в полимерных пленках и волокнах в непрерывном режиме для улучшения их оптических характеристик. Наряду с крейзингованными полимерами в работе были использованы трековые полимерные мембраны полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с порами диаметром 50 нм [2].

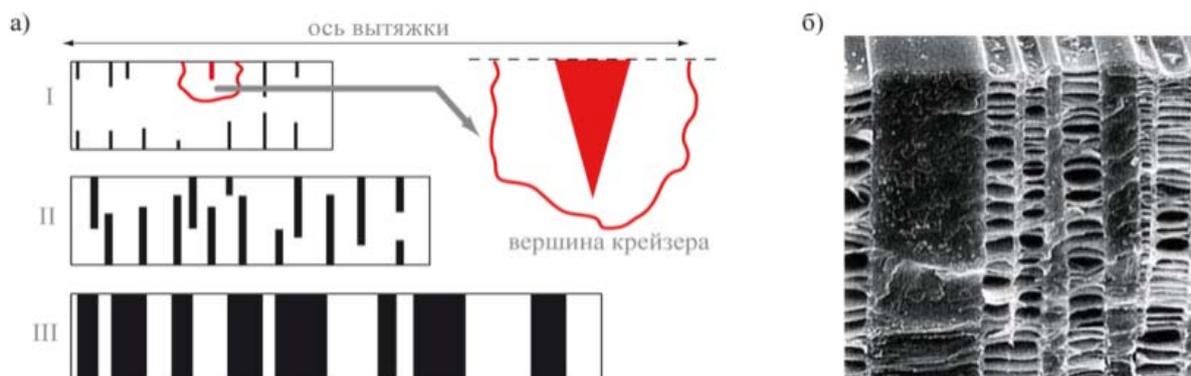


Рис. 1. *a* — схематическое изображение отдельных стадий крейзинга полимера: I — инициирование крейзов, II — рост крейзов, III — уширение крейзов; *б* — электронная микрофотография образца полиэтилентерефталата, деформированного в *n*-пропанол

Особенности синтеза нанокремния

Образец 1. Синтез нк-Si, стабилизированных перфторфенильными лигандами, выполнен согласно [3]. Средний размер аморфных нк-Si 4 нм.

Образец 2. Синтез нк-Si, стабилизированных перфторбутильными лигандами, выполнен по методике [4]. Средний размер нк-Si составил 4 нм.

Образец 3. Синтез нк-Si, стабилизированных фенильными радикалами, выполнен по методике, аналогичной [3]. Средний размер нк-Si 2,5 нм.

Размер частиц нанокремния определены методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР). Пришивка лигандов к поверхности нанокремния доказана методами ИК-спектроскопии, рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (EDX) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS).

Методика сверхкритической импрегнации

С использованием сверхкритического диоксида углерода (ск- CO_2) реализован процесс матричной иммобилизации фотолуминесцирующих нанокристаллов кремния (нк-Si) в пленках полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полипропилена (ПП), приводящий к формированию пленок фотолуминесцирующего нанокомпозита. Подход основан на эффекте набухания полимера в ск- CO_2 , эффективном транспорте наночастиц во внутренний свободный объем полимера с помощью ск- CO_2 и усадке полимера с введенными в его свободный объем наночастицами после сброса давления CO_2 , предотвращающей их последующую агглютинацию. Детальная методика содержится в работе [5].

Фотолюминесценция нанокompозитов

Спектры ФЛ образцов регистрировались на спектрофотометре «Cary Eclipse Varian» и были откорректированы с учетом спектральной аппаратной функции прибора. ФЛ возбуждалась импульсной ксеноновой лампой при длине волны 400 нм.

Из приведенных спектров видно, что во всех случаях интенсивность ФЛ нанокompозита существенно возростала по сравнению с ФЛ чистой пленки. Это связано с тем, что часть нк-Si проникла вовнутрь пор исследуемых полимеров и, по всей вероятности, участвует в усилении сигнала ФЛ от собственных центров, имеющихсЯ в матрице самой пленки. Такое усиление может происходить за счет передачи энергии от экситонов, рождающихся в ядрах нк-Si, этим центрам свечения.

В результате изучения спектров ФЛ нанокompозитов (рис. 2 и 3), нами было обнаружено, что характер люминесценции исходных полимерных композитов и композитов с внедренными наночастицами очень похож, то есть сам спектр, связанный с нк-Si, здесь не проявился. Детальный анализ спектров ФЛ в исследуемых нанокompозитах остается затруднительным из-за низкой интенсивности регистрируемого сигнала при работе с данным источником возбуждения в приборе (ксеноновая лампа в импульсном режиме, излучение которой пропущено через монохроматор).

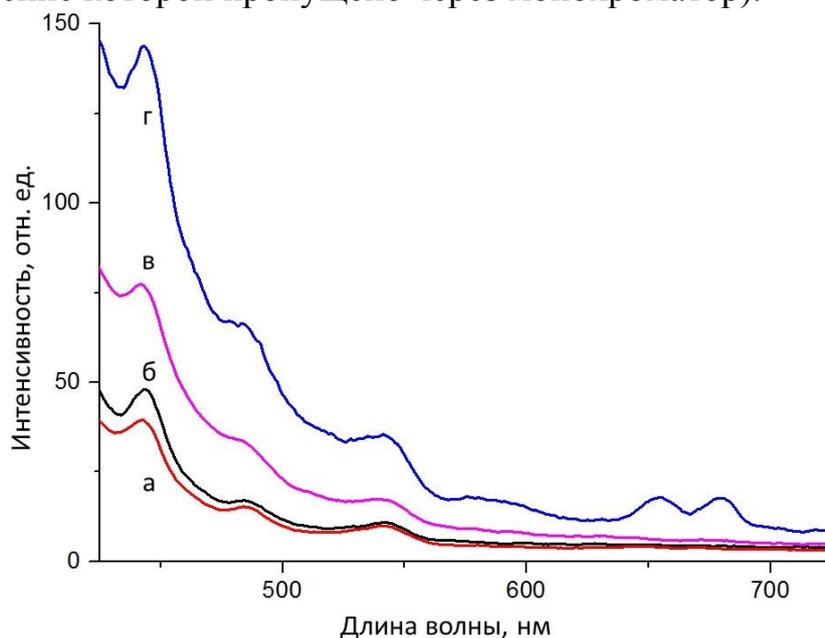


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции полимерного нанокompозита на основе полиэтилентерефталата с внедренными в сверхкритическом CO_2 частицами нанокремния: *а* – ПЭТФ; *б* - образец 1; *в* – образец 2, *г* – образец 3

Также спектры ФЛ образцов регистрировались на спектрофлуориметре HORIBA «FluoroLog 3 NanoLED» и были откорректированы с учетом спектральной аппаратной функции прибора. ФЛ возбуждалась лазерным светодиодом с длиной волны 344 нм и длительностью импульса

200 пс. Это позволяло получать более высокую мощность возбуждающего излучения, чем в первом случае.

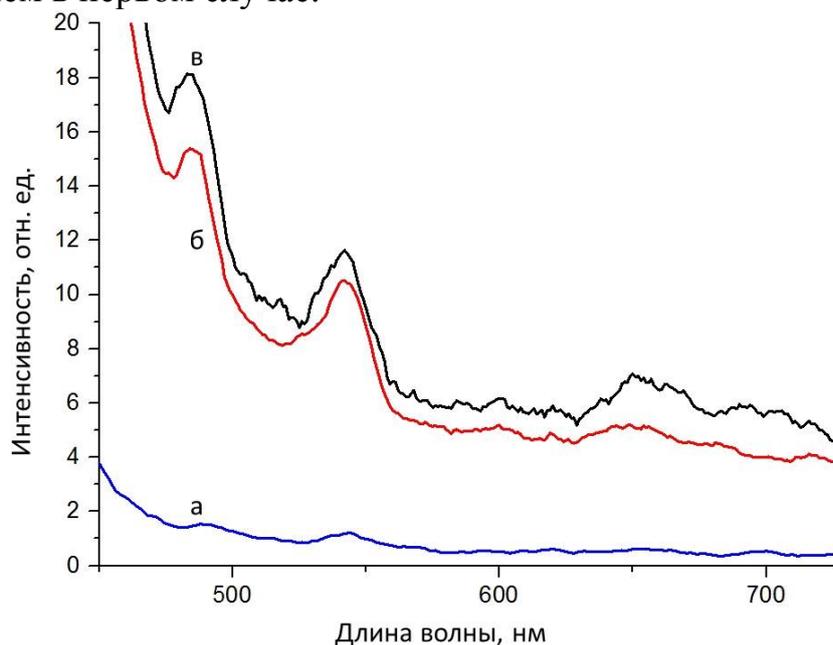


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции полимерного нанокompозита на основе полипропилена с внедренными в сверхкритическом CO_2 частицами нанокремния: *a* — ПП; *б* — образец 1; *в* — образец 2

Из приведенных спектров (рис. 4) видно, что в полученном полимерном композите с наночастицами кремния, стабилизированными перфторбутильными лигандами, появились две интенсивные полосы с пиками в районе ~ 450 нм и ~ 800 нм в отличие от исходной чистой пленки, которые можно отнести к свечению самих нк-Si. Этот факт подтверждает результат вхождения нк-Si вовнутрь пор исследуемого полимера. Такой вывод следует из сравнения соответствующих спектров ФЛ для образца 2 в данном полимерном нанокompозите (рис. 4б) и для дисперсии этих же самых частиц нанокремния в глине (1,2-диметоксиэтан) (рис. 4в).

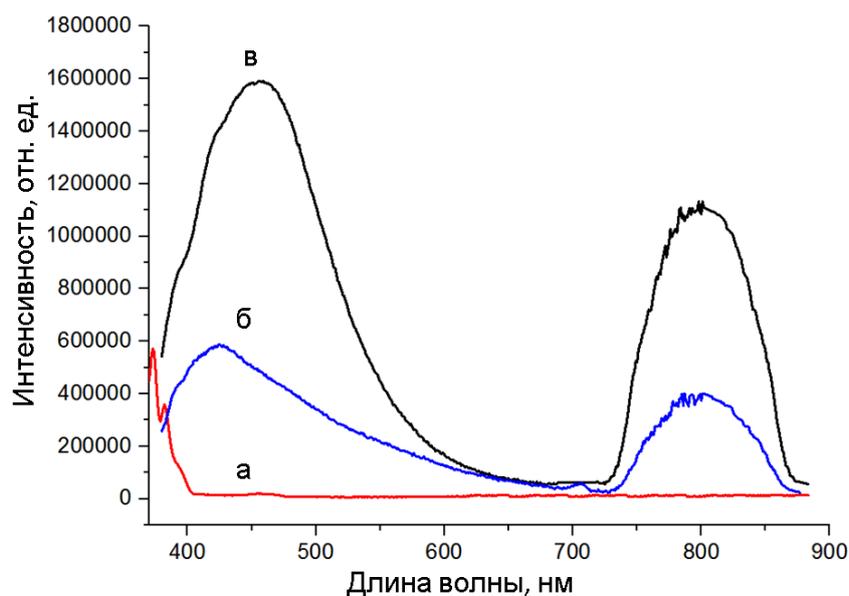


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции полимерного нанокompозита на основе ПЭТФ с внедренными в сверхкритическом CO_2 частицами нанокремния: *a* – ПЭТФ, *б* - образец 2; *в* – спектр ФЛ дисперсии образца 2 в глиме

Выводы

В работе использован новый подход к иммобилизации фотолюминесцирующих частиц нк-Si в матрице полимерного материала, основанный на использовании СКФ в качестве транспортной среды для доставки наночастиц в матрицу полимера. Реализован метод импрегнации нк-Si в специально подобранные пористые полимерные матрицы: подвергнутый крейзингу ПП, порошкообразный ПТФЭ и трековые мембраны на основе ПЭТФ.

На примере ПП обнаружен эффект усиления люминесценции композитов наноразмерными частицами кремния, который возникает, возможно, за счет передачи энергии высвечивания кремниевых частиц на центры свечения полимерной матрицы. Этот эффект требует дальнейшего экспериментального исследования.

Обнаруженная в образце 2 люминесценция наночастиц в районе 450 нм хорошо проявляется при лазерном возбуждении и относится, скорее всего, к самим наночастицам.

Авторы выражают благодарность сотруднику ИПЛИТ РАН Хайдукову Е. В. за помощь в проведении некоторых спектральных измерений.

Литература

1. А.Л. Волынский, Н.Ф. Бакеев // Высокомолекулярные соединения, Серия А, 2011, том 53, № 4, с. 1–13.

2. В.В. Волков, Б.В. Мчедlishvili, В.И. Ролдугин, С.С. Иванчев, А.Б. Ярославцев // Российские нанотехнологии, 2008, Т. 3, №11—12, с. 67—97.
3. А.С. Орехов, С.В. Савилов, В.Н. Захаров, А.В. Яценко, Л.А. Асланов // Координационная химия. 2014. Т. 40. No. 1. С. 3–7. Russian Journal of Coordination Chemistry. 2014. Vol. 40. No. 1. pp. 1–4. Pleiades Publishing. Ltd. 2014.
4. Л.А. Асланов, В.Н. Захаров, А.В. Павликов, С.В. Савилов, В.Ю. Тимошенко, А.В. Яценко // Координационная химия. 2013. Т. 39. No. 6. С. 323—328; Russian Journal of Coordination Chemistry. 2013. Vol. 39. No. 6. pp. 427–431. © Pleiades Publishing, Ltd. 2013.
5. В.Н. Баграташвили, С.Г. Дорофеев, А.А. Ищенко, В.В. Колташев, Н.Н. Кононов, А.А. Крутикова, А.О. Рыбалтовский, Г.В. Фетисов // Сверхкритические флюиды: теория и практика, 2010, Т.5, № 2, С.79—90.

SPECTRAL PROPERTIES OF NANOSILICON INTO POLYMER
COMPOSITES OBTAINED IN SUPERCRITICAL CO₂

Feklichev E.D., Zakharov V.N., Senyavin V.M.,
Aslanov L.A., Rybaltovskii A.O.

Moscow State University, Moscow

New method of immobilization of photoluminescent silicon nanoparticles into polymer matrix based on supercritical fluids as media for transportation of nanoparticles into polymer have been realized. Impregnation of silicon nanoparticles into special polymer matrix was proved by photoluminescence spectroscopy. PL spectra of the samples have been studied during their excitation by Xe lamp as well as by laser photodiode. The increase of luminescence intensity (Xe lamp is a source of excitation) of polypropylene doped with silicon nanoparticles vs emission of initial polypropylene matrix should be investigated in future. The nature of two bands in PL spectrum of nanosilicon (laser photodiode is a source of excitation) have been discussed briefly.

ЦВЕТНАЯ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОКРЕМНИЯ,
СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ
Иванников П.В., Кузьменков А.В., Габельченко А.И., Асланов Л.А.,
Захаров В.Н.

Московский государственный университет, Москва

Люминесценция нанокремния в видимом диапазоне спектра представляет большой практический интерес для нанофотоники и оптоэлектроники. Наиболее распространенным методом изучения люминесцентных свойств нанокремния является фотолюминесценция. Другим методом является катодолюминесценция (КЛ), позволяющая существенно увеличить плотность энергии возбуждения и повысить локальность исследований.

Особенности синтеза нанокремния

Существует большое разнообразие методов получения нанокремния, а также различные способы его стабилизации. Наиболее распространенными методами синтеза являются лазерная абляция [1], ионная имплантация [2], газофазовая эпитаксия [3] и методы препаративной химии [4]. В данной работе нанокремний синтезировался химическими методами.

Образец 1. В сосуд Шлэнка помещали магнитную мешалку, снабжали обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой на выходе и пропускали аргон. Затем добавляли 15 мл октана, 0,5 мл SiBr_4 и 1,38 мл $(\text{Et})_2\text{SiCl}_2$ из расчета мольного соотношения $\text{SiBr}_4:(\text{Et})_2\text{SiCl}_2$ как 30 к 70 %. Затем добавляли 0,85 г Mg в виде стружки, реакционную смесь перемешивали и на глицериновой бане нагревали до 110 °С. Время реакции — 48 часов. После охлаждения получили светло-желтую дисперсию в верхней части сосуда Шлэнка и осадок черного цвета.

Образец 2. Сосуд Шлэнка продували аргоном, снабжали магнитной мешалкой и добавляли в него 15 мл диглима и 0,480 г Na. Содержимое нагревали до 100 °С на глицериновой бане. Натрий диспергировался до шариков размером 1—3 мм в диаметре.

К дисперсии натрия в диглиме при 110 °С добавляли 0,550 г ионной жидкости (1,3-диметилимидазолий йодид) и через 3 мин добавляли 0,5 мл SiBr_4 . Время реакции — 2 часа.

После охлаждения до 35 °С для стабилизации дисперсии нанокремния в этот же сосуд Шлэнка в токе аргона добавили 0,170 г LiAlH_4 . Реакция восстановления шла при комнатной температуре при перемешивании в течение 14 часов. Образовалась желтая дисперсия и темный осадок.

Методы исследования

Исследования описанных выше образцов проводилось в растровом электронном микроскопе (РЭМ) «STEREOSCAN МК ПА» оборудованном аналитической приставкой GA-Group CCL3i в режимах цветной катодолюминесценции в реальных цветах (ЦКЛ) [5, 6] и цветной катодолюминесценции высокого спектрального разрешения (ЦКЛВСП) [7]. Для спектрального анализа КЛ излучения в реальных цветах используются широкополосные перекрывающиеся светофильтры, имеющие максимумы пропускания на длинах волн 450 нм – В, 540 нм – G и 670 нм – R, аналогичные по своим характеристикам применяемым в цветном телевидении. Для спектрального анализа с высоким спектральным разрешением используется набор из 11 светофильтров с полосой пропускания ~ 30 нм, имеющие максимумы полос пропускания на длинах волн 420, 450, 481, 510, 540, 570, 600, 640, 680, 720, 760 нм. Система смены фильтров и набор узкополосных светофильтров позволяет строить оценочные КЛ-спектры со спектральным разрешением порядка 30 нм. Использование в данной системе для спектрального анализа светофильтров и высокочувствительных фотоэлектронных умножителей позволяет получить максимально возможную чувствительность, что дает возможность исследовать радиационно-нестойкие материалы при малых токах электронного зонда и малых дозах облучения.

Исследование изменения сигнала КЛ нанокремния от дозы электронного облучения производилась следующим образом. На образце формировались участки с различной дозой облучения путем варьирования времени, тока пучка и размера раstra (рис. 1). Из-за принципиальной сложности измерения абсолютной величины дозы облучения использовались относительные измерения. Облученный таким образом образец далее исследовался при малых токах пучка в режимах ЦКЛ и ЦКЛВСП. Так как время получения набора ЦКЛ и ЦКЛВСП изображений много меньше времени экспозиции при облучении, а токи пучка при исследовании выбирались минимально возможные, то влияние облучения в процессе исследования на получаемый результат удалось сделать пренебрежимо малым.

Результаты

Методом ЦКЛ и ЦКЛВСП в растровом электронном микроскопе исследовались синтезированные образцы нанокремния. Основной целью исследований являлось изучение спектральных характеристик КЛ и стойкости образцов к облучению электронами различных энергий.

Исследуемые образцы нанокремния имели достаточно интенсивную КЛ в видимом диапазоне спектра. На рис. 1а. приведено РЭМ-изображение порошка нанокремния, полученное в режиме ЦКЛ в реальных цветах.

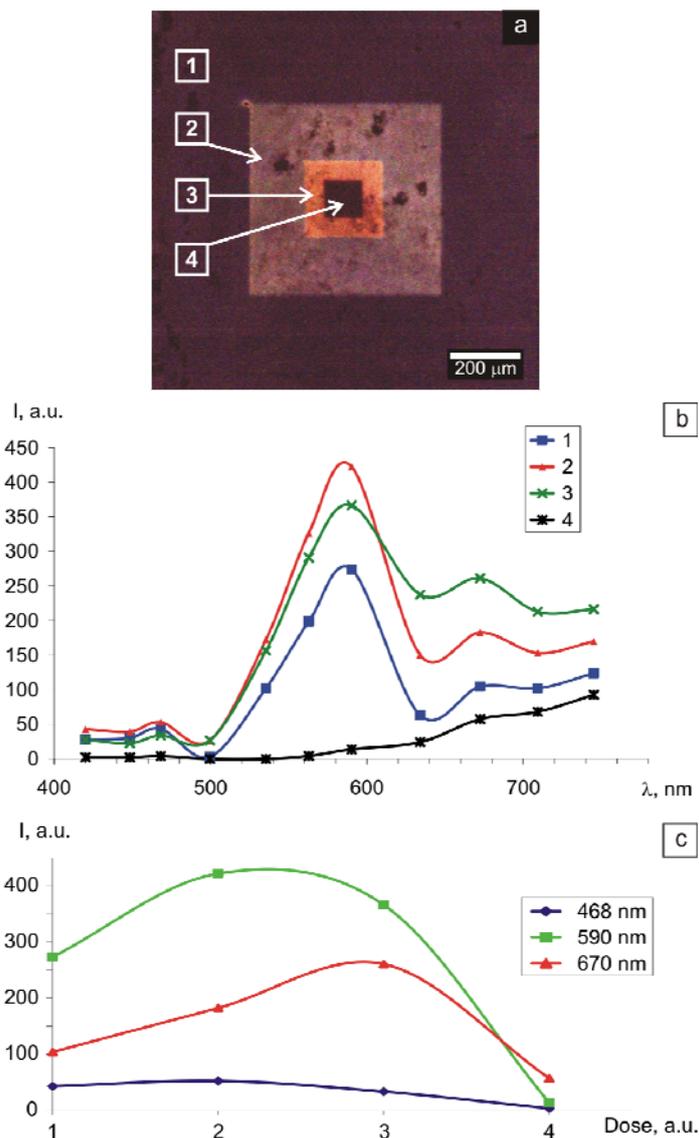


Рис. 1. Зависимость КЛ nc-Si от дозы облучения электронным пучком с энергией 18 кэВ. Nc-Si стабилизированы этилами (образец 1): *a* — области с разной дозой облучения порошка nc-Si, РЭМ-изображение в режиме цветной КЛ в реальных цветах, *b* — оценочные спектры КЛ для разных доз облучения, *c* — изменение интенсивности КЛ в зависимости от дозы облучения

Различные области образца имеют различную дозу облучения электронами с энергией 18 кэВ. Область 1 имеет минимальную дозу облучения, область 4 – максимальную. Для образца 1 были получены оценочные спектры в режиме ЦКЛВСП (с узкополосными светофильтрами) рис. 1б. Видно, что при начальном облучении люминесценция заметно усиливается, а при дальнейшем облучении пропадает. На рис. 1с. представлена динамика изменения интенсивности линий в спектре КЛ от дозы облучения (в отн. ед.).

Одним из возможных объяснений данных зависимостей может быть связано с изменением поверхностных состояний нанокремния, отвечающих за КЛ. Для фотолюминесценции нанокремния аналогичная гипотеза

выдвинута в работе [8]. При начальной малой дозе облучения электронами количество активных поверхностных состояний – центров люминесценции — растет из-за очистки поверхности от летучих примесей. Далее, с увеличением дозы облучения выше определенного порога происходит сильное уменьшение интенсивности КЛ. Это может быть обусловлено тем, что при большой дозе облучения электронами, возможно, происходит разрыв связей кремний-лиганд и образование висячих связей, которые и гасят КЛ.

Для выявления влияния остатков ионной жидкости в исследуемых образцах на спектр КЛ было проведено сопоставление соответствующего спектра образца 2 со спектром КЛ эталонной ионной жидкости. Результат представлен на рис. 2. Линия в районе 670 нм в полученных спектрах связана с остатками ионной жидкости.

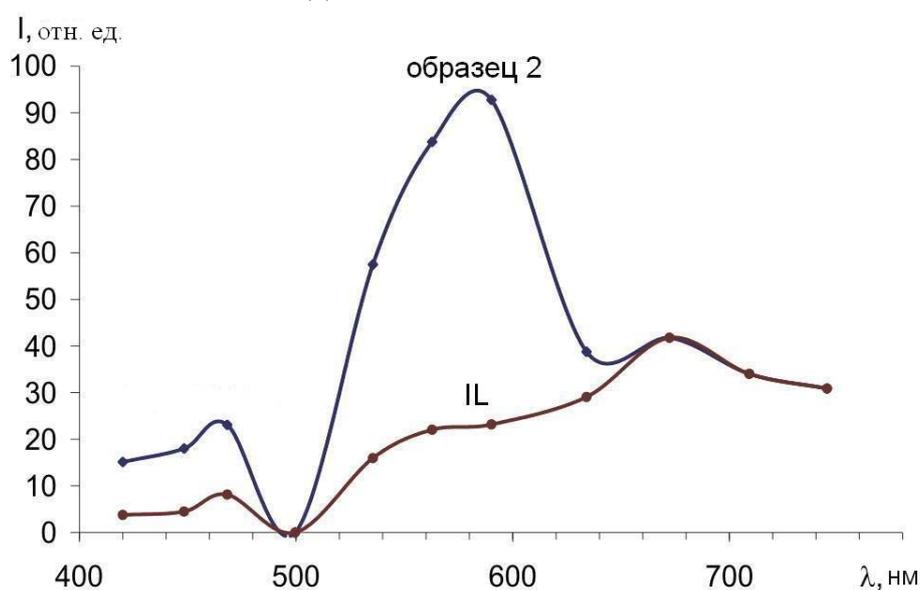


Рис. 2. Оценочные спектры катодолюминесценции nc-Si (образец 2) и ионной жидкости ИЛ

Выводы

Впервые исследована ЦКЛ нанокремния, стабилизированного органическими лигандами. Обнаружен эффект зависимости интенсивности и спектрального состава катодолюминесценции от дозы облучения электронами с энергией 9—18 кэВ. Для исследованных образцов при малых дозах облучения наблюдается увеличение интенсивности линий КЛ, связанных с нанокремнием, и существенное уменьшение соответствующих интенсивностей КЛ при больших дозах облучения.

Литература

1. Umezu I., Nakayama Y., Sugimura A. Formation of core-shell structured Silicon nanoparticles during pulsed laser ablation // J. Appl. Phys. – 2010. - V. 107. - P. 094318.

2. Mayandi J., Finstad T.G., Foss S., Thogersen A., Serincan U., Turan R. Ion beam synthesized luminescent Si nanocrystals embedded in SiO₂ films and the role of damage on nucleation during annealing // *Surface & Coating Technology*. - 2007. - V. 201. - P. 8482-8485.
3. Acciarri M., Binetti s., Bollani M., Fumagalli L., Pizzini S., von Konel H. Properties of nanocrystalline silicon films grown by LEPECVD for photovoltaic applications // *Solar Energy Mat. And Solar Cells*. - 2005. - V. 87. - P. 11-24.
4. Orekhov A.S., Savilov S.V. , Zakharov V.N., Yatsenko A.V., Aslanov L.A. The isolated flat silicon nanocrystals (2D structures) stabilized with perfluorophenyl ligands // *J. Nanopart. Res.* - 2014. - V. 16. - UNSP 2190.
5. Saporin G. V., Obyden S. K. Color display of videoinformation in the SEM: principles and applications to physics, geology, soil sciences, biology and medicine // *Scanning*. - 1988. - V. 10. – N 3.- P. 87 - 106.
6. Obyden S.K. , Ivannikov P.V. , Saporin G.V. Color Cathodoluminescence Display in the Scanning Electron Microscope of Deep Relief Surfaces // *Scanning*. - 1997. - V. 19. - N 8. - P. 533 – 540.
7. Obyden S.K., Philipp M., Ivannikov P.V., Saporin G.V., Dronov S.V., Kirukhin S.Y.: Approximation of CL-spectra by Monochrome CL-Images Taken with the Aid of Narrow-band Optical Filter Set // *Scanning*. - 2000. - V. 22, - N 2, - P. 107.
8. Асланов Л.А., Захаров В.Н., Павликов А.В., Савилов С.В., Тимошенко В.Ю., Яценко А.В. Синтез и свойства нанокремния, стабилизированного бутильными и перфторбутильными лигандами // *Координационная химия*. - 2013. - Т. 39. - N 6. - С. 323 – 328.

COLOURED CATHODOLUMINESCENCE OF
NANOSILICON STABILIZED WITH ORGANIC LIGANDS

Ivannikov P.V., Kuzmenkov A.V.,
Gabelchenko A.I., Aslanov L.A., Zakharov V.N.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow

Coloured cathodoluminescence of nanosilicon stabilized with organic ligands was investigated for the first time. The effect of cathodoluminescence intensity as well as its spectral region of emission vs doze of irradiation with electrons possessing energy of 9—15 keV was revealed. For the samples under investigation, one can observe the increase of cathodoluminescence line intensities at low exposure to radiation doze and essential decreasing of the same line intensities for large radiation doze treatment.

Keywords: *nanosilicon, cathodoluminescence, organic ligands, ionic liquids*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ
СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ GaN-Si
Харламов Н.А.¹, Сушков В.П.¹, Каргин Н.И.², Кузнецов Г.Д.¹

¹Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», Москва

²Национальный исследовательский ядерный университет
«МИФИ», Москва

Одним из направлений создания энергоэффективных оптоэлектронных устройств является применение нитридов III группы [1]. Вполне естественно, что ведется поиск наиболее целесообразных гетероструктур на их основе с применением различных монокристаллических подложек. Одним из вариантов можно рассматривать систему $n\text{-GaN-p-Si}$ с наличием буферного слоя из SiC или AlN, обеспечивающих высокое структурное совершенство монокристаллического слоя из нитрида галлия.

В настоящем материале представлены результаты моделирования параметров солнечного элемента (СЭ) на основе гетероструктуры $n\text{-GaN-p-Si}$, конструкция которого представлена на рисунке 1.

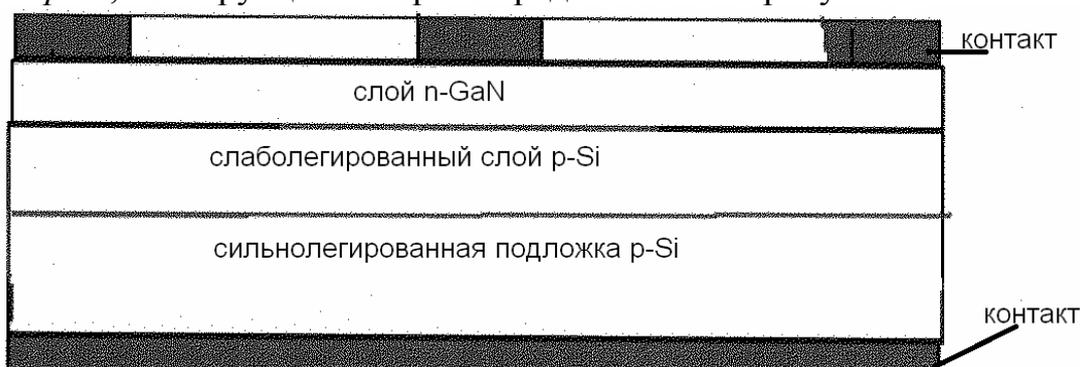


Рис. 1. Конструкция солнечного элемента на основе структуры $n\text{-GaN-p-Si}$

Получены энергетические диаграммы компьютерным моделированием с помощью программы SimWindows для систем $n\text{-GaN-p-Si}$, $p\text{-GaN-n-Si}$ и $n\text{-GaN-nAlN-p-Si}$. На рисунке 2 представлена диаграмма гетероперехода $n\text{-GaN-nAlN-p-Si}$.

Создание СЭ на основе гетероперехода $p\text{-GaN-n-Si}$ невозможен, так как дырки, генерируемые излучением в $n\text{-Si}$ области, не могут попасть в $p\text{-GaN}$ -область из-за большого разрыва валентных зон на границе гетероперехода. Создание СЭ на основе гетероперехода $n\text{-GaN-p-Si}$, возможно, так как электроны, генерируемые излучением в $p\text{-Si}$ области, могут легко попасть в $n\text{-GaN}$ область. Создание СЭ на основе гетероперехода $n\text{-GaN-nAlN-p-Si}$ (см. рисунок 2) в принципе возможно, но проблематично, так как электроны, генерируемые излучением в $p\text{-Si}$ области, могут попасть в $n\text{-GaN}$ область только в том случае, если они смогут преодолеть высокий энергетический барьер на гетеропереходе $n\text{-AlN-p-Si}$ за счет ту-

нелирования. Моделирование тунелирования при толщине n -AlN слоя в 1 нм не дало положительного результата и требует дальнейшего исследования. В итоге в качестве основного варианта рассматривалась конструкция n -GaN- p -Si.

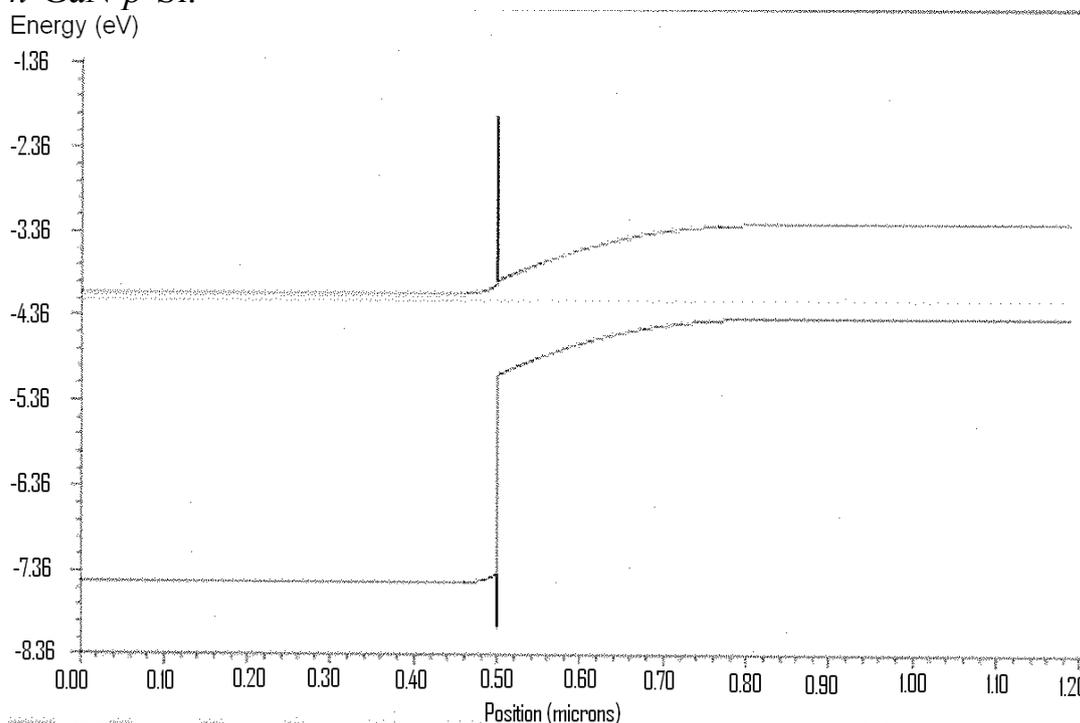


Рисунок 2. Энергетическая диаграмма гетероперехода n -GaN- n AlN- p -Si

Получены результаты моделирования характеристик n -GaN- p -Si солнечного элемента со следующими параметрами: толщина слоя n -GaN слоя $d_{GaN} = 50$ нм, толщина p -Si слоя, в котором происходит генерация неравновесных носителей заряда излучением, составила $d_{Si} = 20$ мкм, концентрация доноров в n -GaN области $N_d = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, концентрация акцепторов в p -Si области $N_a = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, время жизни инжектированных носителей заряда в p -Si слое $\tau = 1 \cdot 10^6$ с. Было установлено, что изменение d_{GaN} в пределах от 30 до 500 нм, N_d в пределах от $1 \cdot 10^{17}$ до $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и τ в пределах от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ с не влияют на результаты моделирования СЭ. Это обстоятельство существенно смягчает требования к технологии получения гетероструктуры, в особенности к эпитаксии n -GaN слоя.

Полученные значения КПД в 14,35 % при $1 \cdot \text{AM } 1,5$ и 21,10 % при $1000 \cdot \text{AM } 1,5$ можно считать достаточно высокими. Преимущество использования этих элементов на подложках кремния с концентраторами солнечной энергии перед солнечными элементами на основе AlGaAs на подложках арсенида галлия состоит в существенно меньшей стоимости подложек и в их значительно большей теплопроводности.

Литература

1. Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы / Тезисы докладов 7-ой Всероссийской конференции, Санкт-Петербург, 2010.

УТОЧНЕННАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ SiC-ALN

Харламов Н.А.¹, Кузнецов Г.Д.¹,
Сафаралиев Г.К.², Евсеев В.А.¹, Билалов Б.А.²

¹Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», Москва

²Дагестанский государственный университет, Махачкала

Твердые растворы квазибинарной системы $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ представляют значительный интерес для устройств экстремальной электроники благодаря тому, что их ширина запрещенной зоны изменяется от 2,9 эВ в чистом карбиде кремния до 6,2 эВ в чистом нитриде алюминия [1].

Однако получить твердые растворы на основе нитридов III группы с различным составом компонент не позволяет, по существующим представлениям, наличие области несмешиваемости на диаграмме состояния. Рассчитанная Зангвилем (Zangvil) и Рухом (Ruh) фазовая диаграмма системы SiC-AlN показывает наличие твердого раствора выше температуры 2300 К и отсутствие растворимости ниже ее (рисунок, кривая 3) [2].

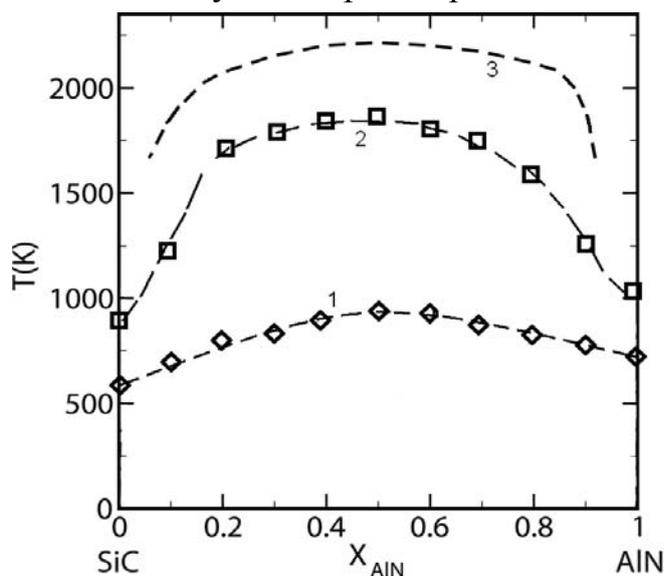


Рисунок. Расчетные фазовые диаграммы для системы SiC-AlN: 1 — кластерная модель; 2 — классическая модель; 3 — расчет Зангвила и Руха. Точками отмечены результаты наших расчетов по классической и кластерной модели

Несмотря на предположение о тенденции к несмешиваемости при более низких температурах синтеза, последние экспериментальные результаты показывают возможность получения пленок твердых растворов $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ во всем диапазоне составов при x от 1 до 0. Получены обнадеживающие результаты по получению монокристаллических слоев $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$ на монокристаллической подложке карбида кремния при температуре около 1000 °С [3].

В настоящей работе рассматривается обоснование возможности образования твердых растворов в системе SiC-AlN с использованием кластерной модели формирования конденсированной среды.

Анализируются экспериментальные результаты по получению твердых пленок магнетронным распылением поликристаллической мишени твердого раствора $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ с содержанием AlN при $x = 0,3$ и $0,5$. Мишени были получены холодным прессованием субмикронных порошков SiC и AlN с последующим спеканием при температуре $1700\text{—}1800\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере азота. Рентгеновская дифрактометрия показала, что материал мишени состоит из двух гексагональных фаз, отличающихся периодами решеток. Количественно фаза 2H составляет 98 %, 4H — 2 %. Осаждение пленок на подложку осуществлялось как без ее предварительного нагрева, так и при различных температурах до $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Результаты по определению фазового и элементного состава полученных пленок методами рентгеновской дифрактометрии, вторичной ионной масс-спектрометрии и Оже-спектроскопии показал во всех случаях как наличие всех элементов твердого раствора, так и самого твердого раствора. Вся совокупность имеющихся экспериментальных результатов по получению пленок твердых растворов в системе SiC-AlN магнетронным распылением позволила рассмотреть метод кластерного замещения при образовании твердого раствора и уточнить фазовую диаграмму квазибинарной системы по результатам расчетов энергии образования (см. рисунок).

Для расчетов критической температуры образования твердых растворов, ниже которой раствор распадается на две фазы, было использовано уравнение Беккера: $T_{\text{кр}} = \Omega/R(1+2x)$, где R — газовая постоянная, Ω — параметр взаимодействия.

Параметр взаимодействия определяет термодинамическую устойчивость твердых растворов. В наиболее обобщенном виде параметр взаимодействия можно выразить как сумму деформационной, электростатической, структурной и вакансионной составляющих соответственно: $\Omega = \Omega_i + \Omega_e + \Omega_s + \Omega_v$.

Было сделано предположение, что в твердом растворе $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ не происходит замещение анионов в катионной решетке и наоборот. В данном случае существенно снизилось значение как деформационной, так и электростатической составляющей. Параметр взаимодействия для системы $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ в приближении кластерной модели замещения составил $3,8\text{—}5,2$ ккал/моль. Рассчитанная на основе этих значений критическая температура показана на рисунке (кривая 1). Для сравнения на него нанесены результаты расчета по классической модели (кривая 2) и расчеты, предложенной Зангвилем и Рухом (кривая 3).

Как следует из рисунка, критическая температура, рассчитанная по формуле (3), ниже, чем следует из расчетов, предложенных Зангвилем и Рухом. Тем не менее, область несмешиваемости достаточно велика, и образование однородных твердых растворов при температурах ниже 1000 K возможно только в областях малых концентраций, что не согласуется с последними экспериментальными данными. По этой причине для уточнения

фазовой диаграммы была предложена кластерная модель образования твердых растворов в системе SiC-AlN.

Все кластеры $(\text{SiC})_m(\text{AlN})_n(\text{SiC})_i(\text{AlN})_p$ строятся из двухатомных слоев SiC и AlN вдоль плоскости гексагональной оси C и имеют низкие энергии образования $\Delta E_f \leq 0,045$ эВ на пару анион-катион (анион — Si, Al; катион — C, N). Конфигурации кластеров, в которых Si и Al смешиваются в (001)-катион-слоях, а C и N смешиваются в (001)-анион-слоях, демонстрируют более высокие энергии образования ($0,05 \text{ эВ} \leq E_f \leq 0,65 \text{ эВ}$).

Таким образом, экспериментальные результаты по получению пленок твердого раствора в системе $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ магнетронным распылением мишени позволило уточнить механизм образования твердого раствора при низких температурах с использованием представлений по кластерному замещению, основанному на наличии низкоэнергетических метастабильных состояний структуры в системе SiC-AlN. Наличие таких метастабильных слоистых структур позволяет объяснить, почему на практике удается синтезировать пленки твердых растворов $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ в диапазоне $0 < x < 1$, несмотря на сильную тенденцию к несмешиваемости.

Литература

1. Г.К. Сафаралиев. Твердые растворы на основе карбида кремния. М.: Физматлит, 2011, 296 с.
2. A. Zangvil and R. Ruh // J. Am. Ceram. Soc., 71 (10), 884 (1988).
3. Возможности ионного распыления для получения пленок твердых растворов на основе карбида кремния / Г.Д. Кузнецов, Б.А. Билалов, Г.К. Сафаралиев, С.Б. Симакин / Труды IV Российско-Японского семинара «Перспективные технологии и оборудование для материаловедения микро- и нанoeлектроники». М.: МИСиС – ULVAC, 2006.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ И
ОБЪЕМНЫХ ДЕФЕКТОВ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю., Соколов Д.Н.,
Новожилов Н.В., Михайлов А.С., Андрийчук А.П., Карташов И.В.

Тверской государственной университет, Тверь

В настоящее время степень влияния объемных (поверхностных) дефектов (вакансий) на термодинамические и структурные характеристики наночастиц, остается малоизученной. Так, например, известно, что можно оценить такой критический размер нанобъема в кристалле, при котором вероятность существования в нем наведенного дефекта резко падает, т.е. существует некий критический размер, выше которого кристаллы обязательно содержат дефекты.

Кроме того, в работе [1] показано, что нанокристаллы одного и того же размера в разных системах могут быть как бездефектными, так и содержать значительное количество дефектов; следовательно, размерный фактор не является универсальной величиной. Должны существовать другие причины, определяющие дефектность структуры. Возможно, важную роль в этом играет состав нанокристаллов.

С одной стороны, изменение состава приводит к уменьшению энергии дефектов упаковки и облегчает их образование. С другой стороны, определенное влияние может оказывать и неравномерное распределение легирующего компонента внутри нанокристалла. Такое неравномерное распределение может приводить к локальному изменению упругих характеристик и облегчению зарождения дефектов в таких местах. Согласно [2] в компактированных нанокристаллических материалах могут содержаться три типа дефектов: отдельные вакансии, вакансионные агломераты или нанопоры, образующиеся в тройных стыках кристаллитов и большие поры на месте отсутствующих кристаллитов. Кроме того, моделирование поверхностных вакансий актуально с точки зрения изучения взаимодействия зонда сканирующего туннельного микроскопа с образцом [3]. Таким образом, проблема исследования причин появления дефектов и их влияния, в том числе на термодинамические и структурные характеристики наночастиц, остается, безусловно, актуальной и требует дополнительного исследования.

В рамках настоящей работы нами произведено исследование влияния вакансий на термодинамические и структурные характеристики в нанокластерах золота. В целях реализации компьютерного эксперимента нами была разработана компьютерная программа, в основу работы которой был положен метод Монте-Карло [4]. Для описания взаимодействия между атомами в кластере использовался многочастичный потенциал Гупта [5].

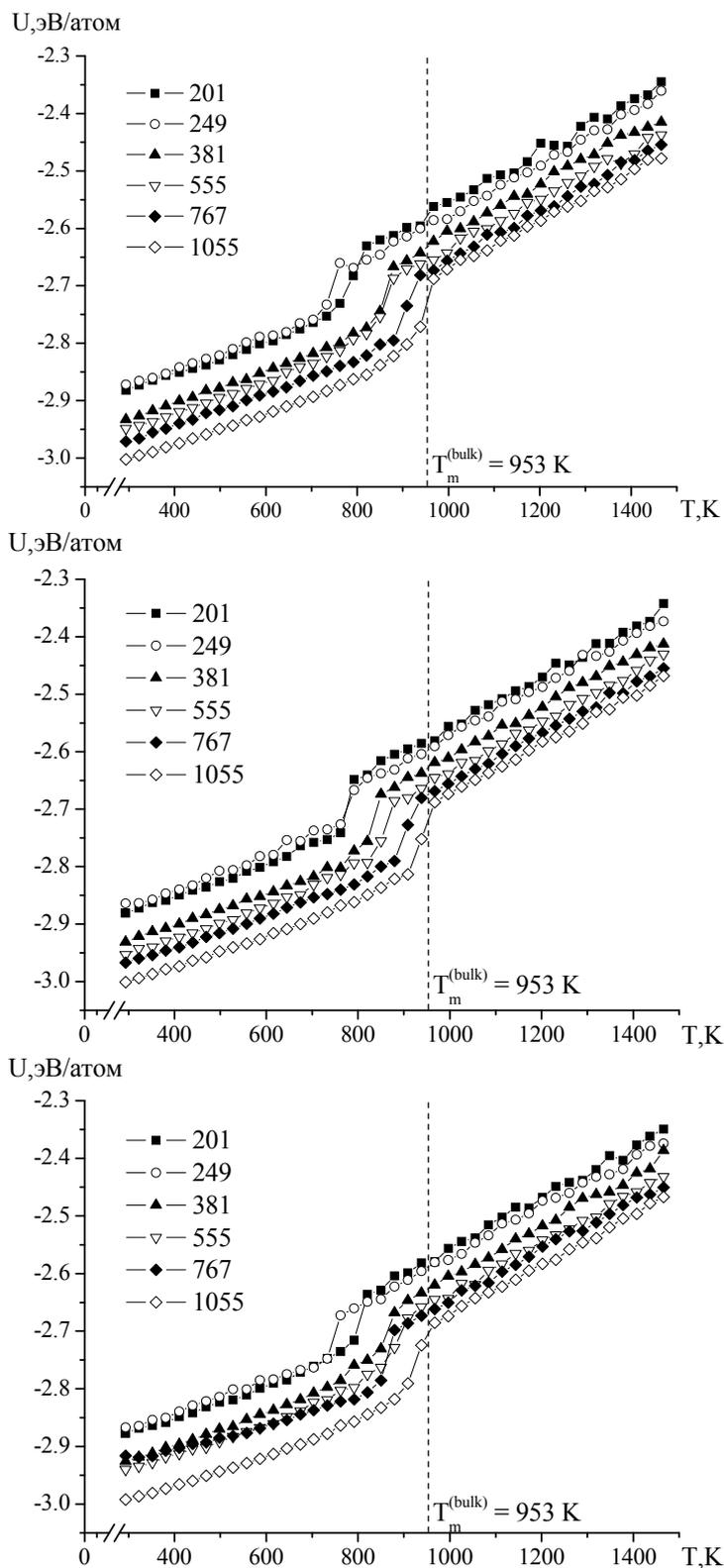


Рис. 1. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров алюминия. Доля поверхностных дефектов: 5 (верхний), 10 (средний), 15 %. (нижний рисунок)

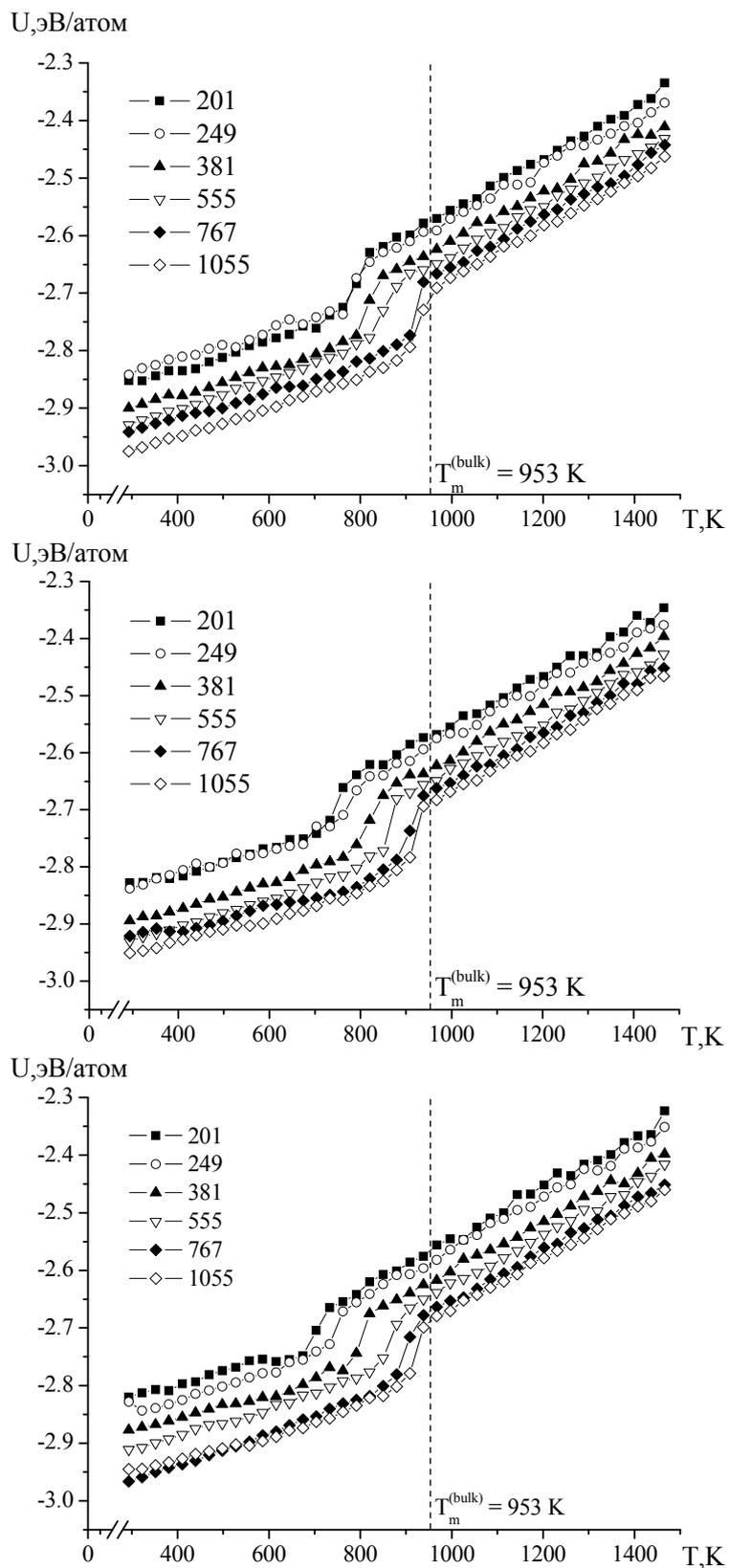


Рис. 2. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров алюминия. Доля объемных дефектов: 5 (верхний), 10 (средний), 15 %. (нижний рисунок)

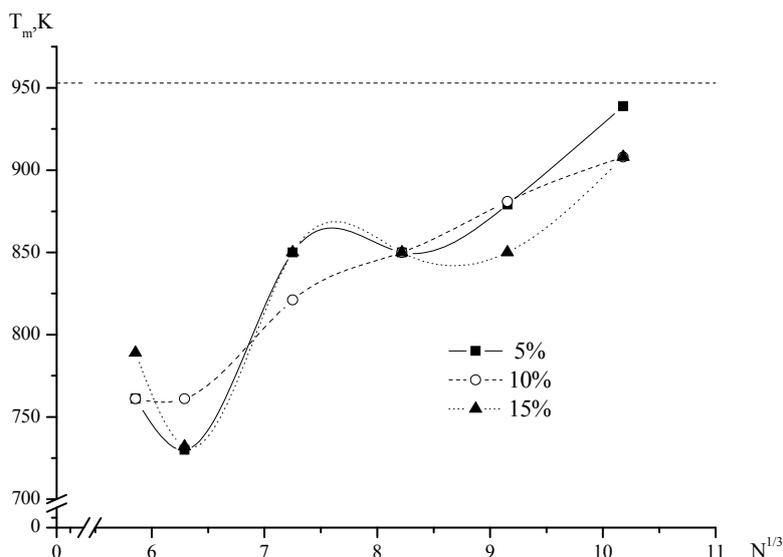


Рис. 3. Размерные зависимости температуры плавления для нанокластеров алюминия при доле поверхностных дефектов от 5 до 15 %. Сплошные кривые — аппроксимация расчетных значений, пунктиром обозначена макроскопическая температура плавления алюминия

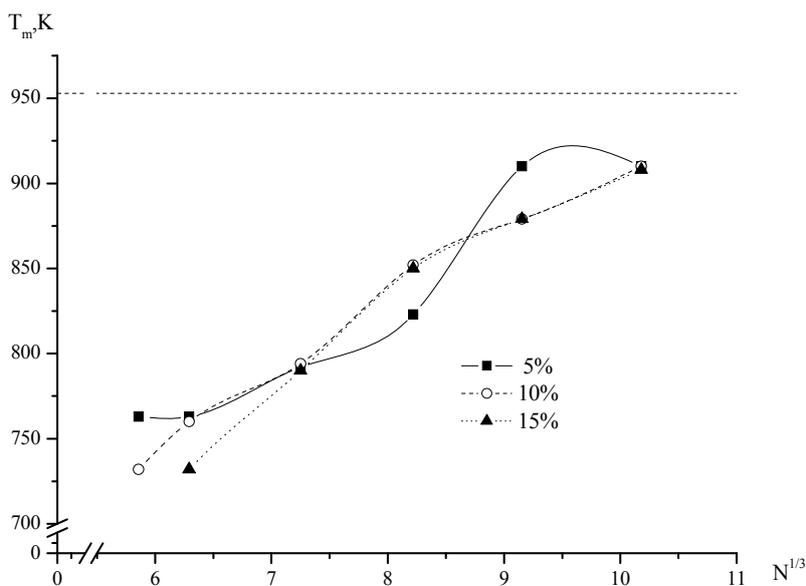


Рис. 4. Тоже при доле объемных дефектов от 5 до 15 %

Нами было проведено сравнительное исследование плавления и кристаллизации нанокластеров алюминия, содержащих от 43 до 1055 атомов, при наличии объемных и поверхностных дефектов (вакансий). Для моделирования эволюции наночастиц при изменении их температуры и диаметра была использована расчетная схема, применявшаяся нами ранее [6]. Фазовый переход первого рода обнаруживается по скачку (излому) на калорической кривой, т.е. зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии $U(T)$ системы наночастица – пар. Рассмотрим подробно особенности поведения моделируемой системы вблизи фазового перехода

твердое тело – жидкость при наличии объемных и поверхностных дефектов (вакансий). На рис. 1, 2 представлены температурные зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров различного размера, полученные при нагревании до температур существенно выше точки плавления с шагом $\Delta T \sim 30K$ (сплошные кривые – аппроксимация расчетных значений, пунктиром обозначена макроскопическая температура плавления алюминия). Видно, что при определенной температуре, увеличивающейся с ростом числа частиц в кластере, происходит скачок (излом) внутренней энергии соответствующий фазовому переходу (твердое тело \rightarrow жидкость). Чтобы излишне не загромождать рисунок интервалы ошибок для значений энергии не приводятся (значение относительной ошибки составляют не более 1—2 %). Учитывая качественную зависимость $T_{melt}(R) \sim T_{melt}(N)$ плавление «идеального» нанокластера (т.е. кластера, не содержащего объемных (поверхностных) дефектов (вакансий)) происходит при более высокой температуре, чем для нанокластеров, имеющих подобные дефекты в структуре. Для размерной зависимости температуры плавления нанокластеров $T_{melt}(R)$, содержащих объемные (поверхностные) дефекты (вакансий), наблюдается скачкообразное поведение и существенная зависимость как от радиуса кластера (количества частиц в нем), так и от концентрации объемных (поверхностных) дефектов (вакансий) (см. рис. 3,4). Отметим, что при малых размерах нанокластерах, именно он в большей мере определяет численное значение температуры плавления, тогда как при больших размерах, концентрация объемных (поверхностных) дефектов (вакансий) является определяющим фактором.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-03-00119-а).

Литература

1. Абросимова Г.Е., Аронин А.С. Влияние размера на совершенство структуры нанокристаллов на основе Al и Ni // ФТТ. – 2008. – Т. 50. – Вып. 1. – С. 154-158.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. – 415 с.
3. Соколов Д.Н. и др. О моделировании термических эффектов при взаимодействии зонда сканирующего туннельного микроскопа с образцом / Тезисы докладов IX Международной научно–практической конференции «Нанотехнологии производству», 2013. – С. 29-30.
4. Metropolis N. et al. Equation of state calculations by fast computing machines // Journal of Chemical Physics. – 1953. – V. 21. – № 16. – P. 1087-1092.

5. Gupta R.P. Lattice relaxation at a metal surface // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – №. 12. – P. 6265-6570.
6. Сдобняков Н.Ю. и др. Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта // ФММ. – 2011. – Т. 111. – № 1. – С. 15-22.

SIMULATION OF THE VOLUMETRIC AND
SURFACE DEFECTS IN GOLD NANOPARTICLES

Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Sokolov D.N., Novozhilov N.V.,
Mikhailov A.S., Andriychuk A.P., Kartashov I.V.

The Monte-Carlo method has been used to study the effect of volumetric and surface defects (vacancies) on the thermodynamic and structural properties in gold nanoclusters. The interactions between the atoms described by Gupta's many-body potential. It is established that in the simulation of metals in the nanoparticles volumetric and surface defects (vacancies), deviations in the recorded values of the melting temperature and the specific total surface energy with respect to the defectless nanoparticles.

Keywords: *volumetric and surface defects, phase transition, gold nanoparticles*

КОМПОЗИЦИОННЫЙ ГРАНУЛИРОВАННЫЙ
ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ
ПРОМЫШЛЕННОГО И БЫТОВОГО СТЕКЛОБОЯ

Апкарьян А.С., Смирнов Г.В.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

Основное преимущество пеностекла, по сравнению с известными теплоизоляционными материалами, заключается в уникальном сочетании теплоизоляционных и конструкционных свойств, что дает возможность использовать этот материал в различных отраслях промышленности.

Цель настоящей работы – получение гранулированного пеностекла на основе отходов предприятий стекольной промышленности, производителей стеклопакетов и деревообрабатывающего производства с использованием алюмосиликатной керамики из минерального сырья Томской области. В работе предполагалось решить две основные задачи:

- 1) обосновать возможность производства пеностекла экономически дешевым и доступным сырьем;
- 2) решить экологическую проблему утилизации стеклобоя и возвращение его в промышленность.

Использование боя стекла вследствие неоднородности его химического состава создает существенные трудности для получения пеностекло-керамики со стабильными заданными свойствами. Высокими технологическими свойствами для производства пеностекла обладают стекла, содержащие в своем составе SiO_2 — 60...72,5 %; Fe_2O_3 — 0...2,5 %; CaO — 46,0 %; MgO — 1,5...2,5 %; Na_2O — 12,5...15,0 %; Al_2O_3 — 1,2...1,57 % [1].

Одним из поставщиков боя оконного стекла являются предприятия, изготавливающие оконные стеклопакеты. Отличительной особенностью этого сырья, по сравнению с другими видами стекла, является низкое содержание Al_2O_3 , что необходимо учитывать при расчете рационального состава шихты.

Немаловажным источником стеклобоя является бутылочное зеленое стекло. Этот вид стекла обладает высоким содержанием Fe_2O_3 — 0,65 %, Al_2O_3 — 4,0 %, Na_2O — 14,5 %, что является положительным фактором для процесса пенообразования.

При выборе боя стекла исходили из того, чтобы в них содержались оксиды щелочных металлов, что позволяет интенсифицировать процессы плавления стекломассы и вспенивания пеностекла, а также понижать количество дополнительно вводимого с другими компонентами щелочного компонента.

Вторым важным составляющим шихты для предлагаемого пеностекла является глинистая порода. Глина придает пластичность массе и способствует формообразованию, что очень важно при процессе гранулирования.

Важнейшее из требований к сырью — вспучивание при обжиге. Вспучиваемость характеризуется коэффициентом вспучивания: $K_{\text{в}} = V_{\text{к}} / V_{\text{с}}$,

где V_k — объем вспученной гранулы пеностекла; V_c — объем сухой сырцовой гранулы до обжига.

Второе требование к глине (в значительной степени связанное с первым) — легкоплавкость. Температура обжига не должна превышать $1250\text{ }^\circ\text{C}$, и переход значительной части наиболее мелких глинистых частиц в расплав должен обеспечить достаточное размягчение и вязкость массы. В противном случае образующиеся при обжиге газы свободно выйдут, не вспучив материал.

Третье важнейшее требование — необходимый интервал вспучивания, под которым понимают разницу между предельно возможной температурой обжига и температурой начала вспучивания глины. За температуру начала вспучивания принимается температура, при которой получается пеностеклокерамика с плотностью гранулы до $0,2\text{—}0,3\text{ г/м}^3$. Предельно возможной температурой обжига считается температура оплавления поверхности гранул.

Для производства пеностекла использовались глины Кандинского месторождения. Отличительной особенностью этой глины является преобладание в ее химическом составе SiO_2 — $70,73\%$ и Fe_2O_3 — $5,68\%$.

Третьим компонентом, вводимым в состав шихты, был высокотемпературный углеродный газообразователь, в качестве которого использовался кокс.

Четвертым компонентом, вводимым в состав шихты, были древесные опилки.

Основная цель ввода в состав шихты пеностекла древесных опилок:

- увеличить температуру гранул и газов в период вспенивания;
- обеспечить равномерное температурное поле по сечению гранулы;
- увеличить объем газа в период пенообразования;
- увеличить парциальное давление газа внутри гранулы;
- получить поры одинакового размера и равномерно распределенные по сечению гранулы.

В данной работе предлагается вводить древесные опилки в шихту в период тонкого помола стекла. Этим обеспечивается измельчение опилок до древесной муки с получением высокого значения коэффициента формы древесного волокна (отношение длины к толщине) — 4.

Помол дробленого стекла проводили до размера частиц с удельной поверхностью $4000\text{ см}^2/\text{г}$. совместно с коксом, глиной и древесными опилками. Полученная шихта затворялась водой. После достижения требуемой пластичности, из шихтовой массы влажностью $10\text{—}15\%$ формовались гранулы размером $5\text{—}10\text{ мм}$.

Исследования процесса сушки сырцовых гранул показало, что использование глины, как связующего компонента, позволяет осуществлять сушку в диапазоне температур $300\text{—}400\text{ }^\circ\text{C}$, при этом развитие термодеструкционных процессов в системе не наблюдается. Выявлено, что связанная

влага благоприятно влияет на протекание процесса вспучивания пеностекляной смеси, поэтому нет необходимости высушивать гранулы до достижения равновесной влажности по всему объему сырцовых гранул.

В результате синтеза объемный вес гранул пеностеклокерамики, независимо от типа печи, составил 260—280 кг/м³. Установлено, что наибольшим колебаниям средней плотности, в связи с изменением температуры вспучивания, подвержены пеностекляные смеси, содержащие в своем составе наименьшее количество влаги. Совместное присутствие воды и углерода при температурах 830—850 °С ведет к взаимной реакции с образованием водяного газа.

На рисунке 1 изображена гистограмма распределения пор гранул пеностеклокерамики состава: бой стекла, кокс, глина красная, древесные опилки. В результате синтеза в гранулах данной композиции наблюдается наличие достаточно большого количества малых пор (31 пора на 1 мм²) размером 0,104—0,278 мм². Количество относительно больших пор размером 0,311—0,608 мм² (17 пор на 1 мм²), но они разрознены и находятся в окружении малых пор. Перегородки в гранулах обладают высокой прочностью, так как они в большей степени насыщены легкоплавкой глиной и меньшим количеством углерода. В результате механическая прочность гранул на сжатие составила 1,74 МПа. Увеличение количества пор и изменение их размеров способствовало увеличению кажущейся (насыпной) плотности 260—280 кг/м³. Коэффициент теплопроводности изделий составил 0,075 Вт/м°С. Образцы имеют внутри серый цвет и на поверхности серо-коричневый (рисунок 2). При спекании гранул происходит сочетание физических и физико-химических процессов, которые определяют заданную направленность структурообразования. Как показали эксперименты - основные факторы, влияющие на устойчивость процесса вспучивания стекломассы, в своем количественном выражении должны находиться в следующих пределах.

1. Температура процесса вспучивания — 830—850 °С.
2. Вязкость стекломассы при температуре вспучивания — 3200 Па·с
3. Поверхностное натяжение — $3,4 \cdot 10^3$ Н/м

Парциальное давление газовой фазы с повышением температуры нарастает, начиная с температуры на 50—70 °С выше температуры размягчения стекла, при этом давление газовой фазы увеличивается постепенно в интервале температур, совпадающем с температурным интервалом, обеспечивающим рабочую вязкость стекломассы — 600—830 °С.

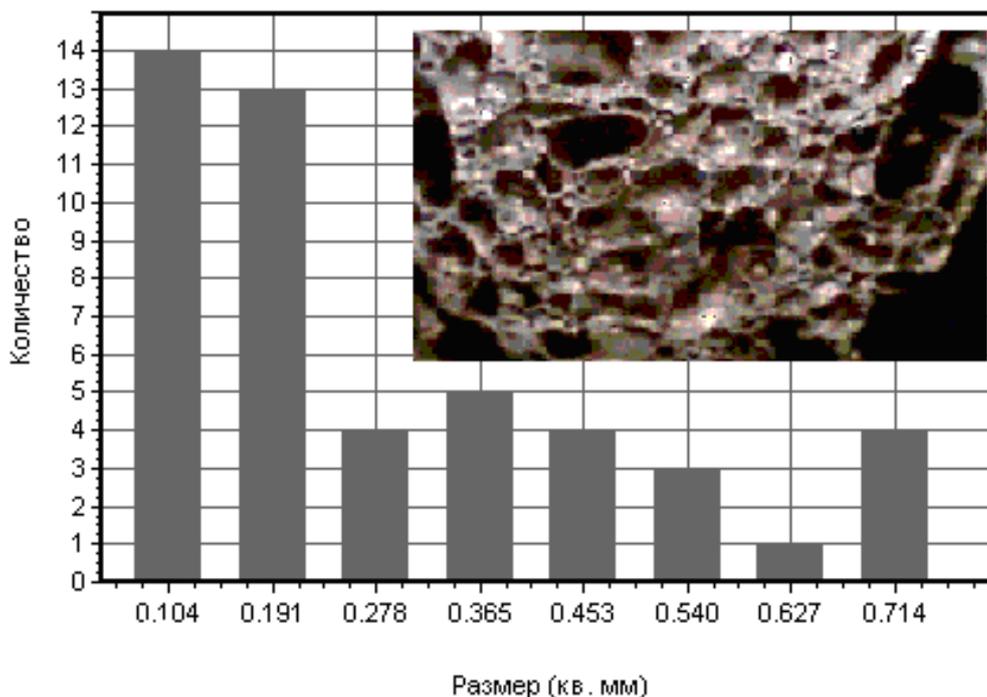


Рисунок 1. Гистограмма распределения пор по количеству и размерам

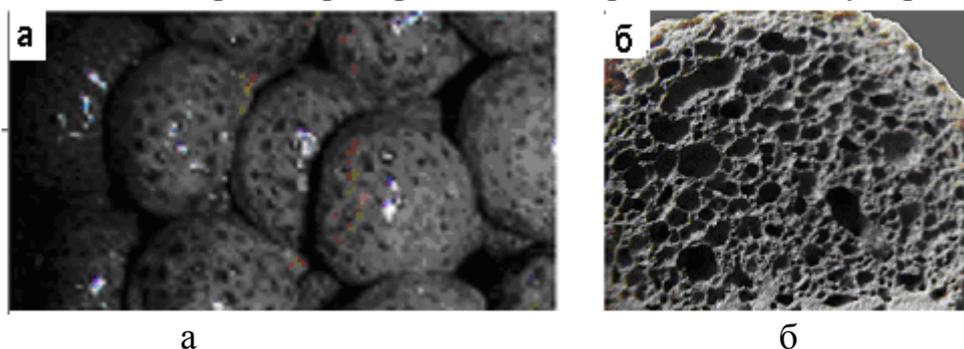


Рисунок 2. Гранулы пеностеклокерамики: *а* — гранулы диаметром 8—10 мм; *б* — шлиф гранулы

Гранулы попадают непосредственно в зону с температурой 400 °С и со скоростью 28 град./мин. достигают температуры вспучивания 830 °С, при этом частицы стекла размягчаются. Наличие глины в гранулах повышает температуру размягчения с 600 °С (шихта без глины) до 720 °С. Вязкость стекла и глины при этом велики и вспучивание при температуре 720 °С практически не происходит. При подъеме температуры до 830 °С и изотермической выдержке 5—10 минут снижается вязкость и начинается процесс спекания частиц — образуется стеклокерамическая масса. При подъеме температуры на 70—110 °С выше температуры размягчения сульфат натрия вступает в реакцию с углеродом кокса. Рациональный состав шихты подобран так, что парциальное давление газов ниже силы поверхностного натяжения расплава. Это способствует образованию мелких закрытых пор, а поверхность гранул имеет гладкую глазурованную поверхность. Наибольшее количество пор имеют размер от 0,191 до 0,104 мм² — 65 % и от 0,278 до 0,714 мм² — 35 %.

Исследования, проведенные с гранулами, подтвердили, что предел прочности при сжатии, главным образом, зависит от средней плотности, толщины и механической прочности перегородок (рисунок 3).

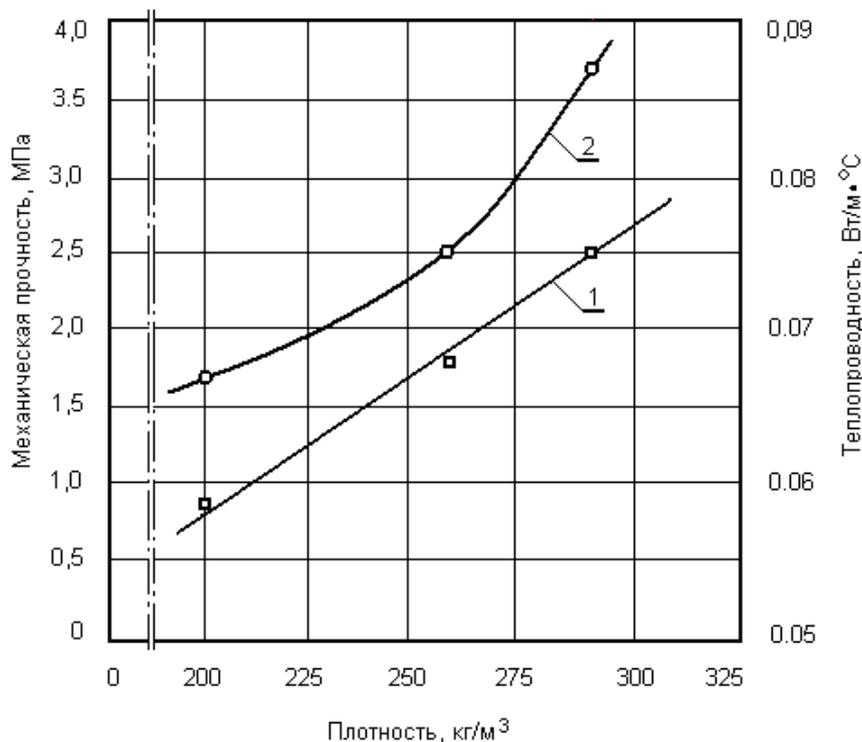


Рисунок 3. Зависимость эксплуатационных свойств глины от плотности пеностеклокерамики: 1 — механическая прочность (МПа); 2 — теплопроводность (Вт/м°С)

Химический состав перегородок был исследован на рентгенофлуоресцентном спектрометре «Bruker S4 Pioneer». В результате анализа было выявлено, что в химическом составе перегородок преобладают: углерод — 75,0 %, железо — 17,1 %, медь — 3,32 %, кремний — 2,05 %, алюминий — 0,792 %, магний — 0,392 %, калий — 0,256 %, натрий — 0,203 %, кальций — 0,19 %, сера — 0,163 %, никель — 0,118 %, оксиды и их соединения, которые образуют стеклокерамическую массу и характеризуют структуру перегородок.

Таким образом, исходя, из результатов исследования, следует, что ввод легкоплавкого керамического наполнителя — красной глины, способствует увеличению механической прочности гранул на сжатие до 1,74 МПа и снижению водопоглощения до 2,6 %. Впервые применены в качестве органических добавок древесные опилки, что способствует увеличению температуры гранул и газов в период порообразования.

Литература

1. Кудяков А.И., Свергунова Н.А., Иванов М.Ю. Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированной жидкостекольной композиции. Томский государственный архитектурно-строительный университет, 2010. С. 203.

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИЯ ТРУБОПРОВОДОВ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫМ МАТЕРИАЛОМ — ПЕНОСТЕКЛОКЕРАМИКОЙ

Апкарьян А.С., Смирнов Г.В.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск
Томский государственный университет систем
управления и радиоэлектроники (ТУСУР), Томск

Одной из основных задач в развитии экономики является экономия топливно-энергетических ресурсов. Приоритетная роль в решении этой задачи энергосбережения принадлежит высокоэффективной промышленной тепловой изоляции.

Тепловая изоляция применяется практически во всех отраслях промышленности в энергетике, химической, нефтеперерабатывающей, металлургической, пищевой, легкой и т.д. Особенную роль она играет в области теплоэнергетики при теплоизоляции трубопроводов больших диаметров.

Трубная теплоизоляция предназначена для изоляции труб различного назначения, она увеличивает срок эксплуатации трубопроводов, снижает потери тепла, а также обеспечивает безопасность использования.

На сегодняшний день на рынке строительных материалов существует большое количество разновидностей трубной изоляции, которые отличаются друг от друга назначением и природой самого материала. К трубной изоляции относятся различные покрытия, ленты, теплоизоляционные материалы, антикоррозионные эмали, термоусаживающие манжеты и многое другое. Они должны обладать рядом технологических свойств: предотвращать появление коррозии на поверхности труб, устойчивостью к абразиву, химической стойкостью, высокими теплоизоляционными свойствами и защищать трубы от перепадов температур.

Современная промышленность выпускает большую разновидность изоляционных материалов для трубопроводов. К ним относятся такие как: штапельное стекловолокно (URSA, ISOVER, Тисма, KNAUF и т. д.); цилиндры теплоизоляционные на основе базальта (Теплорок, Rockpipe, Rockwool, Paroc); изоляция на основе каучука (K-Flex, Armaflex); базальтовые маты (Rockwool, Paroc, Nobasil); маты минераловатные на основе доменных шлаков и др. Продукция для изоляции труб широко используется в самых различных сферах, начиная от вентиляционных воздуховодов и заканчивая газо- и нефтепроводами. Современные технологии позволяют изолировать трубы в полевых условиях, а также действующих трубопроводов [1—3].

Цель работы — получение гранулированного теплоизоляционного стеклокерамического материала — пеностеклокерамики на основе стекольных отходов, глинистого сырья Томской области и органических добавок.

Объект исследований — изделия из пеностеклокерамики для теплоизоляции труб.

Предмет исследований — процессы теплообмена в трубопроводах при использовании различных типов теплоизоляционных материалов. Определение теплоизоляционных свойств скорлупы из пеностеклокерамики в сравнении с другими материалами.

Высокими теплоизоляционными свойствами обладают гранулы пеностеклокерамики, патент РФ № 2374191 «Способ получения гранулированной пеностеклокерамики», авторы Апкарьян А.С., Христюков В.Г. После завершения синтеза во вращающейся печи гранулы размером 8—10 мм находятся в пиропластическом состоянии. Это дает возможность формовать из них изделия различных геометрических форм — плиты, сегменты, цилиндры, скорлупы и др. Таким образом, технологический регламент изготовления гранул способствует производству, как гранул, так и изделий из них. Для изготовления теплоизоляционных материалов из гранул пеностеклокерамики возможно также использование технологии склеивания гранул. При определении эффективности теплоизоляционных материалов для теплоизоляции труб необходимо знать:

- физико-технические характеристики теплоносителей;
- физико-технические характеристики труб;
- физико-технические характеристики теплоизоляционных материалов.

Тепловые потери через изолированную поверхность подающих и обратных трубопроводов тепловых сетей при надземной прокладке и при толщине изоляции $\delta_{из}$, м, следует определять по формуле (1), а термические сопротивления, входящие в эту формулу, — по формуле (2). В качестве температур внутренней и наружной сред t_v и t_n принимаем расчетные температуры теплоносителя и окружающего воздуха.

Расчет потерь тепла через теплоизоляционный слой был выполнен для трубопроводов, расположенных на открытом воздухе с температурой теплоносителя 110 °С. Математическая постановка рассматриваемой задачи примет следующий вид [4]:

$$q_1 = \pi K(t - t_0) / R_1, \quad (1)$$

где

$R_1 = [(1/\alpha_1 d_1) + (1/2\lambda_2) \ln(d_n/d_y) + (1/2\lambda_{из1}) \ln(d_{из1}/d_n) + (1/2\lambda_{из2}) \ln(d_{из2}/d_{из1}) + (1/\alpha_2 d_{из2})]$, (2)
 q_1 — плотность теплового потока, проходящего через конструкцию, Вт/м²;
 t — температура теплоносителя, °С; t_0 — температура окружающей среды, принимаемая равной средней температуре отопительного периода ($t_0 = -5,2$ °С); d_y — условный диаметр трубопровода, м; d_n — наружный диаметр трубопровода, м; $d_{из}$ — наружный диаметр теплоизоляционной скорлупы, м; α_1 — коэффициент теплоотдачи от теплоносителя внутренней поверхности трубы, Вт/(м²°С); α_2 — коэффициент теплоотдачи от наружной поверхности изоляции Вт/(м²°С), принимаемый равным 29 Вт/(м²°С) согласно Приложению 9, СНиП 2.04.14-88 Тепловая изоляция оборудова-

ния трубопроводов. М.,1999; λ , $\lambda_{из}$ - коэффициент теплопроводности материала трубопровода и теплоизоляционной скорлупы соответственно, Вт/(м °С); K - коэффициент дополнительных потерь, учитывающий потери тепла через теплопроводные включения в теплоизоляционных конструкциях, обусловленных наличием в них крепежных деталей и опор. $K=1,2$. Определяется по Приложению 9, СНиП 2.04.14-88 «Тепловая изоляция оборудования трубопроводов». М.1999.

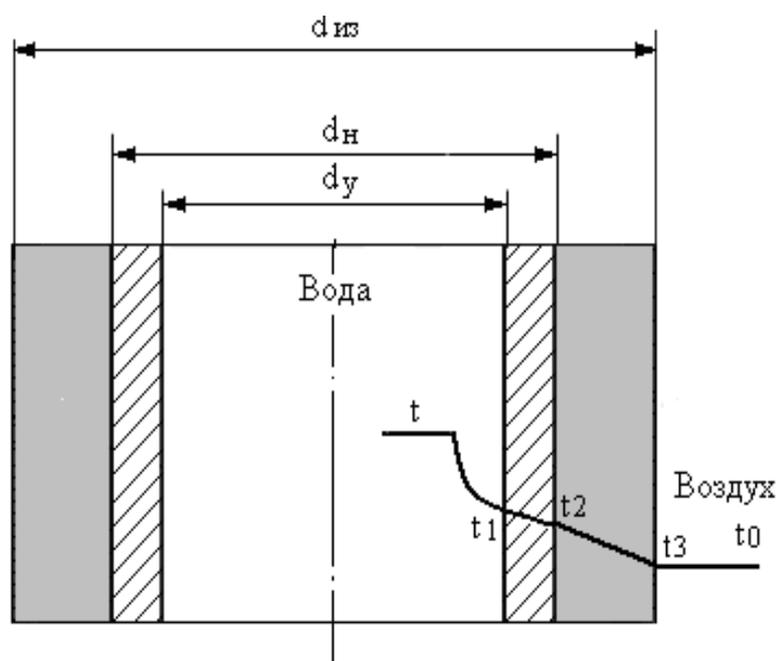


Рисунок 1. Теплообмен в изолированном трубопроводе

Термическое сопротивление теплоотдаче от внутренней среды к внутренней поверхности стенки (α_1) изолируемого объекта для жидких и даже газообразных сред по сравнению с термическим сопротивлением конвективному переносу теплоты в изоляции составляет весьма незначительную величину и может не учитываться.

Исключение составляет весьма редкий случай, когда внутри объекта находится газовая среда и теплообмен между ней и внутренней поверхностью стенки осуществляется за счет естественной конвекции.

Таким образом, основными расчетными формулами для определения тепловых потерь изолируемого оборудования для трубопроводов диаметром менее 2 м. являются формулы 1 и 3:

$$R_1 = (1/2\lambda_{ст})\ln(d_н/d_у) + (1/2\lambda_{из1})\ln(d_{из1}/d_н) + (1/2\lambda_{из2})\ln(d_{из2}/d_{из1}) + [(1/\alpha_2 d_{из2})]. \quad (3)$$

В расчетах использовали среднегодовую температуру теплоносителя в водяных тепловых сетях подающего трубопровода равного 110°С. Для сравнения тепловых потерь через теплоизоляцию, использовали изделия, обладающие средней плотностью в конструкции максимально приближенной к плотности пеностеклокерамики (таблица 1) [1-5]:

Таблица 1. Теплофизические характеристики теплоизоляционных материалов

№	Теплоизоляционный материал	Плотность, кг/м ³	Коэфф. теплопроводности, Вт/м °С	Темп. эксплуатации, °С
1	Вермикулитовые скорлупы	230	0,0814+0,000233 t _m	450
2	Минераловатные сегменты	350-400	0,0814+0,003 t _m	840
3	Совелитовые скорлупы марки 500	200	0,107+0,00116 t _m	400
4	Ньювелевые скорлупы	350	0,0808+0,000097 t _m	375
8	Гранулированная пеностеклокерамика	200	0,059+0,00016t _m	От минус 50 до 720

Таблица 2. Физико-технические характеристики трубы

Наименование	Условный диаметр, d _v , м	Наружный диаметр, d _n , м.	Темп. теплоносителя, °С	Теплопроводность, Вт/м °С
Низкоуглеродистая сталь (обычная труба)	0,3	0,325	110	50.0

Результаты расчетов R_1 и q для выбранных теплоизоляционных материалов приведены в таблице 3.

Таблица 3. Расчетные величины плотности потока (q) и термического сопротивления (R_1) для теплоизоляционных материалов

№	Наименование теплоизоляционного материала	R_1	q , Вт/м ²
1	Вермикулитовые скорлупы	1,471	93,80
2	Минераловатные сегменты	1,390	99,28
3	Совелитовые скорлупы марки 500	0,816	169,00
4	Ньювелевые скорлупы	1,620	85,18
5	Скорлупа из гранулированной пеностеклокерамики	2,012	68,50

При расчете тепловых потерь через трубу с использованием различных теплоизоляторов, толщина слоя принималась одинаковой величиной. Теплопроводность слоя для каждого материала определялась по формулам указанных в таблице 1 [1-4].

При использовании скорлупы из гранулированной пеностеклокерамики потери тепла передаваемого теплопроводностью в 1,37 раза меньше

чем у вермикулитовой скорлупы, в 1,45 раза чем у минераловатных сегментов, в 2,47 раз чем у совелитовой скорлупы марки 500 и в 1,25 раз чем у ньювелевой скорлупы.

Во всех перечисленных случаях, очевидно преимущество скорлупы из гранулированной пеностеклокерамики.

Таким образом:

- Использование изделий из гранулированной пеностеклокерамики значительно уменьшает потери количества тепла, и как следствие обеспечивает экономию топливно-энергетических ресурсов.

- Применение материалов из гранулированного пеностекла - пеностеклокерамики дает возможность при расчете теплотрасс уменьшать толщину теплоизоляционного слоя трубопроводов, так как термическое сопротивление теплоизоляционной конструкции зависит от толщины и теплопроводности применяемого теплоизоляционного материала. Толщина теплоизоляционного слоя рассчитывается из условий обеспечения минимального выделения тепла в окружающую среду, перепада температур и теплофизических свойств, применяемых теплоизоляционных материалов.

Не принижая достоинства других теплоизоляционных материалов и учитывая физико-технические характеристики материалов из пеностеклокерамики можно говорить о том, что пеностеклокерамика имеет свое место применения при теплоизоляции конструкций и сооружений.

Эффективность, эксплуатационная надежность и долговечность теплоизоляционных конструкций из пеностеклокерамики способствуют повышению качества монтажа и решению приоритетной задачи предприятия в области энергосбережения.

Литература

1. В. Блази. Справочник проектировщика. Строительная физика. М.: Техносфера, 2005. - 536 с.
2. Новиченок Н.Л., Шульман З.П. Теплофизические свойства полимеров. Минск, "Наука и техника" 1971.- 120 с.
3. Франчук А.У. Таблицы теплотехнических показателей строительных материалов, М.: НИИ строительной физики, 1969 - 142 с.
4. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. Учебник для вузов, изд. 3-е, перераб. и доп. - М.: «Энергия», 1975. - 488 с.
4. Физические величины. Справочник. А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. - М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232, с. 2.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ОСАЖДЕНИЯ НАНООБЪЕКТОВ
Денисенко В.А.¹, Соцков В.А.², Кетов А.А.²

¹Институт информатики и проблем
регионального управления КБНЦ РАН, Нальчик

²Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
v@denisenko.pro

Введение

Типичную физическую модель процесса адсорбции можно вкратце описать следующим образом. Вокруг поверхности некоторого материала случайным образом диффундируют частицы. Частица может быть с некоторой вероятностью адсорбирована поверхностью при столкновении с последней. В дальнейшем с адсорбированной частицей ничего не происходит, она остается прикрепленной к поверхности. Основное свойство процессов адсорбции состоит в том, что адсорбированные частицы могут менять свойства поверхности [1].

Моделирование структур композитных наноматериалов позволяет создавать новые материалы не лабораторным путем а с помощью математических моделей. Решение обратной задачи - определение структуры адсорбента, позволит создавать материалы с заданным физическими характеристиками. Однако решение этих задач требует построения математической модели структуры композитных наноматериалов не зависящих от структуры адсорбирующего компонента. Моделирование подобных структур связано с выполнением большого количества вычислительных экспериментов, что обуславливает применение высокопроизводительных систем и, следовательно, создание параллельных алгоритмов.

Постановка задачи

В работе рассматриваются основные подходы к построению RSA модели и появления джамминга. С увеличением концентрации адсорбированных на поверхности частиц, постепенно увеличивается количество неуспешных попыток осаждения частицы. При некоторой критической концентрации p_j на поверхности не остается больше свободного места, и все дальнейшие попытки осаждения становятся неуспешными. В этом случае говорят, что система достигла точки насыщения, или джамминга. На рис. 1 приведен пример расположения частиц в точке джамминга, осажденных на квадратной решетке для модели RSA с исключенными ближайшими соседями [2].

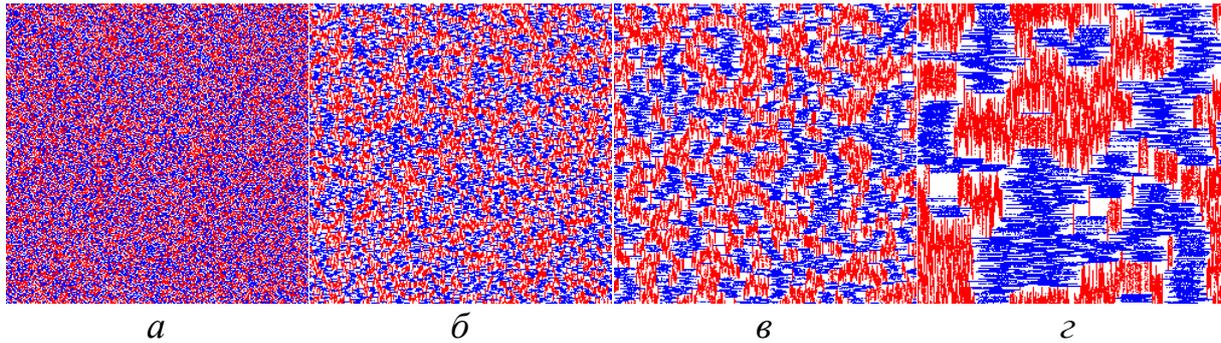


Рис. 1. Расположение осажденных частиц на квадратной решетке в точке джамминга для модели RSA. Размер решетки $L = 250$. Размер адсорбента а) 2, б) 5, в) 10, г) 25

На рисунке видны кластеры конечного размера, в которых наблюдается идеальная упаковка типа шахматной доски

Различают два типа моделей RSA: непрерывные и решеточные. В непрерывных моделях координаты частиц - вещественные числа, а в решеточных - целые, кратные периоду решетки. Модели можно также классифицировать по типу объектов, которые осаждаются (учитывая форму и размеры частиц).

Адсорбированные частицы могут иметь конечную, или нулевую площадь. Последний случай реализуется, например, при осаждении игл. При этом аспектное отношение (т. е. отношение длины частицы к диаметру), которое характеризует анизотропию формы частиц, равно бесконечности.

В базисном варианте модели RSA частицы необратимо фиксируются после осаждения, а в расширенных вариантах RSA они могут десорбироваться, вращаться или мигрировать по поверхности, занимая более энергетически удобные положения.

Алгоритм осаждения нанобъектов на квадратной решетке протяженными объектами (k -мерами) с заданной анизотропией

Имеется квадратная решетка с линейным размером L узлов [3]. На решетке необходимо плотно разместить линейные объекты - k -меры, причем относительная доля вертикально и горизонтально расположенных объектов - степень анизотропии, задается заранее.

Степень анизотропии задается параметром

$$S = \frac{N_h - N_v}{N_h + N_v} \quad (1)$$

Здесь N_h - число горизонтально расположенных объектов, а N_v - число вертикально расположенных объектов. $S = 0$ соответствует изотропному заполнению (обе ориентации объектов равновероятны). $|S| = 1$ соответствует ситуации, когда имеются объекты только одной пространственной ориентации. Количество размещаемых объектов заранее неизвестно, процесс продолжается до тех пор, пока на решетке не останется сво-

бодных мест, достаточных для размещения объектов заданной длины. Предполагается, что решетка свернута в тор.

Узлы решетки представляются в виде матрицы A . Свободным узлам соответствуют 0; узлам, в которых находится горизонтально расположенный k -мер, - 1; узлам, в которых находится вертикально расположенный k -мер, - 2. Первоначально матрица заполнена нулями.

Создаем список всех узлов решетки (элементов матрицы):

1,0
2,0
3,0
...
 $L^2,0$

Последнее поле (0) является индикатором того, что данный узел не проверялся на возможность разместить объект. Первоначальное число элементов в списке $NList = L^2$.

1. В соответствии с заданным значением степени анизотропии S случайным образом генерируется ориентация объекта. Для определенности будем считать, что $N_h > N_v$.
2. Случайным образом генерируется номер элемента из списка (например, элемент списка соответствует узлу (i,j)).
3. Проверяется возможность разместить объект, начиная с данного узла. Пусть требуется разместить горизонтальный объект.
 - (a) Если значение последнего поля выбранного элемента списка равно 1, то этот узел уже проверялся, размещение горизонтального объекта невозможно. Возвращаемся к п. 2.
 - (b) Если значение последнего поля равно 0 (узел не проверялся) или 2 (узел проверялся на возможность разместить в нем вертикальный объект), то проверяем наличие свободного места для размещения k -мера заданной ориентации. Для размещения горизонтального объекта должно выполняться условие

$$sum_h = \sum_{s=1}^{j+k-1} a_{i,s} = 0 \quad (2)$$

i. Если $sum_h = 0$, то объект размещается. Соответствующие элементы матрицы A заполняются значениями 1 (или 2, если размещался вертикальный объект). Все узлы, покрытые объектом, удаляются из списка. Счетчик $N_h^{fact} = N_h^{fact} + 1$. Счетчик $NList = nlist - k$.

ii. Если $sum_h > 0$, то объект разместить нельзя.

A. Если текущее значение последнего поля элемента списка 0, то последнему полю соответствующему элементу списка присваивается 1 (или 2 при попытке разместить вертикальный

объект) - признак того, что узел прошел проверку на возможность размещения объекта данной ориентации.

В. В противном случае (значение равно 2) узел удаляется из списка. Счетчик $NList = nList - 1$.

4. Пока хотя бы у одного элемента списка последнее поле $\neq 1$, возвращаемся к п. 1.

5. Если $N_v^{fact} < \frac{1-S}{1+S} N_h^{fact}$, то генерируем вертикальную ориентацию объекта и возвращаемся к п. 2. В противном случае завершаем работу.

Вычисляем фактическое значение S^{fact}

$$S^{fact} = \frac{N_h^{fact} - N_v^{fact}}{N_h^{fact} + N_v^{fact}} \quad (3)$$

Реализация алгоритма

Алгоритм реализован на языке C++ с применением библиотеки передачи сообщений MPI. Распараллеливание осуществляется на основе двух подходов:

- на этапе разделения задачи по вычислительным экспериментам;
- на этапе расщепления задачи по пространственным переменным.

Расчеты проводились для численного моделирования процесса случайно последовательной адсорбции.

Эффективность распараллеливания алгоритма определялась по формуле

$$E_n = \frac{T_1}{nT_n} 100\%$$

где E_n - ускорение работы программы на n процессорах, T_i - время расчета задачи на i процессорах. Расчетное время вычислялось для сетки размерностью 1000×1000 . Время работы программы уменьшалось с 7485 секунд на одном процессоре до 23 секунд на 32 процессорах, эффективность распараллеливания для 8 процессоров составила 95%, для 16 процессоров – 84 %, для 32 – 80 %.

Расчеты проводились на гибридном вычислительно кластере Кабардино-Балкарского государственного университета, имеющем 24 узла, на каждом узле 2 процессора Amd Opteron 3G (Shanghai 4 core), NVIDIA Tesla C2050 (в исследовании не задействованы), объем ОЗУ 8 ГБ.

Заключение

В работе разработан параллельный вычислительный алгоритм для моделирования процесса осаждения нанообъектов на основе алгоритма плотного заполнения решетки протяженными k -мерными объектами [4].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов №№12-07-00624 «Разработка теории и принципов создания интегрированных САПР машиностроения и электроники, основанных на нейросетевом представлении знаний о свойствах и поведении виртуальных прототипов конструкций, материалов, элементной и схемотехнической базы и биоинспирированных методах параметрической оптимизации», 13-07-01003 «Разработка теории и принципов создания систем автоматического виртуального прототипирования, основанных на мультиагентном представлении знаний о свойствах и поведении конструкций, материалов, элементной и схемотехнической базы и методах эволюционной оптимизации»

Литература.

1. Денисенко В.А., Соцков В.А. Моделирование объединенной задачи связей и узлов с разделением связей в теории перколяции.// Журнал технической физики 2009 Т79 Вып.7. с154- 155.
2. Л.А.Булавин, Н.В. Выгорницкий, Н.И.Лебовка. Компьютерное моделирование физических систем: Учебное пособие/ Л.А.Булавин, Н.В. Выгорницкий, Н.И.Лебовка- Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011.- 352с.ISBN 978-5-91559-101-0.
3. Денисенко В.А., Соцков В.А. Моделирование структуры композитных наноматериалов на основе нанотрубок и расчет электропроводимости с использованием алгоритма Франка-Лобба // Известия Кабардино-Балкарского научного центра РАН. 2013. № 6 (56)
4. Денисенко В.А., Соцков В.А., Овсянникова Е.А. Применение кластера высокопроизводительных вычислений в моделировании проводимости на двумерной дефектной решетке с анизотропией связей // Известия Кабардино-Балкарского научного центра РАН. 2012. № 2-1.

СЕКЦИЯ 4

**ПРИБОРЫ И УСТРОЙСТВА
МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ,
МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА**

ПРИЕМНИКИ ИЗОБРАЖЕНИЙ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДИАПАЗОНА

Беспалов В.А., Ильичев Э.А., Климов Ю.А., Куклев С.В., Кулешов А.Е.,
Петрухин Г.Н., Потапов Б.Г., Рычков Г.С., Соколов Д.С., Якушов С.С.

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Зеленоград
edil44@mail.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований фотокатодов (ФК) на основе мембран из поликристаллических алмазных пленок (ПАП) сплошной и сетчатой конструкций для ЭОП ультрафиолетового диапазона. Изучена возможность расширения спектральной области чувствительности ЭОП посредством активации поверхности алмазных ФК атомами цезия в режиме “on line”. Для мембранных ФК на основе сплошных и сетчатых ПАП спектральный диапазон чувствительности составил ~ 0,19 - 0,27 мкм, токовая чувствительность ~ 40 мА/Вт, квантовая эффективность ~ 11—12 %. Для фотокатодов, полученных на основе ПАП активируемых цезием в режиме “on line”, спектральный диапазон чувствительности ~ 0,19—0,45 мкм, токовая чувствительность ~ 70 мА/Вт, квантовая эффективность ~ 25—27 %, а пороговая величина регистрируемой мощности ~ 10^{-11} Вт/Гц^{0,5}.

Ключевые слова: электронно-оптический преобразователь, фотокатод, поликристаллические алмазные пленки, ультрафиолетовый диапазон, режимы работы «на отражение» и «на прострел»

Для успешного освоения спектрального диапазона 0,12—0,45 мкм необходима разработка эффективных оптоэлектронных пар. Использование твердотельных кремниевых УФ фотоприемников [1-4] для решения ряда технических задач оказывается недопустимым, в силу низкой радиационной стойкости и узкого диапазона рабочих температур. Успехи, достигнутые в разработках твердотельных излучателей [5] и фотоприемников [6, 7] на твердых растворах GaN-AlN либо SiC, благоприятствуют созданию эффективных миниатюрных оптоэлектронных пар, работающих в УФ диапазоне. Однако, для фотоприемников на GaN-AlN высокий уровень структурных дефектов и фоновых загрязнений глубокими энергетическими центрами и легирующими примесями ограничивает токовую чувствительность на уровне ~ 15 мА/Вт, снижает динамический диапазон и быстродействие. Для резистивных и диодных УФ приемников излучений, полученных на основе природных алмазов и эпитаксиальных алмазных пленок, удалось их токовую чувствительность довести, соответственно, до ~ 80—100 мА/Вт и 30—80 мА/Вт, (при токах утечки ~ 10^{-11} А), а спектральный диапазон чувствительности расширить до ~ 0,12—0,30 мкм [8—11]. Однако, малые размеры исходных кристаллов (~ 16 мм²) и эпитакси-

альных структур на их основе вызывают значительные трудности в реализации не только матричных фотоприемных схем, но и даже дискретных приборов.

Напротив, в вакуумных фотоприемниках УФ излучений, фотокатоды (ФК) на основе твердых растворов GaN-AlN чувствительны в спектральном диапазоне 250—350 нм, и при активации их поверхности щелочными металлами, показывают токовую чувствительность (в области максимума) ~ 50 мА/Вт, с квантовой эффективностью $\sim 15\%$, при темновом токе не превышающем 1 нА (для площади $\sim 3\text{—}5$ мм²) и быстродействии $\sim 1\text{—}10$ нс [12—13]. Однако, актуальной остается задача расширения спектрального диапазона токовой чувствительности в УФ область.

Настоящая работа посвящена разработке и исследованию фотокатодов и вакуумных приемников изображений чувствительных в УФ диапазоне. Известно, для алмазных монокристаллических пленок спектральный диапазон чувствительности 0,12—0,27 мкм. В силу отсутствия алмазных монокристаллов приемлемых размеров, в настоящей работе изучалась эффективность использования поликристаллических алмазных пленок (ПАП), которые уже сегодня могут быть нанесены на подложки диаметром до 100 мм. С целью реализации эффективной оптоэлектронной пары для УФ диапазона, при разработке ФК на ПАП изучалась возможность расширения спектрального диапазона чувствительности в вплоть до 0,4 мкм, посредством активации (в режиме «on line») поверхности указанного фотокатода атомами цезия. ПАП для сенсоров УФ приемников выращены с использованием PECVD метода [14—15], толщины пленки составили 2—4 мкм, при размерах кристаллитов ~ 1 мкм. С целью предотвращения возможности автоэмиссионных утечек, осуществлялось слабое легирование ПАП в процессе роста акцепторами (бором) до концентраций $\sim 2 \cdot 10^{17}$ см⁻³ (уровень легирования определялся уровнем фоновых загрязнений); подвижность дырок не превышала значений $\sim 1\text{—}10$ см²/(В·с).

Экспериментальные образцы приемников изображений реализованы в архитектуре ЭОП в конструкциях «на просвет» и «на отражение». Площадь чувствительного элемента в конструкции «на прострел» составила ~ 25 мм², а в конструкции «на отражение» ~ 300 мм². Толщины сплошных поликристаллических алмазных пленок (~ 3 мкм) для ФК мембранных конструкций выбирались с учетом величины диффузионной длины неосновных носителей (порядка размеров зерна, ~ 1 мкм), а также с учетом прочности пленок. Конструкция и параметры мембраны фотокатода в виде алмазной сетки (толщина $\sim 4\text{—}5$ мкм) направлены на увеличение эффективности преобразования потока фотонов в поток «фотоэлектронов». Мембраны из ПАП сетчатой конструкции выращены по специально разработанной технологии [15], либо сформированы посредством плазмохимического травления сплошной ПАП с использованием маскирующего покрытия. Оптические характеристики алмазных фотокатодов и ЭОП на их

основе определялись в процессе стендовых исследований, с использованием монохроматора МДР-206, калиброванного кремниевого фотоприемника, дейтериевого источника ДДС-30 и галогеновой лампы КГ-70. Учет геометрии эксперимента (телесный угол ~ 0.019 ср) и потерь при вводе излучения через сапфировое окно, позволил для алмазных ФК сетчатой конструкции корректно определить величину квантовой эффективности $\sim 4\text{—}16\%$ при падающей мощности излучения $\sim 0,6$ мкВт и 30% потерях на сеточный ток (фототок типичных потоков $\sim 160\text{—}165$ нА при суммарных токах утечки схемы $< 0,1$ нА, напряжение на мембране ~ 15 В, напряжение на коллекторе ~ 100 В). Изучение возможности расширения диапазона спектральной чувствительности ФК на основе сплошных ПАП проводилось в составе ЭОП в режимах «на прострел» и «на отражение» посредством активации поверхности алмазной пленки фотокатода атомами цезия в режиме «on line». РЭМ и фотоизображения УФ ФК (мембранной сетчатой конструкции — для режима «на просвет», и объемной конструкции — для режима «на отражение») и ЭОП на их основе представлены на рис.1.

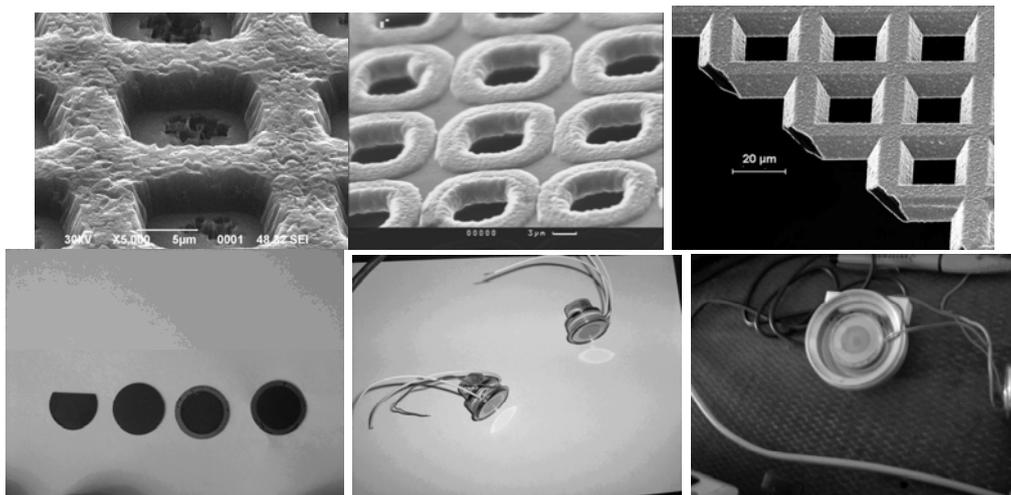


Рис.1. Фото- и РЭМ-изображения УФ ФК сенсоров алмазных фотокатодов и ЭОП на их основе

«Сшивка» результатов полученных с использованием галогенного и дейтериевого источников производилась в области перекрытия спектральных диапазонов излучений указанных ламп. В результате для сплошных ПАП с поверхностью активируемой атомами цезия в составе ЭОП были определены (рис.2) токовая чувствительность и пороговая мощность УФ ЭОП. Токовая чувствительность оказалась не хуже 70 мА/Вт, и не уступает лучшим мировым достижениям.

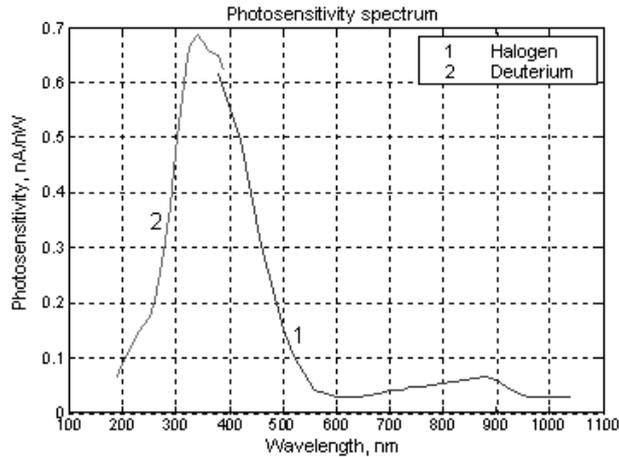


Рис. 2. Спектральная чувствительность УФ ЭОП с ФК на основе мембран из поликристаллических алмазных пленок легированных бором

Величина квантовой эффективности ЭОП с расширенным спектральным диапазоном составила $\sim 25\text{--}27\%$, что для приемников изображений УФ диапазона является достаточно высоким результатом. Учитывая, что стандартные величины для «темновых» токов ЭОП $\sim 10^{-12}$ А, а временной интервал наших измерений ~ 1 с, для предельной чувствительности по мощности получаем оценку $\sim 10^{-11}$ Вт/Гц^{0,5}. Спектральный диапазон чувствительности такого УФ ЭОП составил 0,19—0,45 мкм. «Снизу» диапазон ограничивается оптическими характеристиками входного окна, а расширение от 0,27 к 0,45 мкм (при активации поверхности атомами цезия), может быть объяснено снижением энергии сродства, а значит и работы выхода фотоэлектронов. Понижение энергии сродства следует (рис. 3) из экспериментов по исследованию в режиме «on line» динамики изменений коэффициента вторичной эмиссии электронов в процессе квазиравновесного осаждения на поверхность ПАП атомов цезия.

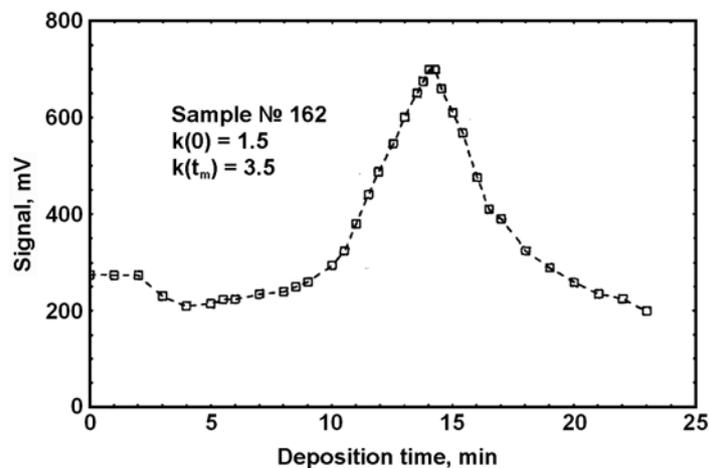


Рис. 3. Динамика изменений коэффициента вторичной эмиссии электронов из поликристаллической алмазной пленки в режиме «на прострел» при термическом осаждении на эмитирующую поверхность атомов цезия

По характеру картины размытости краев точек миры и степень размытости проекций ее дефектов оценено пространственное разрешение ФК на основе ПАП в $\sim 60\text{—}70$ лин/мм. С целью более значимого снижения порога чувствительности, а также для реализации компьютерной обработки информации использовалась двухкаскадная схема регистрации УФ изображений, в которой второй каскад использовался для преобразования изображения видимого диапазона в выходной нормализованный цифровой электрический сигнал USB формата.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (ГК № 14.514.11.4074, от «14» марта 2013 г. и ГК №14.427.11.0003 от «04» октября 2013 г.).

Список литературы

1. Садыгов З.Я., Сулейманов М.К., Бокова Т.Ю. Сверхчувствительный лавинный фотоприемник с поверхностным переносом носителей заряда // Письма в ЖТФ, 2000, том 26, вып. 7. С. 75
2. Sadygov Z.Y., Jejer V.N., Musienko Yu.V., Sereda T.V., Stoikov A.V., Zheleznykh I.M. Super-sensitive avalanche silicon photodiode with surface transfer of charge carriers // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 504 (2003) 301–303
3. Korde R. et al. Stable, high quantum efficiency silicon photodiodes for vacuum-UV applications. – Proc. SPIE, 1988, Vol.932, P.153.
4. Talmi Y., Simpson R.W. Self-scanned photodiode array: a multichannel spectrometric detector. – Applied Optics, 1980, Vol.19, P.1401.
5. Кудряшов В.Е., Мамакин С.С., Юнович А.Э. и др. Спектры и квантовый выход излучения светодиодов с квантовыми ямами на основе гетероструктур из GaN – зависимость о тока и напряжения.// ФТП. 2001. Т. 35, вып.7 С. 861-868.
6. <http://elib.bsu.by/bitstream/123456789/7675/4/фотопр%20на%20осн%20внутр%20фотоэфф.pdf>
7. Munoz E. et al. Group III nitrides and UV detection. J. Phys.: Condens. Matter, 2001, Vol. 13, P. 7115.
8. Ulmer M.P. Future detectors for space applications. – Proc. SPIE, 2006, Vol. 6189, P. 61890.
9. http://uralalmazinvest.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=57:2010-06-23-05-39-43&catid=39:2010-06-23-05-05-07&Itemid=&lang=ru%3E
10. Marchywka M. et al. Ultraviolet photoresponse characteristics of diamond diodes. – Applied Optics, 1991, Vol. 30, P. 5010.
11. Conte G. et al. Diamond Deep-UV position sensitive detectors. – Proc. SPIE, 2006, Vol. 6189, P. 618910-1.

12. Khan M.A. et al. High-responsivity photoconductive ultraviolet sensors based on insulating single-crystal GaN epilayers. – Applied Phys. Lett., 1992, Vol. 60, P. 2917.
13. Uchiyama S. et al. GaN-based photocathodes with extremely high quantum efficiency. – Appl. Phys. Lett., 2005, Vol. 86, P. 103511.
14. Gavrilov S.A., Dzbanovsky N.N, Il'ichev E.A., Minakov P.A., Pal A.F., Poltoratsky E.A., Rychkov G.S., Suetin N.V., Diamond membrane electron multiplier. // NASA / CP – 2003. Proceeding of sixth Applied Diamond Conferent / Second frontier Carbon Technology joint Conference (ADC / ACE 2001).
15. Dvorkin V.V., Dzbanovsky, Suetin V.N., Poltoratcky E.A., Rychkov G.S., Ilichev E.A., Gavrilov S.A. Secondary electron emission from CYD diamond films.//Diamond and Related Materials, 12 (2003), P.2208-2218.

Here presented experimental research results of photo cathodes for UV image converter based on membranes which have meshy or blind construction and made of polycrystalline diamond films (PDF). In situ was studied the ability to extend spectral sensitivity range of image converter by means of diamond photo cathodes surface activation with cesium. For non-activated photo cathodes spectral sensitivity range was $\sim 0,19\text{--}0,27\ \mu\text{m}$, current sensitivity was $\sim 40\ \text{mA/W}$, quantum efficiency was about 11–12%. For photo cathodes that had been in situ activated with cesium spectral sensitivity range was $\sim 0,19\text{--}0,45\ \mu\text{m}$, current sensitivity was $\sim 70\ \text{mA/W}$, quantum efficiency was about 25–27 % and minimal threshold value for registered power was $\sim 10^{-11}\ \text{W/Hz}^{0,5}$.

Keywords: *image converter, photo cathode, polycrystalline diamond film, ultraviolet range, “reflection” operating mode, “shooting” operation mode*

FLEXURAL VIBRATION TEST OF A BEAM
ELASTICALLY RESTRAINED AT ONE END: A NEW
APPROACH FOR YOUNG'S MODULUS DETERMINATION

Rafael M. Digilov

Technion – Israel Institute of Technology, Haifa

A new vibration beam technique for the fast determination of the dynamic Young's modulus is developed. The method is based on the measuring the resonant frequency of flexural vibrations of a partially restrained rectangular beam. The strip-shaped specimen fixed at one end to a force sensor and free at the other, forms the Euler Bernoulli cantilever beam with linear and torsion spring on the fixed end. The beam is subjected to free bending vibrations by simple releasing it from a flexural position and its dynamic response detected by the force sensor, is processed by FFT analysis. Identified natural frequencies are initially used in the frequency equation to find the corresponding modal numbers and then, to calculate the Young's modulus. The validity of the procedure was tested on a number of industrial materials by comparing the measured modulus with known values from literature and good agreement was found.

Keywords: *Euler-Bernoulli's beam theory, flexural rigidity, mechanical properties, resonance beam technique, vibration test, Young's modulus*

I. Introduction

The Young's modulus is a fundamental material property and its determination is common in science and engineering [1-2]. It is a key parameter in mechanical engineering design to predict the behavior of the material under deformation forces or more to get an idea of the quality of the material. Young's moduli are determined from static and dynamic tests. In static measurements [3-4] such as the classical tensile or compressive test, a uniaxial stress is exerted on the material, and the elastic modulus is calculated from the transverse and axial deformations as the slope of the stress-strain curve at the origin. Dynamic methods [5-12] are more precisely and versatile since use very small strains, far below the elastic limit and therefore are virtually nondestructive allowing repeated testing of the same sample. These include the ultrasonic pulse-echo [6, 7] or bar resonance methods [4, 8-14]. In the sonic pulse technique, the dynamic Young's modulus is determined by measuring the sound velocity in the sample. In the resonance method, the linear elastic, uniform and isotropic material of density ρ usually in the form of a bar of known dimensions is subjected to transverse or flexural vibrations, the natural frequency of n^{th} mode of which, f_n related to Young's modulus E by the relation [15, 16]

$$f_n = \frac{\lambda_n^2}{2\pi l^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho A}}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

can be accurately measured. In Eq. (1) λ_n is the modal eigenvalue that depends on boundary conditions, l is the vibrating length of the bar, A its cross-sectional area, and I is the second moment of the cross-section, equal to $\pi r^4/4$ for a rod of radius r and $dh^3/12$ for a rectangular beam with width d and depth h . Knowing the modal numbers, by simple measuring the resonance frequencies, geometry and density of the specimen the Young's modulus can be determined from Eq. (1) as

$$E = \frac{4\pi^2 f_n^2 l^4 \rho A}{\lambda_n^4 I} \quad (2)$$

The test sample is usually arranged in a manner to simulate free-free or clamped-free end conditions [10-12], when λ_n , associated with the n -th flexural mode is a constant.

In the present paper, we develop a new approach, in which a rectangular strip-shaped sample attached to a force sensor forms the Euler Bernoulli beam with partial translational and rotational restraints at the fixed end. This feature expands the capabilities of the resonant beam method making it suitable for materials with high stiffness and low density in which case, it is difficult to ascertain the flexural resonance frequencies with high certainty.

II. Theoretical background

Consider a rectangular bar of uniform density ρ , cross section dimensions of which, width d and depth h are much less than length l . The bar is fixed at one end ($x=0$) to the force sensor with a linear (K_T) and torsion (K_R) springs constants (see Fig. 1).

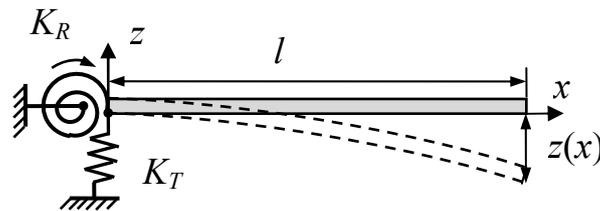


Figure 1. Model of a cantilever beam elastically restrained at $x=0$

and is otherwise free to move in the transverse z -direction. For small deflections, i.e., $\partial z(x,t)/\partial x \ll 1$, the effects of rotary inertia and shear deformation can be ignored. In this case, neglecting the deflection due to the weight, the flexural displacement of a bar, $z(x,t)$ at point x is governed by the Euler-Bernoulli equation [10]

$$\rho A \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} + EI \frac{\partial^4 z}{\partial x^4} = 0 \quad (3)$$

with boundary conditions at $x=0$:

$$-K_T z(0,t) = EI \left. \frac{\partial^3 z}{\partial x^3} \right|_{x=0} \quad \text{and} \quad K_R \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_{x=0} = EI \left. \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \right|_{x=0} \quad (4)$$

which correspond to the force and moment balance, respectively. At the free end $x=l$ there are no moment and shear force acting, i.e.

$$\left. \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \right|_{x=l} = 0 \quad \text{and} \quad \left. \frac{\partial^3 z}{\partial x^3} \right|_{x=l} = 0 \quad (5)$$

Equations (3)-(5) define completely the linear flexural vibration problem, in which the natural frequencies of the beam depend on spring constants K_T and K_R . Applying the separation of variables method, the solution of Eq. (3) can be cast in the following form

$$z(x,t) = w(x)T(t) = \sum_{n=1}^{\infty} w_n(x)e^{i\omega_n t} \quad (6)$$

where $w_n(x)$ describes the n -th normal mode, $\omega_n (= 2\pi f_n, f_n$: resonant frequency) is the angular frequency of the n -th mode. Substituting Eq. (6) into Eq. (3) gives an eigenvalue problem in the form of a fourth-order ordinary differential equation

$$\frac{\partial^4 w_n(x)}{\partial x^4} - \kappa_n^4 w_n(x) = 0 \quad (7)$$

where κ_n is related with the angular frequency ω_n and the modal number λ_n by the dispersion relationship

$$\kappa_n^4 = \left(\frac{\lambda_n}{l} \right)^4 = \omega_n^2 \frac{\rho A}{EI} \quad (8)$$

With the boundary condition, Eq. (4), the solution of Eq. (7) admits the form of n -th flexural eigenmode:

$$w_n(x) = A_n (\cosh \kappa_n x + a_n \sinh \kappa_n x + b_n \sin \kappa_n x) + C_n (\cos \kappa_n x - b_n \sinh \kappa_n x - a_n \sin \kappa_n x) \quad (9)$$

where related coefficients b_n and a_n are defined as:

$$a_n = \frac{1 - \lambda_n^4 R_n T_n}{2\lambda_n^3 R_n}, \quad b_n = \frac{1 + \lambda_n^4 R_n T_n}{2\lambda_n^3 R_n} \quad (10)$$

with R_n and T_n expressed through experimentally accessible quantities:

$$R_n = \frac{K_R}{(2\pi f_n)^2 \rho A l^3}, \quad T_n = \frac{K_T}{(2\pi f_n)^2 \rho A l} \quad (11)$$

and integration constants A_n and C_n are related by the modal restriction Eq. (5) as

$$\frac{A_n}{C_n} = \frac{\cos \lambda_n + b_n \sinh \lambda_n - a_n \sin \lambda_n}{\cosh \lambda_n + a_n \sinh \lambda_n - b_n \sin \lambda_n} = - \frac{\sin \lambda_n - b_n \cosh \lambda_n + a_n \cos \lambda_n}{\sinh \lambda_n + a_n \cosh \lambda_n - b_n \cos \lambda_n} \quad (12)$$

where the second equality implies the constraints on possible values of λ_n , known as the frequency equation:

$$(1 + \lambda_n^4 R_n T_n) - (1 - \lambda_n^4 R_n T_n) \cos \lambda_n \cosh \lambda_n - \lambda_n \left[(\lambda_n^2 R_n + T_n) \sin \lambda_n \cosh \lambda_n + (\lambda_n^2 R_n - T_n) \sinh \lambda_n \cos \lambda_n \right] = 0 \quad (13)$$

For given values of R_n and T_n , transcendental Eq. (13) has infinite (iterative or graphical) solutions. As $T_n \rightarrow 0$ and $R_n \rightarrow 0$ Eq. (13) becomes

$$1 - \cos \lambda_n \cosh \lambda_n = 0 \quad (14)$$

that is the frequency equation for the free-free beam. For $T_n \gg R_n$ Eq. (13) reduces to the frequency equation derived by Chun [18], which in our case is written in the form:

$$R_n \lambda_n^3 (1 + \cos \lambda_n \cosh \lambda_n) - \sin \lambda_n \cosh \lambda_n - \sinh \lambda_n \cos \lambda_n = 0 \quad (15)$$

which, in turn, at $R_n \rightarrow \infty$ becomes the frequency equation for the clamped-free beam

$$1 + \cos \lambda_n \cosh \lambda_n = 0 \quad (16)$$

III. Principles of operation

The experimental setup consists of a commercial, Fourier Force Sensor DT 272 with rotation $K_R (=17.837 \text{ N m})$ and translation $K_T (=6400 \text{ N m}^{-1})$ spring constants, accuracy $\pm 2\%$ and resolution (12 bit) 0.005 N for a scale range $\pm 10 \text{ N}$. The force sensor mounted on a support is connected through data acquisition system and data studio software to a personal computer (PC) as is shown in Fig. 2.

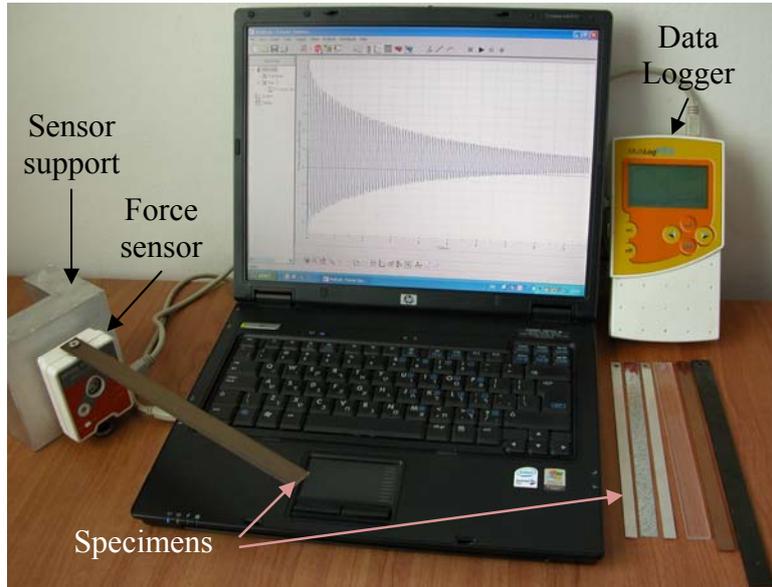


Fig. 2. Equipment used for measuring Young's modulus with the force sensor

The strip-shaped specimen with a roughly mass of $m \approx 10 \text{ g}$ is attached horizontally to a force sensor at one end and is free at the other end. By simple displacing the free end in the transverse direction and abrupt releasing it, the

sample is subjected to free flexural vibrations, so that the condition $\partial z/\partial x \ll 1$ was fulfilled. At a given sample rate, $f_s = 1000$ Hz the force sensor detects the dynamic response and through the data acquisition system displays the damped oscillations of the restoring force versus time (Fig. 3a). This vibration signal is analyzed and processed by an FFT implemented in acquisition software like MultiLogPRO [19] providing the direct information about natural frequencies up to $f_s/2$, which appears as single peaks in the frequency spectrum (Fig. 3b). At this point, using data on the geometrical dimensions of the sample, its density and spring constants of the force sensor K_R and K_T , identified resonance frequencies f_n are used in Eq. (11) to calculate dimensionless parameters R_n and T_n . Knowing R_n and T_n , modal numbers λ_n was found from the graphical solution of Eq. (13) using the mathematical packages MATHEMATICA [20]. The Young's modulus is then determined from the equation

$$E = 48\pi^2 \frac{\rho f_n^2 l^4}{\lambda_n^4 h^2} \quad (17)$$

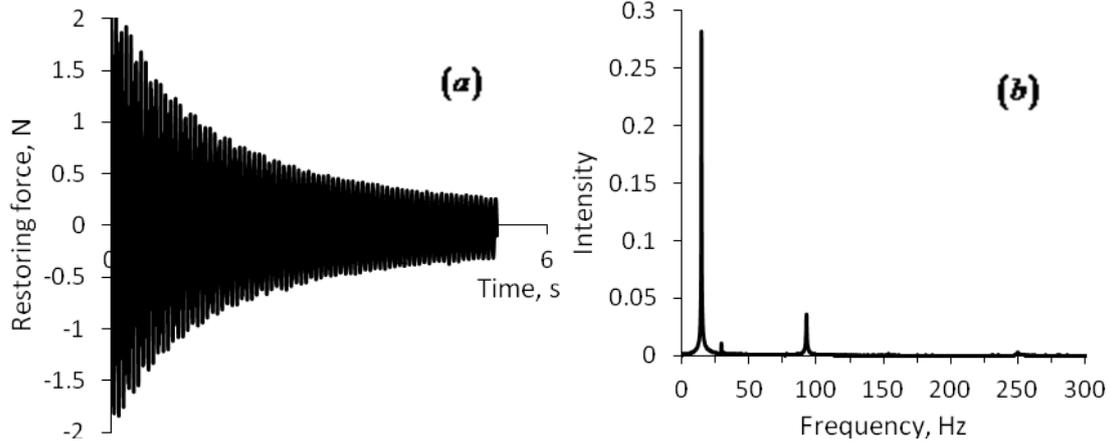


Fig. 3. The flexural vibration test of partially restrained aluminum beam with $l = 0.282$ m, $d = 1.35$ cm, $h = 1.55$ mm. (a) Dynamic response detected by the force sensor at sample rate 1 kHz. (b) Identified resonance frequencies: $f_1 = 14.7$ Hz; $f_2 = 92.8$ Hz; $f_3 = 249.5$ Hz

The relative error of the method arises from the uncertainties in the measurement of the quantities in Eq. (17). The relative error in the density ρ determined by the hydrostatic method is $|d(\ln \rho)| \leq 0.7\%$. The uncertainty in the thickness and length measurement are respectively, $|d(\ln h)| \leq 0.4\%$ and $|d(\ln l)| \leq 0.25\%$. The dispersion in the natural frequency determination is $|d(\ln f_1)| \leq 0.25\%$. By applying the error propagation technique, given by

$$|d(\ln E)| \leq 2|d(\ln f_1)| + |d(\ln \rho)| + 4|d(\ln l)| + 2|d(\ln h)| \quad (18)$$

we find that the relative error in Young's modulus does not exceed $\pm 3\%$. The greatest inaccuracies occurred in the measurement of the specimen dimensions.

IV. Results and discussion

To test the accuracy and validity of the present method, the effect of the sample length on the resonance frequency and Young's modulus was studied. A commercial brass strip of width $d = 16$ mm, thickness $h = 1.5$ mm and density $\rho = 8400 \text{ kg m}^{-3}$ was cut into samples of various length, so that one of the conditions of the Euler-Bernoulli beam theory $l/h > 10$ remained unchanged, while the second, l/d was ranged from 8 to 16. Since the ration $T_n/R_n \gg 1$ (see Table 1) we used the approximated Eq. (15) to find the λ_1 . The validity of this of this approach is illustrated in Fig. 4, which shows that the solutions of both Eqs. (15) and (13) practically coincide.

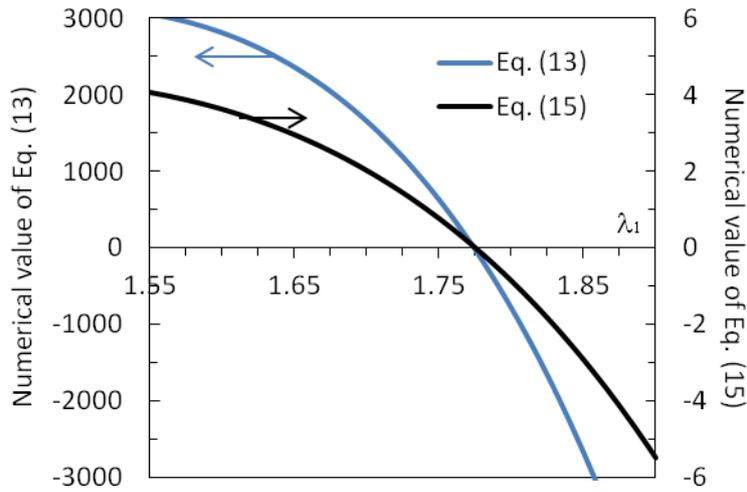


Fig. 4. Graphical solutions of Eq. (13) and Eq. (15) for the first mode of flexural vibrations of partially restrained aluminum beam are respectively, $\lambda_1 = 1.7752$ and $\lambda_1 = 1.7745$ against $\lambda_1 = 1.8751$ for ideal clamped-free case

Based on the results of measurements of the natural frequencies and modal numbers presented in Table 1, a double logarithm plot of f_i/λ_i^2 against l predicted by Eq. (1) to be linear with the gradient of -2 , shows the slope of the line that best fits these data in a least-squares sense is -2.02 for the first mode and -1.94 for second. Based on the same set of data we show in Fig. 5 the plot of the ratio $f_i l^2/\lambda_i^2$ vs. l/d . Most of the uncertainty in the ordinates of this plot arises from uncertainty of l rather than f_1 . In the range of $l/d > 10$, the value of $f_i l^2/\lambda_i^2$ is constant to within the experimental uncertainties, showing that $f_i/\lambda_i^2 \propto l^{-2}$ is in agreement with Eq. (1). For $l/d < 10$, that is smaller for validity of the Euler-Bernoulli beam theory, the ratio $f_i l^2/\lambda_i^2$ decreases (increases) with l for the first (second) mode. For $l/d \geq 10$, the mean value of Young's modulus $E = 106 \pm 2$ GPa, lies within the range $95 \div 110$ GPa, listed in an extensive table of ASTM testing [21].

Table 1. Identified resonant frequencies f_n in Hz, modal numbers determined from Eq. (13) and Young's moduli in GPa evaluated by Eq. (17) for the brass specimens of different length, $d = 16$ mm, $h = 1.5$ mm and $\rho = 8400$ kg m⁻³

l/d	T_n/R_n	f_1	λ_1	E_1	f_2	λ_2	E_2
8.13	60.6	37.82	1.595	111.6	232.79	4.068	100
9.06	75.4	31.14	1.619	110.3	193.83	4.14	100
9.813	88.4	26.84	1.638	107.4	170.23	4.179	102
10.69	104.9	23.07	1.653	107.9	147.82	4.215	104.7
12.25	137.8	17.9	1.679	105.2	115.24	4.276	103.7
14.69	198.2	13.0	1.701	108.9	84.10	4.326	109
15.5	220.7	11.75	1.709	108.2	76.25	4.372	106.5

Below, we compare the results of measurements of elastic moduli at ambient temperature for a wide class of industrial materials with that accepted in literature. A set of test specimens used were cut from the commercial sheet materials into strips of the thickness (h) from 0.5 to 3.3 mm, width (d) from 5 to 16.5 mm and length, (l) from 15 to 30 cm. For each specimen, the length, width and thickness were altered and the value of the Young's modulus calculated by Eq. (17) for each set varied within the experimental error. Table 2 summarizes data of the specimen dimension, material density, natural frequencies, modal numbers and Young's modulus calculated from the first resonant frequency. It can be seen that test results are in good agreement with the accepted in literature data.

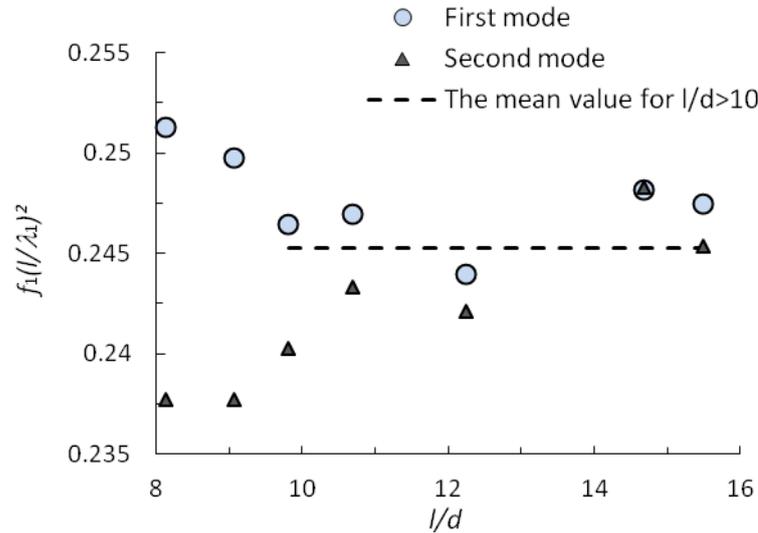


Fig. 5. Plot of $f_i(l/\lambda_i)^2$ versus l/d based on the flexural vibration test of a rectangular brass strip ($d = 16$ mm and $h = 1.5$ mm). For $l/d \geq 10$, the mean value 0.245 (broken line) is constant to within experimental uncertainty

Table 2. Young's moduli of materials E in GPa, determined at room temperature by Eq. (17) and specimen parameters: length l in mm, thickness h in mm, density ρ in kg m^{-3} , fundamental frequency f_1 in Hz, modal number λ_1 calculated by Eq. (13)

Material	l	h	ρ	f_1	λ_1	E	$E_{Literature}$
Al 6061 Sheet	282	1.55	2715	14.42	1.778	70.0	70-72
Zn Coated Steel	193	0.55	7820	12.0	1.868	201	206
Sheet steel 304	193	0.5	7970	11.0	1.864	210	190-213
Cooper Alloy	214	1.0	8790	11.89	1.848	106	110-120
Brass Stripe	248	1.5	8400	11.75	1.709	108	96-110
Perspex	190	3.0	1190	23.2	1.798	4.2	2.4-4.6
Wood, Oak	252	3.5	674	30.3	1.664	12.6	11-12
Composite ^(a)	232	2.5	1600	33.0	1.429	92.0	36-150

^(a) Graphite Carbon epoxy

In all cases, identified natural frequencies of the partially restrained cantilever beam are lower than for the clamped-free case. However, this does not necessarily mean that the elastic modulus determined from these frequencies should be smaller than in ideal clamped-free case as the modal number, being in the denominator Eq. (17) in fourth power, decreases as well. Interestingly, the plot of λ_1^4 versus $1/R_1$ in Fig. 5 shows a linear dependence

$$\lambda_1^4 = \lambda_\infty^4 \left(1 - \frac{1}{3R_1} \right) \quad (19)$$

where $\lambda_\infty = 1.8751$ is the first modal number for the clamped-free flexural vibrations of the beam. Taking into account Eq. (11), after substituting Eq. (19) in Eq. (17) we obtain the working equation for the Young's modulus determination through the first resonance frequency of flexural vibrations of the partially restrained cantilever beam

$$E = \frac{48\pi^2 f_1^2 \rho l^4}{h^2 \lambda_\infty^4 \left(1 - \frac{4\pi^2 f_1^2 \rho A l^3}{3K_R} \right)} \quad (20)$$

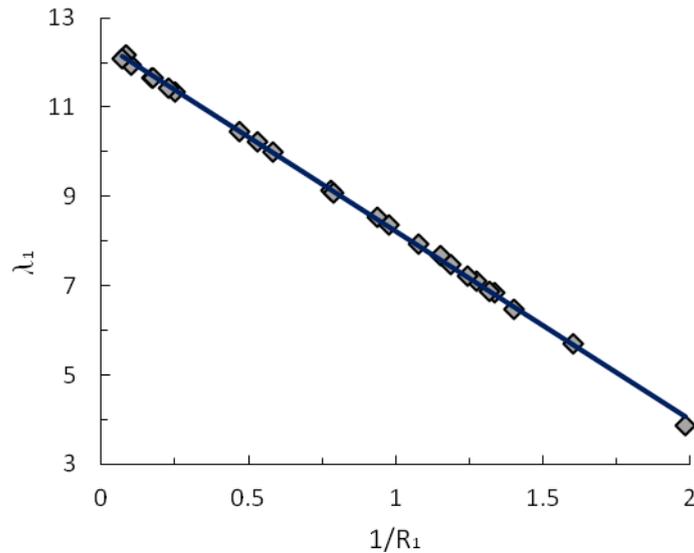


Fig. 6. The modal number of the first mode of flexural vibrations of partially restrained cantilever beams in the fourth degree as a function of the inverse of the dimensionless frequency parameter, $1/R_1$. Symbols are experimental data taken from Table 1 and 2. Solid line is by Eq. (19)

V. Summary

A new technique for the fast determination of the dynamic Young's modulus was developed, yielding a substantial modification of the classical cantilever beam method. The procedure uses a rectangular beam, partially restrained at one end, flexural vibrations of which are detected with the aid of the force sensor. The relative experimental uncertainty is found to be less than 3%, which is mainly due to the uncertainty in the samples dimensions. The feasibility and accuracy of a new experimental procedure has been demonstrated by measuring the Young's modulus for a number of test materials with different material properties. Comparison of obtained results with the accepted in the literature data is good. The relative deviation of measured values from the cited data is less 5%. The method has potential advantages over other dynamic methods of being very simple, fast and requires no additional equipment to excite resonance frequencies. It is particular suitable for composite materials having a high stiffness and low density, such as carbon fiber reinforced plastic. The accuracy can be significantly improved by more precise determination of specimen dimensions.

Acknowledgment

The work was supported by the Israel Ministry of Absorption and Immigration through the KAMEA Science Foundation.

Reference

1. J. D. Lord and R. Morrell, Elastic Modulus Measurement A National Measurement Good Practice Guide No. 98, February 2007. <http://www.npl.co.uk/publications/elastic-modulus-measurement>
2. J. D. Lord, Review of methods and analysis software for the determination of modulus from tensile tests, NPL Measurement Note MATC (MN) 41, Dec 2002.
3. P. E. Armstrong, in: R. F. Bunshan (Ed.), Measurement of Mechanical Properties, Techniques of Metals Research, vol. V (Part 2), Wiley, New York, 1971, pp. 103.
4. M. Radovic, E. Lara-Curzio, L. Riester, Materials Science and Engineering **A368**, 56 (2004).
5. Dynamic Elastic Modulus Measurements in Materials, Editor Alan Wolfenden. American Society for Testing and Materials 1990.
6. A. S. Birks, R. E. Green, technical editor. Nondestructive testing handbook, Vol. 7 Ultrasonic testing, ASNT, 1991.
7. A. Migliori, J. L. Sarrao, Resonant Ultrasound Spectroscopy: Applications to Physics, Materials Measurements and Nondestructive Evaluation, Wiley, New York, 1997.
8. A. Wolfenden *et al.*, Dynamic Young's Modulus Measurements in Metallic Materials: Results of an Interlaboratory Testing Programm. Journal of Testing and Evaluation, January: 2-13 (1989).
9. G. Roebben, B. Bollen, A. Brebels, J. Van Humbeeck, O. Van Biest, Rev. Sci. Instrum. **68**, 4511 (1997).
10. W. Lins, G. Kaindl, H. Peterlik, K. Kromp, Rev. Sci. Instrum. **70**, 3052 (1999).
11. K. Heritage, C. Frisby, and A. Wolfenden, Rev. Sci. Instrum. **59**, 973 (1988).
12. R. M. Digilov, Eur. J. Phys. **29**, 589 (2008).
13. American Society for Testing and Materials. Standard C 1259-01, Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Impulse Excitation of Vibration, April 2000.
14. Comité Européen de Normalisation. Standard EN 14146, Determination of dynamic elastic modulus by measuring the fundamental resonant frequency, 2004.
15. D. J. Inman, Engineering vibration. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall Inc; 1994.
16. S. S. Rao 1995 *Mechanical Vibrations* 3rd edn (Menlo Park, CA: Addison-Wesley).
17. S. Puchegger, S. Bauer, D. Loidl, K. Kromp, H. Peterlik, J. Sound Vibr. **261**, 177 (2003).
18. K. R. Chun, ASME J. Appl. Mech. **39**, 1154-1155 (1972).
19. Multilab software for MultiLogPRO. Fourier System: www.fourier-sys.com
20. Mathematica 7; Wolfram Research, Inc.: Champaign, IL, 2008.
21. J. R. Davis (Ed.), Metals Handbook, ASM International, Materials Park, OH, 1990.

ДИОДЫ ШОТТКИ НА НИТРИДЕ ГАЛЛИЯ
Желаннов А.В.¹, Федоров Д.Г.^{1,2}, Селезнев Б.И.²¹ОАО «ОКБ-Планета», Великий Новгород²Новгородский Государственный Университет имени Ярослава Мудрого,
Великий Новгород

Нитрид галлия (GaN) недавно демонстрирует свои преимущества в качестве идеального полупроводникового материала для высокоомощных, высокочастотных и высокотемпературных приборных приложений, благодаря таким параметрам как большая ширина запрещенной зоны, высокие электрические поля пробоя и высокой скорости насыщения электронов.

Эпитаксиальные слои для приборных приложений выращиваются, как правило, на инородных подложках, таких как сапфир. Несмотря на достигнутые в последнее время успехи, применение таких приборов ограничено относительно низкими плотностями тока и низкой теплопроводностью сапфира. Дополнительно, высокая плотность дислокаций (более 10^8 см^{-2}) в гетероэпитаксиальных слоях приводят к проблемам надежности мощных приборов.

Наличие низкодефектных проводящих подложек карбида кремния могут решить проблему разработки мощных приборов на основе нитрида галлия, позволяя создавать вертикальные структуры с лучшим распределением тока и более простой технологией изготовления.

На подложках карбида кремния толщиной 450 мкм и сопротивлением $\sim 0,01 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ выращивались эпитаксиальные слои нитрида галлия методом химического осаждения из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений (MOCVD) и состояли из следующих слоев: слой n^+ - $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$ толщиной 0,2 мкм, слой n^+ -GaN толщиной 0,8 мкм и слоя n^- -GaN толщиной 1,7 мкм.

Изготовление диодов начиналось с формирования омического контакта напылением системы Cr/Ni к обратной стороне подложки с последующим быстрым термическим отжигом при температуре 1000 °C в атмосфере азота. Барьерные контакты Ni/Au диаметром от 60 до 120 мкм формировались магнетронным распылением с помощью взрывной фотолитографии. Схематически изготовленные диоды представлены на рисунке 1.

Вольт-амперные характеристики изготовленных диодов представлены на рисунке 2.

Из графика были определены: прямое напряжение, определяемое по уровню прямого тока 100 А/см^2 , последовательное сопротивление и значение обратного тока при напряжении -10 В . Пробивные напряжения таких структур порядка 30 В. Данные параметры для структур разного диаметра представлены в таблице.

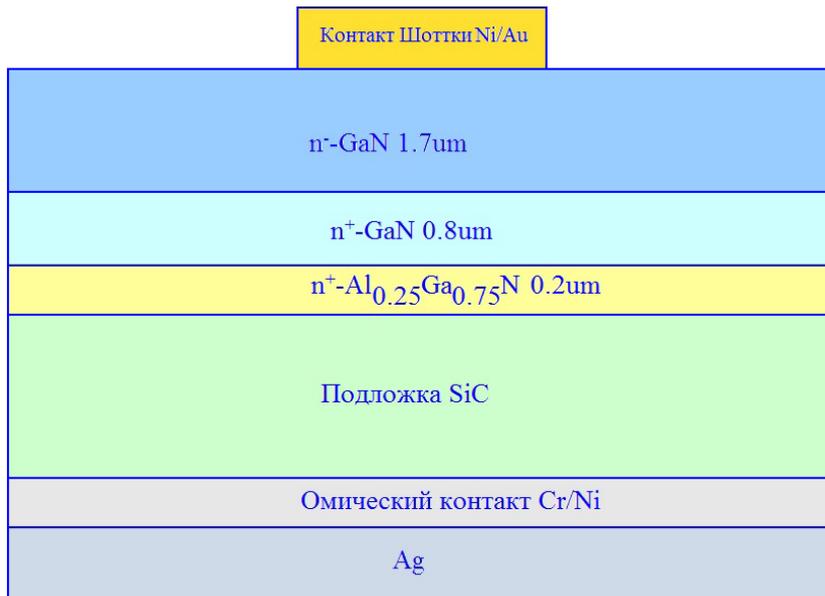


Рисунок 2. Структура вертикального GaN диода Шоттки на проводящей SiC подложке

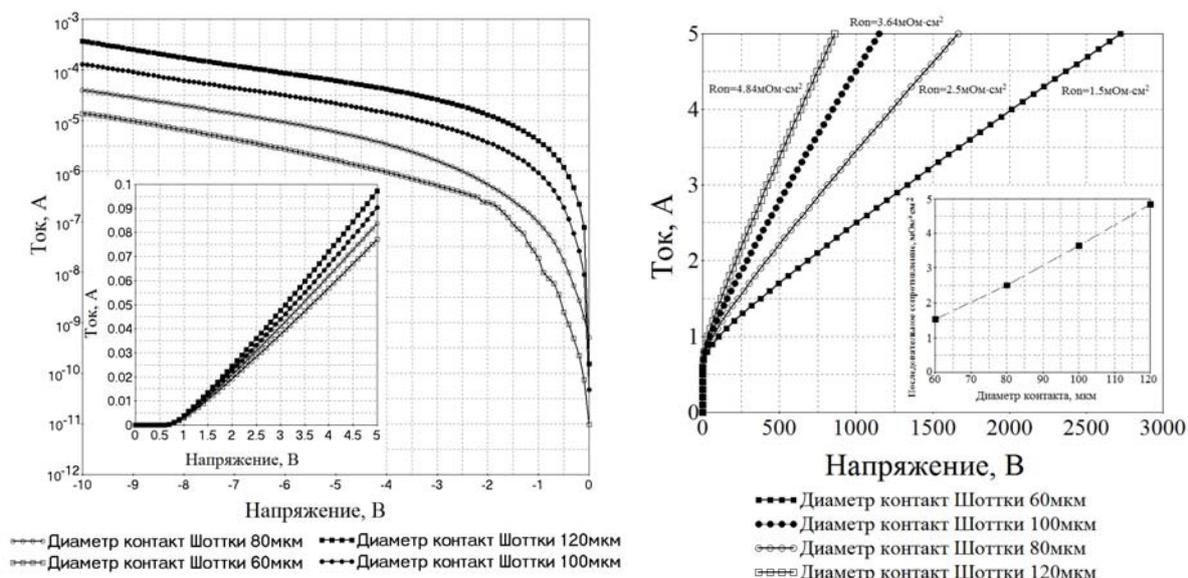


Рисунок 2. Вольт-амперные характеристики исследуемых структур

Таблица. Параметры диодных структур

Диаметр, мкм	$U_{пр.}, V$ ($J_p=100A/cm^2$)	$R_{on},$ мОм·см ²	$I_{обр.},$ мкА ($U_{обр.}=10V$)	$\varphi,$ эВ	n
60	0,99	1,52	13,4	0,72	1,71
80	1,1	2,54	39,6	0,76	1,76
100	1,23	3,64	127,9	0,75	1,73
120	1,36	4,84	368,2	0,73	1,94

Вольт-фарадные характеристики исследуемых структур, измеренные на частоте 1 МГц, представлены на рисунке 3.

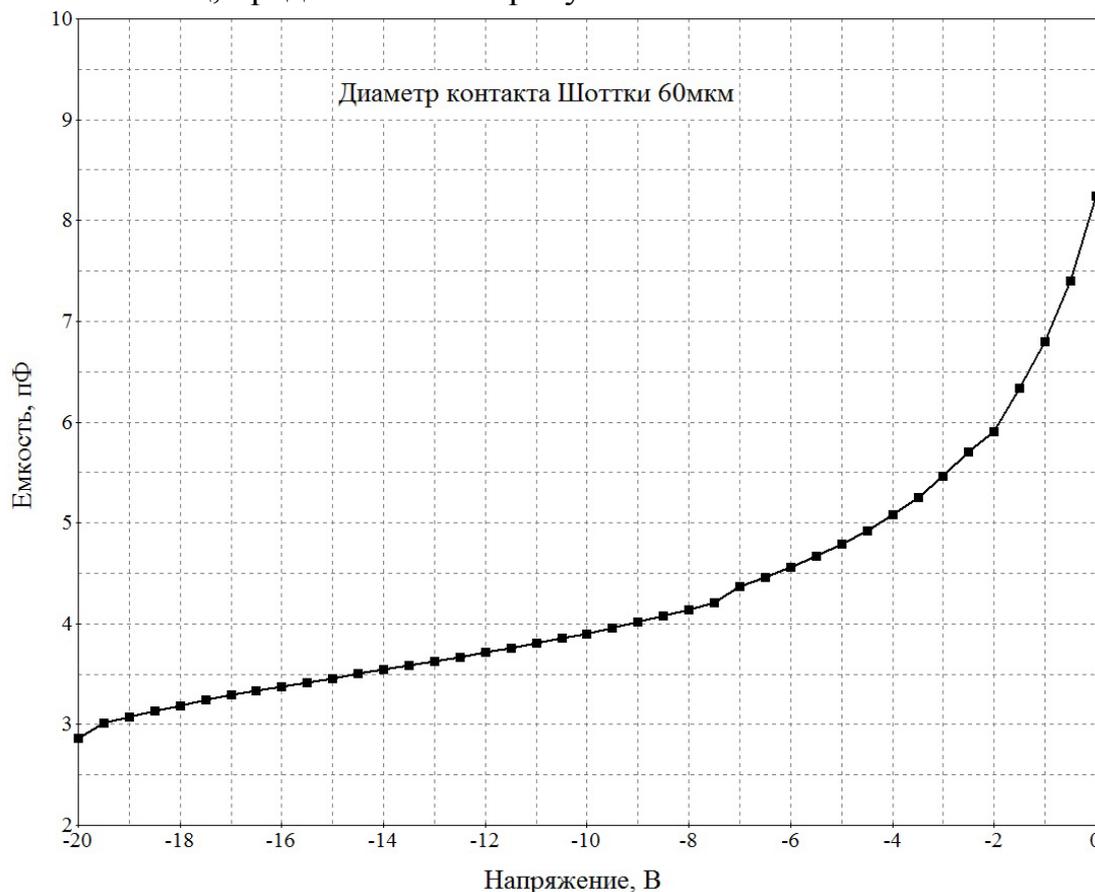


Рисунок 2. Вольт-фарадная характеристика исследуемых структур

На их основе рассчитаны профили носителей заряда, из которых следует, что уровень легирования в базовой области диода находится в диапазоне $(4,5 \div 5,5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, в работе были представлены результаты исследований макетных образцов диодов с вертикальной структурой. Диоды изготавливались на основе эпитаксиальных слоев нитрида галлия, выращенного на проводящих подложках карбида кремния. Диоды имеют прямое падения напряжения около 1 В при плотности тока 100 А/см^2 .

АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ pHEMT ТРАНЗИСТОРНЫХ СТРУКТУР,
ПОДВЕРГНУТЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ МОЩНЫХ СВЧ ИМПУЛЬСОВ

Платонов С.В., Селезнев Б.И.

Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого,
Великий Новгород

Основным элементом приемных модулей радиопередающей аппаратуры радиолокационных систем является малошумящий усилитель, который является наиболее уязвимым к воздействию мощных СВЧ-импульсов.

Опытные образцы представляют собой малошумящие арсенид-галлиевые усилители, построенные по двухкаскадной схеме с параллельным однополярным питанием и цепочками автосмещения. Усилители изготовлены по квазимонолитной технологии, при которой пассивная часть схемы реализуется на отдельной плате, а в качестве активных элементов используются чипы транзисторов, изготовленные в отдельном технологическом процессе.

Активные элементы представляют собой полевые транзисторы с барьером Шоттки на псевдоморфных гетероэпитаксиальных структурах AlGaAs/InGaAs/GaAs с высокой подвижностью электронов (pHEMT). Транзисторы выполнены в виде гребенчатой структуры с T-образным затвором, длиной 0,25—0,35 мкм. В качестве затворной металлизации использована система металлов V-Mo-Au, а в качестве металлизации омических контактов система слоев Ge-Au-Ni [1].

Воздействие мощных СВЧ импульсов на малошумящие усилители проводилось на испытательном стенде, позволяющем подводить СВЧ импульсы на вход схемы с постепенным повышением уровня воздействующего сигнала частотой 6 ГГц. Время воздействия СВЧ импульсов было выбрано равным 1 минуте. После каждой ступени воздействия анализировались изменения характеристик малошумящих усилителей — коэффициент усиления и ток потребления.

При критическом уровне поражения малошумящего усилителя мощными СВЧ импульсами происходит ухудшение усилительных свойств и значительный рост тока потребления.

Для исследуемых образцов малошумящих усилителей критический уровень воздействий составил 800 мВт СВЧ-мощности. При визуальном осмотре усилительных модулей обнаружено выгорание (расплавление металлизации) затвора входного транзистора.

Методами атомно-силовой микроскопии в активной области входных транзисторов выявлены области разрывов металлизации затвора и укрупнения металлизации в округленные формы, внешний вид которых представлен на рисунке 1.

На рисунках 2-4 представлены увеличенные фрагменты участков 1—3 рисунка 1.

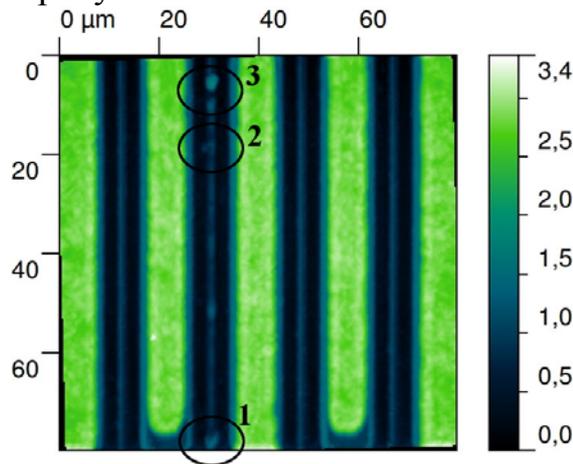


Рис. 1. Входной транзистор усилителя после воздействия СВЧ-импульсов мощностью свыше 800 мВт

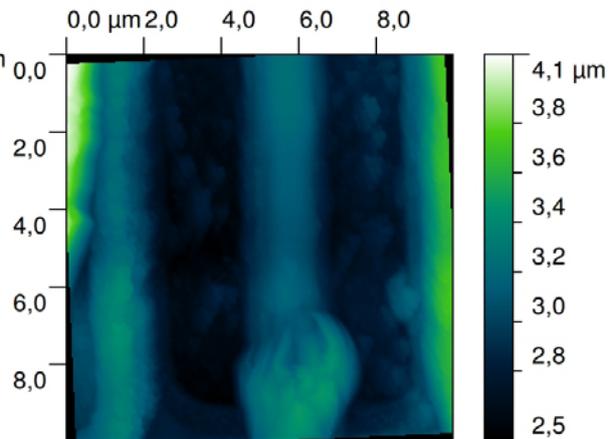


Рис. 2. Область, предшествующая разрыву металлизации затвора

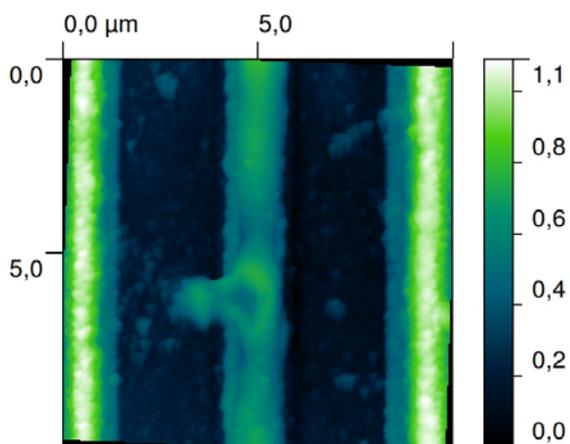


Рис. 3. Область, предшествующая разрыву металлизации затвора

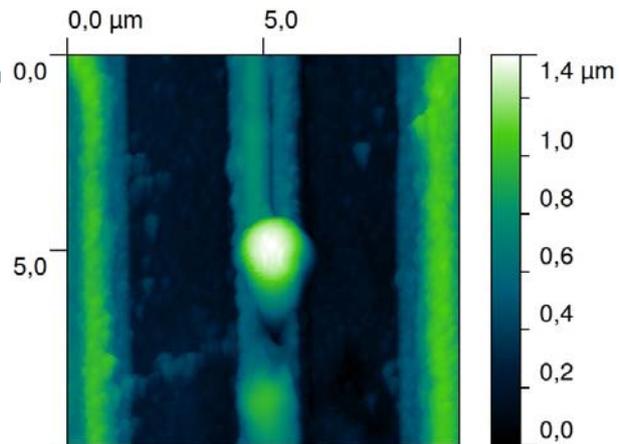


Рис. 4. Область разрыва металлизации затвора

На рисунках 2 и 3 представлены области, предшествующие разрыву металлизации затвора, на рисунке 4 — область разрыва металлизации затвора.

Исследование начального участка активной области транзисторной структуры, представленной на рисунке 2 до и после воздействия мощных СВЧ импульсов, методом атомно-силовой микроскопии показывает изменение шероховатости поверхности области между затвором и стоком и области между затвором и истоком. Причем, для области между затвором и стоком изменение среднеарифметического показателя шероховатости составило 48% и для среднеквадратического показателя - 28%. Для активной области между затвором и истоком изменения шероховатости составили 2% и 3,5%, соответственно.

На рисунке 3 представлен процесс развития самосборки металлизации затвора под воздействием деформационных сил в условиях стимулированного воздействия электромагнитной энергии [2]. На рисунке видны участки сужения области затвора и укрупнения металлизации затвора. Между областью уширения металлизации затвора и областью стока происходит рост количества неоднородностей поверхности по сравнению с соседними областями. Изменения шероховатости поверхности в этом случае составляют 64% для среднеарифметического показателя и 70% для среднеквадратического показателя.

На рисунке 4 представлена область разрыва и перераспределения металлизации затвора. Между затвором и стоком также обнаружено образование неоднородностей поверхности. В центральной части наблюдается значительный рост высоты затвора (на 100%) по сравнению с неповрежденными участками затвора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (код проекта № 16.552.11.7030).

Литература

1. Sergey V. Platonov, Andrey M. Osipov, Eduard Y. Kozlovsky. Power Limiter/Low-Noise Amplifier of C-band. International Conference and Seminar on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices EDM'2010: Conference Proceedings, 2010, p. 193-196.
2. Платонов С.В., Пермяков Н.В., Селезнев Б.И., Мошников В.А., Козловский Э.Ю., Осипов А.М. Малошумящие арсенид-галлиевые усилители при воздействии электромагнитных помех повышенной интенсивности // Вестник Новгородского государственного университета, Серия Технические науки, №67, 2012, С. 29-32.

ФОРМИРОВАНИЕ АРСЕНИД-ГАЛЛИЕВЫХ СВЧ
ТРАНЗИСТОРНЫХ СТРУКТУР НА ПЛАСТИНЕ И КОНТРОЛЬ
ИХ ПАРАМЕТРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕСТОВОГО МОДУЛЯ

Тимофеев Г.О.¹, Лукьянцев О.А.¹, Драгутъ М.В.¹, Селезнев Б.И.²

¹ОАО «ОКБ-Планета», Великий Новгород

²Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого
(НовГУ), Великий Новгород

Рассмотрены особенности формирования транзисторных микро- и наноструктур на пластине в ходе технологического процесса изготовления монолитной интегральной схемы (МИС) на арсениде галлия. Разработан и сформирован тестовый модуль для зондовых и оптических методов контроля на пластине. В ходе работы было проведено технологическое опробование тестового модуля, измерены основные параметры сформированных микро- и наноструктур.

Транзисторные структуры, используемые в МИС, представляют собой планарные полевые транзисторы с барьером Шоттки (ПТШ) с различной шириной затвора.

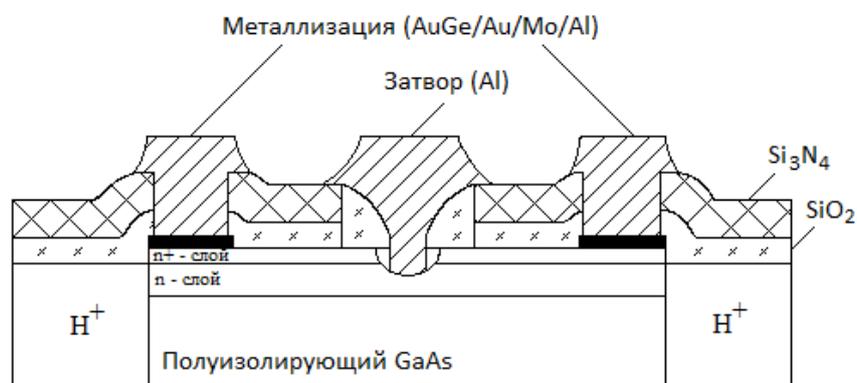
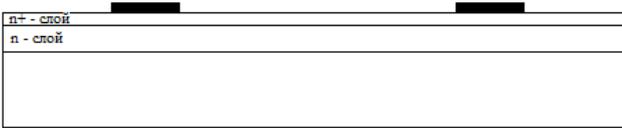
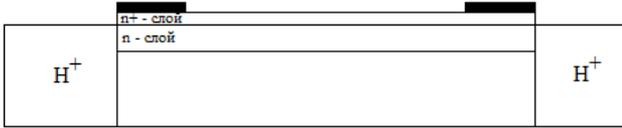
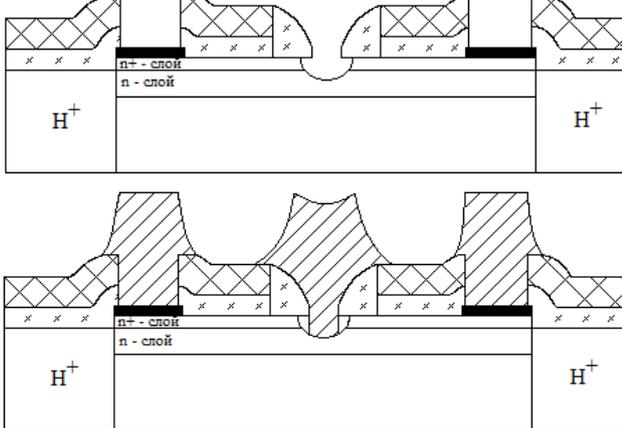


Рис. 1. Транзисторные структуры ПТШ на GaAs

Пластина, на которой изготавливается МИС, представляет собой многослойную эпитаксиальную структуру арсенида галлия. Многослойная структура состоит из буферного, активного и контактного слоев, выращенных методом эпитаксии из паровой фазы металлорганических соединений на полуизолирующей подложке арсенида галлия.

Основные этапы изготовления полевого транзистора с барьером Шоттки в составе МИС на GaAs представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные этапы изготовления ПТШ на GaAs

Этап изготовления	ПТШ
<p>Формирование омических контактов Омические контакты представляют собой сплав AuGe/Au/Mo</p>	
<p>Создание межэлементной изоляции Межэлементная изоляция при изготовлении МИС осуществляется селективной бомбардировкой протонами H^+. Энергии и дозы: H^+: 100 кэВ, 100 мкКл/см²; H_2^+: 50 кэВ, 50 мкКл/см² (H_2^+: 50 кэВ / 50 $\frac{\text{мкКл}}{\text{см}^2}$).</p>	
<p>Формирование субмикронного затвора Травление «канала»; Металлизация Al</p>	

В настоящее время ужесточились требования к контролю статических и СВЧ характеристик в процессе изготовления приборов на GaAs, а производство высококачественных микронных изделий требует наличия объективных критериев пригодности исходного полуизолирующего GaAs [1]. В данной работе для контроля параметров применяется специально разработанный тестовый модуль для зондовых и оптических методов контроля арсенид-галлиевых микро- и наноструктур на пластине в ходе технологического процесса изготовления МИС на GaAs.

Контроль статических и СВЧ параметров арсенид-галлиевых микро- и наноструктур проводился при помощи комплекса современного оборудования, включающего зондовую станцию Cascade Microtech Summit 12000, измеритель параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500, анализатор цепей Agilent N5230, а также специально изготовленный двухволновый лазерный модуль для оценки качества исходных полупроводниковых структур на GaAs.

Тестовые модули представляют собой набор структур для зондовых и оптических методов контроля непосредственно на пластине. Они формируются по всей площади пластины одновременно с кристаллами МИС. Элементы тестового модуля должны соответствовать по параметрам аналогичным элементам МИС. Микрофотография разработанного тестового модуля с цифровой камеры зондовой станции представлена на рисунке 2.

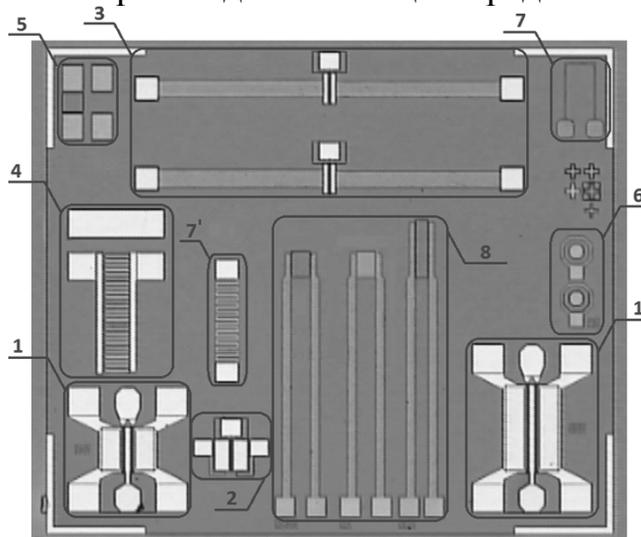


Рис. 2. Микрофотография разработанного тестового модуля с цифровой камеры зондовой станции. 1, 1' - структуры ПТШ с шириной затвора 300 мкм (1) и 600 мкм (1'); 2 – структура ПТШ с шириной затвора 100 мкм (оценка величины фотоответа); 3 – структуры ПТШ с шириной затвора 100 мкм (контроль уровня тока I_d при формировании проводящего канала полевых транзисторов); 4 – диод Шоттки, представляющий собой гребенчатую структуру площадью контакта Шоттки 12600 мкм²; 5 – структуры для контроля слоевого сопротивления в ходе технологического процесса изготовления МИС; 6 – структуры для контроля сопротивления изоляции; 7, 7' – структуры для контроля удельного поверхностного сопротивления сплава и металлизации; 8 – структуры для корректировки номиналов резисторов, используемых в МИСС

Тестовые транзисторные структуры ПТШ использовались также в ходе анализа качества полуизолирующей подложки с применением подсветки на длинах волн 1.06 и 1.3 мкм, соответствующих энергетическому положению глубоких уровней в GaAs (метод полевого фототранзистора). Для примесной подсветки использовался двухволновый лазерный модуль [2].

Для измерения параметров сформированных транзисторных структур использовались тестовые микроструктуры 1, 1', 2. Основные статические параметры одного из тестовых ПТШ (ширина затвора $W_g = 300$ мкм) представлены в таблице 2.

Таблица 2. Основные статические и СВЧ параметры одного из тестовых ПТШ

Параметр ПТШ	Значение параметра
Ток стока насыщения I_{ds} (при $V_g = 0$ В, $V_d = 1$ В) напряжение на затворе $V_g = 0$ В,	55 мА
Напряжение отсечки $V_{отс}$	-1 В
Крутизна g_m (при $V_g = 0$ В, $V_d = 1$ В)	60 мС
Коэффициент усиления по мощности S_{21} ($f = 1$ ГГц)	13,5 дБ

На рис. 3 представлена типовая выходная характеристика одного из исследуемых тестовых транзисторов ($W_g = 300$ мкм).

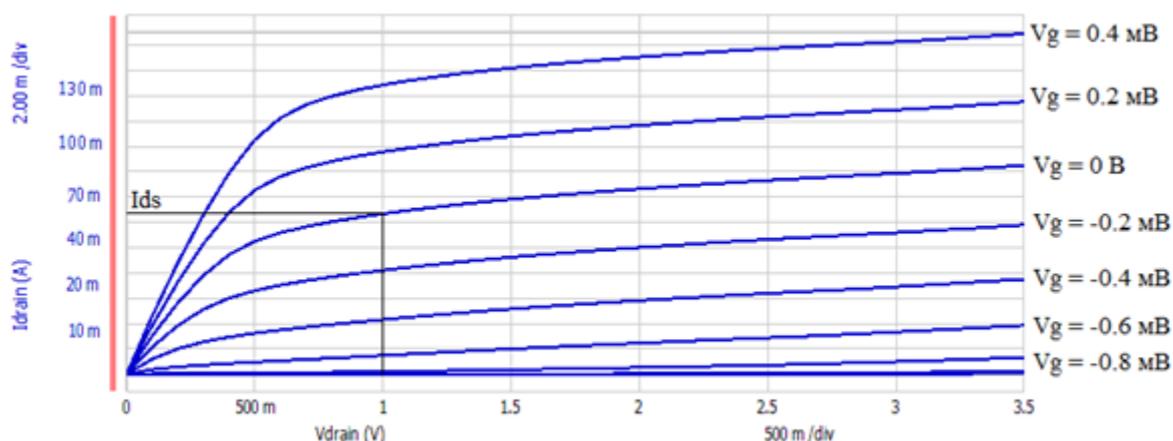


Рис. 3. Типовая выходная характеристика тестового ПТШ, снятая на Agilent B1500A

Таким образом, в данной работе рассмотрены особенности формирования транзисторных микро- и наноструктур на пластине в ходе технологического процесса изготовления монолитной интегральной схемы (МИС) на арсениде галлия, разработан и опробован тестовый модуль для контроля их статических и СВЧ параметров.

Литература

1. Формирование и исследование СВЧ полевых транзисторов на основе гетероструктур GaAs/GaAlAs/GaAs / Селезнев Б.И., Романов В.Л., Мозгунов А.Ф., Швецов В.Н., Штейнгарт А.П. // Известия высших учебных заведений. Электроника. – 2003. – Вып. 2. – С. 32 – 39.
2. Зондовые и оптические исследования микро- и наноструктур на основе арсенида галлия / Селезнев Б.И., Ионов А.С., Петров А.В., Козловский Э.Ю., Тимофеев Г.О. // Вестник Новгородского государственного университета. Сер. Технич. Науки – 2011. - № 65. – С. 31 – 36.

ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЙ ИЗМЕРИТЕЛЬ ПАРАМЕТРОВ
ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Лачин В.И., Соломенцев К.Ю., Нгуен Куок Уи

Южно-Российский государственный политехнический университет
(Новочеркасский политехнический институт), Новочеркасск

Современные электроэнергетические системы становятся все более сложными и разветвленными. Во многих случаях используются электрические сети с изолированной нейтралью. Такие сети обладают большей электробезопасностью, чем сети с заземленной нейтралью, но при условии, что они находятся в исправном состоянии. Поэтому эксплуатация сетей с изолированной нейтралью допустима только при наличии непрерывного контроля сопротивления изоляции.

К устройствам контроля сопротивления изоляции предъявляются многочисленные требования. При контроле сетей переменного тока важным требованием является способность устройства подавлять помеху переменного тока частотой сетевого напряжения. При контроле сетей постоянного тока важным является способность подавлять постоянную составляющую. Существуют сети двойного рода тока, при этом необходимо решать обе проблемы. Одна из больших проблем, возникающих при измерении сопротивления изоляции, это наличие большой емкости контролируемого объекта относительно земли.

Авторами предложен метод измерения сопротивления изоляции электрических сетей любого рода тока, который заключается в следующем. К контролируемой сети прикладывают напряжение относительно земли чередующейся полярности, то есть производят два полуцикла измерений. Сначала прикладывают положительное напряжение, происходит ожидание окончания переходных процессов, измерение приложенного напряжения U_1 и тока $i_{уст1}$, протекающего от источника измерительного напряжения. Затем прикладывают отрицательное измерительное напряжение и, аналогично, измеряется напряжение U_2 и ток $i_{уст2}$. Затем сопротивление изоляции вычисляется по формуле:

$$R_{изм} = \frac{U_1 - U_2}{i_{уст1} - i_{уст2}} \quad (1)$$

За счет чередования полярности измерительного напряжения устраняется влияние постоянной составляющей помехи. Переменная составляющая помехи устраняется за счет применения фильтрации.

При использовании современных микроконтроллеров возможно создание универсального устройства, позволяющего производить измерения в любых сетях, напряжением до 1000 В. Для достижения оптимального соотношения между быстродействием и погрешностью измерения необходимо в самом начале цикла измерения определить емкость сети относи-

тельно земли. Информация о емкости позволяет правильно настроить интервалы времени для измерительного процесса. Емкость необходимо определять не до начала измерительного цикла, а в процессе измерительного цикла, когда напряжение на емкости начинает изменяться под воздействием измерительного напряжения.

Структурная схема универсального устройства контроля сопротивления изоляции приведена на рис. 1.

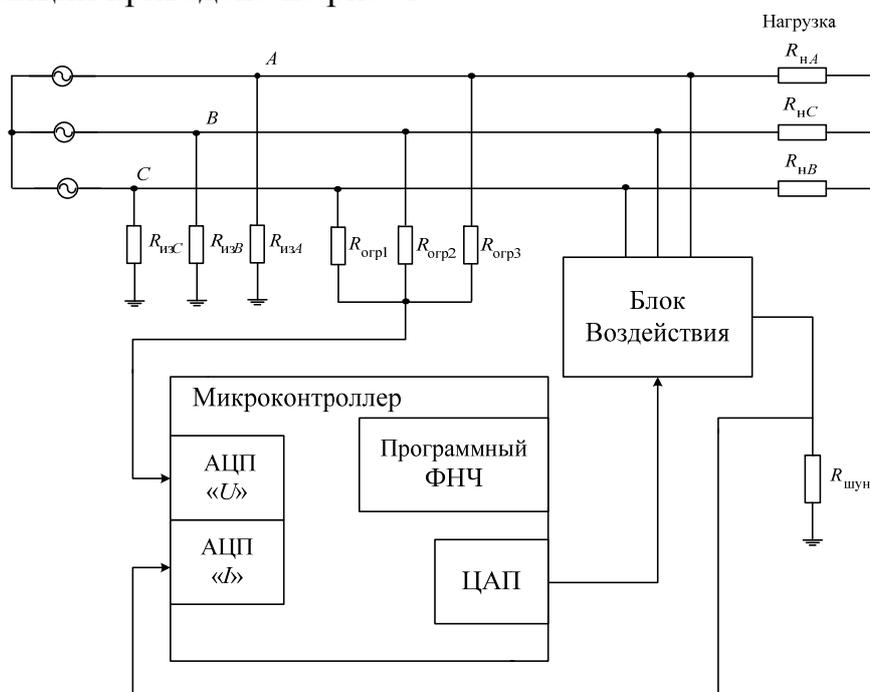


Рис. 1. Структурная схема устройства, подключенного к сети

Управляет работой устройства микроконтроллер. В начале цикла измерения сопротивления изоляции микроконтроллер выдает через ЦАП сигнал на блок воздействия. При этом создается воздействие на сеть, то есть к сети прикладывается постоянное измерительное напряжение относительно земли. Ток воздействия протекает через шунт, сигнал с шунта поступает на АЦП, предназначенный для измерения тока. Для измерения напряжения сети относительно земли используется сигнал обратной связи, полученный с помощью трех резисторов, подключенных к сети. Этот сигнал поступает на АЦП микроконтроллера, предназначенный для измерения напряжения. Так как напряжение может содержать переменную составляющую, в микроконтроллере реализован программный фильтр низких частот (ФНЧ), который подавляет пульсации частотой сетевого напряжения.

Применение современных микроконтроллеров позволяет в процессе измерения производить математическую обработку данных. В алгоритм работы устройства входят математические методы, позволяющие повысить эффективность его работы.

Очень часто одним и тем же устройством требуется измерять сопротивление изоляции электрических сетей, параметры которых очень сильно

отличаются. Так, в одном случае, необходимо измерить сопротивление изоляции в сети с изолированной нейтралью емкостью около 100 мкФ, а в другом требуется измерить параметры сети, когда емкости сети составляют несколько единиц микрофард. Например, на многих морских судах используется один мегомметр, подключенный к различным контролируемым сетям через коммутатор ("Контроль-24", «ИСИМ 1623»).

При подключении к различным сетям, устройство должно обеспечивать измерение сопротивления изоляции исходя из того, что емкость сети максимальная. И, исходя из этого, выбирают фиксированные интервалы времени для процессов измерения. Однако ряд сетей имеют параметры, которые не требуют большого времени измерения, поэтому прежде чем производить процесс измерения необходимо подстраивать параметры устройства, то есть выбирать соответствующие интервалы времени.

Авторы предлагают интеллектуализировать процесс измерения сопротивления изоляции, т.е. для уменьшения общего времени измерения в начале измерительного цикла вычислить емкость контролируемого объекта относительно земли, а затем измерять сопротивление изоляции. В зависимости от вычисленного значения емкости выбирается режим работы устройства, в частности, вычисляются требуемые интервалы времени для ожидания окончания переходных процессов.

Обработывая кривую заряда емкости, можно достаточно точно вычислить значение этой емкости. В самом начале измерительного цикла к контролируемой сети прикладывается постоянное измерительное напряжение, рис. 2.

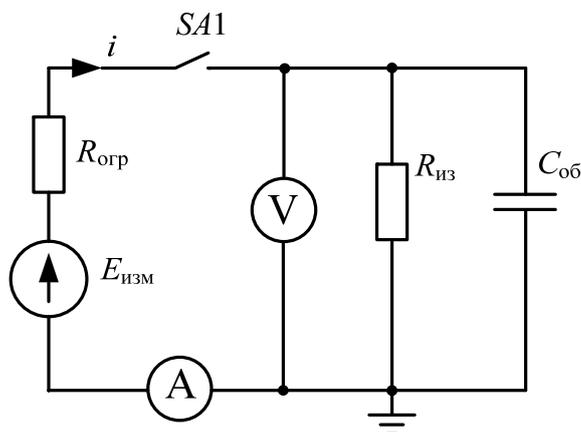


Рис. 2. Упрощенная схема

Напряжение на емкости увеличивается во времени по экспоненциальному закону, постоянная времени зависит, прежде всего, от значения емкости $C_{об}$ и от сопротивления токоограничивающего резистора $R_{огр}$. Способ основан на многократном измерении напряжения. Например, измеряется 10 точек напряжения с интервалом 20 мс. Интервал времени 20 мс выбран равным периоду частоты напряжения сети 50 Гц. При этом на ре-

зультаты измерения в меньшей мере будут сказываться пульсации частотой 50 Гц. Затем производится аппроксимация этих 10-ти точек экспоненциальной функцией:

$$U_{(t)} = U_{уст} + A \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2)$$

Для аппроксимации составляется система уравнений:

$$\begin{cases} U_1 = U_{уст} + A \cdot e^{-\frac{t_1}{\tau}} \\ U_2 = U_{уст} + A \cdot e^{-\frac{t_2}{\tau}} \\ \vdots \\ U_n = U_{уст} + A \cdot e^{-\frac{t_n}{\tau}} \end{cases} \quad (3)$$

В этой системе уравнений экспериментально снятые точки – это пары значений $U_1, t_1; U_2, t_2 \dots U_n, t_n$. Величины $U_{уст}, A, \tau$ – неизвестные, системе уравнений необходимо решать относительно этих неизвестных. Для решения системы уравнений (3) необходимо применять метод наименьших квадратов, который минимизирует сумму квадратов разностей между экспериментальными и аналитическими значениями напряжения, соответствующими моментам времени $t_1, t_2 \dots t_n$. В результате получаем оптимальные значения $U_{уст}, A, \tau$, при которых аналитическая функция наиболее близко проходит через экспериментальные точки, рис. 3.

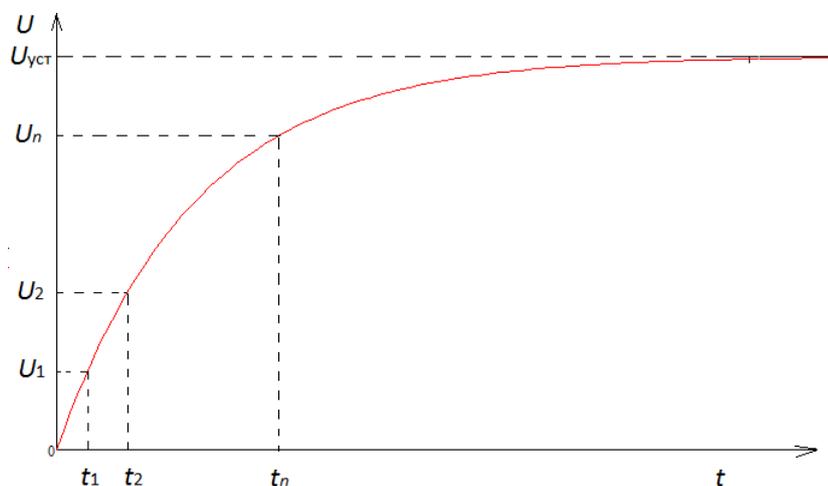


Рис. 3. Экспериментальные точки и аппроксимирующая кривая

Проделав аппроксимацию, получаем значение постоянной времени τ , с помощью которого легко вычислить значение емкости. Если пренебречь влиянием $R_{из}$, то:

$$C_{об} = \frac{\tau}{R_{орп}}$$

Полученное значение емкости $C_{об}$ можно использовать для настройки параметров измерительного процесса, а именно, для выработки интервалов времени для измерения, что необходимо для реализации дальнейшего алгоритма измерения.

Разработанное авторами устройство контроля сопротивления изоляции обладает существенно более высоким быстродействием по сравнению с существующими аналогами. Диапазон измеряемых сопротивлений изоляции от 0 до 2 МОм. Емкость может быть в пределах от 0 до 100 мкФ. При емкости 100 мкФ и сопротивлении изоляции 2 МОм время измерения составляет около 10 с.

Таким образом, применение современных быстродействующих микроконтроллеров позволяет сократить время измерения сопротивления изоляции.

Литература

1. Лачин В.И., Соломенцев К.Ю. Методы и устройства контроля состояния электроэнергетических объектов с дискретно-распределенными параметрами монография - В.И Лачин, К.Ю Соломенцев; Юж.-гос. техн. ун-т (НПИ) - Новочеркасск: ЮРГТУ(НПИ), 2012. - 342 с.
2. Быстродействующий метод контроля параметров электроэнергетических объектов постоянного тока // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. - 2013. - № 4. - С. 11-15.
3. А.с. 1737363 СССР, МКИ G01R 27/18. Способ измерения сопротивления изоляции электрических сетей / Лачин В.И., Иванов Е.А., Малина А.К., Холодков В.П., Соломенцев К.Ю. и др. – Оpubл. 1992, Бюл. № 20.
4. Пат. 2310873 РФ, МПК G01R 27/18. Способ измерения сопротивления изоляции электрических сетей / Лачин В.И., Кильдияров А.В., Соломенцев К.Ю., Иванов Е.А. – Оpubл. 20.11.07, Бюл. № 32.
5. Пат. 2321008 РФ, МПК G01R 27/16. Способ измерения сопротивления изоляции электрических сетей (варианты) / Лачин В.И., Кильдияров А.В., Соломенцев К.Ю., Иванов Е.А. – Оpubл. 27.03.2008, Бюл. № 9.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ПОЛЕВОГО ТРАНЗИСТОРА С НИЖНИМ ЗАТВОРОМ В САПР TCAD

Рембеза С.И., Плотникова Е.Ю., Арсентьев А.В., Винокуров А.А.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Рождение прозрачной электроники может быть датировано первым докладом о высокопроводящем прозрачном оксиде р-типа CuAlO_2 [1]. В том же издании Nature, в котором приводились исследования CuAlO_2 , область применения этой разработки освещена в перспективном обзоре «невидимых схем» [1], в котором утверждается, что прозрачные интегральные схемы будут использоваться в перспективных разработках, последующих за исследованиями пассивных прозрачных проводящих оксидов. А углубленная разработка началась в 2003 г. с трех одновременных докладов о ZnO тонкопленочных транзисторах (TFT) или прозрачных TFT [3-5].

Целью нашего исследования является разработка модели прозрачного тонкопленочного транзистора с использованием САПР Silvaco TCAD. Посредством оптимизации параметров исследуемого транзистора мы сможем подобрать наиболее подходящие режимы и материалы, используемые для дальнейшего производства конечного продукта. Поскольку в русскоязычной литературе информации по работе в данном САПР практически нет, мы будем рассматривать последовательность действий, посредством которой можно построить модель прозрачного тонкопленочного транзистора и исследовать его вольт-амперные характеристики.

На рисунке 1 приведена схема прозрачного тонкопленочного транзистора, ориентируясь на которую, мы будем строить модель в TCAD. Здесь выбран транзистор с нижним расположением затвора. Выбор конструкции обуславливается тем, что для макетного образца технологически проще изготовить общий затвор в виде напыленной на всю стеклянную подложку тонкой пленки оксида индия-олова (ITO). На затвор напыляется диэлектрик – в данном случае выбран самый распространенный – SiO_2 . Далее формируется канал (в качестве материала был взят кремний) заданной геометрии. Поверх канала напыляют исток и сток из ITO.

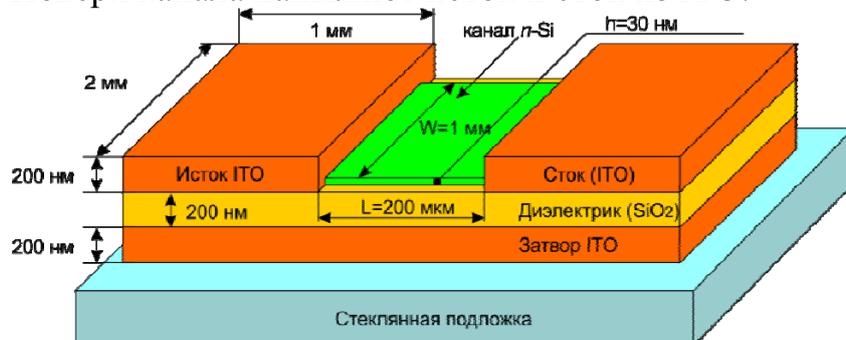


Рис. 1. Схематическое изображение моделируемого тонкопленочного транзистора с нижним расположением затвора

В САПР Silvaco TCAD можно выделить несколько блоков, используемых для различных операций. Мы будем использовать блок ATLAS, в котором решаются проблемы проектирования характеристик без углубления в технологические операции производства прибора.

Знаком # обозначают строки комментариев, которые не будут считываться программой.

Сначала мы задаем редактор, в котором будут проводиться дальнейшие работы по моделированию. Как уже было упомянуто – это ATLAS.

```
go atlas
```

Первым шагом при определении структуры TFT прибора является задание блока схемы с большинством интересующих параметров. Первой командой будет команда определения сетки прибора. Эта команда даст ATLASy коэффициент пересчета для создаваемой сетки. В нашем случае прибор прямоугольный.

Параметры ячейки вводятся как вертикальные и горизонтальные линии в микрометрах в виде расстояния от линии отсчета. ATLAS использует сетку с треугольными ячейками.

```
mesh space.mult=1.0
```

Данным блоком задаются параметры сетки по оси X.

```
x.mesh l=0.0 spacing=100  
x.mesh l=1000.0 spacing=10  
x.mesh l=1200.0 spacing=10  
x.mesh l=2200.0 spacing=100
```

Далее задаются параметры сетки по оси Y.

```
y.mesh l=-0.6 spacing=0.1  
y.mesh l=-0.45 spacing=0.01  
y.mesh l=-0.35 spacing=0.01  
y.mesh l=-0.2 spacing=0.1  
y.mesh l=0.0 spacing=0.1  
y.mesh l=0.5 spacing=0.5
```

После определения ячеек сетки структуры задаются области прибора. В случае TFT используются шесть областей: (1) стеклянная подложка, (2) затвор из ITO, (3) подзатворный диэлектрик SiO₂, (4) канал из кремния, (5) исток и сток из ITO и (6). Эти области будут использованы для задания материалов и их параметров в приборе. Области задаются по границам ячейки и параметры аналогичны используемым при задании ячейки (выше).

```
# определение областей
region num=1 y.min=-0.6 y.max=1 oxide
region num=2 y.max=0 material=ITO
region num=3 y.max=-0.2 oxide
region num=4 y.max=-0.4 silicon
region num=5 y.max=-0.43 material=ITO
region num=6 y.max=-0.43 x.min=1000 x.max=1200 oxide
```

Для того чтобы показать редактору место расположения контактов затвора, истока и стока необходимо определить эти электроды в коде. ATLAS предполагает, что структура уже определена.

```
electrode num=1 y.min=-0.2 y.max=-0.0 name=gate
electrode num=2 y.max=-0.43 x.min=0 x.max=1000 name=source
electrode num=3 y.max=-0.43 x.min=1200 x.max=2200 name=drain
electrode num=4 y.min=0 y.max=0.5 substrate name=substrate
```

Следующим действием является определение примеси. Silvaco позволяет разработчику задавать тип легирующей примеси и концентрацию, также можно задать тип распределения примеси. ATLAS позволяет задать распределение примеси равномерно, по методу Гаусса или другому подерживаемому профилю. Для нашего прибора все примеси будут определены в области 4, в которой расположен кремний. Задается полное легирование n-типом по всей области. Концентрация, записанная в команде равномерного легирования для канала, имеет значение $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

```
doping uniform concentration=1e16 n.type y.min=-0.43 y.max=-0.4
```

Следующей командой мы выводим схему нашего транзистора по заданным выше параметрам. Схема показана на рисунке 2.

```
tonyplot
```

После того, как мы создали структуру исследуемого прибора, мы проводим его расчет для построения вольт-амперных характеристик. Метод Ньютона выбирается с максимальным приближением до 25. Для решения проблемы расхождения решений с малым начальным приближением используется параметр «trap», в котором *maxtrap* – это максимально возможное количество «хвостов» (по умолчанию = 4) с шагом, уменьшаемым параметром, известным как *atrap*. Для улучшения характеристик при медленной сходимости используется метод Ньютона-Ричардсона (вариация метода Ньютона), задаваемый параметром *autonr*.

```
method newton itlimit=25 trap atrap=0.5 maxtrap=4 autonr
```

Для определения профиля легирования при нулевом смещении необходимо определить начальные приближения напряжений и концентрации носителей посредством параметра «solve init», если нет предварительных вычислений.

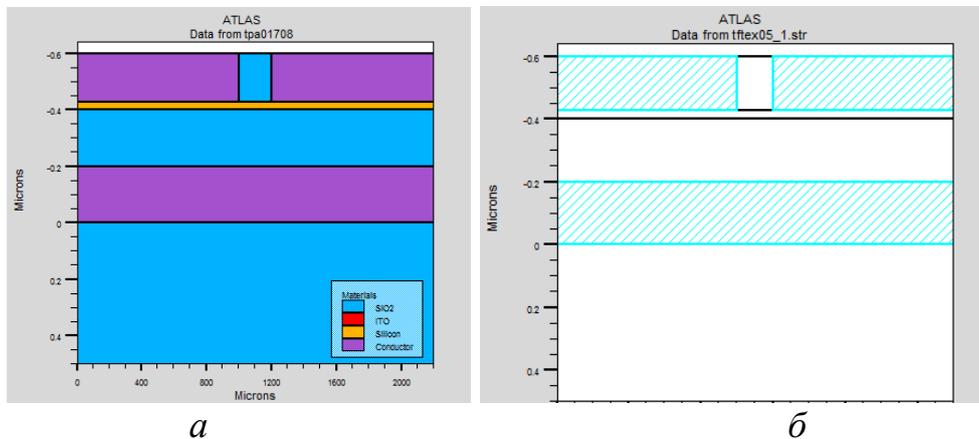


Рис. 2. Созданная в САПР TCAD схема TFT: *а* — материалы слоев TFT, *б* — границы областей TFT

установить начальные приближения и рассчитать при нулевом смещении

```
solve init
solve vdrain=0.01
solve vdrain=0.02
solve vdrain=0.1
```

Сохраняем расчеты графиков в отдельные файлы.

```
#Получение Id-Vds характеристик при разных Vgs
solve vgate=1.0 outf=solve_vgate1
solve vgate=1.5 outf=solve_vgate2
solve vgate=2.0 outf=solve_vgate3
solve vgate=2.5 outf=solve_vgate4
```

Загружаем сохраненные файлы.

```
load infile=solve_vgate1
log outf=TFT11.log
solve name=drain vdrain=0 vfinal=2.0 vstep=0.1
load infile=solve_vgate2
log outf=TFT21.log
solve name=drain vdrain=0 vfinal=2.0 vstep=0.1
load infile=solve_vgate3
log outf= TFT31.log
solve name=drain vdrain=0 vfinal=2.0 vstep=0.1
load infile=solve_vgate4
log outf= TFT41.log
solve name=drain vdrain=0 vfinal=2.0 vstep=0.1
```

Последним этапом выводим на экран результаты моделирования выходных характеристик тонкопленочного металлооксидного транзистора.

```
# Отображение на графике всех log файлов
tonyplot -overlay TFT11.log TFT21.log TFT31.log TFT41.log
quit
```

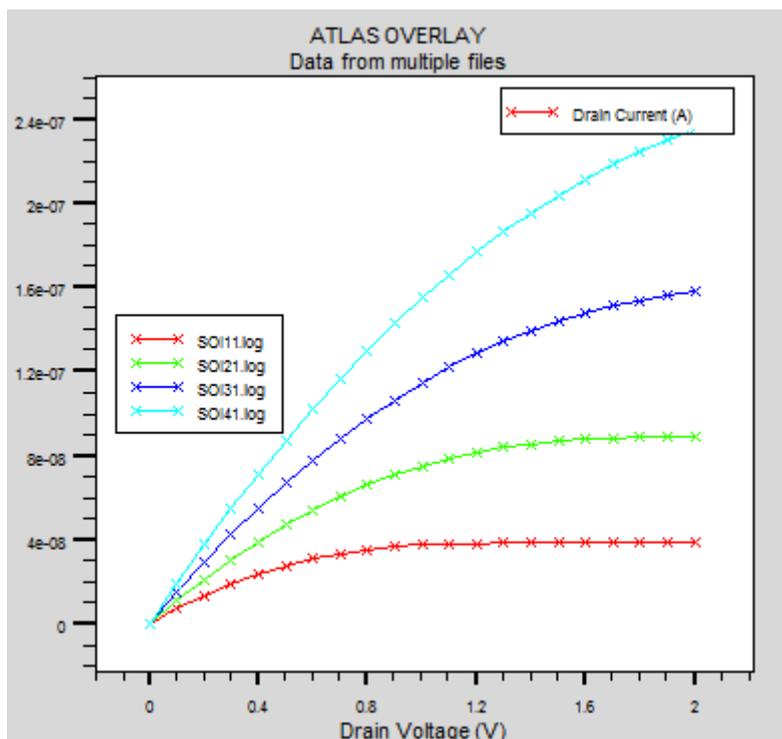


Рис. 3. Семейство выходных характеристик TFT при разных значениях напряжения на затворе в САПР Silvaco TCAD

В результате моделирования получается набор выходных вольт-амперных характеристик TFT при разных напряжениях на затворе.

Моделирование в системе Silvaco TCAD значительно сокращает трудоемкость изготовления сложных структур, поскольку позволяет проводить анализ материалов и конструкций разрабатываемых приборов. Если в заданной структуре заменить канал из n-Si на прозрачный оксид цинка-олова (ZTO), то появляется возможность разработки полностью прозрачных транзисторов. Используемый в статье САПР облегчает поиск оптимальной структуры и материалов для изготовления образцов прозрачных транзисторов.

Литература

1. Kawazoe H, Yanagi H, Ueda K, Hosono H (2000) Transparent p-type conducting oxides: design and fabrication of p-n heterojunctions. MRS Bulletin August: 28-36.
2. Thomas G (1997) Invisible circuits. Nature 389: 907-908.
3. Masuda S, Kitamura K, Okumura Y, Miyatake S, Tabata H, Kawai T (2003) Transparent thin film transistors using ZnO as an active channel layer and their electrical properties. J Appl Phys 93: 1624-1630.
4. Hoffman RL, Norris BJ, Wager JF (2003) ZnO-based transparent thin-film transistors. Appl Phys Lett 82: 733-735.
5. Carcia PF, McLean RS, Reilly MH, Nunes G (2003) Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering. Appl Phys Lett 82:1117-1119.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ
НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК НАНОКОМПОЗИТОВ
ОКСИДОВ ОЛОВА И ЛЮТЕЦИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ СУРЬМОЙ
Гуляев А.М., Сарач О.Б., Варлашев И.Б., Митасов П.В., Чирков С.В.,
Дюдьбин Г.Д.

Национальный Исследовательский Университет «МЭИ», Москва»

Работа посвящена разработке технологии получения газовых сенсоров на основе нанокристаллических композитов окислов олова и лютеция, которая проводилась в рамках поиска новых приборов для устройства типа «Электронный нос». При подборе матрицы сенсоров в указанном приборе одним из основных требований является различие в чувствительности сенсоров к заданным реагентам в оговоренной группе. В данном случае было проведено исследование группы растворителей, включающих этиловый, изопропиловый спирты, ацетон, бензол, толуол, этиловый эфир.

Сенсоры получались магнетронным напылением составной мишени, включающей олово, лютеций, сурьму в атмосфере 10 % кислорода и 90 % аргона. Подробные сведения о режимах изготовления непосредственно сенсоров и нагревательных элементов приведены в [1].

Особенностью разработанных приборов является высокое сопротивление при 300 К, достигающее нескольких ГОм, в то время как при рабочей температуре 250-350 °С оно находится в пределах несколько МОм. Для сенсоров проведены исследования характера поверхности с помощью сканирующего силового микроскопа, а также состава слоев с помощью Оже-спектрометра и рентгеновского микроанализатора. Исследование чувствительности сенсоров показало достаточно высокую чувствительность ко всем исследованным реагентам в пределах доз от нескольких ppm до 1000 ppm. Особый интерес вызвала реакция на этиловый эфир, при которой в отличие от других реагентов сопротивление возрастает, а не уменьшается. При этом увеличение сопротивления для отдельных приборов достигает 50-75 при дозе 300 ppm.

Литература

1. Особенности технологии и свойства тонкопленочных сенсоров на основе SnO₂, полученных реактивным магнетронным напылением / А.М.Гуляев, О.Б.Мухина, И.Б.Варлашев, О.Б.Сарач, А.В.Титов, М.С.Бурцев, В.В.Прохоров // Сенсор 2001 АНО «ИРИСЭН» С. 10-21.

О ПРОГНОЗИРОВАНИИ ПАРАМЕТРОВ КАНАЛЬНОГО ТОКА
В ХОЛЛОВСКИХ ДАТЧИКАХ МАЛЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ
НА ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРАХ С ЗАТВОРОМ ШОТТКИ

Гринюк В.Н., Гудиева О.В., Созаев В.А.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ
sozaeff@mail.ru

Исследовано влияние подвижностей электронных носителей в проводящем канале полевого транзистора с затвором Шоттки в структуре холловского датчика на чувствительность датчика. В рамках теории диффузии носителей А. Эйнштейна найдено соотношение для относительного возрастания подвижности носителей тока в зависимости от относительного возрастания энергии носителей в терминах параметров длины их свободного пробега. Соотношение дает параметры пробега при энергиях носителей $200 \text{ эВ} \leq E_{0i} \leq 1000 \text{ эВ}$. Полученные при этом параметры пробега имеют хорошее согласование с литературными данными.

Ключевые слова: магнитное поле, холловские датчики, полевой транзистор, канальная подвижность электронов

Полупроводниковые магниточувствительные холловские датчики на электронных элементах широко используются в электронной измерительной технике. Наиболее многообещающее их применение дают электронные монолитные схемы с эффективными полевыми транзисторными структурами с холловской ЭДС и *p-n*-затвором Шоттки [1-3].

В данной работе предпринята попытка прогнозировать эффективность транзисторной полевой структуры (ТПС) с подобранными материалами канальной структуры (КС) в тесной связи с максимально гарантированной подвижностью электронных носителей тока. Для лучшего понимания цели и задачи исследования в начале дана теория основных соотношений, связывающих параметры изменений тока в зависимости от магнитной индукции и подвижности токоносителей в канальной структуре, а в дальнейшем в рамках теории диффузионной подвижности носителей тока предложена модель относительных изменений подвижностей электронных носителей в зависимости от вида материала.

В рамках представлений [1-3] величина канального тока насыщения I_n в среде такова что

$$I_n = \frac{a^2 q^2 n^2 S \mu_n}{24 \varepsilon \varepsilon_0 l} = A \mu_n \quad (1)$$

где a , l , S – толщина, длина и сечение для (КС), q , n , μ_n – заряд, концентрация и подвижность носителей в (КС), ε_0 – абсолютная диэлектрическая

проницаемость среды.

При действии поля Холла имеет место зависимость изменения подвижности носителя тока при изменении подвижности от μ_0 до μ_n так, что

$$\frac{\mu_0 - \mu_n}{\mu_0} = c\mu_n^2 B^2, \quad (2)$$

где \vec{B} – индукция магнитного поля.

Из уравнений (1) и (2) следует изменение тока насыщения ΔI_n при изменении $\Delta\mu_n$ так что

$$\Delta I_n = A\Delta\mu = Ac\mu_n^3 B^2, \quad (3)$$

и соответственно изменению ΔI_n соответствует чувствительности γ структуры (КС) при действии индукции \vec{B} так что

$$\gamma = \frac{\Delta V}{I_n B}, \quad (4)$$

где ΔV – изменение разности потенциалов между точками протяженности при действии индукции \vec{B} .

Из последних двух уравнений (3) и (4) следует, что эффективность (ТПС) как датчиков очень слабого поля \vec{B} в наиболее значительной степени зависит от изменения подвижности μ_n при действии поля \vec{B} , так как из уравнения(3) следует, что ΔI_n пропорционально величине μ_n^3 .

Перейдем к рассмотрению материальных параметров, при которых значение $\mu \cong \mu_{\max}$, т.е. к рассмотрению свойств атомных структур, в которых имеет место перемещение токоносителей, что удобно с точки зрения эффекта потери начальной электрической энергии E_0 некоторой заряженной частицы после столкновений с атомами структуры до значения $E \cong E_{\min}$. Подобная потеря величины E_0 связана со статистической длиной свободного пробега частицы, после которого будем считать полную потерю энергии т.е. $E_{\min} \cong 0$. Потерянная энергия в рамках модели диффузии А. Эйнштейна связана с эффективным коэффициентом диффузии $D_{эф}$ и температуры атомной среды, так что подвижность частицы μ_n такова что

$$\mu_n \cong \frac{D_{эф}}{kT}, \quad (5)$$

где k – постоянная Больцмана.

Таким образом, величина $kT \cong D_{эф}/\mu_n$, причем в модели Эйнштейна при условии максимального производства энтропии в системе частиц коэффициент $D_{эф}$ не имеет компоненты направленного движения и не зависит от природы и силы действующего внешнего поля и очень незначительно зависит от свойств среды диффузии.

Потеря энергии в среде $\Delta E \cong E_0 \cong kT$ так что из (5) получим:

$$\mu_n \cong \frac{D_{эф}}{E_{0i}}, \quad (6)$$

где E_{0i} - начальная электрическая энергия частицы до вхождения в i -ую атомную структуру.

Заметим, что величину E_{0i} можно связать с длиной свободного пробега R частицы в атомной среде с учетом представлений в [4-5]. При этом в терминах значений проекции вектора на направление движения частицы в i -среде получим

$$R_{инп.э} = \frac{R_{iэ} E_{0i}}{E_{iэ} 2}, \quad (7)$$

где $R_{iэ}$, $E_{iэ}$ - экспериментально найденные значения для i -ой среды.

С учетом (7) удобно оценивать действие атомной среды на потерю энергии частицы E_0 как реальное относительное изменение параметра свободного пробега δR_{np} так, что

$$\delta R_{np} = \frac{R_{np.i}}{R_{инн.э}}, \quad (8)$$

С учетом равенств (6) и (7) имеем отношение относительных изменений электрических подвижностей $\Delta\mu_i$, $\Delta\mu_{iэ}$ при смене эталонной среды в i -ую среду так что

$$\delta\mu_i = \frac{\Delta\mu_i}{\Delta\mu_{iэ}} \cong \frac{E_i}{E_{iэ}} = \delta E_i, \quad (9)$$

т.е. относительная потеря подвижности частицы в i -ой среде по отношению к эталонной (опорной) i -ой среде в соответствии с (6) обратно пропорциональна относительной потере энергии частицы $\delta E_i \cong 1/\delta\mu_i$.

Здесь величина $\delta\mu_i$ в соответствии с (8) будет оценена тем точнее, чем корректнее найдена зависимость $R_{инп} = f(E_{0инп.э})$ для эталонной системы сравнения по отношению к функции $R_{инн} = f(E_{инн})$.

В качестве системы сравнения удобно выбрать частицу H^+ , входящую в структуру оксид алюминия, точные экспериментальные данные для которой надежные ввиду выраженной корреляционной зависимости $R_{np.H^+} = f(E_{0H^+})$ и возможности получения значений $R_{np.H^+}$ экспериментально с наименьшей ошибкой. Авторами[6] предложен квантовомеханический расчет длины свободного пробега частицы $R_{np.H^+}^{теор} = f(E_{0iH^+})$, причем данные по $R_{np.H^+}^{теор}$ хорошо совпадают с экспериментальными (см. таблицу 1), что свидетельствует о достаточной надежности выбора опорной системы с

диффузией ионов H^+ в i -ой среде оксида алюминия и предложенной выше методики оценок $\delta\mu_{ni} = \delta f(E_{oi})$ при значениях $200\text{эВ} \leq E_{oi} \leq 1000\text{эВ \AA}$.

Таблица 1. Зависимость параметра $R_{np.} = f(E_{oi})$ свободного пробега частиц H^+ в структуре Al_2O_3

$E_{oi}, \text{эВ}$	$R_{np.i} [4], \text{\AA}$	$R_{np.i} [6], \text{\AA}$	$R_{np.i} [\text{наст. раб}], \text{\AA}$
200	162,0	160,0	173
800	692,0	648	529
1000	997,4	810,0	865

В третьей колонке таблицы представлены данные настоящей работы с истинными значениями расчетных величин $R_{np.i}$ с учетом добавки $(-\Delta E_{oi000})$ в энергию E_{oi} из-за уменьшения заряда входящей частицы, вызванного эффектом обменного ионного взаимодействия.

В связи с построенной нами теорией оценки изменения подвижности заряженной частицы в атомной среде представляет интерес оценки относительного изменения подвижности заряженных носителей тока в канальных структурах для выбора оптимального материала структуры с максимальным значением величин подвижностей (КС), что будет проведено в дальнейших исследованиях. Решение подобной задачи представляет особый интерес, т.к. по данным [2] значения чувствительности датчиков Холла магнитного поля при традиционных материалах дают увеличение чувствительности только в несколько раз, а при использовании кремния как материала имеет место возрастание в 50 раз, причем прогнозируется еще более высокое возрастание при использовании материалов с атомными структурами арсенидов индия и галлия InAs, GaAs.

Литература

1. Викулин И.М., Стафеев З.И. Физика полупроводниковых приборов / И.М.Викулин, З.И.Стафеев / М.: Сов. Радио.- 1980.- С. 141.
2. Алексеев В.В., Викулин И.М. Датчики магнитного поля на основе полевых транзисторов / В.В.Алексеев, И.М. Викулин // ПТЭ, 1984.- Вып.2.- С. 185.
3. Викулин И.М. Магниторезисторы / И.М. Викулин / ЦНИИ, электроника.- 1978.- С. 7.
4. Романов В.Г. Внедрение технологического процесса нанесения прострельной пленки на МКТ методом переноса / В.Г. Романов / Отчет по НИР.- Л.: ЛИТМО, 1984.- 141 с.

5. Lindhard J. Range. Concepts and Heavy Ion Rangers / J. Lindhard // Kongelige Danske Videnskabernes Selskab. Ser. Matematisk-fysiske meddelelser.- 1963.- Bd33.- №14.- P.1-42.
6. Гринюк В.Н., Гудиева О.В., Созаев В.А. Эффективность защиты фотокатода электронного устройства барьерной наноструктурой на микроканальном элементе при обменном взаимодействии в системе ион-структура // В.Н. Гринюк., О.В. Гудиева, В.А. Созаев / Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Межвузовский сборник научных трудов. Тверь: ТвГУ.- 2012.- Вып.4.- С. 75-79.

ON FORECASTING OF PARAMETERS OF CHANNEL
CURRENT IN HALL SENSORS OF SMALL MAGNETIC FIELDS
IN UNIPOLAR TRANSISTORS WITH SCHOTTKY GATES

Grinyuk V.N., Gudieva O.V., Sozaev V.A.

North-Caucasus Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz
sozaeff@mail.ru

The influence of mobility of electronic carriers in the conducting channel of the unipolar transistor with the Schottky shutter in the structure of the Hall sensor on the sensitivity of the sensor has been studied. The dependence of the relative increase of mobility of the electric current carriers on the relative increase of the energy of carriers has been obtained in terms of their mean free paths within the frameworks of Einstein's theory of diffusion of carriers. The found relation provides for the path parameters at carriers energies of $200 \text{ eV} \leq E_{0i} \leq 1000 \text{ eV}$. Thus obtained parameters of the paths agree well with the reference data.

Keywords: *magnetic field, Hall sensors, unipolar transistor (FET), channel mobility of electrons*

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МЕТАЛЛОКИСНЫЕ
СЕНСОРЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОГО НОСА

Замятин Н.В., Севастьянов Е.Ю.

Томский университет систем управления и радиоэлектроники, Томск

Газовый анализ в настоящее время имеет достаточно широкий круг применений: в промышленности – контроль газовых технологических сред, экологический мониторинг, системы охраны жизнедеятельности и пр. Существуют и потенциально новые области применения газового анализа, связанные с классификацией веществ по летучим органическим компонентам, что особенно важно в пищевой и фармацевтической промышленности, развитие водородной энергетики, биоэнергетики также дает новые перспективы применения систем газового анализа.

Для широкого круга задач, не требующей высокой селективности, альтернативой подобным системам могут служить системы, основанные на газовых сенсорах различных типов (будем их называть сенсорные системы). Как правило, подобные системы предназначены для реагирования на какой-либо один компонент газовой смеси, или из-за низкой селективности группу сходных по каким-либо параметрам газов (например, термокаталитические датчики предназначены для определения наличия горючих газов в атмосфере).

Однако существует большой промежуточный класс задач ГА, для которых еще нецелесообразно или невозможно применение сложных газоаналитических систем, но в тоже время существующие сенсорные системы уже не могут решать эти задачи удовлетворительно. Наиболее перспективным путем для решения подобных задач является развитие новых типов сенсорных систем, основанных на совершенствовании методов обработки сенсорной информации. Наиболее широко применяются такие методы, как искусственные нейронные сети, нечеткая логика, факторный анализ. Для проведения исследований в этом направлении необходим комплексный подход, включающий в себя создание систем, имеющих не только развитую аппаратную часть, но и информационную часть позволяющую совершенствовать методы обработки информации.

Любую сенсорную систему можно рассматривать с точки зрения преобразования информации, внешнее воздействие которое преобразуется в отклик. Задача сенсорной системы, в общем случае, является обратной и состоит в том, чтобы по отклику системы оценить характеристики внешнего воздействия, в нашем случае, внешним воздействием является газовая среда. Решение этой задачи основывается на моделировании зависимости отклика сенсора при взаимодействии с исследуемой газовой средой и построении обратной модели, т.е. сенсорная система должна иметь подсистему обработки информации, основанную на этой модели.

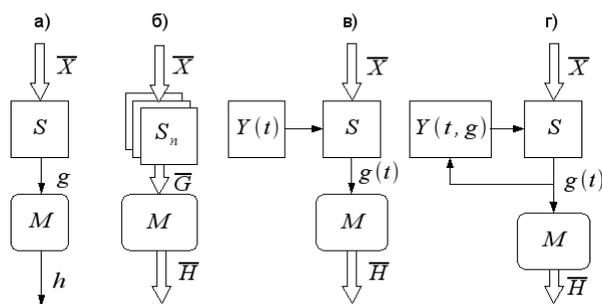


Рис. 1. Структурные схемы сенсорных газоаналитических систем

Простейшей газовой сенсорной системой является система, основанная на одном сенсоре. На рис. 1а изображена подобная система, на ней воздействие газовой среды обозначено вектором $\bar{X} = (x_1, x_2, \dots, x_m)$, x_1 — соответствует воздействию определяемого газа, а $g = f(\bar{X})$ отклик системы. Точное восстановление вектора \bar{X} по отклику g невозможно, но на основе обратной модели M возможно вычисление величины h , которая приближенно равна x_1 . Точность определения тем выше, чем меньший относительный вклад в отклик вносят, остальные компоненты x_2, \dots, x_m вектора \bar{X} .

Повысить точность возможно при реализации мультисенсорной системы газового анализа, в которой все сенсоры имеют различную чувствительность (относительно друг друга) к внешним воздействиям. Отклик системы можно представить в виде вектора $\bar{G} = (g_1, g_2, \dots, g_n)$, где $g_i = f_i(\bar{X})$ отклик i -го сенсора. Нахождение по отклику \bar{G} , каких либо компонент вектора \bar{X} , является значительно более сложной задачей, чем для систем первого типа. Эта задача не является тривиальной, т.к. не имеет однозначного решения, поэтому именно для систем подобного рода активно применяются различные современные методы обработки информации: факторный анализ, методы, основанные на нечеткой логике, генетические алгоритмы, искусственные нейронные сети (ИНС) и пр., а также их комбинации. Наиболее широко применяются в этих целях ИНС (например [1,2]). Подобные мультисенсорные системы часто называют «электронный нос».

В настоящее время существует множество типов газовых сенсоров основанных на различных физических принципах. Одним из распространенных и перспективных типов сенсоров являются полупроводниковые газовые сенсоры на основе оксидов металлов. Эти сенсоры обладают рядом преимуществ, они обладают относительно высокой селективностью, чувствительны к различным типам газов, стоимость изготовления при массовом производстве довольно низка. Особенностью этих сенсоров также является то, что для их работы требуется поддержание достаточно высокой температуры, обычно 200-500°C. Характерно то, что при различных температурах один и тот же сенсор имеет существенно различную чувствительность к различным газам (на рис.2 изображен типичный пример такой за-

висимости. Поэтому, варьируя температуру сенсора можно получать более полную информацию о составе газовой среды. Такая особенность сенсоров уникальна и позволяет создавать новые типы газоаналитических систем.

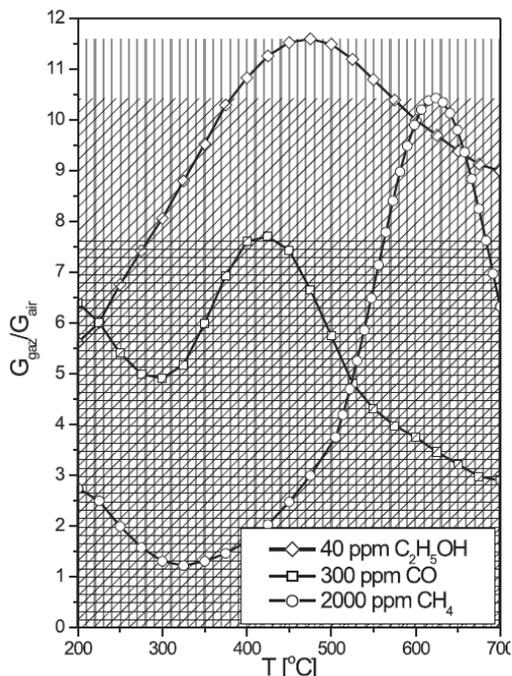


Рис. 2. Зависимость отклика металлооксидного полупроводникового газового сенсора от различных газов в диапазоне 200 – 700°С [3]

тических систем, в которых присутствует обратная связь между откликом сенсора и температурой нагревателя $Y = f(t, g)$. На основе систем с термоциклированием или систем с обратной связью, также перспективно создание мультисенсорных систем.

Основой системы является сенсорный модуль *СМ*, упрощенная структурная схема которого приведена на рис. 3. Каждый модуль имеет унифицированный набор команд, позволяющий управлять датчиком температуры сенсора и обменом информацией. С помощью последовательного асинхронного интерфейса различные модули могут объединяться в единую информационную систему на основе персонального компьютера. Скорость обмена информацией составляет 115 кБит/с, что позволяет объединять до 10 модулей, при необходимости это число может быть увеличено.

Одним из таких новых типов являются системы с использованием термоциклирования, т.е. используется циклическое изменение рабочей температуры сенсора. Профиль температура-время $Y(t)$ может быть различным: например, нагрев по гармоническому закону, нагрев до некоторой постоянной температуры и охлаждение, нагрев-охлаждение по линейному закону и пр. Отклик сенсора $g(t)$ в данном случае несет сложную комплексную информацию о составе газовой среды, что также требует применения более сложных методов моделирования и обработки информации.

Разработки в этом направлении находятся в ранней стадии, общим недостатком для работ в этой области является отсутствие адекватных динамических моделей сенсора, выявляющих закономерности влияния изменения температуры. Отсутствие моделей сдерживает развитие еще одного нового типа газоаналитических систем.

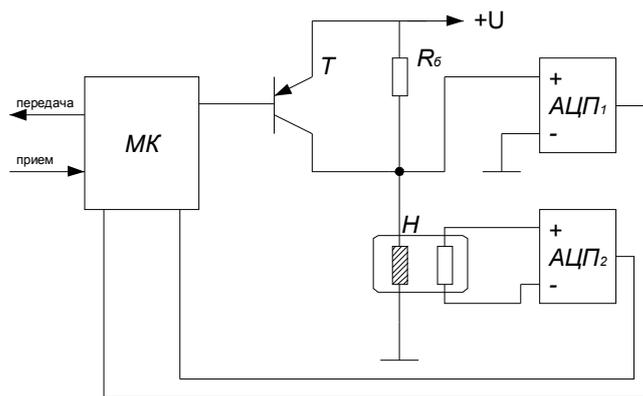


Рис. 3. Упрощенная схема сенсорного модуля

Полупроводниковый газовый сенсор состоит из непосредственно полупроводникового сенсорного элемента, выполненного на кварцевой подложке, и платинового нагревателя обычно выполненного на обратной стороне подложки. Нагреватель также одновременно служит для определения температуры сенсора, т.к. платина имеет достаточно большой температурный коэффициент сопротивления, постоянный в большом интервале температур.

Управление нагревом сенсора, а также АЦП производится микроконтроллером ATmega168-16A1 (производитель Atmel), обладающего хорошим быстродействием и набором необходимых периферийных устройств. Микроконтроллер также производит оценку ситуации с помощью выработанной нейросетевой модели, а также передает эту информацию.

Измерение сопротивления производится с помощью быстродействующего АЦП₁ (ADS7816) посредством измерения напряжения на делителе состоящим из балластного сопротивления R_6 и нагревателя H в момент времени когда ключевой транзистор T закрыт. В зависимости от того насколько отличается реальное сопротивление нагревателя от заданного определяется скважность управляющих импульсов поступающих на базу транзистора T . Измерение проводимости сенсорного элемента обеспечивается сигма-дельта АЦП₂ (AD7731) со встроенным источником тока.

Программа микроконтроллера состоит из нескольких блоков: блок стабилизации температуры, блока измерения, блока обмена информацией с внешними устройствами и блока нейросетевой обработки полученных данных.

Стабилизация температуры основана на широтно-импульсной модуляции (ШИМ). С помощью АЦП производится измерение сопротивления нагревателя сенсора. В качестве материала нагревателя используется платина, она имеет достаточно большой температурный коэффициент сопротивления (ТКС), постоянный в диапазоне рабочих температур, поэтому сопротивление нагревателя и его температура связаны линейной зависимостью. Если температура сенсора отличается от заданной соответственно изменяется глубина ШИМ-модуляции.

Нейросетевая обработка сенсорной информации производится микроконтроллером, константы нейросетевой модели непосредственно распо-

ложены в программной памяти микроконтроллера, т.к. они неизменны, нормировочные константы расположены в флэш-памяти микроконтроллера, т.к. они могут изменяться для различных газовых сенсоров.

Программные и схемотехнические решения, реализованные в данной системе, позволяют без существенных изменений реализовать сенсорные системы всех ранее рассмотренных типов, в том числе электронный нос.

Интеллектуальные газоаналитические системы – активно развивающееся направление, находящееся на стыке различных отраслей науки и техники, охватывает физику, химию, технологию тонких и толстых пленок, электронику, математические методы обработки информации, информационные технологии. Наиболее перспективно это объединение сенсорных модулей с нейронной сетью, что снижает требования к селективности газовых сенсоров, и позволяет путем обучения нейронной сети формировать отчеты по компонентам газовой смеси.

Литература

1. Замятин Н.В., Пустовалов В.С., Шадрин Я.П. Нейросетевые модели химических систем. Доклады ТУСУР, 2007. № 1 (15), с. 92-99.
2. Замятин Н.В., Севастьянов Е.Ю. Информационная система для исследования полупроводниковых металлооксидных сенсоров - Доклады ТУСУР, 2010, № 1 (21), ч. 2. С. 207-212. <http://www.tusur.ru/filearchive/reports-magazine/2010-1-2/207-212.pdf>
3. В. Licznerski, «Thick-film gas microsensors based on tin dioxide», Bulletin of the Polish Academy of sciences, technical sciences, Vol 52, No. 1, 2004.

СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ГРУППОЙ
ОБЪЕКТОВ СЕТЬЮ ХОПФИЛДА

Замятин Н.В., Иванов Е.О.

Томский университет систем управления и радиоэлектроники, Томск

Введение

Задача управления группой объектов является проблемой, актуальной как для живой природы, так и для многих технических областей. Фактически, задача группового управления (или взаимодействия) возникает при совместном решении некоторой задачи управления группой любых объектов различной природы, например группой технологических установок при серийном производстве микросэлектронных изделий. Сложность данной проблемы обусловлена высоким уровнем взаимного влияния такого оборудования и относительно большой размерностью задачи (десятки, иногда сотни объектов).

В общем случае задача управления группой объектов разбивается на ряд подзадач, среди которых можно выделить следующие [1]:

- определение состава группы (кластера), способной эффективно решить целевую задачу;
- распределение функций между объектами для оптимального (или близкого к нему) решения целевой задачи;
- реализация функций отдельными объектами для достижения конечной цели.

Среди известных подходов к решению задачи управления группой объектов можно выделить два противоположных: централизованный (задача решается одним центральным устройством управления) и децентрализованный (решение осуществляется распределенной системой). Децентрализованный подход находит свое применение в задачах управления автономными роботами [1]. Это связано с тем, что они могут обладать достаточной интеллектуальностью и работать в условиях неопределенности. Последнее, как правило, не соответствует для оборудования предприятий, поэтому здесь целесообразней использовать централизованный подход.

Постановка задачи

Имеется группа вакуумных установок, работающих на откачку резервуара. Каждый насос характеризуется производительностью (объемом откачиваемого воздуха) Q_i (м³/час) и потребляемой мощности N_i (кВт), соответствующей подаче. В общем случае, каждый насос может характеризоваться разными значениями скорости откачки и мощности, поэтому бу-

дет различно и значение удельной стоимости перекачки, определяемой как $c_i = N_i/Q_i$.

Обычно насосы вводятся в избыточном количестве, так как некоторые из них могут простаивать по причине необходимого ремонта или обслуживания, а также следовать определенным технологическим режимам (бездействие после определенного времени работы, и, наоборот, нежелательность длительного простоя). Избыточность характеризуется тем, что все включенные насосы могут обладать суммарной откачкой Q_{Σ} большей, чем реальная потребность.

Допустим, что известен суммарный объем Q_z , которое необходимо откачать в течение следующего часа (способ его определения описан в [2]). Для простоты будем рассматривать дискретную задачу, то есть каждый насос может находиться в одном из двух состояний – включен или выключен. Затем задачу можно расширить для непрерывного случая, то есть использования частотного управления электродвигателями насосов. Таким образом, возникает задача распределения суммарной нагрузки между насосами, т.е. определения, какие насосы следует включить, а какие выключить. Введем в задачу минимизацию удельной стоимости при выполнении требований в обеспечении объема откачиваемого воздуха. Задача оптимизации определяется в условиях минимизации суммарной удельной стоимости откачки всеми включенными насосами.

Обозначим $x_i \in \{0,1\}$ – состояние насоса в текущий момент времени, где 1 соответствует состоянию «включен», а 0 – «выключен», общее количество насосов обозначим n . Таким образом, при $x_i = 0$ выключенный насос не будет увеличивать суммарную удельную стоимость, а включенный ($x_i = 1$) – будет на величину c_i . Тогда решением задачи будет поиск вектора состояний всех насосов \mathbf{X} , который будет минимизировать их суммарную удельную стоимость

$$Z_1 = \sum_i x_i c_i \rightarrow \min \quad (1)$$

при удовлетворении требований в откачиваемом объеме, представленных в качестве минимального отклонения от суммарной необходимой подачи Q_z

$$Z_2 = (\sum_i x_i Q_i - Q_z)^2 \rightarrow \min \quad (2)$$

Нейронные сети с дискретными состояниями

Нейронная сеть Хопфилда представляет собой неориентированный граф с множеством из n вершин (нейронов) и множеством ребер без петель и кратных ребер [3]. Каждому нейрону сети соответствуют два числа x_i – состояние нейрона и u_i – пороговое значение нейрона. Каждому ребру сети (i,j) поставлено в соответствие число w_{ij} – вес (сила) синаптической связи между нейронами i и j . Отсутствие петель и кратных ребер выражается в

выполнении: $w_{ij} = w_{ji}$ и $w_{ii} = 0$. Отсутствие связи элемента с самим собой избавляет его от постоянного обратного воздействия на значение собственного состояния [3,4]. Симметричность связей нейронов сети и отсутствие связи элемента с самим собой позволяет утверждать об устойчивости такой сети. Нейрон принимает одно из дискретных состояний $x_i \in \{-1,1\}$. Также, во многих практических задачах имеет смысл рассматривать булевы состояния $x_i \in \{0,1\}$. Введем матричные W и векторные U, X обозначения для связей и состояний сети. В каждый момент времени $t=1,2,3,\dots$ сеть характеризуется вектором состояний $X(t)$. В начальный момент времени сеть находится в состоянии $X(0)$. Динамика работы дискретной сети задается в виде [3]

$$x_i(t+1) = \text{sign}\left(\sum_j^n w_{ij}x_j(t) - u_i\right) \quad (3)$$

Далее, в целях избавления от громоздкости во всех последующих формулах будем опускать аргумент времени t в тех случаях, когда он равен текущему, в частности: $x_i = x_i(t)$.

Из соображений устойчивости сети будем использовать асинхронную динамику работы, а точнее, наиболее простой ее вариант: случайным образом выбирается и активизируется один из нейронов i . Если общее возбуждение нейрона превышает его порог u_i , то нейрон принимает состояние 1, иначе – состояние -1 . При этом состояние остальных нейронов сети на данном шаге остается неизменным.

Нейросетевая постановка задачи

Предварительно необходимо выполнить нормировку параметров всех существующих насосов Q_i , Q_z и c_i , что преобразует значения параметров в безразмерные величины, сделав возможным их совместное использование

$$Q_i = \frac{Q_i}{\max_i(Q_i)} \quad Q_z = \frac{Q_z}{\max_i(Q_i)} \quad c_i = \frac{c_i}{\max_i(c_i)}$$

Представим задачу в терминах нейронной сети Хопфилда с бинарными состояниями нейронов $x_i \in \{0,1\}$. Функция энергии $E = E(t)$ дискретной сети с дискретным временем имеет вид

$$E = \alpha \left(\sum_i x_i Q_i - Q_z\right)^2 + \beta \sum_i x_i c_i \quad (4)$$

где α и β – неотрицательные вещественные константы, определяющие вклад каждого из критериев оптимальности в энергию сети.

Согласно [3], уравнение динамики сети

$$x_i(t+1) = \text{sign}\left[-\frac{\Delta E_i(t)}{\Delta x_i}\right] \quad (5)$$

Обозначим $S = S(t) = \left(\sum_i^n x_i Q_i - Q_z\right)^2 = \left(\sum_i^m x_i Q_i\right)^2$, где $m = n+1$, $x_m = -1$, $Q_m = Q_z$.

Воспользовавшись формулой квадрата суммы и выполнив обратные преобразования, получим:

$$S = \sum_i^n (Q_i x_i)^2 + (-Q_z)^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i}^n Q_i x_i Q_j x_j - 2Q_z \sum_i^n Q_i x_i$$

Отсюда:

$$x_i(t+1) = \text{sign} \left[-2\alpha Q_i^2 x_i - 2\alpha \sum_{j \neq i} Q_j x_j Q_i + 2\alpha Q_z Q_i - \beta c_i \right]$$

Сопоставив с динамикой сети Хопфилда в разрезе весов и порогов сети (5), получим:

$$w_{ij} = -2\alpha Q_i^2 \delta_{ij} - 2\alpha Q_j Q_i (1 - \delta_{ij}), \quad (6)$$

$$u_i = -2\alpha Q_z Q_i + \beta c_i, \quad (7)$$

где δ_{ij} – символ Кронекера.

Моделирование

Рассмотрим в качестве задачи для моделирования группу из 18-ти насосов (реальные данные), параметры которых представлены в таблице 1.

Таблица 1. Время работы и параметры насосов (объем перекачки и потребляемая мощность)

№ насоса	Параметры насоса			Относительное время работы по алгоритмам, %		
	Q_i , м ³ /час	N_i , кВт	c_i , нормир.	Хопфилд	Минимизация N_i	Минимизация c_i
1	16	11	0,688	0,0	100,0	25,6
2	16	16	1,000	0,0	90,7	3,5
3	25	16	0,640	9,9	87,2	46,5
4	25	13	0,520	17,2	95,3	75,6
5	25	22	0,880	0,5	70,93	9,3
6	40	20	0,500	40,1	79,1	84,9
7	40	25	0,625	31,5	63,9	51,2
8	40	30	0,750	24,6	59,3	12,8
9	65	45	0,692	45,2	53,5	18,6
10	120	45	0,375	79,4	43,0	94,2
11	160	90	0,563	83,0	26,7	62,8
12	140	90	0,643	77,8	9,3	34,9
13	16	11	0,688	0,0	97,7	23,3
14	16	16	1,000	0,0	84,9	1,1
15	25	16	0,640	10,8	82,6	44,2
16	25	13	0,520	17,6	93,0	73,3
17	25	22	0,880	0,7	67,4	5,9
18	40	20	0,500	41,4	74,4	80,2

Согласно формулам (6, 7) определим в нейронной сети Хопфилда, имеющей 18 нейронов, соответствующие веса и пороги. В качестве на-

чального состояния сети взят вектор, состоящий из всех 1, что соответствует включению всех насосов. Для сети выбран асинхронный режим работы, нейрон для начальной активации выбирается случайным образом. По условию задачи получение ее решения необходимо выполнять ежедневно, следовательно, в процессе моделирования оценивается не скорость получения решения, а его качество. В качестве критериев качества будем использовать обеспечение необходимой скорости откачки и экономию электроэнергии.

Для подтверждения целесообразности применения нейронной сети, сравним алгоритм на основе сети Хопфилда с двумя простейшими алгоритмами.

Первый – включение насосов в порядке возрастания их мощностей N_i , до тех пор, пока не возникнет приближение к желаемой суммарной скорости.

Второй – включение насосов в порядке возрастания удельной стоимости откачки одного кубического метра объема c_j .

В обоих случаях решение о включении следующего насоса определяется величиной абсолютного отклонения имеющейся подачи всех включенных насосов от желаемой суммарной подачи.

Согласно табл. 1, суммарная откачка всех включенных насосов равна 859 м³/час, поэтому моделирование выполняется следующим образом: запускаются три представленных выше алгоритма 860 раз каждый, задавая требуемую подачу в пределах от 10 до 860 с шагом 10, повторяя каждый шаг 10 раз. Наиболее вероятно, что в реальных условиях требуемая величина суммарной откачки не будет колебаться в столь больших пределах, а будет занимать определенную область в ее не крайних значениях, однако, и экстремальные величины подачи представляют интерес для моделирования.

Модель Хопфилда запускалась на вычисления с коэффициентами $\alpha = 1,0$ и $\beta = 0,24$, которые были подобраны экспериментально с расчетом на минимальное расхождение в объеме откачки. Увеличение значения коэффициента β приводит к тому, что сеть Хопфилда больше ориентируется на минимизацию выражения (1), чем (2). Значения главной диагонали матрицы весов W сети Хопфилда при проведении эксперимента были обнулены для повышения устойчивости работы сети [3,4].

Анализ результатов моделирования различных подходов на одинаковых данных представлен в табл. 2.

Таблица 2. Сравнение алгоритмов

Алгоритм	Меньше	Больше	Совпадает	Сумма N	Сумма Q	Среднее
Хопфилд	451	332	77	206820	374680	0,552
Минимизация N_i	440	420	0	234160	375610	0,623
Минимизация c_i	360	420	80	199190	376910	0,528

В первой строке таблицы представлены результаты для сети Хопфилда при $\alpha = 1,0$ и $\beta = 0,24$, во второй и третьей – результаты работы простейших алгоритмов по минимальной мощности и удельной стоимости

соответственно. Первые три столбца показывают количество решений, когда суммарная подача включенных согласно найденному решению насосов меньше запрашиваемой, превышает ее или в точности совпадает. Отметим, что требование целочисленности вектора-решения X , вообще, не позволяет всегда получать точное решение. Сеть Хопфилда при указанных коэффициентах выдает решения с меньшей суммарной подачей. Алгоритм же поиска по минимальной мощности вообще не предложил ни одного точного решения в силу своей примитивности. В четвертом столбце представлена суммарная мощность, потребленная всеми включенными насосами за все время моделирования. В пятом столбце находится суммарное значение подачи каждого из алгоритмов. Согласно условиям моделирования, суммарная необходимая подача всех насосов составляет 374100 м^3 . Из результатов моделирования следует, что сеть Хопфилда сгенерировала наиболее близкое к лучшему значение. Последний столбец показывает среднюю удельную стоимость каждого кубического метра откачки. Здесь сеть Хопфилда показала приемлемые, но не лучшие результаты. Но вместе с тем, сеть Хопфилда оставляет много места для маневра: подбирая значения коэффициентов, можно регулировать «вес» каждого из критериев оптимальности.

В трех последних столбцах таблицы 1 представлены относительные интервалы времени работы каждого из насосов. Видно, что сеть Хопфилда предпочитает включать насосы с наибольшей скоростью, в целом не игнорируя их эффективности.

Заключение

Таким образом, представленная дискретная сеть Хопфилда, решающая задачу оптимизации работы группы насосов, показала хорошие результаты моделирования. Как видно, сеть Хопфилда способна одновременно решать основные сформулированные задачи управления группой объектов, а именно: определение состава группы, распределение функций между объектами и их реализация.

Литература

1. Каляев И. А., Капустян С. Г., Гайдук А. Р. Самоорганизующиеся распределенные системы управления группами интеллектуальных роботов, построенные на основе сетевой модели // Управление Большими Системами – 2010 - № 30.1 – С. 605–639.
2. Замятин Н.В., Иванов Е.О., Латровкин В.В. Прогноз расхода ресурсов на примере водозабора второго подъема // Автоматизация в промышленности. – 2014 – № 3. – С.50-53.
3. Меламед И.И. Нейронные сети и комбинаторная оптимизация // Автоматика и телемеханика. – 1994. – №4. – С. 3–40.
4. R. Rojas. Neural Networks: A Systematic Introduction. – Berlin, New-York: Springer-Verlag, 1996. 502 p.

РАСЧЕТ СТАТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ТЕРМОАНЕМОМЕТРА ПОСТОЯННОГО ТОКА

Ханжонков Ю.Б., Семенов В.В., Асцатуров Ю.Г., Фетисов В.М.

Институт сферы обслуживания и предпринимательства (филиал ФГБОУ
ВПО «Донской государственной технической университет»), Шахты

Авторами разработана методика расчета статических характеристик термоанемометра постоянного тока, оснащенного проволочным датчиком.

Перегрев нити датчика относительно исследуемого газового потока является важным параметром термоанемометра, так как без перегрева нити термоанемометр вообще не может работать. Выведена формула для расчета перегрева нити датчика

$$\Delta\Theta = \frac{I_n^2 R_{но} (1 + \alpha\Theta_B)}{A + BV^n - I_n^2 R_{но} \alpha}, \quad (1)$$

где R_n - сопротивление нити датчика; $R_{но}$ - сопротивление нити датчика при температуре 0°C ; α - температурный коэффициент сопротивления нити датчика при температуре 0°C ; $\Delta\Theta = \Theta_n - \Theta_B$ - перегрев нити датчика; Θ_n - температура нити датчика; Θ_B - температура исследуемого газового потока; V - скорость исследуемого газового потока; I_n - ток, протекающий по нити датчика ($I_n = \text{const}$); A, B, n - постоянные коэффициенты.

Как следует из выражения (1) максимальный перегрев нити наблюдается при нулевой скорости исследуемого потока. Максимальный перегрев нити датчика зависит от величины электрического тока, протекающего через нить. По формуле (1) можно определить значения максимального и минимального перегрева нити в диапазоне измеряемых скоростей потока.

При разработке термоанемометра постоянного тока важным является выбор максимальной температуры нити датчика, а, следовательно, и ее перегрева. Для обеспечения стабильности тарировочных характеристик термоанемометра максимальную температуру нити датчика выбирают на порядок меньше температуры плавления нити. Минимальная температура нити датчика выбирается из условия допустимой минимальной чувствительности термоанемометра по формуле (6).

Как видно из равенства (1), перегрев нити является нелинейной функцией протекающего по ней тока с разрывом в точке

$$I_3 = \sqrt{\frac{A + BV^n}{R_{но} \alpha}}, \quad (2)$$

где перегрев нити стремится к бесконечности, что приводит к ее перегоранию. Как следует из выражения (2), положение точки экстремума I_3 пропорционально скорости исследуемого газового потока. Если в выражении (2) скорость потока V приравнять к нулю, то минимальное экстремальное значение тока нити будет равно

$$I_{\text{э мин}} = \sqrt{\frac{A}{R_{\text{н0}} \alpha}} \quad (3)$$

Рабочий ток нити следует выбирать с некоторым запасом меньше тока, рассчитанного по формуле (3), т.е.

$$I_{\text{н}} = \frac{I_{\text{э мин}}}{k} = \sqrt{\frac{A}{k^2 R_{\text{н0}} \alpha}}, \quad (4)$$

где k – коэффициент запаса.

В термоанемометре, работающего в режиме постоянного тока, выходное напряжение измерительного моста с током нити и параметрами моста связано следующим соотношением

$$U_{\text{вм}} = I_{\text{н}} \left[\frac{R_3 R_c}{R_3 + R_b} - \frac{R_{\text{н0}} R_b (A + BV^n)(1 + \alpha Q_b)}{(R_3 + R_b)(A + BV^n - I_{\text{н}}^2 R_{\text{н0}} \alpha)} \right], \quad (5)$$

где R_3, R_c, R_b – сопротивления резисторов измерительного моста.

С помощью формулы (5) можно рассчитать значение выходного напряжения термоанемометра постоянного тока в зависимости от нагревающего нить тока, скорости потока и температуры воздуха в потоке.

Чувствительность термоанемометра постоянного тока к скорости воздуха можно определить, вычислив значение производной выходного напряжения по скорости потока

$$S_v = \frac{\partial U_{\text{вм}}}{\partial V} = \frac{I_{\text{н}}^3 R_{\text{н0}}^2 R_b \alpha (1 + \alpha \Theta_g) n B V^{n-1}}{(R_b + R_3)(A + BV^n - I_{\text{н}}^2 R_{\text{н0}} \alpha)^2}. \quad (6)$$

В результате анализа формулы (6) можно сделать вывод, что если $n < 1$, то прибор обладает максимальной чувствительностью при нулевой скорости потока. При увеличении скорости чувствительность S_v уменьшается по гиперболическому закону. Увеличение чувствительности прибора при большой скорости потока можно обеспечить путем повышения тока нити. При этом необходимо учитывать, что ток не должен превышать значения, рассчитанного по формуле (4).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ В
МИКРОСТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК КАРБИДА КРЕМНИЯ

Асташенкова О.Н., Корляков А.В.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ», Санкт-Петербург

Внутренние механические напряжения являются параметром пленок различных материалов, который определяет характеристики и форму микромеханических структур, сформированных на основе таких пленок. Развитие различных методов измерения напряжений обусловлено необходимостью контролировать величину этих напряжений и создавать на основе управления механическими напряжениями микроустройства различного назначения [1].

В данной работе исследовались механические напряжения в микромеханических балках на основе пленок карбида кремния, закрепленные с одного и с двух концов. Получены такие структуры были по технологии поверхностной микромеханики с использованием жертвенных слоев нитрида алюминия. Эти слои в последствии удалялись, и формировалась структура, освобожденная от подложки. Пленки карбида кремния были получены методом магнетронного нанесения на кремниевой подложке с дополнительным диэлектрическим слоем оксида кремния в одном технологическом процессе.

Микромеханические балки, закрепленные с одного или двух концов, прогибаются под действием внутренних механических напряжений. Схематически прогиб представлен на рисунке 1.

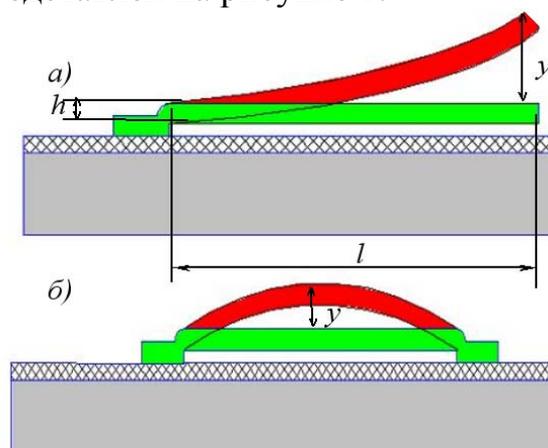


Рис. 1. Схематическое изображение прогиба микромеханических балок под действием механических напряжений, закрепленные а – с одного конца, б – с двух концов, где h – толщина балки, l – длина балки, y – прогиб балки

Внутренние механические напряжения в балках, закрепленных с двух сторон, могут быть определены из величины прогиба центра балки

при отсутствии внешней нагрузки. При условии больших прогибов, когда толщина пленки много меньше прогиба центра балки, механические напряжения могут быть оценены приближенным выражением:

$$\sigma = 2,6 \frac{E}{l^2} y^2$$

где E – модуль Юнга материала балки, l – длина балки, y – величина прогиба балки под действием внутренних механических напряжений.

Балки, закрепленные с одного конца, имеют изгиб, связанный с наличием распределенного изгибающего момента в следствии неравномерного распределения механических напряжений по толщине пленки.

Распределенный изгибающий момент может быть оценен экспериментально исходя из параметров искривленной структуры:

$$m = \frac{Ebh^3}{6 \cdot l^2} \cdot y$$

где b – ширина балки.

Балки из карбида кремния были исследованы при помощи рассмотренной выше методики. На основе измерения прогиба балок, закрепленных с двух концов, были определены механические напряжения, а с одного конца - изгибающий распределенный момент.

На рисунке 2 представлены изображения микромеханических структур во вторичных электронах. Измерение прогиба осуществлялось при помощи растрового электронного микроскопа.

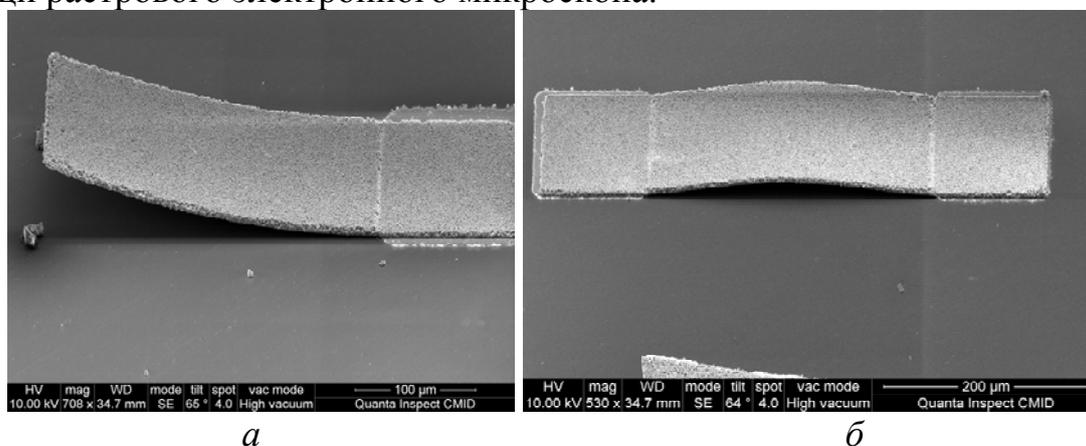


Рис. 2. Микромеханические балки на основе пленок карбида кремния, сформированные с использованием технологии жертвенных слоев: *a* – закреплены с одного края *б* - закреплены с двух краев

Результаты измерений и расчетов внутренних механических напряжений микромеханических балок на основе пленок карбида кремния представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты измерения балок из карбида кремния

Способ закрепления	Прогиб, мкм	Напряжения, МПа	Распределенный изгибающий момент, Н/м, $\times 10^{-7}$
С 1 стороны	16	2700	
С 2 сторон	76		8,3

Данная методика позволила на основе прогибов определять механические напряжения в микромеханических балках, а также величину «распределенного» изгибающего момента, который может быть связан с неравномерным распределением примеси по толщине пленки.

Также данным методом были исследованы пленки карбида кремния, полученные при разных условиях снятия наведенного потенциала с поверхности подложки [2]. Для создания таких условий до нанесения пленки карбида кремния на подложке формировались дополнительные металлические «жертвенные» слои.

Пленки карбида кремния, сформированные в условиях стока наведенного потенциала обладали высокими механическими напряжениями около – 2700 МПа, тогда как в отсутствии дополнительных областей для стока их величина составляла до –2000 МПа, соответственно прогиб балки также изменялся.

Такое заметное влияние наведенного потенциала на процесс формирование внутренних механических напряжений может быть объяснено электромиграцией примеси к поверхности подложки под действием градиента электрического потенциала в пленке и накоплением примеси вблизи поверхности подложки или разделительного диэлектрического слоя.

Литература

1. Асташенкова О.Н., Корляков А.В. Контроль физико-механических параметров тонких пленок // Нано- и микросистемная техника, № 2, 2013. – С. 24-29.
2. Асташенкова О.Н., Ефременко А.М., Корляков А.В., Тестов О.А. Влияние электронной бомбардировки в процессе роста на свойства слоев карбида кремния, полученных методом магнетронного распыления // Вакуумная техника и технология. Т. 19, № 3, 2009. – С. 139-143.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГИБКИХ
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПЛЕНОК

Шубин Н.Е., Козырев Е.Н., Гончаров И.Н., Болотов М.И., Ивакин В.Ф.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ
kozyrev@skgmi-gtu.ru

Настоящая работа посвящена исследованию свойств и получению высокоэффективных диэлектрических связующих и люминофорных суспензий, предназначенных для разработки электролюминесцентных панелей (ЭЛП), удовлетворяющих по своим характеристикам, в особенности яркости свечения, известным мировым образцам.

Важнейшие потребительские качества ЭЛП, а именно яркость и равномерность свечения, долговечность и удовлетворение климатическим и механическим требованиям в значительной степени определяются свойствами используемых при изготовлении ЭЛП люминофоров и диэлектрических связующих (ДС). Очевидно, что необходимо также найти оптимальные технологические и конструктивные решения, которые позволят самым выгодным образом осуществить взаимодействие люминофора и полимера, образующих микрогетерогенную композицию в процессе свечения ЭЛП в режиме предпробойной электролюминесценции, или иными словами, низковольтной ударной ионизации, уравниваемой рекомбинационными процессами, в структуре полупроводника.

Основываясь на результатах ранее выполненных работ [1-11], проводили исследования в следующих направлениях:

- разработка наполненного полимерного эмитирующего слоя, представ ляющего собой микрогетерогенную композицию;
- подбор, исследование и доработка различных образцов мелкодисперсных порошков люминофоров;
- разработка состава и изготовление высокоэффективных полимерных связующих, отличающихся, в частности, высокой диэлектрической проницаемостью и технологичностью производства;
- планирование и проведение серии экспериментов по изготовлению многослойных гибких образцов панелей на основе указанных компонентов;
- изучение светотехнических и электрических характеристик образцов ЭЛП;

Исследования в значительной степени были направлены на поиск возможности максимальной концентрации электрического поля, возникающего в толще электролюминесцентной панели при подаче напряжения питания, на кристаллах люминофора. Выполнение данного условия обеспечивает максимум светоотдачи ЭЛП.

В гетерогенных полимерных композициях такого рода очень важна роль диэлектрического связующего. Кроме выполнения функции скрепления частиц люминофора, защиты их от пробоя и воздействия внешней среды, полимер является средой, в которой формируется внутреннее поле, воздействующее на зерна ЭЛФ. Напряженность внутреннего электрического поля $E_{вн}$ можно рассчитать, воспользовавшись данной формулой:

$$E_{вн} = E_{ср} \frac{3\varepsilon_0}{\varepsilon_{эл} + 2\varepsilon_0 - \chi(\varepsilon_{эл} - \varepsilon_0)}, \quad (1)$$

где $E_{ср}$ - средняя напряженность поля в слое в целом, В/м; ε_0 - относительная диэлектрическая проницаемость ДС; $\varepsilon_{эл}$ - относительная диэлектрическая проницаемость зерен электролюминофора; χ - доля объема, занятого фосфором.

Из формулы (1) можно сделать вывод, заключающийся в том, что рост $E_{вн}$ в максимальной степени определяется значением ε_0 , причем зависимость эта прямая.

В соответствии с этим осуществлялся выбор вещества для диэлектрического связующего. Рассматривались следующие реактивы: эпоксидные смолы ЭД-5, ЭД-6, лак ЭП-096, фенолформальдегидная смола СТ, синтетический каучук СКИ-40, кремний органический лак КО-08, цианэтиловый эфир поливинилового спирта (ЦЭПС).

Инструментальный анализ данных веществ, произведенный посредством макетирования конденсаторов и замера их емкости при известной площади пластин и зазора между ними, позволил определить ε_0 для каждого из перечисленных реактивов. В большинстве случаев $\varepsilon_0 = 4 \div 5$. В более выгодном положении оказался ЦЭПС, его $\varepsilon_0 = 11,5$.

Данное обстоятельство, а также хорошая совместимость ЦЭПС с фосфорами обусловило выбор в его пользу. Для дальнейших исследований был также взят лак КО, отличающийся относительно высокой ε_0 и технологичностью в плане снижения его вязкости, что важно при машинном поливе, т.е. при рулонном способе изготовления ЭЛП.

Следует отметить, что ЦЭПС использовался и в составе диэлектрического слоя ЭЛП. Для дополнительного повышения ε_0 ЦЭПС, используемого в диэлектрическом слое ЭЛП, было принято решение в его состав ввести порошкообразный кристаллический материал из группы дипольных сегнетоэлектриков. Известно, что данные вещества характеризуются весьма высокой диэлектрической проницаемостью, достигающей нескольких сотен и более. Сравнительный анализ различных соответствующих материалов, в частности, сегнетовой соли, фосфата калия, порошковых керамик, ниобата калия, титаната бария позволил сделать выбор в пользу ВаТіО₃. Данный материал в чистом виде обладает $\varepsilon_0 \approx 1000$, а также нерас-

творим в воде, что важно при изготовлении диэлектрическом слоя; его кристаллы бесцветны, что предотвращает потери света в панели. Его коэффициент термического расширения равен $3,5 * 10^{-6} K^{-1}$, коэффициенты преломления обыкновенного и необыкновенного лучей соответственно составляют $n_o = 2.4164$, $n_e = 2.3637$.

Для получения сравнительных данных использовались широко пространенные цинк-сульфидные люминофоры, представленные в таблице. Эксперименты, проводимые с люминофорами, были в значительной степени направлены на исследование и преобразование их кристаллической структуры, в особенности поверхности кристаллов. Структура и поверхностные свойства порошковых цинк-сульфидных люминофоров играют важную роль в процессах взаимодействия с полимерным связующим и при изготовлении ЭЛП. Степень дефектности кристаллической решетки во многом определяет квантовый выход и светоотдачу при активации частиц люминофора.

Критерием оценки степени дефектности кристаллической решетки зерен люминофора было принято считать наличие характерной спектральной линии свечения фосфора, принадлежащей к фиолетовой области. Ее появление обусловлено рекомбинационными переходами электронов, которые происходят в цинк-сульфидном люминофоре при достаточном количестве дефектов решетки, содержащей вакансии серы V_s и вакансии цинка V_{zn} . Фиолетовая полоса спектра наблюдалась с помощью универсального монохроматора УМ-2 при возбуждении изготовленных на основе соответствующих люминофоров ЭЛП. Измерения проводились при нескольких условиях возбуждения панели, в частности, при неизменном переменном напряжении питания, составляющем 200В, варьировалась частота сигнала: 450 Гц, 1500 Гц, 2000Гц.

Известно, что высокое содержание меди, как активатора в ZnS- люминофорах в виде включений CuS, приводит к снижению интенсивности фиолетового свечения, что свидетельствует о высоком совершенстве кристаллической структуры фосфора. Поэтому методом атомно- сорбционно- го анализа контролировалось содержание меди в образцах люминофоров. Для этого порцию люминофора массой 0,3 г растворяли в 30 мл кипящей HNO_3 концентрации $1 \text{ мол} \cdot \text{л}^{-1}$. Далее раствор анализировался на атомно- абсорбционном спектрометре «Квант».

В ходе работы также производился замер зерен порошков ЭЛФ с помощью электронного микроскопа. Для соответствующих исследований использовалась камера Altami USB 3150R6 1/2 CMOS и программа Altami Studio 2.0. С помощью этого оборудования получают микрофотографии разрешений 1024x768 и 2048x1536. Так как частицы фосфора не всегда одинаковы по размерам, при наблюдении иногда не хватает глубины рез-

кости микроскопа. Для преодоления данной проблемы и получения полноценной, равномерной по четкости фотографии при наблюдении была также использована специальная методика Мультифокус в программе Altami Studio. Размеры зерен люминофора имеют большой разброс по параметрам (6-20 мкм).

Применение порошков ZnS:Cu с различным средним диаметром зерна показало, что более яркое свечение при прочих равных условиях обеспечивают мелкие фракции. Очевидно, что необходимо стремиться к максимальной однородности фракции по диаметру зерна.

Кроме этого, люминофоры (светотехнические и электрические) модифицировались путем их облучения электронными пучками с энергией до 700 кэВ при дозе облучения 50 кГр. Предполагалось, что данное воздействие позволит повысить интенсивность и стабильность электролюминесценции за счет стимулирования распада перенасыщенного твердого раствора меди в сульфиде цинка. В ходе облучения возможно перераспределение фазы Cu_xS в глубь кристалла, что скажется и на поверхностных свойствах кристаллов.

Светотехнические и электрические свойства ЭЛП

Была разработана технология изготовления панелей. В соответствии с ней изготовлено несколько десятков образцов панелей формата 75x40 мм. Наиболее важные результаты проведенных измерений изготовленных образцов представлены на рис. 1. Здесь построены вольт-яркостные характеристики экспериментальных образцов, а также приведены соответствующие зависимости для известного зарубежного аналога КЕР – А1W (Китай).

Лучшие экспериментальные образцы в количестве 3 штук, характеристики которых представлены на рис., отличаются следующими технологическими особенностями:

— образец №1 – эмитирующий слой: люминофор EF-512 + диэлектрическое связующее ЦЭПС, их весовое соотношение 2:1; толщина данного слоя 30 мкм. Диэлектрический слой: ЦЭПС + титанат бария, их весовое соотношение 1,5:1; толщина данного слоя 20 мкм.

— образец №2 – соответствует образцу №1, но в эмитирующем слое использовался люминофор № 5 (см. табл.).

— образец №3 – соответствует образцу № 1, в качестве эмитирующего слоя использовался люминофор №6 (см. табл.).

Из рис. видно, что лучшими яркостными свойствами обладает образец электролюминесцентной панели №1. Его яркость при всех напряжениях и частотах в среднем на 15% превышает соответствующую характеристику одного из лучших зарубежных аналогов КЕР – А1W. Видно, что зависимости $V=f(U)$ имеют классический характер, с ростом напряжения и частоты яркость свечения образцов возрастает. На рис. 1 для частоты 50 Гц приведены только 2 зависимости, поскольку свечение остальных образцов (№№ 2 и 3) в данном режиме было весьма слабым.

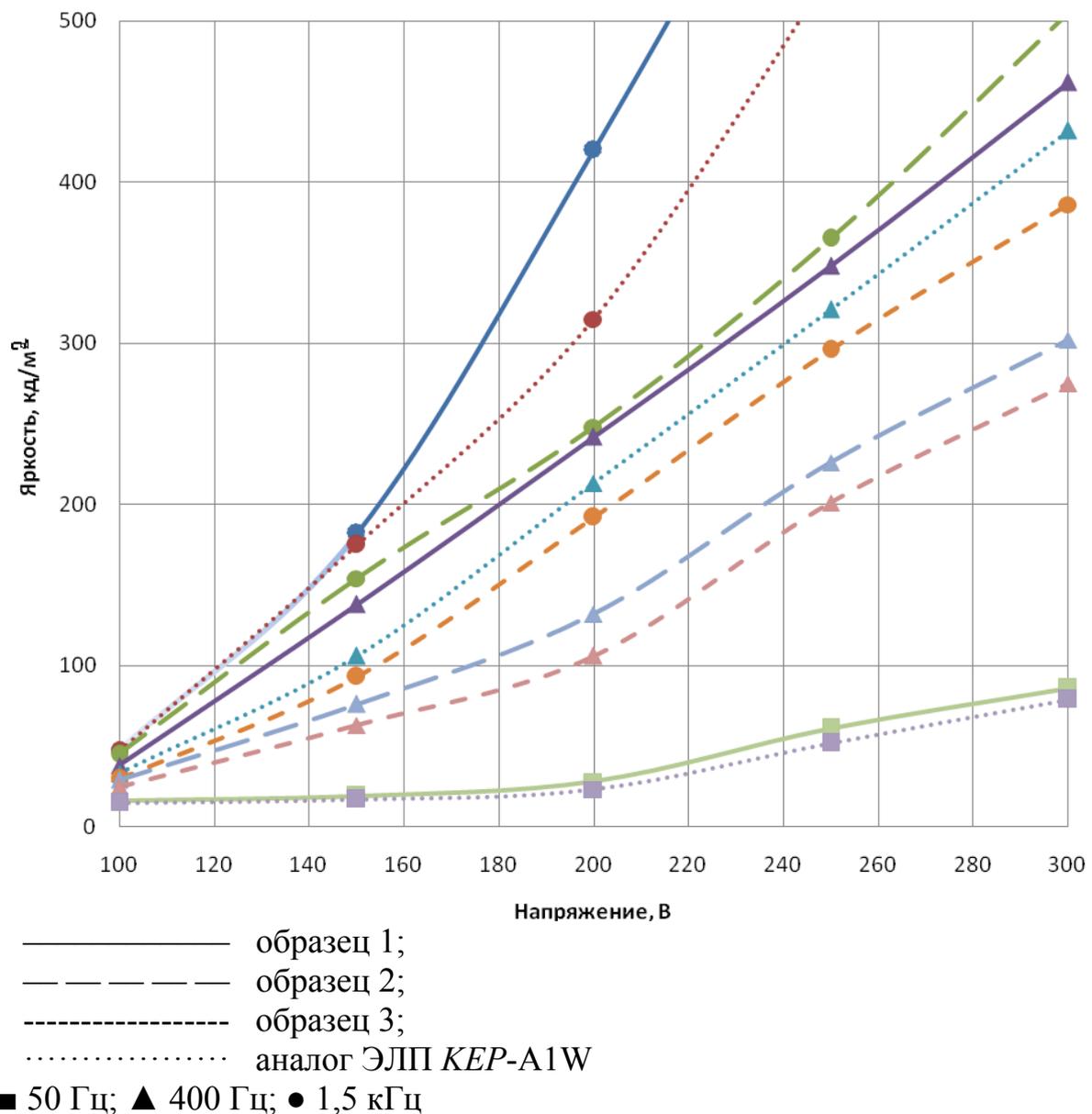


Рисунок. Яркостные характеристики ЭЛП

Заключение

Исследование свойств образцов цинк-сульфидных люминофоров позволило установить влияние степени дефектности кристаллической решетки зерен люминофора, его гранулометрического состава на яркость свечения ЭЛП. Проведены инструментальные исследования образцов ЭЛФ, определено, что диаметр зерен люминофора не должен превышать 10-15 мкм. Разработан состав и технология получения диэлектрического связующего и суспензии люминофора. Суспензию получают диспергированием в порошка люминофора в ЦЭПС при их весовом соотношении 2:1. Толщина микрогетерогенного эмитирующего слоя составляет 30 мкм.

Литература

1. Шубин Н.Е. Полимерные материалы для плоских дисплеев: учебное пособие. – Калуга: ООО «Ноосфера», 2011.

2. Шубин Н.Е., Николаев В.Н., Торчинова В.Ф. Лак для защиты электролюминесцентных индикаторов. АС СССР кл. С09Д3178 № 530050. 1976.
3. Белкин Н.Д., Молохина Л.А., Филин С.А., Шилохвост Ю.Л., Шубин Н.Е., Катов М.В., Воробьев В.Н., Кожанов В.И. Индексный знак и способ его изготовления. Пат. РФ кл. G09F 13116 № 2118851. 1998.
4. Шубин Н.Е., Филоненко В.И. Разработка и исследование прозрачных эпоксидных клеев // Деп. ВИНТИ № 7280ВОО. 2000.
5. Филоненко В.И., Безручко В.Т., Шубин Н.Е. Эпоксидные оптически прозрачные смолы и композиции для оптоэлектроники // Зарубежная электронная техника. №6. 1987. С. 55-69.
6. Николаев В.М., Труфанова К.А., Филоненко В.И. Шубин Н.Е. Оптически прозрачные термореактивные материалы // Электронная промышленность. 1984. №8. С. 5-7.
7. Шубин Н.Е., Сергиенко Ю.П., Филоненко В.И., Алфимов Ю.А. Заливочные и пропиточные компаунды и клеевые композиции для сборочно-монтажных работ // Сб. Создание и использование новых перспективных материалов для радиоэлектронной аппаратуры и приборов. ГУП ВИМИ. М., 2000. С. 80-83.
8. Шубин Н.Е. Разработка эпоксидных связующих и исследование их взаимодействия с прозрачным полимерным наполнителем // Деп. ВИНТИ № 637-ВОО. 2000. С. 25.
9. Шубин Н.Е. Синтез и отверждение эпоксиолигомеров, исследование влияния строения на свойства полимерных материалов // Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Владикавказ. 2000.
10. Вычуб С.А., Труфанова К.А., Шубин Н.Е. и др. Патент на изобретение RU 2039784.
11. Шубин Н.Е., Созаев В.А., Коротков П.К., Чигоев Г.М. Теплофизические свойства нанокоразмерных структур // Устойчивое развитие горных территорий. №4. 2012. С. 9-15.

STUDY OF FLEXIBLE ELECTROLUMINESCENT FILMS
 Shubin N.Ye., Kozyrev Ye.N., Goncharov I.N., Ivakin V.F., Bolotov M.I.
 North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz
 kozyrev@skgmi-gtu.ru

The present paper deals with the study of properties and production of the highly effectiveness dielectric binding and luminophoric suspension aimed at the electroluminescent panels development (ELP) compatible by their characteristics, especially lightening brightness, with the known world samples.

СЕЙСМОПРИЕМНИК НА ОСНОВЕ ЦИЛИНДРИЧЕСКОГО
ОБЪЕМНОГО РЕЗОНАТОРА С ВОЛНОЙ ТИПА H_{01}

Козырев Е.Н., Заалишвили В.Б., Симакин А.Г., Цориев Д.К.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ
ФГБУН Центр геофизических исследований
Владикавказского научного центра РАН и Правительства
Республики Северная Осетия – Алания, Владикавказ
kozyrev@skgmi-gtu.ru

В данной работе показана возможность использования объемного цилиндрического резонатора на волне H_{01} для регистрации сейсмической активности прогнозирования землетрясений.

Микроволновые приборы и системы все шире используются при решении самых разнообразных задач, в том числе и задач, связанных с изучением Земли, структуры ее внешних и внутренних оболочек и протекающих в них процессов. Важным параметром микроволновых является высокая стабильность частоты генерируемых колебаний.

Постоянно возрастающий объем проводимых сейсмических исследований и отдельные усилия, предпринимаемые в последнее время для создания средств метрологического обеспечения обширного парка сейсмической аппаратуры, требуют разработки единой системы метрологического обеспечения сейсмометрии. Это сложная научно-техническая проблема, одной из задач которой является создание образцовых сейсмических преобразователей (ОСП). Основываясь на нуждах практических потребностей сейсмометрии, основные требования к ОСП следующие.

1. Диапазон частот и амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) не менее 95 % всех сейсмических измерений, включая региональные и инженерно-сейсмические, производятся в диапазоне 0,01-100 Гц, хотя некоторые уникальные исследования проводятся как в диапазоне не менее 0,01 Гц, так и выше 100 Гц. Исходя из требования максимального динамического снятия входных сигналов наиболее оптимальной представляется АЧХ, равномерная по ускорению. Кроме того, для удобства пользования ОСП должен иметь электрический выход и быть снабжен необходимыми электронными устройствами, допускающими его сопряжения практически с любыми радиоизмерительными приборами без нарушения условий работы и метрологических характеристик ОСП.

2. Порог чувствительности и динамический диапазон ОСП должен быть не хуже, чем у любого из преобразователей, используемых для проведения измерений. Спектральная плотность мощности собственных шумов ОСП, приведенная ко входу и эквивалентная шумовому ускорению, должен быть меньше $10^{16} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-4} \cdot \text{Гц}^{-1}$, при этом динамический диапазон

ОСП должен быть не менее 120 дБ с тем, чтобы в максимальной степени охватывать диапазон измеряемых сейсмических сигналов.

Таким образом, рассмотрение требований, предъявляемых к ОСП, а также использующихся в сейсмологии идеологических и технических решений показывает, что создание высоконадежного широкополосного и простого ОСП возможно на основе высокодобротного генератора сверхвысоких частот на базе объемного резонатора с волной типа H_{01} , важным параметром которого является стабильность частоты генерируемых колебаний. Использование волны типа H_{01} в объемном резонаторе на основе круглого волновода обеспечивает высокую добротность резонатора. Волна типа H_{01} обладает аномальными свойствами. Затухание этой волны по мере удаления от критической частоты асимптотически стремится к нулю при неограниченном росте частоты за счет наличия поперечных (кольцевых) токов. Причем, при радиусе волновода $R=(3\div 4)\lambda$ потери на несколько порядков ниже, чем у обычных волноводов. Конструктивные особенности резонаторов при кольцевых токах волны H_{01} приводят к самофильтрации паразитных токов волны и работе на «чистой» волне типа H_{01} .

Основным достоинством рассматриваемого типа волны является очень высокая добротность резонатора Q_0 , которая на практике может достигать до 10^5 для получения высокой стабильности частоты.

Перестройка разностной длины волны при волне H_{01} может осуществляться при помощи передвижного поршня за счет изменения длины резонатора. При этом контакт поршня со стенками резонатора не играет никакой роли, так как токи в стенках резонатора направлены по окружности.

Для создания датчика для систем регистрации и измерения слабых (с субмикронными амплитудами) колебаний был разработан и создан высокостабильный твердотельный генератор трехсантиметрового диапазона длин волн [1]. Колебательная система генератора настроена по известной схеме Куронова [2] и содержит высокодобротный цилиндрический резонатор, возбуждаемый на виде колебаний H_{011} и связанный с резонатором отрезок коаксиальной линии. Активным элементом является лавинно-пролетный диод типа 3А707Б, который изготовлен на конце коаксиального отрезка [3]. Все элементы конструкции выполняются из инвара для уменьшения коэффициента температурного изменения геометрических размеров.

Оценка долговременной стабильности частоты проводилась путем многократных и длительных измерений значения разности частот двух идентичных генераторов. Разностная частота измерялась цифровым частотомером. В процессе исследования было установлено, что после прогрева, обеспечивающего установление термодинамического равновесия, изменение разностной частоты в течение длительного времени (до 10 часов) не превышала $\pm 1,5$ кГц.

Столь высокая стабильность частоты позволяет использовать рассматриваемый генератор в качестве устройства для регистрации сейсмических колебаний с малой амплитудой.

Торцевая стенка цилиндрического резонатора не имеет контакта с цилиндрическим корпусом, что позволяет просто обеспечить перемещение этой стенки относительно корпуса за счет внешних воздействий.

Крутизна перестройки резонатора определяется соотношением:

$$\frac{df}{dl} = -0,82 \cdot a \cdot (4 + 2,69 \cdot a^2)^{-0,5} c \cdot l^{-2}$$

где c – скорость света, l – длина резонатора, a – отношение радиуса резонатора к его длине.

При $f_0=10$ Гц, $l=2,85$ см, $a=0,75$ величина df/dl составляет примерно 100 кГц·мкм⁻¹.

Следовательно, с помощью рассматриваемого датчика можно уверенно регистрировать колебания торцевой стенки с амплитудой $0,1$ мкм и менее и, таким образом, применить подобный датчик для создания систем изучения сейсмической активности и прогнозирования землетрясений. Проведенные эксперименты подтвердили подобные зависимости разницы частот рабочего и опорного резонаторов от длины резонатора.

Литература

1. Козырев Е.Н., Симакин А.Г. Разработка и исследование сейсмоприемника на основе объемного резонатора сверхвысоких частот датчиков с волной типа H_{01} / Материалы VI Международной конференции «Инновационные технологии для устойчивого развития горных территорий», Владикавказ, 2007.
2. K. Kurakowa. The single Cavity Multiple – Device Oscillator. IEEE Trans. Microwave Theory Tech. Vol. MTT-19, №10, Oct. 1971, pp. 793-801.
3. Ширяев А.В., Мерзлов В.С. Генератор сверхвысоких частот. А.с. № 862794 от 24.07.1979 г., H03B7/14.

GEOPHONE BASED ON A CYLINDRICAL CAVITY WITH A WAVE TYPE H_{01}

E.N. Kozyrev, V.B. Zaalishvili, A.G. Simakin, D.K. Coriev.

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz
Geophysical Research Center Vladikavkaz Scientific Center RAS and the
Government of the Republic of North Ossetia – Alania, Vladikavkaz
kozyrev@skgmi-gtu.ru

In this paper the possibility of using surround cylindrical cavity in the wake of H_{01} for recording seismic activity earthquake prediction.

НАНОКОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ
ХРОМСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА
ДЛЯ СЕНСОРА ПАРОВ БЕНЗИНА

Заруба О.А., Семенистая Т.В.

Инженерно-технологическая академия
Южного Федерального университета, Таганрог

При случайном разливе огнеопасных жидких веществ на складе растворителей могут образоваться потенциально взрывоопасные концентрации паров. Эффективным, надежным и энергосберегающим способом обеспечения безопасности на складах хранения растворителей является установка газоизмерительной системы. В соответствии с ГОСТ 2084-77 взрывоопасная концентрация паров бензина в смеси с воздухом составляет 1-6 %, предельно допустимая концентрация паров бензина в воздухе 100 мг/м³.

В связи с этим разработка и исследование новых материалов, обладающих высокой селективной чувствительностью к парам бензина в воздухе, а также создание на их основе новых, более совершенных средств измерения химического состава и параметров газовых сред (сенсоров газов) являются актуальными задачами.

Одним из основных достоинств сенсоров газов на основе пленок электропроводящих полисопряженных органических полимеров, к которым относится термообработанный полиакрилонитрил (ПАН), является возможность их функционирования в температурном интервале 17 ÷ 40 °С. В настоящей работе использованы пленки Cr-содержащего ПАН для создания энергоэффективного сенсора газа. Термообработанный ПАН принадлежит в настоящее время к одному из наиболее интенсивно исследуемых полупроводниковых полимеров ввиду его уникальных структурных и электрофизических свойств. Для придания полимерному диэлектрику достаточно высокой электропроводности могут быть использованы два варианта: либо создание высокоразвитых областей полисопряжения, либо введение необходимого количества электропроводящих наполнителей [1]. Идеальный случай реализации обоих вариантов модифицирования в одном материале может быть осуществлен в случае ПАН, который в процессе термолиза при $T > 200$ °С способен образовывать достаточно развитые зоны полисопряжения. Кроме того, получение электропроводящих газочувствительных пленок на основе пленок ПАН не требует сложных технологий и высокотехнологичного оборудования [2].

Изучение свойств тонких пленок металлооксидных полупроводников в составе с соединениями хрома показало, что большинство используемых в качестве чувствительного слоя материалов имеют высокие рабочие температуры. Так, тонкие пленки TiO₂, легированные Cr, чувствительны к па-

рам этанола C_2H_5OH и угарному газу CO при температуре $300\text{ }^\circ C$, к водороду H_2 при $210\text{--}250\text{ }^\circ C$ и к NO_2 при $400\text{ }^\circ C$; $500\text{ }^\circ C$ [3-6]. Нанотрубки Cr_2O_3 , применяемые в потенциометрических сенсорах, чувствительные к диоксиду азота NO_2 и монооксиду углерода CO при $200\text{ }^\circ C$ [7]. Модифицированные пленки $Cr_2O_3\text{-}ZnO$ чувствительны к аммиаку NH_3 при комнатной температуре; к ацетону CH_3COCH_3 при $300\text{ }^\circ C$; к атмосферному кислороду O_2 при $250\text{ }^\circ C$ и триметиламину $(CH_3)_3N$ при $255\text{ }^\circ C$ [8-11]. Тонкие пленки $Fe_2O_3\text{-}Cr_2O_3$ чувствительны к сжиженному нефтяному газу (пропан-бутановая фракция), C_2H_5OH , NH_3 и хлору Cl_2 при оптимальных рабочих температурах $400\text{ }^\circ C$, $300\text{ }^\circ C$, $250\text{ }^\circ C$ и $450\text{ }^\circ C$, соответственно [12]. Тонкие пленки состава Cr_2O_3 /зеолит использованы в качестве чувствительного слоя электрических сенсоров к различным газам C_3H_6 , C_3H_8 , H_2 , CO , NO при $450\text{ }^\circ C$ [13]. В работах [4, 5, 7] показано, что модифицирование металлоксидных пленок хромом позволяет существенно снизить рабочую температуру сенсора.

Целью настоящей работы является получение пленок Cr -содержащего ПАН, чувствительных к парам бензина при комнатной температуре.

Для формирования пленок Cr -содержащего ПАН применен метод пиролиза под воздействием некогерентного ИК-излучения при невысоком вакууме ($(5\text{--}10)\cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.), что является экономически выгодным фактором при использовании металлоорганических полимерных нанокомпозитных материалов в качестве чувствительного слоя сенсоров.

Газочувствительный материал формировали в виде нанокомпозитных пленок, полученных из пленкообразующих растворов ПАН и модифицирующей добавки хлорида хрома (III) ($CrCl_3$) в диметилформамиде (ДМФА), который после охлаждения образует гель, что решает проблему равномерного распределения наночастиц модифицирующей добавки в пленкообразующей матрице и сохранения их размеров в нанометровом диапазоне. Полученные пленки сформированы на диэлектрической подложке из поликора. Часть образцов сушили в термошкафу на воздухе при температуре $160\text{ }^\circ C$ в течение 30 минут [14].

ИК-отжиг пленок Cr -содержащего ПАН проводили в вакуумной камере ЦКП ЮФУ «Микросистемной техники и интегральной сенсорики». В качестве источника излучения использовали галогенные лампы КГ-220, максимум излучения которых приходится на область $0,8\text{ }\mu m\text{--}1,2\text{ }\mu m$. Температурно-временные режимы ИК-отжига были подобраны экспериментальным путем, поскольку интенсивность и продолжительность воздействия ИК-излучением дает возможность управлять свойствами материала пленок изменяя молекулярную структуру полимера [15]. Интенсивность излучения на первом этапе ИК-отжига соответствовала температуре $250\text{--}400\text{ }^\circ C$ в течение 5, 10 минут, а интенсивность излучения на втором этапе ИК-отжига – температуре $350\text{--}500\text{ }^\circ C$ в течение 5, 10, 20 минут.

При исследовании чувствительности пленок Cr-содержащего ПАН к парам бензина измеряемым параметром являлось сопротивление материала пленки, величина которого изменяется в зависимости от присутствия детектируемого газа в измерительной камере. Чувствительность пленок оценивали с помощью коэффициента газочувствительности S , который рассчитывали по формуле:

$$S = \frac{R_0 - R_g}{R_0}, \quad (1)$$

где R_0 – значение сопротивления пленки на воздухе, R_g – значение сопротивления пленки в атмосфере детектируемого газа.

Из рис. 1 видно, что увеличение содержания модифицирующей добавки в пленках позволяет получить материал с разным сопротивлением R_0 .

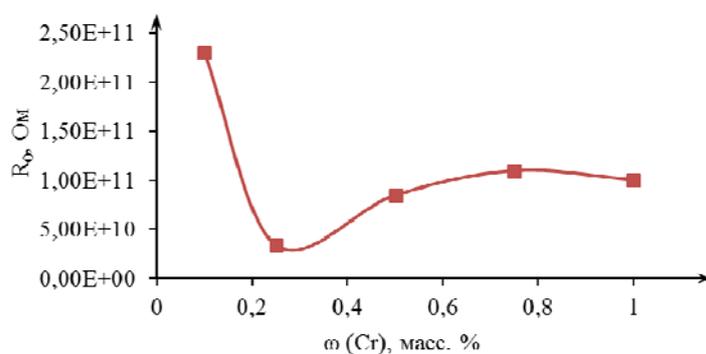


Рис. 1. Зависимость сопротивления пленок Cr-содержащего ПАН от концентрации хрома в пленкообразующем растворе, изготовленных при $T_{ИК1}=400\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{ИК1}=10$ минут, $T_{ИК2}=500\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{ИК2}=20$ минут ($T_{измерений}=22\text{ }^\circ\text{C}$)

На рис. 2 представлена типичная кривая температурной зависимости сопротивления пленок Cr-содержащего ПАН. Как видно, с повышением температуры в пленках наблюдается тенденция снижения сопротивления по экспоненциальному закону, что говорит о полупроводниковом характере проводимости материала.

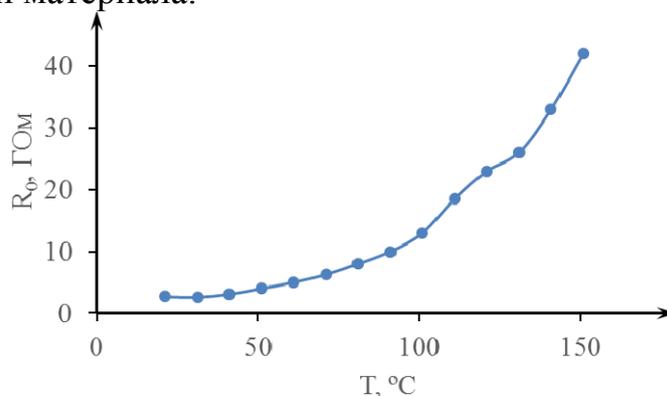


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления пленки Cr-содержащего ПАН (ω (Cr) = 0,5 масс. %), изготовленной при $T_{сушки}=160\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{сушки}=30$ мин, $T_{ИК1}=350\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{ИК2}=400\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{ИК1}, ИК2=5$ минут

Характер изменения сопротивления пленок определяется окислительно-восстановительной природой газа: воздействие на материал пленок Cr-содержащего ПАН приводит к уменьшению его сопротивления. Установлено, что чувствительность к парам бензина пленок Cr-содержащего ПАН находится в зависимости от концентрации хрома в пленкообразующем растворе и от температур 1-го и 2-го этапов ИК-отжига (рис. 3).

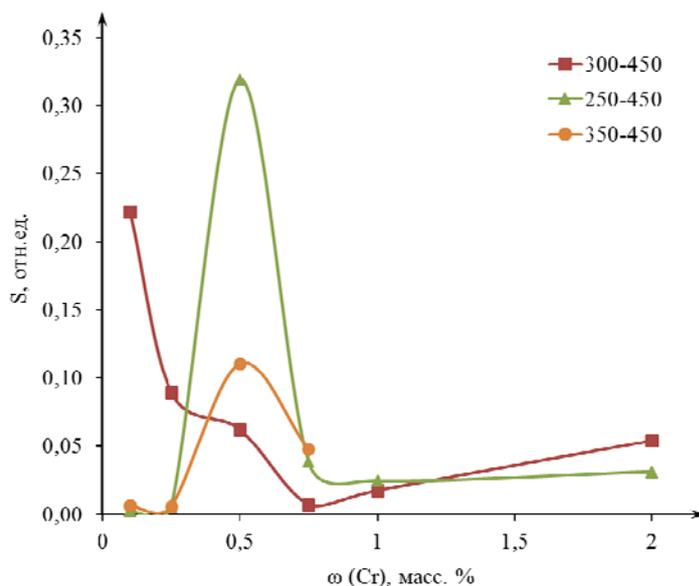


Рис. 3. Зависимость коэффициента газочувствительности пленок от концентрации хрома в пленкообразующем растворе, для пленок, изготовленных в разных температурных режимах 1-го и 2-го этапов ИК-отжига ($c_{\text{бензина}} = 0,2 \%$ в смеси с воздухом, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$)

Таким образом, нанокompозитные пленки Cr-содержащего ПАН могут быть использованы в качестве чувствительного слоя сенсора для контроля концентрации накапливающихся взрывоопасных и пожароопасных газов и паров в промышленных помещениях насосных станций; нефтебаз; АЗС; объектов нефтедобывающих, газодобывающих и перерабатывающих предприятий; объектов газовых хозяйств; помещений котельных; всех других объектов.

Литература

1. Семенистая Т.В., Петров В.В., Бедная Т.А. Энергоэффективные сенсоры газов на основе нанокompозитных органических полупроводников. – Таганрог: Изд-во ЮФУ, 2013. – 120 с.
2. Semenistaya T.V., Petrov V.V., Lu P. Nanocomposite of Ag-polyacrylonitrile as a selective chlorine sensor // *Advanced Materials Research*. – 2013. – Vol. 804. – P. 135–140.
3. Ruiz A.M., Sakai G., Cornet A., Shimano K., Morante J.R., Yamazoe N. Cr-doped TiO_2 gas sensor for exhaust NO_2 monitoring // *Sensor and Actuators*. – 2003. – В 23. – P. 509 – 518.

4. Lia Y., Wlodarski W., Galatsis K., Moslih S.H., Cole J., Russo S., Rockelmann N. Gas sensing properties of p-type semiconducting Cr-doped TiO₂ thin films // *Sensors and Actuators*. – 2002. – B 83. – P. 160 – 163.
5. Alessandri I., Comini E., Bontempi E., Faglia G., Depero L.E., Sberveglieri G. Cr-inserted TiO₂ thin films for chemical gas sensors // *Sensors and Actuators*. – 2007. – B 128. – P. 312–319.
6. Lyson-Sypien B., Czapla A., Lubecka M., Cwizdz P., Schneider K., Zakrzewska K., Michalow K., Graule T., Reszka A., Rekas M., Lacz A., Radecka M. Nanopowders of chromium doped TiO₂ for gas sensors // *Sensors and Actuators*. – 2012. – B 175. – P. 163–172.
7. Stănoiu A., Simion C.E., Diamandescu L., Tărăbășanu-Mihăilă D., Feder M. NO₂ sensing properties of Cr₂O₃ highlighted by work function investigations // *Thin Solid films*. – 2012. – V. 175. – P. 395–400.
8. Patil D.R., Patil L.A., Patil P.P. Cr₂O₃-activated ZnO thick film resistors for ammonia gas sensing operable at room temperature // *Sensors and Actuators*. – 2007. – B 126. – P. 368 –374.
9. Al-Hardan N.H., Abdullah M.J., Aziz A.A. Performance of Cr-doped ZnO for acetone sensing // *Applied Surface Science* – 2013. – V. 270. – P. 480–485.
10. Al-Hardan N.H., Abdullah M.J., Aziz A.A., Ahmad H. Low operating temperature of oxygen gas sensor based on undoped and Cr-doped ZnO films // *Applied Surface Science*. – 2010. – V. 256. – P. 3468–3471.
11. Chu X., Zhou S., Dong Y., Sun W., Ge X. Trimethylamine gas sensor based on Cr³⁺ doped ZnO nanorods/nanoparticles prepared via solvothermal method // *Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – V. 131. – P. 27–31.
12. Suryawanshi D.N., Patil D.R., Patil L.A. Fe₂O₃-activated Cr₂O₃ thick films as temperature dependent gas sensors // *Sensors and Actuators*. – 2008. – B 134. – P. 579 –584.
13. Hagen G., Dubbe A., Fischerauer G., Moos R. Thick-film impedance based hydrocarbon detection based on chromium (III) oxide/zeolite interfaces // *Sensors and Actuators*. – 2006. – B 118. – P. 73 –77.
14. Фалчари М.М., Семенистая Т.В., Плуготаренко Н.К., Лу П. Разработка технологии получения газочувствительного материала на основе ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло // *Нано- и микросистемная техника*. – 2013. – № 8. – С. 34 – 40.
15. Petrov V.V., Plugotarenko N.K., Semenistaya T.V. Self-organization in the thin gas-sensitive Ag-containing polyacrylonitrile films // *Chaotic Modeling and Simulation*. – 2013. – № 4. – P. 609–614.

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ НАМАГНИЧЕННОСТИ В
МИКРОПРОВОДНИКОВЫХ МАГНИТОИМПЕДАНСНЫХ
ЭЛЕМЕНТАХ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ
ДАТЧИКОВ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ

Морченко А.Т., Панина Л.В.

Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», Москва

Актуальной задачей микросистемной техники является разработка датчиков слабых магнитных полей и токов [1]. Повышение чувствительности, пространственного разрешения и быстродействия, снижение массогабаритных показателей, совместимость с электронными системами и возможность интеллектуализации таких измерительных устройств можно осуществить, используя эффект гигантского изменения полного сопротивления ферромагнитных микропроводов и тонких пленок переменному току с учетом его реактивной составляющей (импеданса) [2]. Магнитоимпедансный (МИ) эффект позволяет создавать датчики, превосходящие по своим возможностям устройства, построенные на основе широко известного магниторезистивного эффекта [3, 4]. Наиболее сильно МИ эффект проявляется в цилиндрических аморфных проводниках, в которых для получения высоких значений выходного сигнала формируют специфическую структуру магнитной анизотропии с преимущественно круговым или спиральным (геликоидальным) распределением намагниченности насыщения в наружном слое проводника при ее продольной ориентации в сердцевинной части. Предполагается, что при протекании переменного тока магнитодинамика такой системы обусловлена малыми вращениями вектора намагниченности \mathbf{M} относительно его стационарного положения. Внешнее магнитное поле \mathbf{H} , приложенное вдоль оси проводника, изменяет ориентацию намагниченности во внешнем слое микропровода, его эффективную магнитную проницаемость μ_{ef} и индуктивность. Поэтому в соотношения, связывающие величину снимаемого сигнала с внешними условиями и характеристиками материала [5], входят значения эффективной магнитной проницаемости и толщины скин-слоя:

$$V_c = R_0(\pi na) \frac{a}{2\delta_0} [(\sqrt{\mu_{ef}} - 1)\sin 2\psi] i \quad (1)$$

Здесь n – число витков на единицу длины детектирующей катушки, ψ – угол между вектором \mathbf{M} и осью провода, i – амплитуда тока возбуждения, δ_0 – толщина скин-слоя при $\mu_{ef}=1$, определяемая выражением:

$$\delta_0 = c[\rho/(2\pi\omega)]^{1/2}, \quad (2)$$

где c – скорость света, ω – круговая частота переменного тока, ρ – удельное электросопротивление материала ферромагнитного проводника.

Таким образом, поверхностный импеданс зависит как от динамической магнитной проницаемости, так и от ориентации статической намагниченности, которая в особенности может обладать высокой чувствительностью к внешним условиям.

Анализ экспериментальных данных о характеристиках устройств, практически реализованных на этом принципе, проводился нами в [6-8]. В настоящей работе в наиболее общем виде рассматривается постановка задачи о распределении намагниченности в зависимости от материальных параметров проводника, режима возбуждения (тока смещения) и внешних условий (напряженности и ориентации внешнего магнитного поля). На основе численного моделирования сенсорного магнитоимпедансного элемента анализируется влияние указанных факторов на сигнал датчика.

Для случая геликоидальной анизотропии и произвольного направления внешнего поля распределение намагниченности в скин-слое показано на рис. 1.

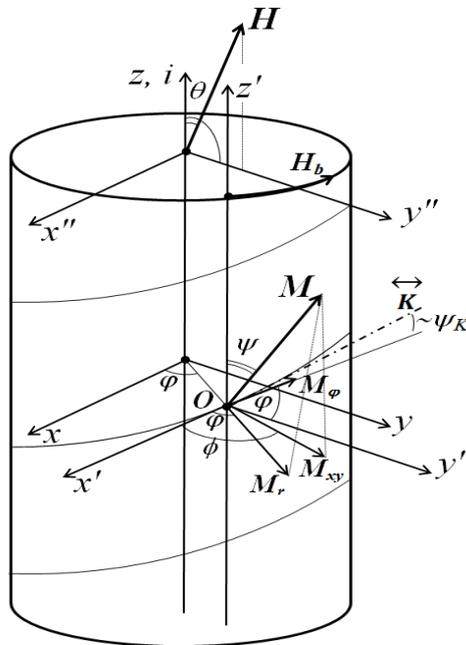


Рис. 1. Геометрия и основные характеристики модели сенсорного элемента

В рассматриваемой геометрии ось проводника z является полярной осью сферической и цилиндрической систем координат. Направление легкого намагничивания в скин-слое изображено спиральными линиями. Точка O на цилиндрической поверхности провода, в которой рассматривается текущее состояние намагниченности, является началом системы координат $x'y'z'$. Ее положение в плоскости xu задается параметром φ – азимутальным углом полярной системы координат. Равновесная ориентация вектора намагниченности M описывается полярным ψ и азимутальным ϕ углами в системе $x'y'z'$, которые определяются материальными параметрами про-

водника, протекающим по нему током и внешним магнитным полем. Угол θ показывает отклонение вектора \mathbf{H} от оси проводника z в сторону оси y . Направление оси легкого намагничивания в точке O определяется касательной \vec{K} к винтовой линии легкого намагничивания, при этом шаг спирали задается углом ψ_K между касательной и плоскостью $x'Oy'$, а проекция касательной на эту плоскость составляет угол φ с осью y' .

Наличие доменов усложняет картину распределения намагниченности. Поэтому их обычно подавляют с помощью магнитного поля смещения \mathbf{H}_b , создаваемого постоянной составляющей тока возбуждения и подмагничивающего провод в циркулярном направлении. При диаметре жилы $2a$ напряженность циркулярного поля на поверхности можно оценить по расчетной формуле $H_b = I_b / ca H_b = i/a$ (поле в Гс, радиус провода в мкм, ток в мА).

Если внешнее поле параллельно оси провода ($\theta = 0$), тангенциальная составляющая вектора \mathbf{M} не создает размагничивающих полей и не дает вклада в магнитостатическую энергию E_M (энергию анизотропии формы). В общем случае ($\theta \neq 0$) может появиться радиальная составляющая намагниченности, приводящая к росту магнитостатической энергии. Суммарная энергия системы с учетом энергии Зеемана E_H и энергии анизотропии E_K :

$$E = E_H + E_K + E_M. \quad (3)$$

Здесь $E_H = -M H_t$, $H_t = H + H_b$; $E_K = K \sin^2(\vec{M}\vec{K}) = K[1 - \cos^2(\vec{M}\vec{K})]$,

$E_M = \sum N_j M_j^2 / 2$, K – константа анизотропии; N_j – размагничивающие коэффициенты относительно j -й оси координат, а компоненты векторов магнитных полей и намагниченности можно записать через параметры декартовых, сферических и цилиндрических координат:

$$H_{ix} = -H_b \sin \varphi, H_{iy} = H_b \cos \varphi + H \sin \theta, H_{iz} = H \cos \theta, \quad (4)$$

$$M_x = M \sin \psi \cos \phi, M_y = M \sin \psi \sin \phi, M_z = M \cos \psi; \quad (5)$$

$$M_\varphi = M \sin \psi \sin(\phi - \varphi), M_r = M_{xy} \cos(\phi - \varphi) = M \sin \psi \cos(\phi - \varphi). \quad (6)$$

В данном случае $N_\varphi = N_z = 0$. Для однородно намагниченной цилиндрической тонкой нити $N_r = N_x = N_y = 2\pi$, однако поскольку из-за скин-эффекта магнитоимпеданс определяется тонким поверхностным слоем, то в направлении его нормали следует принять, как и для плоскости, $N_r \approx 4\pi$.

Таким образом, в наиболее общем случае постановки задачи имеем:

$$E_H = M [H_b \sin \varphi \sin \psi \cos \phi + (H_b \cos \varphi + H \sin \theta) \sin \psi \sin \phi + H \cos \theta \cos \psi] = \\ = -M [H_b \sin \psi \sin(\phi - \varphi) + H \sin \theta \sin \psi \sin \phi + H \cos \theta \cos \psi]; \quad (7)$$

$$E_K = K \left\{ 1 - [\sin \psi \sin(\phi - \varphi) \cos \psi_K + \cos \psi \sin \psi_K]^2 \right\}; \quad (8)$$

$$E_M = \frac{N_r M_r^2}{2} = 2\pi M^2 \sin^2 \psi \cos^2(\phi - \varphi). \quad (9)$$

Решение системы уравнений, получаемых из условий экстремума:

$$\frac{\partial E}{\partial \psi} = -M [H_b \cos \psi \sin(\phi - \varphi) + H \sin \theta \cos \psi \sin \phi - H \cos \theta \sin \psi] -$$

$$-2K[\sin\psi\sin(\phi-\varphi)\cos\psi_K + \cos\psi\sin\psi_K][\cos\psi\sin(\phi-\varphi)\cos\psi_K - \sin\psi\sin\psi_K] + 4\pi M^2 \sin\psi\cos\psi\cos^2(\phi-\varphi) = 0, \quad (10)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \phi} = -M[H_b \sin\psi\cos(\phi-\varphi) + H\sin\theta\sin\psi\cos\phi] - 2K[\sin\psi\sin(\phi-\varphi)\cos\psi_K + \cos\psi\sin\psi_K]\sin\psi\cos(\phi-\varphi)\cos\psi_K - 4\pi M^2 \sin^2\psi\sin(\phi-\varphi)\cos(\phi-\varphi) = 0 \quad (11)$$

в общем виде представляет собой сложную задачу. Некоторое упрощение может быть достигнуто в предположении циркулярного характера анизотропии ($\psi_K = 0$).

Для типичных параметров материала микропроводов ($H_K = 1-5$ Э, $M \sim 500$ Гс, диаметр жилы 16-38 мкм), измеряемых внешних полей H (до 10 Э) и токов возбуждения i (до 50 мА, и соответственно H_b до 6 Э), используемых нами при построении и исследовании сенсоров, выполняется соотношение $4\pi M \gg H, H_K, H_b, E_M \gg E_H, E_K$. Таким образом, на любом участке поверхности провода отсутствуют факторы, которые приводили бы к появлению значительной составляющей намагниченности в радиальном направлении M_r . Следовательно, вклад размагничивающих полей в энергию системы мал, и вектор M может лишь незначительно отклоняться от направления касательной к поверхности провода, т.е. $\phi \approx \varphi \pm 90^\circ$, или $\phi - \varphi \approx \pm 90^\circ$, $\sin(\phi - \varphi) \approx \pm 1$, $\sin\phi \approx \pm \cos\varphi$, $\cos\phi \approx \mp \sin\varphi$

Выбор знака перед H_K зависит от того, чье влияние на наклон вектора M окажется определяющим: H_b или H_y . При рассмотрении возможных ситуаций в терминах эквивалентных действующих полей в плоскости сечения провода имеются два варианта ориентации эффективного поля анизотропии H_K относительно направления обхода контура провода. При этом воздействие поля анизотропии совпадает с направлением действия доминирующего фактора: для точек поверхности, удовлетворяющих условию $-90^\circ < \varphi < 90^\circ$ ($0^\circ < \varphi < 90^\circ$ и $270^\circ < \varphi < 360^\circ$), компоненты всех трех полей складываются; в случае разнонаправленного действия полей H_y и H_b (что имеет место при $90^\circ < \varphi < 270^\circ$) H_K прибавляется к тому полю, чье значение вдоль данной оси выше:

– в цилиндрической системе координат

$$H_{\varphi z} = H_y \cos\varphi + H_b + H_K \frac{|H_b + H_y \cos\varphi|}{H_b + H_y \cos\varphi}, \quad H_{r z} = H_y \sin\varphi, \quad (12)$$

– в декартовой системе координат

$$H_{xz} = -(H_b + H_K) \sin\varphi, \quad H_{yz} = H_y + (H_b - H_K \frac{|H_b \cos\varphi + H_y|}{H_b \cos\varphi + H_y}) \cos\varphi. \quad (13)$$

Области решения задачи по отношению к положению на поверхности провода (углу φ) и знаку вклада различных факторов, определяющих ориентацию вектора намагниченности, схематически изображены на рис. 2. Критическая точка перехода от одного режима к другому определяется

равенством нулю равнодействующей вкладов со стороны H_b и H_y в условии экстремума ($\partial E/\partial \psi = 0$):

$$H_b \sin(\phi - \varphi) + H_y \sin \phi = 0, \quad (14)$$

где $\sin(\phi - \varphi) \approx 1$, $\sin \phi \approx \cos \varphi$, $\cos \phi \approx -\sin \varphi$ для $\phi \approx \varphi + 90^\circ$ и $\sin(\phi - \varphi) \approx -1$, $\sin \phi \approx -\cos \varphi$, $\cos \phi \approx \sin \varphi$ для $\phi \approx \varphi - 90^\circ$, и в обоих случаях $\pm H_b \pm H_y \cos \varphi = 0$, или $\cos \varphi = -H_b/H_y$. Из полученной системы уравнений

$$\pm(H_b + H_y \cos \varphi) \cos \psi - H_z \sin \psi + [H_K - (H_K + 4\pi M) \cos^2(\phi - \varphi)] \sin \psi \cos \psi = 0, \quad (15)$$

$$[H_b \pm (H_K + 4\pi M) \sin \psi] \cos(\phi - \varphi) + H_y \cos \phi = 0 \quad (16)$$

окончательно получаем соотношение для нахождения угла ψ :

$$\pm(H_b + H_y \cos \varphi) \cos \psi - H_z \sin \psi + \{H_K - (H_K + 4\pi M)(H_y \sin \varphi)^2 / [H_b \pm (H_K + 4\pi M) \sin \psi]^2\} \sin \psi \cos \psi = 0, \quad (17)$$

которое с учетом того, что $4\pi M \gg H_K$, можно упростить:

$$\pm(H_b + H_y \cos \varphi) - H_z \operatorname{tg} \psi + [1 - (4\pi M/H_K)(H_y \sin \varphi)^2 / (H_b \pm 4\pi M \sin \psi)^2] H_K \sin \psi = 0, \quad (18)$$

где нижний знак соответствует условию:

$$\arccos(-H_b/H_y) < \varphi < 360^\circ - \arccos(-H_b/H_y).$$

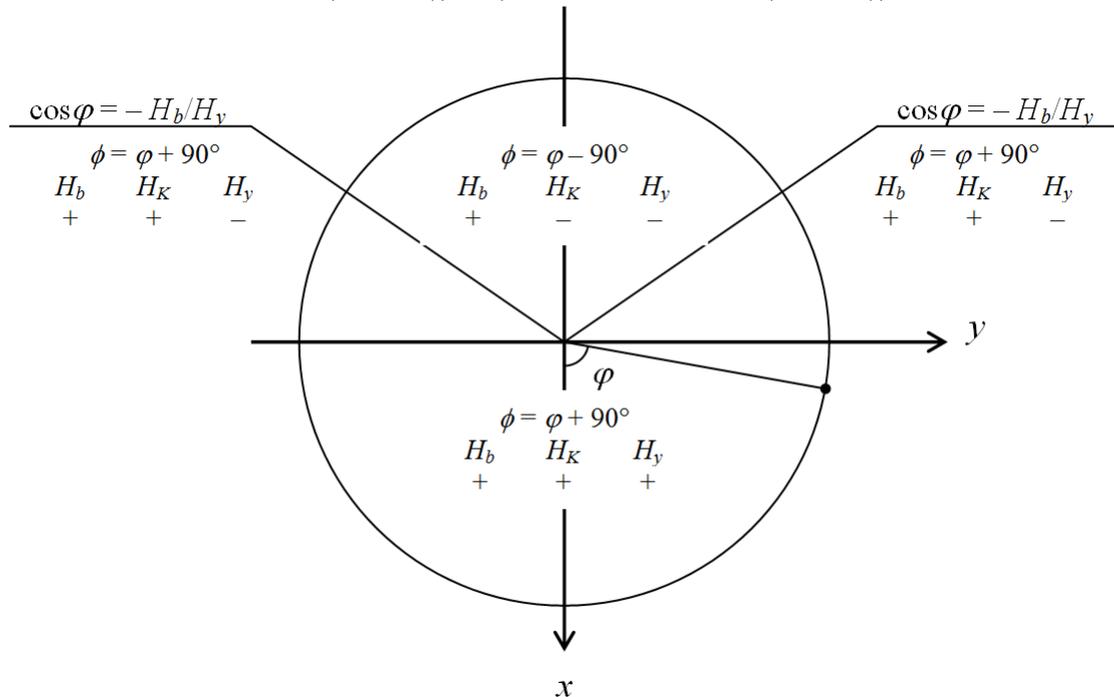


Рис. 2. Классификация областей решения задачи

На рис. 3 показано распределение намагниченности в проводе для $\varphi = 180^\circ$, полученное из численного решения уравнения (18).

«Полевое» представление магнитной анизотропии дает адекватную картину лишь вблизи направления легкого намагничивания, поэтому влияние эффективного поля H_K в полной мере сравнимо с действием реальных магнитных полей лишь при ориентации намагниченности вблизи легкой оси анизотропии. При удалении от этого направления реальное влияние магнитной анизотропии ниже, чем показываемое величиной H_K . Учет «ге-

ликоидальности» ($\psi_K \neq 0$, $\psi_K = 0$), ослабляя действие циркулярной анизотропии, с указанными оговорками эквивалентен включению дополнительного подмагничивания вдоль оси провода z и приводит к уменьшению угла ψ .

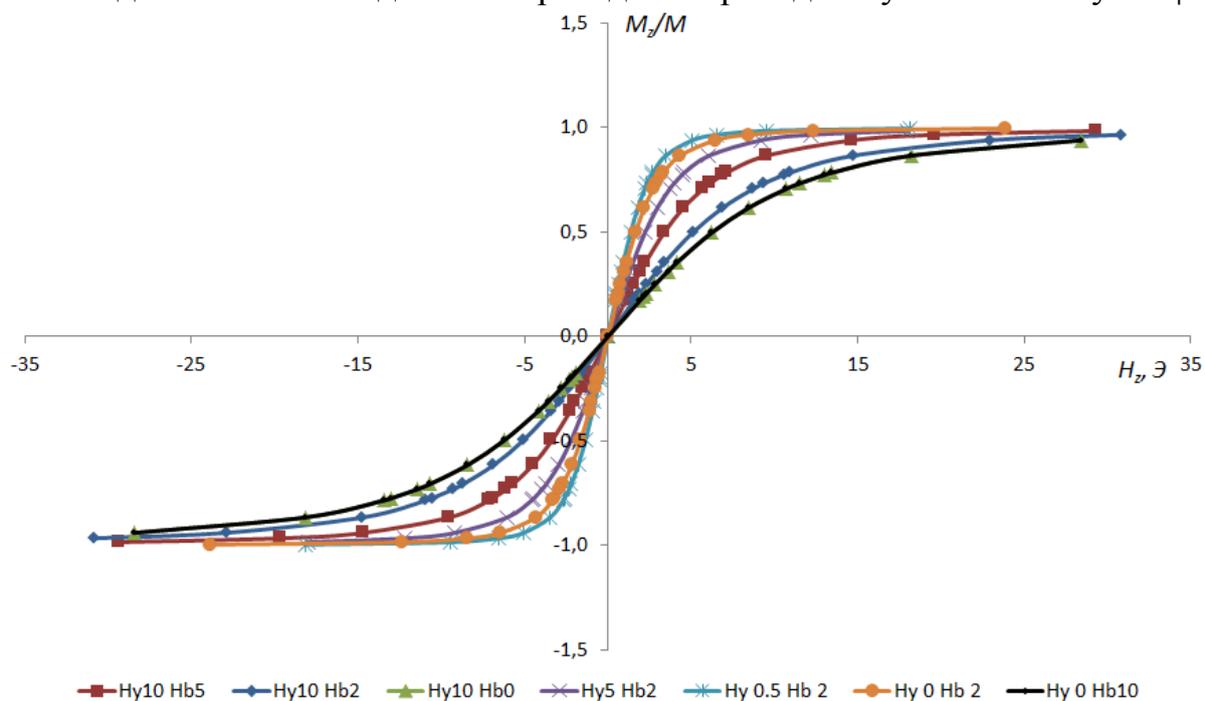


Рис. 3. Осевая составляющая намагниченности в проводе при различных значениях внешнего и циркулярного магнитных полей для $\varphi = 180^\circ$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 13-08-01319.

Литература

1. Ripka P. (Ed.) Magnetic Sensors and Magnetometers. – Artech, 2001.
2. Mohri K., Honkura Y. Amorphous wire and CMOS-IC based magneto-impedance sensor – Origin, topics and future // Sensor Lett. – 2007. – V. 5. P. 267-270.
3. Mohri K., Honkura Y., Panina L.V., Uchiyama T. Super MI Sensor: Recent Advances of Amorphous Wire and CMOS-IC Magneto-Impedance Sensor // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2012. – V. 12. – P. 7491-7495.
4. Uchiyama T., Mohri K., Honkura Y., Panina L.V. Recent Advances of Pico-Tesla Resolution Magneto-Impedance Sensor Based on Amorphous Wire CMOS-IC MI Sensor // IEEE Trans. Magn. – 2012. – V. 48. – P. 3833-3839.
5. Makhnovskiy D.P., Panina L.V., Mapps D.J. Field-dependent surface impedance tensor in amorphous wires with two types of magnetic anisotropy: Helical and circumferential // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 63. – P. 144424-23.

6. Yudanov N.A., Panina L.V., Morchenko A.T., V.G. Kostishyn, Ryapolov P.A. High Sensitivity Magnetic Sensors Based on Off-diagonal Magnetoimpedance in Amorphous FeCoSiB Wires // J. Nano- and Electronic Physics. – 2013. – V. 5. – No 4. – 04004 (4pp.).
7. Панина Л.В., Юданов Н.А., Морченко А.Т., Костишин В.Г., Крутогин Д.Г., Руденок А.А. Использование явления недиагонального магнитоимпеданса для построения датчиков слабых магнитных полей и токов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Межвуз. сб. науч. трудов. Вып. 5. С. 210-218. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – 440 с.
8. Морченко А.Т., Панина Л.В. К анализу построения датчика магнитного поля на основе недиагонального магнитоимпеданса // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Межвуз. сб. науч. трудов. Вып. 5. С. 180-186. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – 440 с.

СПОСОБ И ПРИБОР КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПРОПИТКИ ОБМОТОК ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАШИН

Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г.

Томский государственный университет систем
управления и радиоэлектроники (ТУСУР), Томск

Одним из распространенных видов электротехнических изделий являются электрические машины. Этот вид продукции используется практически во всех сферах деятельности и быта человека. Факт широчайшего распространения данного вида изделий наглядно подтверждают цифры, показывающие потребление ими электрической энергии. Подсчитано, что только на долю асинхронных электродвигателей общепромышленного применения в Российской Федерации приходится 50% всей вырабатываемой электроэнергии, а в США — 64 %. Самым ненадежным узлом электрической машины является изоляция обмоток электрических машин. По современным данным на долю обмоток асинхронных электродвигателей приходится 95-98% общего количества отказов, причем на межвитковую изоляцию приходится 93% , на межфазную-5% и на корпусную -2% всех отказов обмоток [1]. При этом убытки обусловлены не только большими затратами на ремонт или замену отказавших электродвигателей, составляющими около 80% стоимости годового выпуска электрических машин, но и от простоя оборудования, в котором была задействована отказавшая электрическая машина [2]. Низкая надежность изоляции обмоток электрических машин во многом зависит от качества изоляции обмоточного провода, от намоточного оборудования и технологии пропитки. Именно в процессе пропитки обмоток пленкой пропиточного состава скрываются дефекты в витковой, межфазной и корпусной изоляции. В результате пропитки повышаются не только электроизоляционные свойства обмоток, но и повышается теплопроводность обмотки, ее влагостойкость, монолитность и другие характеристики, повышающие надежность изоляции обмоток. Качество пропитки оценивается коэффициентом пропитки $K_{пр}$, который характеризует степень насыщенности обмоток пропиточным составом. Коэффициент пропитки обычно оценивают величиной:

$K_{пр} = m_{пс}/m_0$, (1), где $m_{пс}$ -масса сухого остатка пропиточного состава в обмотке, кг; m_0 - предельная масса пропиточного состава, которую можно разместить в полостях обмотки, кг.

Величину m_0 можно рассчитать по формуле:

$$m_0 = \rho \times V_0 = \rho \times p/2 \times S \times l_w (1 - K_3 \times \pi/4), \quad (2)$$

где ρ - плотность высохшего пропиточного состава кг/м³; p - количество пазов в которые всыпана обмотка; S –площадь сечения паза, м²; l_w - длина витка, м; K_3 - коэффициент заполнения паза проводом.

Величину $m_{\text{пс}}$ необходимо определять каким-то способом, например, весовым. Для определения $m_{\text{пс}}$ по привесу необходимо взвешивать магнитный сердечник с всыпанной в него обмоткой дважды до пропитки и после нее. Однако, вес статора с обмоткой почти на 2 порядка меньше, чем вес пропиточного состава, попавшего в процессе пропитки в обмотку. Поэтому определить $m_{\text{пс}}$ весовым методом с достаточной степенью точности представляется довольно проблематично. Кроме того, пропиточный состав может осесть и на элементах конструкции, и определить, сколько его попало в обмотку и как он распределился внутри обмотки весовым методом невозможно. Нами было предложено и разработано ряд методов, позволяющих контролировать коэффициенты пропитки в обмотке [3, 4]. Наиболее точным методом является электротепловой. Суть его заключается в следующем.

В контролируемую непропитанную обмотку изделия подают в течение определенного времени t_0 постоянный стабилизированный ток I_0 , величину которого выбирают в диапазоне значений $0,8 j S_{\text{п}} \leq I_0 \leq j S_{\text{п}}$, где j – предельно допустимая для материала провода обмотки плотность тока, $S_{\text{п}}$ – площадь сечения жилы провода. Правильный выбор времени t_0 имеет значение для точности контроля. Этот параметр выбирают, исходя из расчета постоянной времени разогрева обмотки $\tau = R_{\text{т}} C_{\text{дп}}$, где $R_{\text{т}}$ – тепловое сопротивление обмотки, $C_{\text{дп}}$ – эквивалентная теплоемкость непропитанной обмотки. При выборе времени t_0 из условия $t_0 \ll \tau$ позволяет считать обмотку идеальным теплоизолированным телом. При $t_0 = 0,01\tau$ погрешность определения $C_{\text{дп}}$ рассматриваемым тепловым методом пренебрежительно мала. В момент подключения тока и по истечению времени t_0 измеряют напряжение на обмотке $U_{1\text{д}}$ и $U_{2\text{д}}$, соответственно. По изменению сопротивления обмотки находят приращение $\Delta T_{\text{дп}}$ температуры этой обмотки за время ее разогрева стабилизированным током I_0 в течение времени t_0 . И по результатам измерения рассчитывают эквивалентную теплоемкость указанной непропитанной обмотки $C_{\text{дп}}$ по формуле:

$$C_{\text{дп}} = \frac{I_0 \{U_{2\text{д}} + U_{1\text{д}}\} t_0}{2\Delta T_{\text{дп}}}, \quad (3)$$

где $U_{1\text{дп}}$ – значение напряжения на обмотке в момент подключения к ней источника постоянного стабилизированного тока I_0 ; $U_{2\text{дп}}$ – напряжение на обмотке в момент времени t_0 .

Затем обмотку пропитывают сушат ее, подают в стабилизированный ток I_0 в течение времени t_0 , и вновь измеряют $U_{1\text{п}}$ и $U_{2\text{п}}$. По изменению сопротивления обмотки находят приращение $\Delta T_{\text{пп}}$

$$C_{\text{пп}} = \frac{I_0 \{U_{2\text{п}}(t) + U_{1\text{п}}\} t_0}{2\Delta T_{\text{пп}}}, \quad (4)$$

где $U_{1\text{п}}$ – значение напряжения на пропитанной обмотке в момент подключения к ней источника постоянного стабилизированного тока I_0 , $U_{2\text{п}}$ – зна-

чение напряжения на обмотки в момент времени t_0 подвода к ней стабилизированного тока I_0 ; $\Delta T_{\text{ин}}$ - приращение температуры пропитанной обмотки за время t_0 подвода к ней стабилизированного тока I_0 . После чего находят массу пропиточного состава m_i в каждой i -й контролируемой обмотке по формуле

$$m_{\text{пс}} = \frac{C_{\text{ин}} - C_{\text{дп}}}{c_c}, \quad (5)$$

где c_c удельная теплоемкость сухого пропиточного состава. Качество пропитки каждой i -ой контролируемой обмотки определяют коэффициентом пропитки $K_{\text{пр}i}$ определяемым по формуле (1).

Структурная схема устройства, реализующего рассмотренный электротепловой способ приведена на рис. 1.

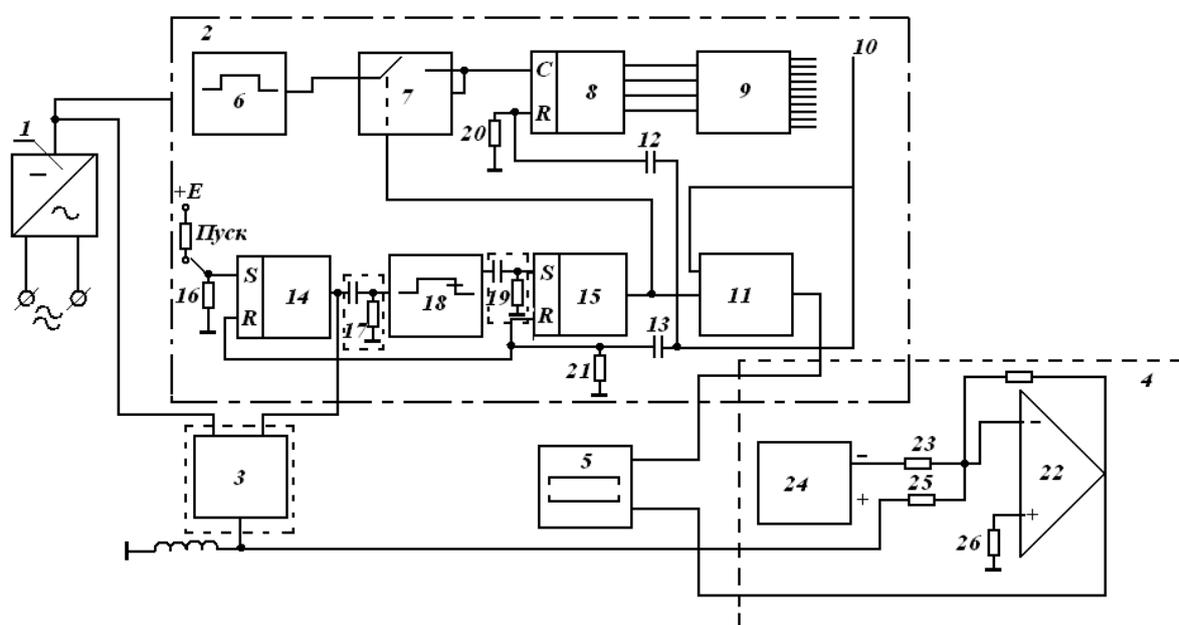


Рис. 1. Структурная схема прибора контроля пропитки

Устройство содержит источник 1 постоянного напряжения, синхронизатор 2, стабилизатор 3 тока, блок 4 компенсации, блок 5 регистрации. Выход источника 1 постоянного напряжения соединен с входом стабилизатора 3 тока и с входом синхронизатора 2, первый выход которого соединен с запускаящим входом стабилизатора 3 тока. Выход стабилизатора 3 тока соединен с первым зажимом для подключения объекта измерения (обмотки), и с входом блока 4 компенсации, выход которого соединен с входом блока 5 регистрации. Запускающий вход блока 5 регистрации соединен с вторым выходом синхронизатора 2. Второй зажим для подключения объекта измерения (обмотки) соединен с общим выводом устройства.

Синхронизатор 2 содержит генератор 6 эталонных импульсов, выход которого через ключевой элемент 7 соединен со счетным входом счетчика 8, каждый из выходов которого соединен с соответствующим входом де-

шифратора. Каждый выход дешифратора 9 соединен с соответствующим неподвижным контактом многопозиционного переключателя 10, подвижный контакт которого соединен с первым входом формирователя 11 непосредственно, через соответствующий конденсатор 12 –с входом сброса счетчика 8, через соответствующий конденсатор 13 с RS-ВХОДАМИ первого 14 и второго 15 RS-триггеров, S-вход первого RS-триггера 14 через соответствующий резистор 16 соединен с общей шиной и через однополюсный выключатель - с зажимом, являющимся входом синхронизатора 2. Выход первого RS-триггера 14 является первым выходом синхронизатора 2 и соединен через соответствующую CR-цепь 17 с управляющим входом генератора 18. расширенных импульсов, выход которого через соответствующую CR-цепь 19 соединен с S-входом второго RS-триггера 15, выход которого соединен с вторым входом формирователя 11 и с управляющим входом ключевого элемента 7, R-входы счетчика 8, первого 14 и второго 15 RS-триггеров соединены соответственно через соответствующие резисторы 20 и 21 с общей шиной. Выход формирователя 11 является вторым выходом синхронизатора 2. Блок 4 компенсации содержит сумматор, выполненный на операционном усилителе 22, первый вход которого соединен через соответствующий резистор 23 с выходом источника 24 опорного напряжения и с одним из выводов соответствующего резистора 25, другой вывод которого является входом блока 4 компенсации. Второй вход операционного усилителя 22 через соответствующий резистор 26 соединен с общей шиной. Выход операционного усилителя 22 является выходом блока 4 компенсации.

Эпюры поясняющие принцип работы устройства приведены на рис. 2.

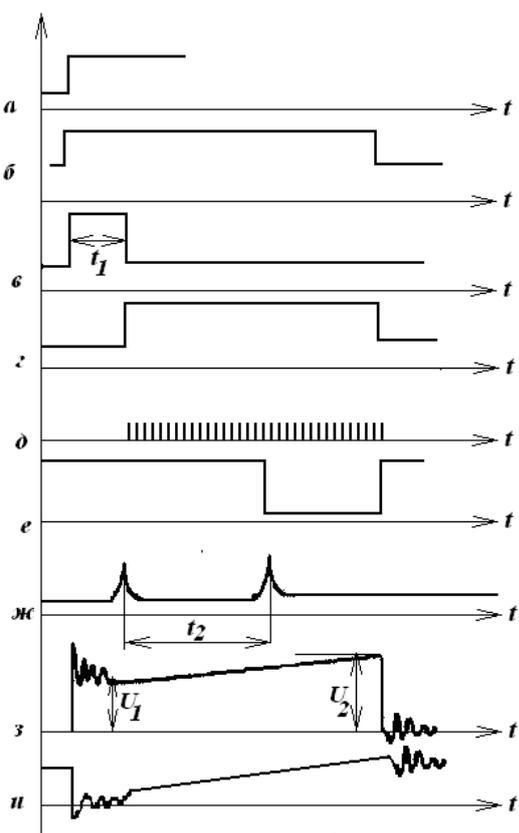


Рис. 2 Эпюры напряжения

Устройство работает следующим образом. Контролируемая обмотка подсоединяется к выходу стабилизатора 3 тока и входу блока 4 компенсации. При нажатии выключателя "Пуск" на S-вход RS-триггера 14 поступает сигнал от источника 1 питания (рис. 2, эпюра а). На выходе RS-триггера 14 появляется положительный потенциал (рис. 2, эпюра б), включающий стабилизатор 3 тока. Стабилизированный ток, протекающий через обмотку, разогревает ее, вследствие чего напряжение на обмотке $U_{1д}$ изменяется в соответствии с эпюрой з на рис. 2. Одновременно с этим напряжение с выхода RS-триггера 14 включает генератор 18, на выходе которого появляется импульс длительностью t_1 (фиг. 2, эпюра в), равной длительности переходного процесса в обмотке. Указанный импульс исключает ошибки в измерении напряжения U_1 на обмотке в момент включения стабилизатора 3 тока. По истечении времени t_1 задним фронтом импульса с генератора 18 расширенных импульсов запускается RS-триггер 15 и на его входе появляется сигнал (рис. 2, эпюра г). По фронту этого сигнала срабатывает ключевой элемент 7, и через него начинают проходить от генератора 6 импульсы эталонной частоты (рис. 2, эпюра д). Эти импульсы поступают в счетчик 8 и через него - в дешифратор 9. Одновременно с этим по переднему фронту сигнала с RS-триггера 15 срабатывает формирователь 11 (рис. 2, эпюра ж) и на запускающий вход блока 5 регистрации поступает соответствующий сигнал. По этому сигналу блок 5 регистрации включается на первое измерение. Напряжение U_1 с обмотки поступает на вход блока 5 регистрации через блок 4 компенсации, включающий сумматор на операционном усилителе 22 и источник 24 опорного напряжения с полярностью, противоположной полярности напряжения на обмотке. На выходе сумматора в начальный момент разогрева обмотки напряжение близко к нулю, а затем по мере разогрева обмотки изменяется в соответствии с эпюрой U_1 рис. 2. По истечении заданного времени t_0 , которое определяется положением переключателя 10, на выходе дешифратора 9 формируется импульс запуска блока 5 регистрации для второго измерения напряжения U_2 . После окончания второго измерения формируется импульс начальной установки, подготавливающий устройство для очередного измерения напряжения на обмотке. Затем по формуле (5) определяется масса пропиточного вещества в пропитанной обмотке.

Литература

1. Смирнов Г. В. Надежность изоляции обмоток электротехнических изделий. –Томск: Изд-во Том. ун-та. 1990-192с.
2. Голдберг О. Д. Надежность электрических машин общепромышленного назначения.-М.: Знание,1976.-55 с.
3. Патент РФ№2503116 «Способ контроля качества пропитки обмоток электротехнических изделий» /Г.В.Смирнов, Смирнов Д.Г. – Оpubл.: 27.12.2013. Бюл. № 36
4. Решение о выдаче патента РФ от 26.11.2013 по заявке №.2012141778 «Способ определения коэффициента пропитки обмоток электрических машин». Заявл . 01.10.2012//Г.В.Смирнов, Смирнов Д.Г.

УДК: 621.385

СПОСОБ И ПРИБОР КОНТРОЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ ПРОПИТАННОЙ ИЗОЛЯЦИИ ОБМОТОК ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г.

Томский государственный университет систем
управления и радиоэлектроники (ТУСУР), Томск

Известен способ контроля степени высыхания лакокрасочных материалов [1]. В соответствии с указанным способом контроль производят на специально подготовленных плоских образцах лакокрасочного материала. В соответствии с упомянутым ГОСТ 19007-73 выделяют 7 степеней высыхания.

Недостатком упомянутого способа является то, что он применим только на плоских, специально приготовленных образцах контролируемого лакокрасочного материала.

Целью настоящей работы является показать возможность контроля степени отверждения пропиточного состава в обмотках электротехнических изделий с использованием двухчастотного метода измерения емкости обмоток относительно магнитного сердечника.

Для реализации контроля степени отверждения пропиточного состава в обмотках необходимо было найти взаимосвязь между степенью высушенности пропиточного состава, определяемыми по ГОСТ 19007-73, с электрическими параметрами, которые можно было бы измерять непосредственно в контролируемых обмотках. Как показали исследования таким параметром, по которому можно судить о степени высушенности пропиточного состава в обмотках является диэлектрическая проницаемость пропиточного состава, что должно оказывать влияние на величину емкости обмотки относительно корпуса.

Непропитанная обмотка электрической машины, размещенная в пазах магнитного сердечника представляет собой слоистую систему, состоящую из слоя эмальизоляции провода, корпусной изоляции и воздушных полостей между корпусной изоляцией и поверхностью пазы. Так как толщина d_3 эмалевого изоляции провода, толщина d_k корпусной изоляции, и суммарная толщина d_v воздушных полостей между поверхностью - обмотки и корпусной изоляцией и воздушных полостей между корпусной изоляцией и поверхностью пазы пренебрежительно малы и составляет несколько микрон, то емкость обмотки относительно корпуса можно с пренебрежительно малой погрешностью представить в виде слоистого плоского конденсатора.

На рис. 1. приведены зависимости диэлектрической проницаемости образцов пропиточного изоляционного состава от степени высушенности специально подготовленных по ГОСТ 19007-73 образцов пропиточного состава, от частоты электромагнитного поля, снятые при температуре 20⁰С (рис. 1 с). Как следует из рис. 1с. частотные зависимости пропиточного состава имеют две характерные области: область А, в которой наблюдается

явно выраженная зависимость диэлектрической проницаемости от частоты, и область Б- где зависимость диэлектрической проницаемости от частоты электромагнитного поля отсутствует. Область А обычно условно называется дисперсионной, а область Б - оптической. При отверждении (сушке) компаундов частотная зависимость диэлектрической проницаемости выполаживается, а затем практически исчезает. Если выбрать две частоты измерения диэлектрической проницаемости пропиточного состава, одна из которых f_1 лежит в дисперсионной области, а другая частота f_2 - в оптической области, то используя зависимости, приведенные на рис. 1с, можно представить график зависимости степени высушенности пропиточного состава от отношения диэлектрических проницаемостей $K = \lg \varepsilon_{\text{пс}}(f_2) / \lg \varepsilon_{\text{пс}}(f_1)$, измеренных на выбранных частотах измерения f_2 и f_1 соответственно (рис. 1д). При этом, если каким – то образом измерить, в контролируемой обмотке, то можно, используя график, представленный на рис. 1д определить степень высушенности пропиточной изоляции в упомянутой контролируемой обмотке.

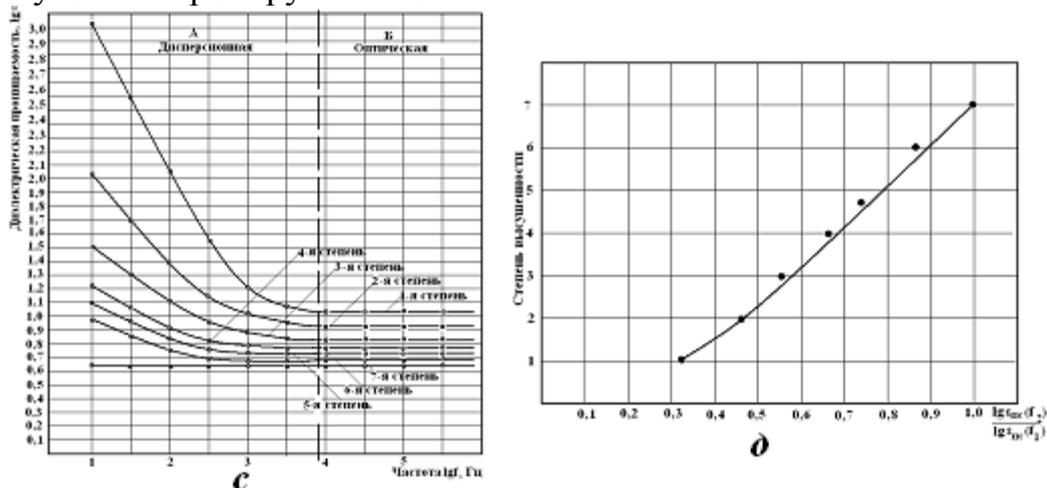


Рис. 1

Рассмотрим, как найти отношение K , в контролируемой обмотке. Если до пропитки измерить емкость $C_{\text{дп}}(f_1)$ обмотки относительно магнитного сердечника на частоте f_1 , в соответствии с фиг. 2, в эту емкость можно представить в виде суммы трех емкостей, соединенных последовательно

$$\frac{1}{C_{\text{дп}}(f_1)} = \frac{1}{C_3(f_1)} + \frac{1}{C_k(f_1)} + \frac{1}{C_B} \quad (1)$$

где $C_3(f_1)$ – емкость слоя эмальизоляции на частоте f_1 ; $C_k(f_1)$ – емкость слоя корпусной изоляции на частоте f_1 ; $C_B(f_1)$ – суммарные емкости воздушных слоев. Обозначим диэлектрические проницаемости эмали и корпусной изоляции на частоте f_1 соответственно $\varepsilon_3(f_1)$ и $\varepsilon_k(f_1)$. С учетом введенных обозначений для плоского конденсатора можно записать

$$C_3(f_1) = \frac{2}{3} \delta \times \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_y(f_1) S}{d_y} \quad (2)$$

$$C_k(f_1) = \frac{2}{3} \delta \times \frac{\epsilon_0 \epsilon_{\delta}(f_1) S}{d_{\delta}}, \quad (3)$$

$$C_B = \frac{2}{3} \delta \times \frac{\epsilon_0 \epsilon_a S}{d_{a12}}, \quad (4)$$

где p - количество пазов в магнитном сердечнике статора; $\frac{2}{3} p$ - количество пазов в магнитном сердечнике статора, в которые всыпана контролируемая обмотка ϵ_a - диэлектрическая проницаемость воздуха, ϵ_0 электрическая постоянная; C_B - суммарная емкость воздушных слоев 5 и 6 (фиг.2). Подставив выражения (2), (3), (4), в формулу (1), и учитывая, что диэлектрическая проницаемость воздуха $\epsilon_a=1$, можно записать

$$\frac{1}{C_{дн}(f_1)} = \frac{3d_3}{2p\epsilon_3(f_1)\epsilon_0 S} + \frac{3d_k}{2p\epsilon_0\epsilon_k(f_1)S} + \frac{3d_B}{2p\epsilon_0 S}. \quad (5)$$

Из выражения (5) следует

$$\begin{aligned} d_B = \frac{2}{3} p S \epsilon_0 \left[\frac{1}{C_{дн}(f_1)} - \frac{3d_3}{2p\epsilon_0\epsilon_3(f_1)S} - \frac{3d_k}{2p\epsilon_0\epsilon_k(f_1)S} \right] = \\ = \frac{2pS\epsilon_0\epsilon_3(f_1)\epsilon_k(f_1) - 3C_{дн}[d_3\epsilon_k(f_1) + d_k\epsilon_3(f_1)]}{3\epsilon_3(f_1)\epsilon_k(f_1)C_{дн}(f_1)}. \quad (6) \end{aligned}$$

После пропитки и сушки обмоток объемы воздушных полостей обмотки частично заполняются пропиточным составом, имеющим измеренную на частоте f_1 диэлектрическую проницаемость $\epsilon_n(f_1)$. Так как пропиточный состав не полностью заполняет объемы полостей, а статистически распределен по ним, то в них образуется бинарная статистическая смесь, состоящая из частиц пропиточного состава и частиц воздуха, с диэлектрической проницаемостью $\epsilon^*(f_1)$. Диэлектрическая проницаемость бинарной смеси $\epsilon^*(f_1)$ подчиняется распределению Лихтенеккера-Ротера, в соответствии с которым можно записать

$$\ln \epsilon^*(f_1) = \frac{V_{nc}}{V_0} \ln \epsilon_n(f_1) + \frac{V_0 - V_{nc}}{V_0} \ln \epsilon_B \quad (7),$$

где V_0 - объем воздушных полостей в обмотке; V_{nc} — объем, который занимают частицы пропиточного состава в воздушных слоях обмотки; $V_0 - V_{nc}$ - не занятый пропиточным составом объем воздушных полостей; $\epsilon^*(f_1)$ - диэлектрическая проницаемость статистической смеси в упомянутых слоях. Учитывая, что диэлектрическая проницаемость воздуха $\epsilon_a=1$, выражение, а $\ln \epsilon_a=0$, выражение (7) можно записать в виде

$$\ln \epsilon^*(f_1) = \frac{V_{nc}}{V_0} \ln \epsilon_n(f_1) = K_{np} \ln \epsilon_n(f_1). \quad (8)$$

В выражении (8) отношение $V_{\text{пс}}/V_0$ есть не что иное, как коэффициент пропитки $K_{\text{пр}}$ объемов воздушных полостей обмотки, характеризующий степень заполнения объема полостей V_0 пропиточным составом. Если после пропитки и сушки измерить на частоте f_1 емкость у той же контролируемой обмотки относительно корпуса $C_{\text{пн}}(f_1)$, и учесть, что пропиточный состав, диэлектрическая проницаемость которого $\varepsilon_n(f_1)$ статистически распределился по объемам полостей, то емкость $C_{\text{пс}}(f_1)$ можно представить выражением

$$C_{\text{пс}}(f_1) = \frac{2}{3} \delta \times \frac{\varepsilon_0 \varepsilon^*(f_1) S}{d_a} \quad (9)$$

Подставив в уравнение (5) вместо C_B , величину $C_{\text{пс}}(f_1)$ можно записать:

$$\frac{1}{C_{\text{пн}}(f_1)} = \frac{3d_3}{2p\varepsilon_0\varepsilon_3(f_1)S} + \frac{3d_k}{2p\varepsilon_0\varepsilon_k(f_1)S} + \frac{3d_B}{2p\varepsilon_0\varepsilon^*(f_1)S}, \quad (10)$$

Из соотношения (10) найдем выражение для величины зазора d_B

$$d_B = \varepsilon^*(f_1) \left[\frac{2pS\varepsilon_0\varepsilon_3(f_1)\varepsilon_k(f_1) - 3C_{\text{пн}}(f_1)[d_3\varepsilon_k(f_1) + d_k\varepsilon_3(f_1)]}{3\varepsilon_3(f_1)\varepsilon_k(f_1)C_{\text{пн}}(f_1)} \right]. \quad (11)$$

Так как после пропитки и сушки зазоры в контролируемой обмотке не изменились, и остались равны воздушным зазором в непропитанной обмотке, то можно приравнять правую часть выражения (6), к правой части выражения (11)

$$\varepsilon^*(f_1) \left[\frac{2pS\varepsilon_0\varepsilon_3(f_1)\varepsilon_k(f_1) - 3C_{\text{пн}}(f_1)[d_3\varepsilon_k(f_1) + d_k\varepsilon_3(f_1)]}{3\varepsilon_3(f_1)\varepsilon_k(f_1)C_{\text{пн}}(f_1)} \right] = \frac{2pS\varepsilon_0\varepsilon_3(f_1)\varepsilon_k(f_1) - 3C_{\text{дп}}[d_3\varepsilon_k(f_1) + d_k\varepsilon_3(f_1)]}{3\varepsilon_3(f_1)\varepsilon_k(f_1)C_{\text{дп}}(f_1)}. \quad (12)$$

Из соотношения (12), преобразовав полученное выражение, запишем

$$\varepsilon^*(f_1) = \frac{C_{\text{пн}}(f_1)[C_{\text{экв}}(f_1) - C_{\text{дп}}(f_1)]}{C_{\text{дп}}(f_1)[C_{\text{экв}}(f_1) - C_{\text{пн}}(f_1)]}, \quad (13)$$

где

$$C_{\text{экв}} = \frac{2pS\varepsilon_0\varepsilon_3(f_1)\varepsilon_k(f_1)}{3[d_3\varepsilon_k(f_1) + d_k\varepsilon_3(f_1)]} \quad (14)$$

эквивалентная емкость последовательно соединенных емкостей эмали и корпусной изоляции на частоте f_1 . Выразим из соотношения (8) коэффициент пропитки $K_{\text{пр}}$, получим:

$$K_{\text{пр}} = \frac{\ln \varepsilon^*(f_1)}{\ln \varepsilon_{\text{пс}}(f_1)}. \quad (15)$$

Подставив в выражение (15) значение $\varepsilon^*(f_1)$ из соотношения (13) получим

$$K_{\text{пр}} = \frac{1}{\ln \varepsilon_{\text{пс}}(f_1)} \times \frac{C_{\text{пн}}(f_1)[C_{\text{экв}}(f_1) - C_{\text{дп}}(f_1)]}{\ln \frac{C_{\text{дп}}(f_1)[C_{\text{экв}}(f_1) - C_{\text{пн}}(f_1)]}{C_{\text{пн}}(f_1)[C_{\text{экв}}(f_1) - C_{\text{дп}}(f_1)]}}. \quad (16)$$

Произведя аналогичные преобразования для емкостей контролируемой обмотки на частоте электромагнитного поля f_2 можно показать, что

$$K_{пр} = \frac{1}{\ln \varepsilon_{nc}(f_2)} \times \frac{C_{пп}(f_2)[C_{эқв}(f_2) - C_{дп}(f_2)]}{\ln C_{дп}(f_2)[C_{эқв}(f_2) - C_{пп}(f_2)]}. \quad (17)$$

Значение коэффициента пропитки должно оставаться неизменным, независимо от того на какой частоте измерения производились измерения, то можно приравнять правые и левые части выражений (16) и (17), получим

$$\frac{1}{\ln \varepsilon_{nc}(f_1)} \times \frac{C_{пп}(f_1)[C_{эқв}(f_1) - C_{дп}(f_1)]}{\ln C_{дп}(f_1)[C_{эқв}(f_1) - C_{пп}(f_1)]} = \frac{1}{\ln \varepsilon_{nc}(f_2)} \times \frac{C_{пп}(f_2)[C_{эқв}(f_2) - C_{дп}(f_2)]}{\ln C_{дп}(f_2)[C_{эқв}(f_2) - C_{пп}(f_2)]}. \quad (18)$$

Из формулы (18) следует

$$\frac{\ln \varepsilon_{nc}(f_2)}{\ln \varepsilon_{nc}(f_1)} \{ \ln C_{пп}(f_1) + \ln [C_{эқв}(f_1) - C_{дп}(f_1)] - \ln C_{дп}(f_1) - \ln [C_{эқв}(f_1) - C_{пп}(f_1)] \} = \ln C_{пп}(f_2) + \ln [C_{эқв}(f_2) - C_{дп}(f_2)] - \ln C_{дп}(f_2) - \ln [C_{эқв}(f_2) - C_{пп}(f_2)]. \quad (19)$$

Так как натуральный логарифм связан с десятичным логарифмом соотношением $\ln N = a \times \lg N$, где $a \cong 2,30259$ - постоянная величина, то справедливо равенство:

$$\frac{\ln \varepsilon_{nc}(f_2)}{\ln \varepsilon_{nc}(f_1)} = \frac{\lg \varepsilon_{nc}(f_2)}{\lg \varepsilon_{nc}(f_1)} = K. \quad (20)$$

Выразим из формулы (19) с учетом формулы (20) отношение K

$$K = \frac{\ln C_{пп}(f_2) + \ln [C_{эқв}(f_2) - C_{дп}(f_2)] - \ln C_{дп}(f_2) - \ln [C_{эқв}(f_2) - C_{пп}(f_2)]}{\ln C_{пп}(f_1) + \ln [C_{эқв}(f_1) - C_{дп}(f_1)] - \ln C_{дп}(f_1) - \ln [C_{эқв}(f_1) - C_{пп}(f_1)]}. \quad (21)$$

Таким образом, измерив емкость контролируемой обмотки относительно корпуса на двух выбранных частотах f_1 и f_2 до пропитки $C_{дп}(f_1)$, $C_{дп}(f_2)$ и после пропитки и сушки $C_{пп}(f_1)$, $C_{пп}(f_2)$, а также измерив значения диэлектрических проницаемостей эмалевой $\varepsilon_э(f_1)$, $\varepsilon_э(f_2)$ корпусной изоляции $\varepsilon_к(f_1)$, $\varepsilon_к(f_2)$ на тех же упомянутых частотах f_1 и f_2 , и вычислив из конструктивных обмоточных данных величины $C_{эқв}(f_1)$ и $C_{эқв}(f_2)$ можно рассчитать по выражению (21) отношение K и по графику, приведенному на рис. 2, определить степень высушенности каждой контролируемой обмотки. На рис. 2 приведена функциональная электрическая схема устройства для определения коэффициента K с обмоток электродвигателя, реализующего предлагаемый способ и эпюры напряжений, поясняющие работу устройства.

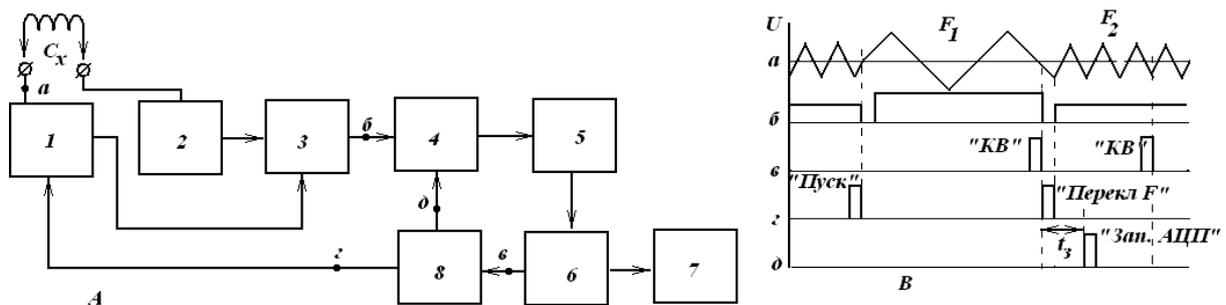


Рис. 2

Устройство для определения коэффициента пропитки обмоток электрических машин (рис. 2*a*), содержит двухчастотный генератор 1, измерительный усилитель 2, синхронный детектор 3, аналого-цифровой преобразователь 4, преобразователь 5 двоичного кода в двоично-десятичный последовательно-параллельный код, блок 6 сопряжения, блок 7 вычислительный и блок 8 управления. К первому, выходу генератора 1 подключена обмотка 9 контролируемого изделия, корпус последнего соединен с 3 входом измерительного усилителя 2.

Второй выход генератора 1 соединен с управляющим входом синхродетектора 3. Измерительный усилитель 2 соединен с входом синхродетектора 3, который 4 соединен с АЦП 4, выход которого подключен к преобразователю 5 двоичного в двоично-десятичный последовательно-параллельный код, выход последнего соединен с блоком 6 сопряжения, выход которого 4 соединен с входом блока 8 управления. Информационный выход блока 6 сопряжения соединен с входом вычислительного блока 7. Выходы блока 8 управления подключены к входу генератора 1 и второму входу АЦП, соответственно. Устройство работает следующим образом. Нажимают кнопку «Пуск», и напряжение треугольной формы с частотой в дисперсионной области, например, 100 Гц (рис. 2, эпюра *a*), формируемое двухчастотным генератором 1 поступает через испытываемую емкость C_x статор-обмотка 9 на усилитель 2 тока, где напряжение в результате дифференцирования приобретает прямоугольную форму амплитудой, пропорциональной емкости C_x (рис 2, эпюра *b*), и далее через синхродетектор 3 поступает на АЦП 4, где происходит преобразование напряжения в двоичный параллельный код, поступающий на вход преобразователя 5, в котором осуществляется преобразование двоичного в двоично-десятичный последовательно-параллельный код, который, в свою очередь, преобразуется в последовательный десятичный в блоке 6 сопряжения и вводится в память вычислительного блока 7. По окончании ввода блок сопряжения вырабатывает сигнал «Конец ввода» (КВ) (рис. 2, эпюра *в*), который поступает в блок 8 управления, где формируются два сигнала (рис. 2, эпюры *г* и *д*), разрешающие повторное измерение C_x на частоте оптической области; например, 5000 Гц, и запись в память. По результату измерений $C_{дп1}$, $C_{дп2}$, $C_{пп1}$, $C_{пп2}$, введенных в память вычислительного, блока 7, автоматически вычисляется не только коэффициент пропитки корпусных полостей обмотки, коэффициент пропитки в соответствии с выражениями (16) или (17), но и определяется степень отверждения пропиточного состава по (21).

Литература

1. Материалы лакокрасочные. Метод определения времени и степени высыхания. ГОСТ 19007-73. Госстандарт России
2. Решение о выдаче патента РФ от 29.11.2013 №2013101194 Способ контроля отверждения пропитанной изоляции обмоток электротехнических изделий / Заявл. 25.09.2012 / Г.В.Смирнов, Д.Г. Смирнов

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЕВ В ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛПД

Хатукаев Х.М., Шауцуков А.Г., Богатырев А.З.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
hatukaev@mail.ru

В данной работе предлагаются алгоритмы построения профилей заданной геометрии при решении задачи моделирования процессов формирования ионно-легированных слоев в технологий изготовления кристаллов ЛПД.

Ключевые слова: функционал, алгоритм, варьирование, минимизация, лавинно-пролетный диод (ЛПД)

Введение

Основными и эффективными приборами СВЧ энергий являются генераторы на лавинно-пролетных диодах.

Дальнейшее совершенствование параметров лавинно – пролетных диодов (ЛПД), работающих в средней и коротко волновой части миллиметрового диапазона должно идти по пути увеличения выходной мощности и КПД. Одним из наиболее перспективных направлений увеличение выходной мощности и КПД, диодов является реализация математической модели для подбора энергии и доз внедрения, при многократном ионном легировании для создания однородного профиля распределения. Профиль распределения должен иметь вид «полочки» [1].

Моделирование процессов формирования ионно-легированных слоев, которое сводится к моделированию процессов внедрения ионов в подложку и моделирования процесса быстрого отжига ионно-легированных слоев. Моделирование внедрения ускоренных ионов в подложку сводится к моделированию профилей распределения внедренных ионов в подложке. В свою очередь распределение ионов по глубине подложки зависит от торможения ионов. Торможение ионов определяет пробег ионов (R). В данной работе рассматривается решение задачи, которая сводится к минимизации отклонении профилей распределения от заданной концентрации. Таким образом ставится задача создать математическую модель удовлетворяющую условиям построения профилей заданной геометрий при решении задачи процессов формирования ионно-легированных слоев в технологий изготовления ЛПД [2]. Для решения данной задачи вводим функционал вида:

$$F(E_i, D_i) = \int_0^1 \left[C - \sum_{i=1}^k \varphi(x, E_i, D_i) \right]^2 dx, \quad (1)$$

$$\varphi(x, E_i, D_i) = \frac{D_i}{\Delta R_p(E_i) \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-R_p(E_i))^2}{2\Delta R_p^2(E_i)}}$$

где C — заданная концентрация, распределение Гаусса.

Необходимо найти $E_i, D_i, i=1, \dots, k$, такие, что $F(E_i, D_i) = \min F(E_i, D_i)$. Из таблицы зависимости проективного пробега от энергии $R_p(E)$ было установлено, что данная зависимость в диапазоне от 10 до 100 кэВ можно аппроксимировать выражением:

$$R_x(E) = 29,4 \cdot E + 81,4 \text{ [нм]} \quad (2)$$

Также была получена, из таблиц зависимости $\Delta R_p(E)$, величина ΔR_p . Эта величина находится из выражения:

$$\Delta R_p(E) = 6,1 \cdot E + 180,7 \text{ [нм]} \quad (3)$$

Определив ΔR_p можно вычислить необходимую дозу по формуле

$$D = C \cdot \sqrt{2\pi} \Delta R_p, \quad (4)$$

где C_{max} — концентрация в максимуме профиля.

Таким образом, у нас имеется некоторый набор (E_i, D_i) . Нужно теперь их улучшить путем минимизации функционала (1).

Минимизация функционала (1) будем производить по методу локальных вариаций [3].

Алгоритм метода локальных вариаций для минимизации функционала сводится к тому что в случае одной независимой переменной требуется определить на отрезке $[a, b]$ вектор-функцию $u = (u^1(x), \dots, u^n(x))$, которая удовлетворяет ограничениям:

$$(x, u) \in U, \quad (5)$$

$$(x, u, u_x) \in G, \text{ где } a \leq x \leq b, \quad (6)$$

$$(Y_1, Y_2, \dots, Y_s) \in E, \quad (7)$$

$$Y_1 = \int_a^b f_i(x, u, u_x) dx \quad (i = 1, 2, \dots, s) \quad (8)$$

и доставляет минимум функционалу

$$Y = F(Y_1, Y_2, \dots, Y_s), \quad (9)$$

U — заданное множество в $(n+1)$ -мерном пространстве x, u ; G — заданное множество в $(2n+1)$ -мерном пространстве x, u, u_x ; E — заданное множество в s -мерном пространстве; F, f_i — заданные функции; u_x — векторная производная du/dx .

Если решается задача о нахождении минимума обычного интегрального функционала, то можно считать, что минимальный функционал равен $Y = F(Y_1, Y_2, \dots, Y_s) \equiv Y_1$.

Предполагается, что (1) — (5) имеет решение.

Разобьем отрезок $[a, b]$ на N равных частей точками $x_k = a + k\Delta x$.

$$\Delta x = \frac{b-a}{N}$$

$$u_k = u(x_k), u_{kj} = u_j(x_k),$$

$$I_{ik} = \Delta x \cdot f \left(x_k + \frac{\Delta x}{2}, \frac{u_k + u_{k+1}}{2}, \frac{u_{k+1} - u_k}{\Delta x} \right), \quad (10)$$

$i = 1, 2, \dots, s, k = 0, 1, \dots, N-1, j = 1, 2, \dots, n.$

Здесь I_{ik} — приближенное значение интеграла Y_i по отрезкам $[x_k, x_{k+1}]$.
Функционалы (4) представим в виде:

$$Y_i \approx I_i = \sum_{k=0}^{N-1} I_{ik}, \quad i = 1, 2, \dots, s. \quad (11)$$

Условия (1), (2) приближенно заменим ограничениями в результате которого

$$(x_k, u_k) \in U, \quad k = 0, 1, \dots, N, \quad (12)$$

$$\left(x_k + \frac{\Delta x}{2}, \frac{u_k + u_{k+1}}{2}, \frac{u_{k+1} - u_k}{\Delta x} \right) \in G \quad (13)$$

приходим к решению задачи о нахождении значения u_k , удовлетворяющих условию (8), (9), (3) и доставляющих минимум функционалу (5). Чтобы решить алгоритм задачи (3), (5)—(9) для этого необходимо в таблице из $(N+1)n$ чисел u_{kj} , где $j=1, 2, \dots, n, k=0, 1, \dots, N-1$, которые хранятся в памяти ЭВМ, поместим начальное приближение для u_{kj} далее просматриваем приближения. Цель просмотра - проверка ограничений и подсчет функционала для начального приближения. Если же условие (3) выполняется, то по формуле (5) подсчитывает функционал Y от начального приближения и начинается процесс варьирования.

Варьирование производится последовательно для каждого из компонентов вектора u : сначала для первого, затем для второго и т.д. Для каждого из компонентов задается шаг варьирования $l_{ij} > 0$. При варьировании j -го компонента значения всех остальных компонентов вектора u остаются фиксированными. Варьирование j -го компонента производится во всех точках x_k , где $k_{1j} < k < k_{2j}$.

Значения получаются при варьировании j -го компонента в предыдущий раз; k_{1j} — это номер первой точки, в которой в предыдущий раз произошло изменение значений компонента u_j , k_{2j} — это номер точки стоящий перед первой точкой, в которой локальные вариации в предыдущий раз привели к изменению значения u_j . Если варьирование по данному компоненту происходит впервые, то $k_{1j}=0, k_{2j}=N$.

Если окажется, что на участке от k_{1j} до k_{2j} компонент u_j не изменяется, то в процессе дальнейшего варьирования данная координата пропускается. Если для каждого j на участках от k_{1j} до k_{2j} не оказалось проварьиро-

ванных точек, то всем k_{ij} присваивается значение 0, а k_{2j} — значение N , и процесс варьирования повторяется заново.

Процесс варьирования компонента u_j в точке x_k (т.е. значение u_{kj}) заключается в следующем: значение u_{kj} заменяется на $u_{kj}+h$, после чего проверяется ограничения (8) и (9). Если они удовлетворены, то по формуле (6) для каждого i вычисляется $I_{i,k-1}$, $I_{i,k}$. По формуле (7) пересчитывается $Y_i=I_i$ и проверяется (3). После чего вычисляется новое значение функционала согласно (5).

Пусть при замене u_{kj} на $u_{kj}+h_j$:

- а) не нарушаются ограничения (8) в точке x_k ;
- б) не нарушаются ограничения (9) в интервале $[x_{k-1}, x_k]$, $[x_k, x_{k+1}]$ (для граничных точек x_0, x_N ограничение (9) проверяется лишь в одном из этих интервалов);
- в) выполняется ограничение (3);
- г) уменьшается значение функционала Y из (5).

Тогда в таблице, где хранится решение вместо u_{kj} записывается $u_{kj}+h_j$. После этого переходим к варьированию значения $u_{k+1,j}$. Если хотя бы одно из условий не выполняется, то аналогично проверяется значение $u_{kj}-h_j$. Когда и здесь хотя бы одно условие выполняется, то в таблице сохраняется старое значение u_{kj} .

Процесс варьирования заканчивается, когда для каждого $j=1, 2, \dots, n$ при $k_{ij}=0$, $k_{2j}=N$ общее число про варьированных точек по всем координатам меньше или равно какому-нибудь наперед заданному числу, которое может быть и 0 (в частности к этому моменту в таблице u_{kj} будет храниться новое приближение, удовлетворяющее ограничениям (3), (5)—(9). Функционал Y этого приближения не больше, чем функционал начального приближения. Затем шаги варьирования h_j уменьшаются, например половинным делением, и процесс варьирования продолжается. Решение можно закончить когда Δx , h_j достаточно малы т.е. $[\max(h_1, h_2, \dots, h_n) \leq \Delta x^p]$. Дальнейшее их уменьшение не приводит к уменьшению функционала затем находим алгоритм улучшения заданных параметров E_i и D_i .

Используя данный метод локальных вариации минимизируем функционал (1).

Сначала вычисляется значение интеграла (1) для данных E_i и D_i и начинается процесс варьирования. Варьирование производится последовательно, для каждой компоненты вектора E : сначала для первого, затем для второго и т. д. Для этого задается шаг варьирования $h>0$ ($i=1, 2, \dots, k$).

При варьировании i -ой компоненты вектора E остальные компоненты остаются фиксированными. Процесс варьирования происходит следующим образом.

1. Сначала к $E_i \pm h$ и для каждого E_i+h и для E_i-h вычисляют отклонение суммы профилей распределения от заданной концентрации C , т.е. (1). Этот процесс будет продолжаться до тех пор пока (1) будет уменьшаться.

И остановится тогда, когда (1) не будет меняться, при заданном $h > 0$. При этом значению E_i будет присваиваться или $E_i + h$ или $E_i - h$, в зависимости от того которое из них наиболее уменьшает (1), $i=1, 2, \dots, k$.

2. Затем заданный шаг h уменьшают так что $h=h/2$, и повторяется тот же процесс что был описан в 1.

3. Процесс варьирования E_i и h ($i=1, 2, \dots, k$) будет продолжаться до тех пор пока (1) не будет меняться т.е. отклонение суммы профилей распределения от заданной концентрации C будет минимальна для заданных E_i ($i=1, 2, \dots, k$).

Таким же образом повторяется процесс варьирования для D_i ($i=1, 2, \dots, k$) т.к. мы получили набор улучшенных значений параметров (E_i, D_j), $i=1, 2, \dots, k$ далее мы проводим подсчет интеграла в функционале (1) по методу трапеции.

Метод трапеции является одним из способов приближенного вычисления определенных интегралов [4].

$$I = \int_a^b f(x) dx$$

основанные на замене интеграла конечной суммой

$$I_n = \sum_{k=0}^n C_k f(x_k)$$

где C_k — числовой коэффициент и x_k — точки отрезка $[a, b]$ $k=1, 2, \dots, n$.

Введем на $[a, b]$ сетку с шагом h , т.е. множество точек

$$w_n = \{x_i = a + ih, i = 0, 1, \dots, N, h, N = b - a\}$$

И представим интеграл в виде:

$$\int_a^b f(x) dx = \sum_{i=1}^N \left(\int_{x_{i-1}}^{x_i} f(x) dx \right)$$

Формула трапеции:

$$\int_a^b f(x) dx \approx \sum_{i=1}^N \frac{f(x_i) + f(x_{i-1})}{2} h$$

$$I = 0, 1, 2, \dots, N, h = (b - a) / N$$

Численный эксперимент

Используя разработанную программу, был проведен вычислительный эксперимент. Исходные данные для программы были следующие: толщина перехода $H=0,3$ мкм, необходимый уровень легирования $C_{max}=10^{17}$ см⁻³. Результаты численного эксперимента по моделированию процесса формирования пролетной области представлены в таблице и на рисунке.

На рис. изображен полученный профиль распределения формирования ионно-легированных слоев p^+ - p -пролетной области ЛПД. Величина параметра n , определяющего степень перекрытия гауссианов, в данном

случае равнялась 1,9. Погрешность определения координат точек пересечения гауссианов $E_{ps}=0,05$ мкм.

Таблица. Оптимальные значения энергии и дозы многократной ионной имплантации

Энергия легирования, E , кэВ	Доза легирования, D , см^{-2}
$E_1 = 100$	$D_1 = 1,075 \cdot 10^{12}$
$E_2 = 75$	$D_2 = 8,025 \cdot 10^{11}$
$E_3 = 55$	$D_3 = 5,885 \cdot 10^{11}$
$E_4 = 40$	$D_4 = 4,280 \cdot 10^{11}$
$E_5 = 30$	$D_5 = 3,210 \cdot 10^{11}$
$E_6 = 20$	$D_6 = 2,140 \cdot 10^{11}$
$E_7 = 15$	$D_7 = 1,605 \cdot 10^{11}$

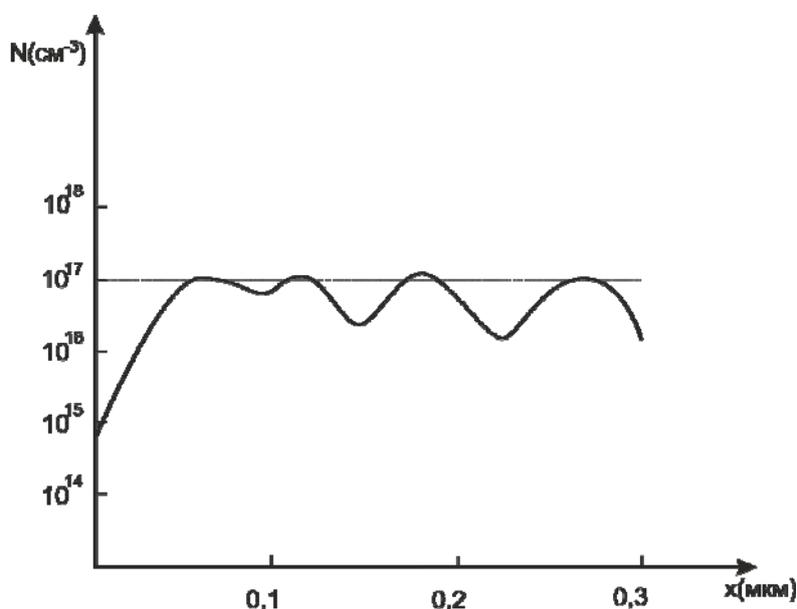


Рис. Профиль распределения формирования P^+ - P пролетной области ЛПД

Выводы

1. Разработаны алгоритмы моделирования многократного ионного легирования для формирования p^+ - p -пролетной области ЛПД.

2. Написана программа имплантант на языке Турбо Паскаль и проведен вычислительный эксперимент, получены оптимальные значения энергий и дозы многократного ионного легирования при формировании p^+ - p -области ЛПД.

Литература

1. Мейр Дж., Эриксон Л., Дэвис Дж. Ионное легирование полупроводников. Пер. с англ.- М.: Мир, 1973.
2. Титов В.В. К вопросу о конструировании заданных профилейраспределения примеси методом ионной имплантации. - ЖТФ, 1978, т. 84.
3. Черноусько Ф. Л., Баничук Н. В. Вариационные задачи механики и управления. - М.: Наука, 1973. 360 с.
4. Исследование по линейному и нелинейному программированию.- М: Иностранная литература, 1962.

SIMULATION OF THE ION-DOPED LAYERS FORMATION IN THE TECHNOLOGY OF THE ATD

Hatukaev H.M., Shautsukov A.G., Bogatyrev A.Z.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik
hatukaev@mail.ru

In this paper we propose the specified geometry profile constructing algorithm with solutions of the simulation of the ion-doped layers formation in the technology of crystal ATD.

Keywords: *functional, algorithm, variation, minimization, avalanche diode (ATD)*

ПЛЕНОЧНЫЕ ДАТЧИКИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

В технологическом процессе производства изделий во всей цепочке от контроля до регистрации и записи результатов в основном используются электрические сигналы. Связующим звеном между исследуемым объектом и входными устройствами измерительных и управляющих систем является датчик, определяющий точность и достоверность результатов контроля [1].

При использовании датчиков возникают различные виды их взаимодействий со средой – механическое, электрическое, магнитное, тепловые, которые могут влиять на показатели датчика.

Характеристики датчиков, предназначенных для преобразования физических величин, не должны существенно изменяться под воздействием других величин, т.е. выходной сигнал такого датчика не должен зависеть от влияния внешних воздействующих факторов. Для обеспечения требуемой вероятности регистрации сигнала приращение выходного сигнала, обусловленное изменением внешних параметров, должно быть минимально по сравнению с величиной на входе датчика. Поэтому выбирают датчики, на характеристики которых внешние факторы не влияют. Это позволяет снизить дополнительную погрешность, обусловленную воздействием внешних факторов.

Погрешность, связанная с возможным изменением функции преобразования датчика в реальных условиях эксплуатации, может быть уменьшена правильным выбором места его установки, согласованным с входными устройствами измерительных и управляющих систем.

В системах управления контроль проводят в течение длительного времени, в связи с чем, важной характеристикой датчика является стабильность. Особое значение имеет равнозначность функции преобразования параметра в сигнал во всем динамическом диапазоне значений параметра. Функция преобразования определяется в основном конструктивными параметрами датчика. Следовательно, повышение точности и достоверности контроля достигается выбором оптимального варианта конструкции датчика.

Одна из проблем, возникающая при эксплуатации датчиков, – обеспечение электромагнитной совместимости, т.е. создание условий для совместной и независимой работы различных устройств в системах управления и контроля. При соблюдении этих условий гарантируется нормальное функционирование не только датчика, но и системы в целом. Для обеспечения оптимальных условий и режимов эксплуатации датчика согласовы-

вают и подбирают взаимное расположение устройств, применяют развязывающие фильтры.

Для контроля механических напряжений и давления используют тензорезистивные датчики, изготовленные на основе полупроводников и их пленок, обладающие высокими параметрами чувствительности и стабильности. Измерение быстроменяющихся давлений осуществляют пьезоэлектрическим датчиком.

Эффективность преобразования определяется выбором материалов с оптимальным сочетанием свойств [2].

Пленки на основе различных химических соединений и сплавов и датчики на их основе находят широкое применение в приборостроении, электронике и других отраслях.

Применение тонкопленочных датчиков в труднодоступных местах исследуемого объекта и в жестких условиях эксплуатации позволяет повысить точность контроля и обеспечить воспроизводимость результатов.

Элементы датчиков изготавливаются путем применения тонкопленочной технологии. Напыление материалов производится на подложку. Подложка как элемент пленочной структуры определяет ее механические, упругие и прочностные свойства. Правильно выбранный материал подложки позволяет расширить диапазон параметров датчиков, повысить их устойчивость к воздействию различных нагрузок. Материал подложки должен обладать определенными механическими свойствами, термостабильностью, иметь с материалом пленки близкие термомеханические свойства.

При выборе материалов необходимо учесть, что материал должен испаряться в вакууме с образованием на подложке механически прочных стабильных пленок. Необходимым условием является также воспроизведение параметров исходного материала на пленке.

Проведенные исследования и анализ условий эксплуатации пленочных датчиков показывает, что для обеспечения достоверности результатов контроля и оптимального функционирования систем управления должны выполняться следующие требования:

- однозначная зависимость выходной величины от входной;
- отсутствие обратного воздействия датчика на контролируемый процесс;
- высокая чувствительность;
- соответствие диапазону изменений контролируемой величины;
- согласование между датчиками и устройствами систем управления.

С учетом данных требований характер возможных пределов погрешности δ может быть описан выражением:

$$\delta = \kappa_1 x_1 + \kappa_2 x_2,$$

где κ_1, κ_2 – коэффициенты нелинейности и погрешности функции преобразования датчика соответственно; x_1, x_2 – начальное и предельное значения контролируемой величины.

Оптимальное функционирование производственного процесса и достоверности результатов контроля технологического процесса обеспечивается путем обоснованного выбора и размещения пленочных датчиков в технологической схеме производства.

Литература

1. Мустафаев Г.А. Некоторые требования и условия применения датчиков уровня сигнала. // Машиностроитель. – 1996. – №4. – С.49-51.
2. Мустафаев Г.А. Датчики на основе полупроводниковых структур. // Информатика – Машиностроитель. – 1997. – №2 – С.53-55.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА
ПАРАМЕТРЫ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
И ИХ НАДЕЖНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Качество разработки интегральных элементов (ИЭ) определяется состоянием фундаментальных теоретических знаний, которые могут быть положены в основу их конструирования, степенью обобщения разработок, теоретическими положениями и научными достижениями физико-химико-технических направлений, уровнем оборудования, качеством исходных материалов. При разработке наряду с основными физическими и электрическими параметрами закладываются надежностные характеристики ИЭ, определяющие области их применения.

При производстве ИЭ реализуются параметры и надежностные характеристики, заложенные при разработке. Параметры и характеристики ИЭ существенно определяют исходные материалы, совершенство технологии и оборудования, методы и оборудование контроля и квалификация инженерного и производственного персонала.

В ходе производства и эксплуатации ИЭ на их параметры и характеристики оказывают влияние внешние воздействия. Внешние воздействия по физическим признакам могут быть разделены на:

- воздействия, вызывающие немедленную ответную реакцию ИЭ – различные виды излучений, механические, тепловые и электрические нагрузки и т.д.;

- воздействия, вызывающие накапливающуюся реакцию прибора – различные климатические факторы – влажность, соляной туман, агрессивные среды, плесневые грибки и т. д. которые постепенно ухудшают прочностные характеристики ИЭ.

На этапах разработки и производства требуются глубокие знания возможностей ИЭ, особенностей их применения и принципов защиты от всевозможных перегрузок, умение добиваться необходимых характеристик посредством схемотехнических решений.

Познание фундаментальных законов природы, на которых основывается принцип работы ИЭ, совершенствование их физических и математических моделей и создание алгоритмов и программного обеспечения для автоматизированного проектирования позволяют рассмотреть и провести анализ множество вариантов ИЭ, от формирования требований и их функционированием в различных условиях внешних воздействий. Все это дает возможность оптимизировать процесс проектирования и повысить качество и надежностные характеристики ИЭ.

При производстве ИЭ автоматизация технологических процессов существенно снижает отрицательное воздействие персонала. При этом процесс автоматизации позволяет осуществить автоматизированный выбор оптимального технологического процесса, автоматического поддержания технологического режима на оборудовании и автоматического выполнения наиболее сложных и прецизионных операций, таких как фотолитография, имплантация, монтаж и разварка выводов, герметизация и испытания.

Конструктивно-технологические факторы оказывают непосредственное воздействие на надежность характеристики ИЭ. Так, полупроводниковый кристалл, находится в неравновесном состоянии. Оно создается за счет неравномерного распределения примесей, многослойных структур, поверхностей раздела между слоями, контактных областей. В условиях интенсивного воздействия электрических и тепловых полей эти процессы значительно усиливаются, результатом чего происходит изменение электрических и надежностных характеристик ИЭ.

Конструктивным фактором является также непрерывный рост сложности ИЭ. Вследствие чего обеспечение оптимального режима каждого элемента становится сложной проблемой и может быть достигнуто посредством точного расчета геометрических размеров и физических параметров активных структур и их реализации при изготовлении. Минимальное регулирование режимов возможно за счет вариации уровней питания и отвода тепла.

В условиях современного производства увеличение интеграции за счет роста размеров полупроводникового кристалла нецелесообразно, так как дефектность его поверхности и объема не позволяют получить приемлемое количество годных структур. Существенные трудности при работе с кристаллами большой площади возникают в технологическом процессе из-за ограничений, связанных с прецизионностью некоторых технологических процессов, например диффузии, имплантации и т.д. Схемотехнической проблемой является протяженность электрических соединений элементов в кристалле большой площади и связанное с ней быстродействие.

Методология повышения степени интеграции ИЭ основывается на оптимальном сочетании тенденций увеличения площади полупроводникового кристалла с одновременным уменьшением геометрических размеров элементов. Уменьшение размеров элементов также связано с определенными ограничениями. Это, прежде всего, разрешающая способность технологических процессов.

При уменьшении размеров элементов еще большее значение приобретает дефектность объема и поверхности полупроводникового кристалла. При этом значение приобретают не только количество дефектов, но и их размеры, так как с уменьшением геометрии полупроводниковых структур для них становятся опасными дефекты, которые в обычных условиях в расчет не принимались.

Конструктивные факторы имеют прямое отношение к надежностным характеристикам ИЭ, так как повышение сложности структур с уменьшением размеров приводит к росту электрических полей, плотности тока, температуры р-п переходов.

Качество ИЭ определяется, как степень соответствия требованиям, учитывающие запросы потребителя и возможности производства.

При таком подходе качество ИЭ зависит от процессов их создания:

- при проектировании – соответствие техническому заданию;
- при производстве – соответствие требованиям технической документации;
- при применении – степень удовлетворения потребителя.

Использование физико-статистических методов моделирования физики отказов, физико-технологических и других методов позволяет получить достоверные сведения о надежности ИЭ. Данные методы позволяют создание физико-математической модели отказа на основе знаний об изменениях физико-химических свойств материалов и структур, происходящих со временем и при различных внешних воздействиях, а также о влиянии этих изменений на работоспособность ИЭ.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КЛАСТЕРНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ КОМПОЗИТОВ

Соцков В.А., Забавин А.Н.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
sozkov_va@rambler.ru

Рассмотрены электрическая и аналитическая модели Максвелла-Вагнера. На основании экспериментальных данных предложена новая качественная электрическая модель композитов, имеющих фрактальное строение. Рассмотрена возможность использования механических смесей в качестве метаматериалов.

При моделировании электрофизических свойств различных материалов, в том числе и композитов, широко применяются электрические модели. Например, при рассмотрении эквивалентной схемы диэлектриков сложного состава с различными механизмами поляризации, диэлектрических потерь и т.д. [1—3]. Подобный подход позволяет с одной стороны методическую ценность при преподавании, а с другой стороны провести компьютерные исследования на данной модели и определить направление синтеза материалов с заданными свойствами.

Целью настоящей работы является разработка качественной модели проводимости при фрактальном строении проводящей фазы в композитах с проводящими включениями.

Обычно при рассмотрении Максвелл-Вагнеровской релаксации рассматривается двуслойная модель при параллельных соединениях конденсаторов и сопротивлений и при этом получают зависимости [2]:

$$\varepsilon' = \varepsilon'_\infty \left(1 + \frac{k}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (1); \quad \varepsilon'' = \frac{\varepsilon'_\infty k \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2); \quad \varepsilon'_\infty = \varepsilon'_1 \left[1 + \frac{3x(\varepsilon'_2 - \varepsilon'_1)}{2\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2} \right] \quad (3)$$

$$k = \frac{9x\varepsilon'_1}{2\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2} \quad (4); \quad \tau = \frac{\varepsilon_\infty(2\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2)}{\sigma_2} = \varepsilon_\infty(2\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2)\rho_2 \quad (4)$$

$\varepsilon'_1, \varepsilon'_2$ - действительная часть диэлектрической проницаемости соответственно матрицы и включения; σ_1, σ_2 - удельная проводимость соответственно матрицы и включения; ρ_2 - удельное сопротивление включения; ε_∞ - диэлектрическая постоянная на высоких частотах; τ - время релаксации; ω - частота.

При введении понятия диэлектрической проницаемости обычно оговаривается понятие изотропности вещества [4] и малые возможные отклонения. Однако, при рассмотрении композитов, особенно содержащих проводящую фазу, это условие существенно нарушается. По сути дела мы имеем ярко выраженные анизотропные свойства в проводимости, тепло-

проводности и т.д. Из анализа (5) следует, что время релаксации прямо пропорционально удельному сопротивлению включения, а в свою очередь и ε' и ε'' зависят от τ . Таким образом, в рамках модели Максвелла-Вагнера зависимость $\varepsilon = f(\rho)$ вполне очевидна, однако не учитывает фрактального строения вещества. Хорошо известным является факт зависимости свойств композита от фрактального строения [5,6]. Внутри кластера сохраняется индивидуальность отдельных частиц. Однако со стороны кластер представляется как образование с качественно новыми свойствами, которые отсутствуют у отдельных, составляющих частиц. В связи с исследованиями геометрии кластеров возник новый термин — фрактальный кластер [6], представляющий ассоциацию связанных между собой частиц, имеющих фрактальное строение.

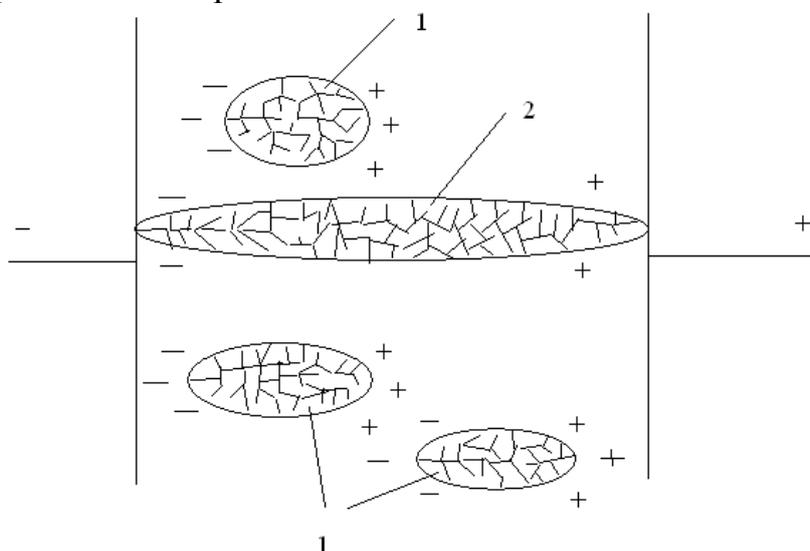


Рис. 1. Гипотетическое строение фрактальных проводящих структур в композите

Безусловно, что электрическая модель композита будет зависеть от концентрации проводящей фазы и положения порога перколяции [7]. Порог перколяции, в свою очередь, зависит от контактного сопротивления между отдельными частицами проводника, формы частицы и т.д.[7]. До порога перколяции формально считается, что сквозная проводимость между электродами равна нулю. Однако, экспериментальными исследованиями [7] установлено, что даже на этом этапе, образование фракталов вида 1 рис 1 изменяет диэлектрическую проницаемость т.к. релаксационные процессы в подобных образованиях существенно зависят от внутрифрактальной емкости и межчастичного контактного сопротивления и увеличивают время релаксации. При достижении порога перколяции возникает кластер вида 2, который соединяет оба электрода и проводимость композита резко возрастает [6,7]. Для фракталов вида 2 рис. 1 для ВЧ-диапазона эквивалентную схему можно представить как рис 2а.

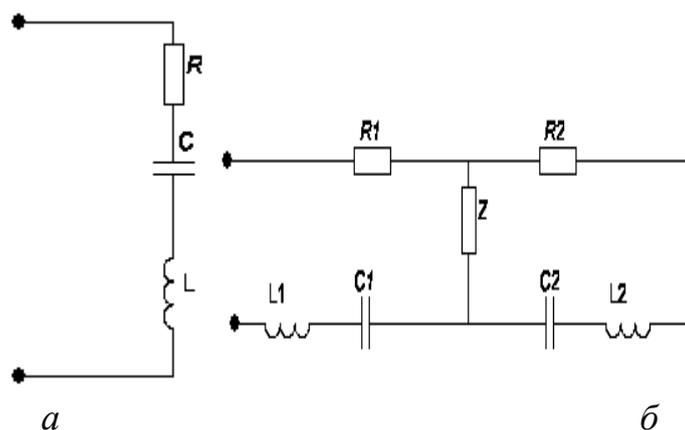


Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема кластера:
a - вида 1, *б* и *в* - при объединении кластеров вида 1 и 2

При образовании нескольких проводящих кластеров, возникает несколько ветвей рис 2а. Обычно индуктивность в эквивалентной схеме не рассматривается [1,2,3], однако, сложное строение фракталов и большая протяженность фрактальных кластеров делает наличие индуктивности в эквивалентной схеме вполне оправданной, особенно на высоких частотах. Однако, влияние фракталов типа 1 рис 1 не исчезает, а ввиду того, что концентрация проводника возрастает, то количество фракталов вида 1 также возрастает. Причем, вероятность возникновения фракталов типа 1 более вероятно, чем вида 2 рис 1. Если возникает связь (рис 2 б) между фракталами вида 1 и 2 рис 1, то фрактал вида 1 может быть включен в эквивалентную схему фрактала вида 2. Фактически это схема связанных контуров. Сопротивление Z может иметь как резистивный, так и емкостной или индуктивный характер. При эквивалентной схеме 2 б возможно возникновение и сложных эффектов характерных для связанных контуров. Например, возникновение «двугорбых» резонансных кривых и т.д. Таким образом, правильно сформованная среда может вполне выполнять функции фильтров, резонаторов и т.д. Т.е. подобные структуры с фрактальным строением при определенных условиях вполне могут выполнять функции метаматериалов [8]. Наиболее существенным препятствием в реализации таких устройств является отсутствие в настоящее время технологии упорядочения проводящей фазы в композите. В технике сверхвысоких частот упорядочение достигается путем механической сборки проводящей фазы. Для композитов такими технологиями могли бы стать использование магнитных проводящих материалов в расплавах или растворах матриц с последующей фиксацией при переходе в твердую фазу.

Литература

1. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. М. Высшая школа. 1986. С. 367.

2. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. Пер. с англ. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. - 376 с.
3. Хиппель А.Р. Диэлектрики и волны. М.: ИИЛ, 1960. 440 с.
4. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. М.Наука. 1982.С. 58.
5. С.Ш. Рехвиашвили. О размерных свойствах электронного газа. Физика металлов и металловедение. Т. 105. № 5. 2008. С. 453-458.
6. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.:Наука.1991.-136 с.
7. В.А.Соцков. Экспериментальное исследование влияния проводящих фрактальных фаз на диэлектрическую проницаемость композитов. ЖТФ..Т.83.В.10. 2013.С. 85-89.
8. И.Б.Вендик, И.Г. Вендик. Метаматериалы и их применение в технике сверхвысоких частот. ЖТФ. Т83.В1 .2013. С. 3-28.

Electrical and analytical Maxwell-Vagner's model has been considered. On the basis of experimental data the new qualitative electric model of the composites with fractal structure is offered. A possibility of applying mechanical mixes as a metamaterial has been considered.

ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ В ПЕРКОЛЯЦИОННЫХ МОДЕЛЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Денисенко В.А.¹, Соцков В.А.²

¹Институт информатики и проблем регионального управления КБНЦ РАН,
Нальчик

²Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
v@denisenko.pro

Введение

Задача расчета электропроводности композитных наноматериалов в последнее время является объектом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований [1]. В частности, большой интерес привлекают нанокompозиты, состоящие из протяженных нанотрубок, обладающих высокой проводимостью, и внедренных в некоторую непроводящую подложку [2]. Целью исследования является изучение влияния изменения степени упорядоченности и длины нанотрубок с высокой проводимостью, внедренных в непроводящую подложку, на электропроводность всей системы.

Алгоритм решения

В работе рассматривается модель расчета проводимости композитных материалов при помощи алгоритма Франка-Лобба. Главная идея алгоритма Франка-Лобба заключается в использовании серии преобразований проводимостей связей решетки, в результате которых вся сетка может быть свернута и заменена всего одним резистором, проводимость которого полностью эквивалентна проводимости всей сетки. Таким образом, формально в этом методе проводимость рассчитывается без каких либо приближений, а точность метода определяется лишь только ошибками округления в вычислениях преобразований.

На рис. 1 представлен набор элементарных преобразований проводимостей сетки, которые основаны на хорошо известных трансформациях для последовательных и параллельных соединений, а также преобразовании звезда-треугольник.

В случаях последовательного и параллельного соединения, замена двух проводимостей одной, рассчитанной по формулам (1) и (2) полностью эквивалентна по отношению к внешней электрической цепи. Для преобразований звезда-треугольник имеем следующие соотношения (3):

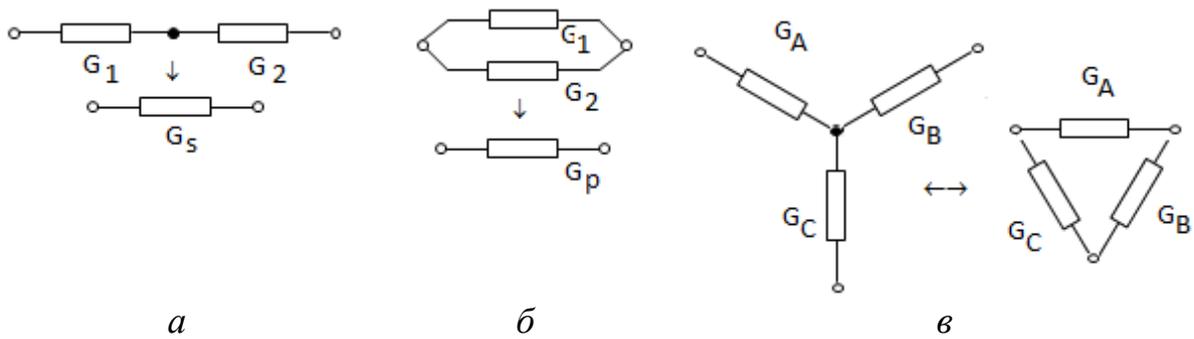


Рис 1. Набор элементарных преобразований проводимостей сетки: *a* — последовательное преобразование; *б* — параллельное преобразование; *в* — преобразование звезда-треугольник

$$G_p = G_1 + G_2, \quad (1)$$

$$G_p = \frac{G_1 G_2}{G_1 + G_2}, \quad (2)$$

$$G_A = \frac{G_2 G_3}{G_1 + G_2 + G_3}, \quad G_B = \frac{G_1 G_3}{G_1 + G_2 + G_3}, \quad G_C = \frac{G_1 G_2}{G_1 + G_2 + G_3},$$

$$G_1 = G_B G_C \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ G_A & G_{AB} & G_C \end{pmatrix}, \quad G_2 = G_3 G_C \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ G_A & G_{AB} & G_C \end{pmatrix}, \quad (3)$$

$$G_3 = G_A G_B \left(\frac{1}{G_A} + \frac{1}{G_{AB}} + \frac{1}{G_C} \right).$$

На рис. 2 приведена [3] последовательность преобразований проводимостей в алгоритме Франка-Лобба для квадратной сетки размером 3x3 узла. Проводимость сетки рассчитывается в горизонтальном направлении. сворачивание сетки происходит, начиная с левого верхнего горизонтального сопротивления. применяя последовательно пропагаторы T_{55} и T_{43} , можно «перенести» это сопротивление в левый нижний угол сетки, как показано на рис. 5, б. В результате получим эквивалентную схему, приведенную на рис. 5, в. Применив затем пропагатор T_{43} , можно исключить следующее горизонтальное сопротивление в левом ряду и прийти к схеме, показанной на рис. 6, г. Теперь верхние горизонтальное и вертикальное сопротивления в следующем ряду можно заменить одним, используя формулу для последовательного соединения. Полученное диагональное сопротивление «переносим» в правый нижний угол с помощью пропагатора T_{55} . продолжая процесс сворачивания сетки в соответствии с последовательностью преобразований изображенной на рис. 5, д, получим схему, изображенную на рис. 5, е. Крайняя правая часть сетки сворачивается с помощью применения формул последовательного и параллельного соединений в соответствии с рисунками 5, е и ж. Таким образом, в результате выполненных преобразований, квадратная сетка будет свернута к цепочке последовательно соединенных сопротивлений, изображенной на рис. 2, з, которую можем заменить одним сопротивлением, используя дважды формулу для последовательного соединения.

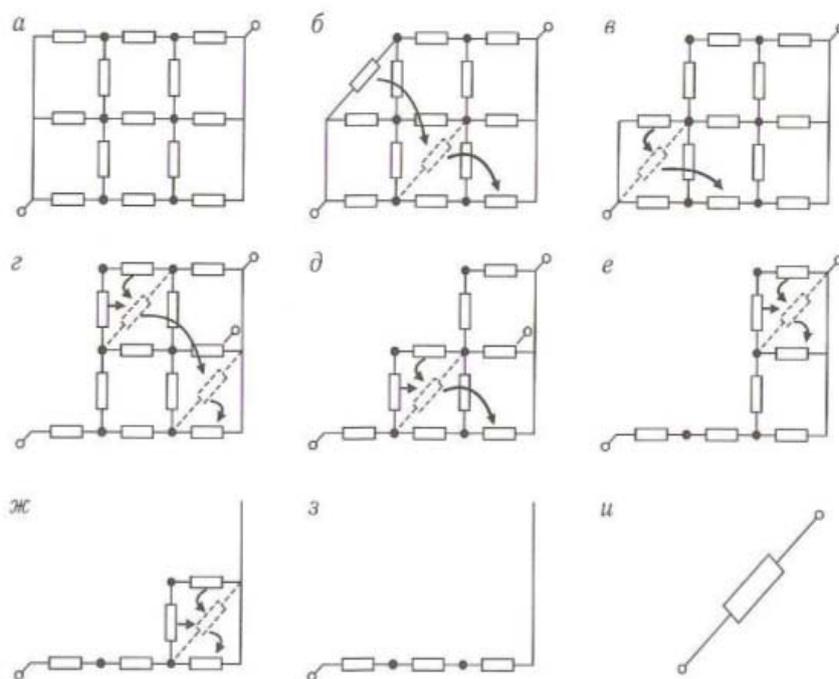


Рис. 2. Последовательность преобразований по алгоритму Франка-Лобба

Реализация алгоритма

Алгоритм реализован на языке C++ с применением технологии OpenMP. Распараллеливание осуществляется на основе двух подходов:

- на этапе разделения задачи по вычислительным экспериментам;
- на этапе расщепления задачи по пространственным переменным.

Расчеты проводились для численного моделирования процесса случайно последовательной адсорбции.

Эффективность распараллеливания алгоритма определялась по формуле

$$E_n = \frac{T_1}{nT_n} 100\%$$

где E_n -- ускорение работы программы на n процессорах, T_i - время расчета задачи на i процессорах. Расчетное время вычислялось для сетки размером 1000x1000. Время работы программы уменьшалось с 674 секунд на одном процессоре до 103 секунд на 8 процессорах, эффективность распараллеливания для 2 процессоров составила 91%, для 4 процессоров - 88%, для 8 – 83% [4].

Расчеты проводились на гибридном вычислительно кластере Кабардино-Балкарского государственного университета, имеющем 24 узла, на каждом узле 2 процессора Amd Opteron 3G (Shanghai 4 core), NVIDIA Tesla C2050 (в исследовании не задействованы), объем ОЗУ 8 Гб.

Заключение

В работе предложена модель для моделирования структуры композитного наноматериала на основе алгоритма плотного заполнения решетки протяженными k -мерными объектами и определение электропроводности полученной решетки с помощью алгоритма Франка-Лобба.

Применение параллелизма в расчетах позволяет уменьшить общее время вычислений в 2–8 раз при использовании небольших кластерных систем. На практике это является существенным достижением, т.к. для получения достоверных результатов, как правило, требуется проводить большие серии однотипных расчетов.

Литература

Денисенко В.А., Соцков В.А. Моделирование объединенной задачи связей и узлов с разделением связей в теории перколяции. // Журнал технической физики 2009 Т79 Вып.7. С. 154- 155.

Л.А. Булавин, Н.В. Выгорницкий, Н.И. Лебовка. Компьютерное моделирование физических систем: Учебное пособие / Л.А. Булавин, Н.В. Выгорницкий, Н.И. Лебовка - Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011.- 352 с. ISBN 978-5-91559-101-0.

Frank D.J., Lobb C.J. Highly efficient algorithm for percolative studies in two dimensions // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 302-307.

Денисенко В.А., Соцков В.А., Овсянникова Е.А. Применение кластера высокопроизводительных вычислений в моделировании проводимости на двумерной дефектной решетке с анизотропией связей // Известия Кабардино-Балкарского научного центра РАН. 2012. № 2-1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОДЕРНИЗИРОВАННОГО
ГЕНЕРАТОРА ХАОТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ ЧУА

Соцков В.А., Пирогов В.В.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
sozkov_va@rambler.ru

Проанализированы различные схемотехнические решения генератора Чуа. Для модернизации схемы схемотехнически была изменена крутизна вольтамперной характеристики нелинейного элемента и положение точки излома. Разработана хорошо управляемая в широких пределах схема, мало критичная к разбросу параметров элементов. Проведены испытания схемы.

Разработка методов управления хаосом в динамических системах является одной из важных задач современной радиотехники. В настоящее время хаотические генераторы применяются в приемно-передающих системах, связи использующих схему нелинейного подмешивания информационного сигнала. Будучи детерминированным устройством, генератор формирует сигнал, который можно было бы назвать "шумоподобным": для него характерны непериодичность траекторий во времени, быстро спадающая автокорреляционная функция, сплошной непрерывный спектр мощности. Такие свойства делают хаотические сигналы перспективными с точки зрения применения в современных, помехозащищенных и конфиденциальных системах связи, где генераторы хаоса (ГХ) играли бы роль формирователей несущих и модулирующих колебаний. Специфика хаотического движения такова, что малейшие отклонения параметров или начальных условий генерации от номинальных значений приводят к существенному изменению формы генерируемого колебания. Следовательно, основным требованием, предъявляемым к генераторам хаоса, является их надежность. Особенно важным это требование становится при использовании генераторов хаоса в системах передачи информации.

Целью настоящей работы является модернизация генератора хаоса с большим разбросом параметров, с возможностью достаточно простого управления параметрами диода Чуа, а также исследование влияния различных элементов на частоту генерации хаотических явлений генератором.

В рамках исследования за основу для изучения параметров генератора хаоса [1] была взята схема изображенная на рис. 1. Данная схема содержит только три реактивных элемента (C_1 , C_2 , L) (т.е. минимальное число таких элементов, необходимых для того, чтобы динамическая система стала хаотической) и только один нелинейный элемент (диод Чуа) простейшего типа составленный из двух ОУ.

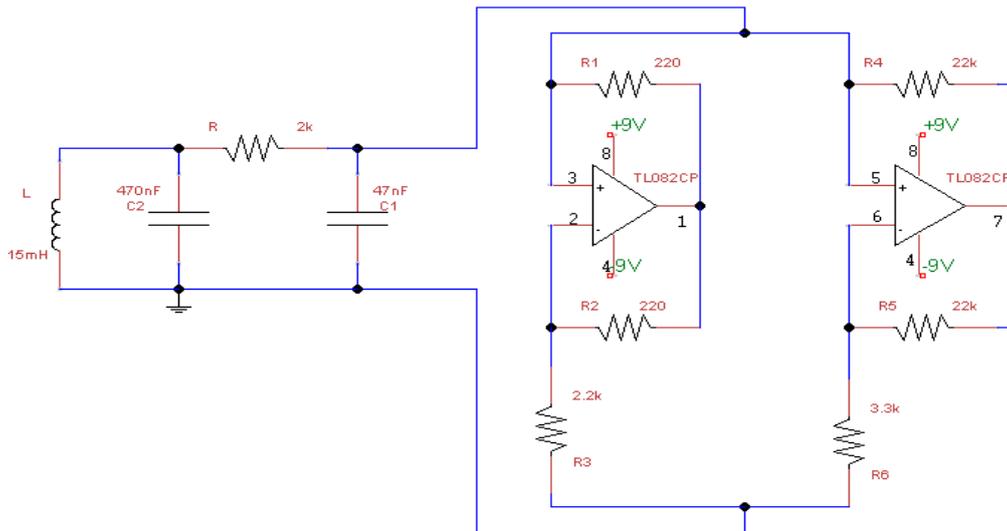


Рис. 1. Схема простейшего генератора Чуа [1]

При наладке и исследовании данной схемы обнаружилась высокая требовательность к точности элементов и к начальным условиям запуска, а также к параметрам ОУ имеющих некоторый разброс параметров. Фактически схема рис 1 оказалась непригодной для исследовательской работы. Известна схема рис. 2 [2, 3], используемая в МИФИ для исследовательских работ.

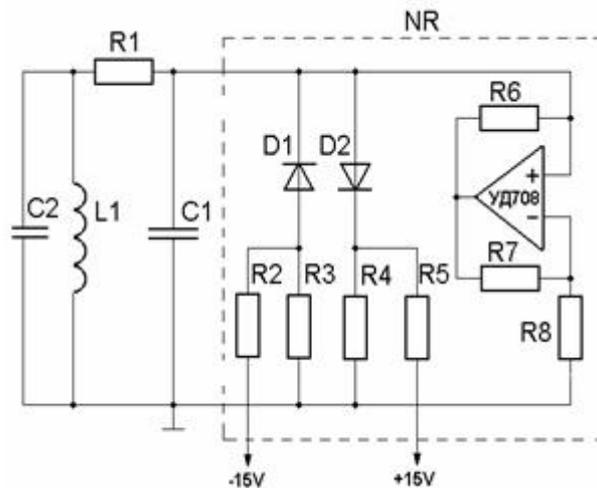


Рис. 2. Схема генератора Чуа разработанная в МИФИ

В схеме на рис. 2 нелинейный элемент представлен в виде устройства, заключенном в заштрихованном квадрате, а на рис. 3 изображена вольт-амперная характеристика нелинейного элемента.

При исследовании схемы разработанной в МИФИ было отмечено, что при замене операционного усилителя на другой ОУ той же серии и партии параметры сигнала резко отличались, а область параметров α и β хаотических режимов колебаний либо сужалась, либо наоборот расширялась, либо генерация отсутствовала вовсе. При изменении напряжения на диодах D1, D2 удавалось незначительно изменять области хаотических режимов колебаний, по сути влиять на параметры диода Чуа, но к опреде-

ленным стабильным для различных ОУ областям работы это не приводило. Для модернизации схемы необходимо схемотехнически более плавно изменять крутизну вольтамперной характеристики нелинейного элемента и положение точки излома.

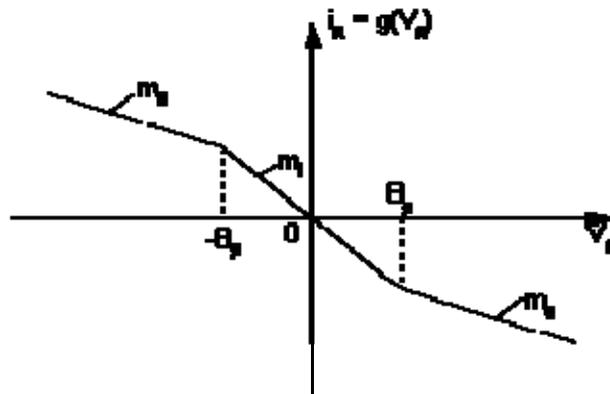


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика нелинейного элемента

Основным отличием схемы рис. 4 от схемы рис. 3 является объединение двух ОУ, что дает возможность более плавно изменять крутизну вольтамперной характеристики нелинейного элемента и положение точки излома.

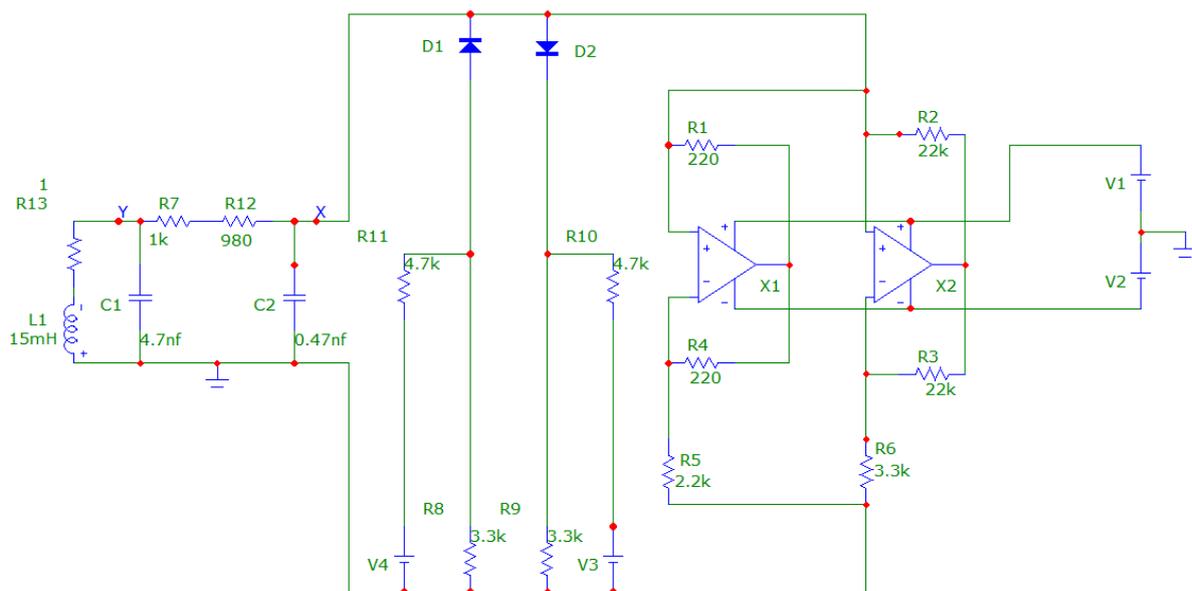


Рис. 4. Схема модернизированного генератора Чуа

В практическом плане регулировка напряжения на диодах D1, D2 дало хороший результат: требования к точности параметров всех элементов схемы снизились, генерация стабильно происходила и гибко управлялась; изменяя напряжения на диодах удалось в достаточно больших пределах изменять области хаотических режимов колебаний. Дальнейшее исследование генератора на предмет управления генерацией хаотических явлений путем изменения реактивных и резистивных величин элементов, привело к следующему: плавное изменение величины генерации наиболее

точно можно произвести путем изменения индуктивности L1; более грубую настройку удобнее производить резисторами R7 и R12; изменение напряжения на D1, D2 позволяет изменять область хаотических колебаний. Для проверки работоспособности работы генератора были получены следующие осциллограммы, аналогичные результатам других исследователей [4, 5]:

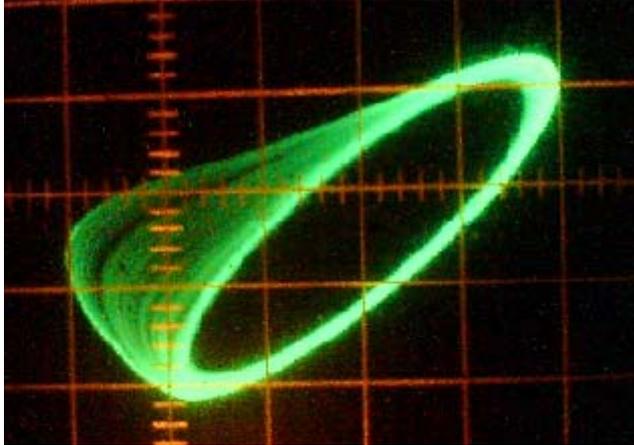


Рис. 5. Аттрактор Рёсслера

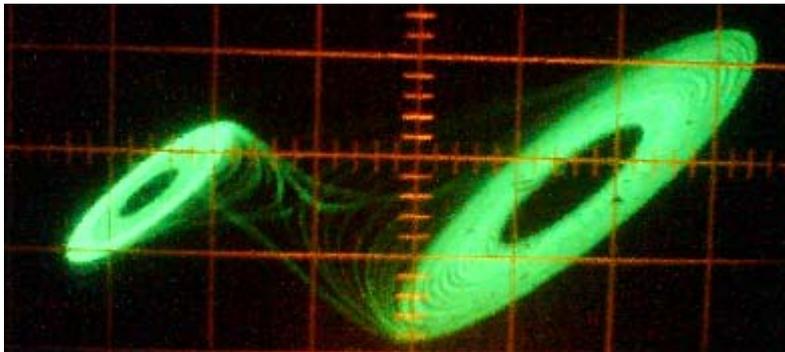


Рис. 6. Аттрактор типа двойной завиток

Литература

<http://habrahabr.ru/post/153691/>

<http://library.mephi.ru/data/scientific-sessions/2002/14/1047.html>

<http://library.mephi.ru/data/scientific-sessions/2002/13/1276.html>

ru.wikipedia.org/wiki/Цепь_Чуа

<http://habrahabr.ru/post/153691/>

A different electrical circuit designs of Chua's generator has been analysed. For modernization Chua's generator steepness volt-ampere characteristic of non-linear element and salient point has been changed. A most promising circuit for Chua's generator that can operate in wide range, poorly critical to disorder of parameters elements. The developed circuit has been tested.

УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ
ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ

Нагаплежева Р.Р., Нагоев Б.Н., Кармоков А.М., Лосанов Х.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
nguzanna16@mail.ru

В работе предлагается разработка установки для плазменной модификации поверхности материалов. Предлагаемое оборудование и реализуемые с его помощью процессы являются основой создания новых ионно-плазменных технологий модификации поверхности материалов и изделий.

Ключевые слова: плазма, поверхность, модификация, установка

Плазменные технологии в настоящее время широко используются для очистки и модификации различных поверхностей: изменяя только поверхностные свойства, они не затрагивают структуру материала[1].

При модификации в плазме возможно протекание ряда физико-химических процессов, природа которых в значительной степени зависит как от состава газовой фазы разряда, так и от структуры и состава обрабатываемого материала. Это, например, травление поверхности, приводящее к уменьшению массы обрабатываемого материала и образованию летучих продуктов деструкции. Процесс травления широко используется, например, в микроэлектронике, как для очистки поверхности, так и для получения их необходимой конфигурации (глубокое травление с применением маски). Также, с помощью плазмы можно осуществить прививку очень тонких слоев различной химической природы, что позволяет полностью изменить поверхностные характеристики материала-подложки.

Современные конструкции плазменных генераторов, в ряде случаев, не позволяют эффективно проводить процессы модификации поверхностей материалов, вследствие низких и неравномерных по ширине обработки тепловых потоков, узкой ширины зоны обработки и др.

В настоящей работе предлагается разработка установки для плазменной модификации поверхности диэлектрических материалов. Реактор установки изготовлен из кварцевой трубы диаметром 45 мм, в которой размещаются обрабатываемые образцы (диски, цилиндры параллелепипеда и др.). После откачки до давления 10^{-4} мм рт. ст. в реактор производится контролируемый напуск различных газов. Режимы и параметры ионно-плазменной обработки поверхности подбираются в зависимости от материала и целей обработки (чистота полировки, химическая модификация и др.).

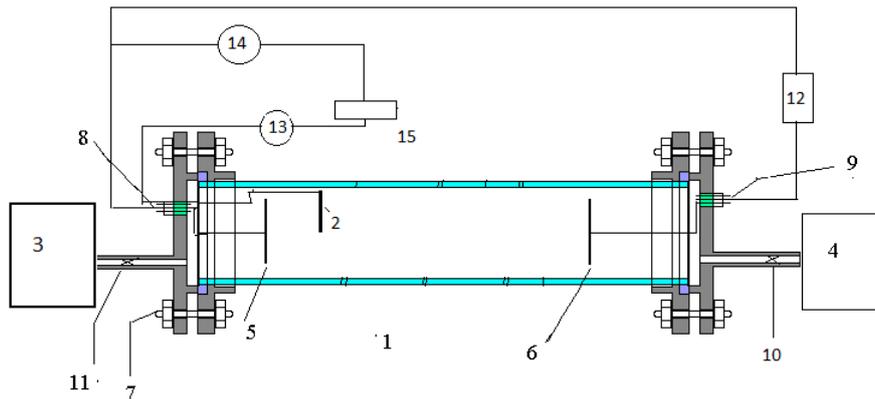


Рис. 1. Установка для плазменной обработки поверхности. 1 – кварцевая труба; 2 – зонд; 3 – газы; 4 – механический насос; 5, 6 – электроды; 7 – фланцы; 8, 9 – токовводы; 10, 11 – клапаны; 12 – источник питания, 13 – амперметр, 14 – вольтметр, 15 – потенциометр

Данная установка предназначена для облучения поверхности материалов протонами и ионами различных газов с целью модификации и специальных обработок поверхности, таких как, например, восстановление оксидных материалов и др., в постоянном либо высокочастотном электрическом поле.

Предлагаемое оборудование и реализуемые с его помощью процессы являются основой создания новых ионно-плазменных технологий модификации поверхности материалов и изделий. С его использованием может решаться фундаментальная проблема изменения свойств поверхностного слоя твердых тел путем покрытий. Для этого необходимо разработать и оптимизировать принципы выбора состава покрытий и слоев, выяснить фундаментальные закономерности зарождения и роста структур, развития текстуры слоев и т.д. Ранее эти возможности не реализовывались в виду отсутствия соответствующего оборудования.

Литература

1. Б.С. Данилин, В.Ю. Киреев. Вакуумно-плазменные процессы травления микроструктур // Электронная техника. Сер. Материалы, 1983, вып.8 (181).

MODIFIED INSTALLATION FOR PLASMA PROCESSING OF MATERIALS SURFACE

Kabardino-Balkar State University, Nalchik

The paper proposes the development of equipment for plasma surface modification of materials. The equipment offered and implemented with its help the processes are the basis for the creation of new ion-plasma technologies of surface modification of materials and products.

Keywords: *plasma, surface, modification, setting*

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОНИЗАЦИОННЫХ ПОТЕРЬ ТТЛШ ЛОГИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Мустафаев Г.А., Панченко Д.В., Панченко В.А., Черкесова Н.В.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

С помощью компьютерного моделирования можно рассчитать ионизационные потери энергии при взаимодействии одиночных заряженных частиц с кристаллом микросхемы [1].

В работе расчеты проведены с применением компьютерной программы TRIM [2], версия программы SRIM 2013.0.

Рассматривались взаимодействия протонов и ионов железа в диапазоне энергий 1 — 100 МэВ со структурами кристалла микросхем 530ЛН1 выполненной по технологии ТТЛШ (рис. 1).

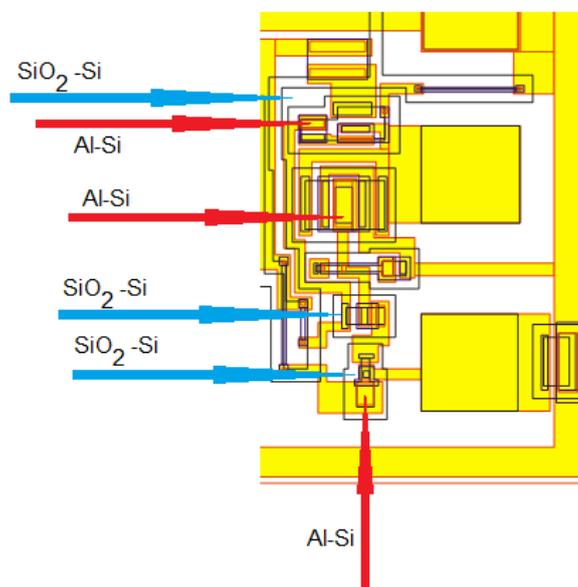


Рис. 1. Фрагмент топологии кристалла, стрелками показаны области со структурами $\text{SiO}_2\text{-Si}$ и Al-Si

Если считать, что возникающий при прохождении частицы сквозь структуру заряд втягивается в активную область за время прохождения иона вдоль трека, то можно оценить время нарастания тока. Для этого была рассчитана средняя скорость движения протона и иона железа в структуре с учетом их первоначальной энергии.

Далее можно вычислить максимальный ток, возникающий в структуре микросхемы при прохождении ионизирующей частицы.

Результаты расчетов скорости частиц и времени нарастания импульса тока представлены в таблице.

Активные и пассивные элементы микросхемы размещаются в эпитаксиальной пленке толщиной 5 мкм. Под активными элементами микросхемы расположен скрытый слой n^+ -типа с глубиной залегания 7 мкм.

Таблица. Скорость движения частиц в структуре кристалла и время нарастания импульса тока

Тип иона	Энергия иона, МэВ	Скорость движения иона, м/с	Время нарастания импульса тока, с	Максимальное значение импульса тока, А
H ⁺	1	1,4 10 ⁷	1,08 10 ⁻¹²	0,029
H ⁺	30	7,6 10 ⁷	1,98 10 ⁻¹³	0,042
H ⁺	100	1,4 10 ⁸	1,08 10 ⁻¹³	3,15
Fe ⁺	1	1,85 10 ⁶	3,24 10 ⁻¹³	0,09
Fe ⁺	30	1,01 10 ⁷	8,2 10 ⁻¹³	8,1
Fe ⁺	100	1,9 10 ⁷	8,1 10 ⁻¹³	19,8

Таким образом, ионизация области глубиной 12 – 15 мкм от поверхности кристалла наиболее критична при взаимодействии ионизирующей частицы с кристаллом. Поэтому моделирование процессов ионизации проводилось, прежде всего, для этой области кристалла.

Электрическая схема логического элемента для моделирования в программе Micro-Cap 9.0.6.1 представлена на рис. 2.

Логический элемент имеет входной транзистор Q1, включенный в инверсном режиме, на эмиттер которого подается входной сигнал. В процессе моделирования входной сигнал в виде меандра подавался от источника напряжения V2. На входе логического элемента имеется «антизвонный» диод D1. Далее сигнал подается на транзистор Q2, выполняющий функцию расщепителя фазы. С коллектора Q2 сигнал подается на верхнее плечо выходного каскада состоящего из транзисторов Q3 и Q4 собранных по схеме Дарлингтона. С эмиттера Q2 сигнал подается на нижнее плечо выходного каскада, собранного на транзисторе Q5. D2 – D5 – диоды, имитирующие диоды Шоттки соответствующих транзисторов логического элемента. Источник питания V1 подает постоянное напряжение питания на логический элемент величиной 5,5 В. Резистор R5 выполняет функцию нагрузки логического элемента.

На рис. 3 приведены осциллограммы входного (кривая а) и выходного (кривая б) сигналов в процессе моделирования электрической схемы логического элемента без воздействия ионизирующих частиц. Как видно из рисунка вид сигналов типичен для работы биполярного логического элемента. Некоторое искажение формы выходного сигнала объясняется влиянием емкостей база-коллектор и база-эмиттер транзисторов. Уровни выходного сигнала соответствуют уровням ТТЛШ логики и сбоев в функционировании элемента не наблюдается.

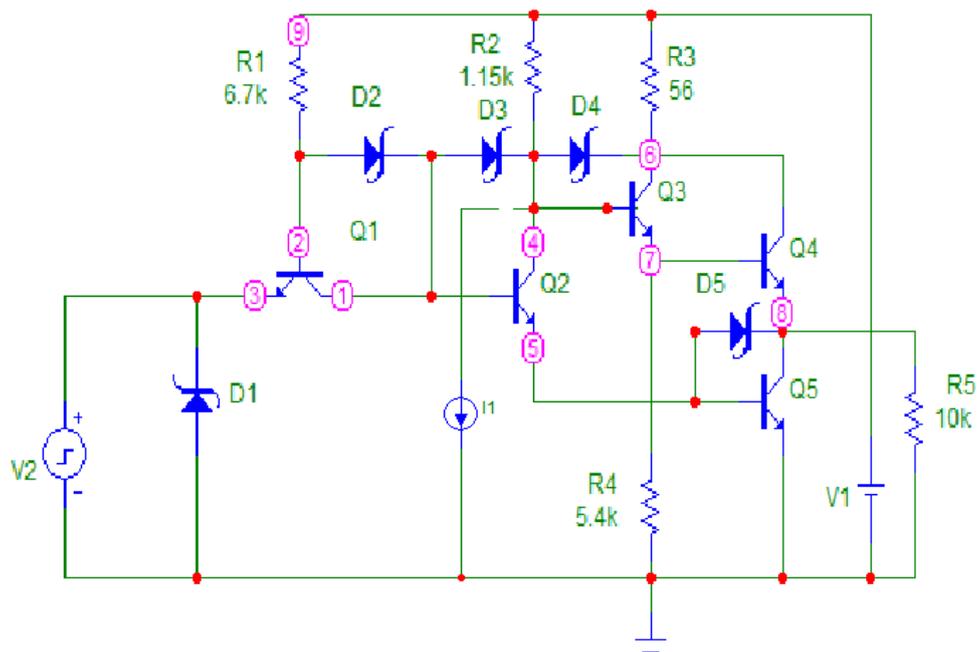


Рис. 2. Электрическая схема логического элемента микросхемы 530ЛН1

Для имитации воздействия импульса тока на элементы электрической схемы при взаимодействии заряженной частицы с кристаллом, в модели использовался генератор импульсов тока, включенный между коллектором 2-го транзистора и потенциалом земли с амплитудой, равной вычисленному значению максимального тока, полученному на предыдущем этапе моделирования. Положительный вывод генератора при моделировании последовательно подключался к различным точкам схемы (см. рис. 2).

В результате моделирования логического элемента установлено, что для всех типов ионов в исследованном диапазоне энергий попадание частицы в карманы кристалла содержащего резисторы сбоя в работе микросхемы не наблюдается.

При попадании ионизирующей частицы в коллекторные области транзисторов или в области диодов Шоттки сбоя (рис. 4) в работе логического элемента наблюдается, в случае превышения суммарного ионизационного тока величины 50 мА, что соответствует воздействию одиночного протона с энергией 30 МэВ (рис. 5). Более низкоэнергетичные частицы сбоя в работе микросхемы не вызывают.

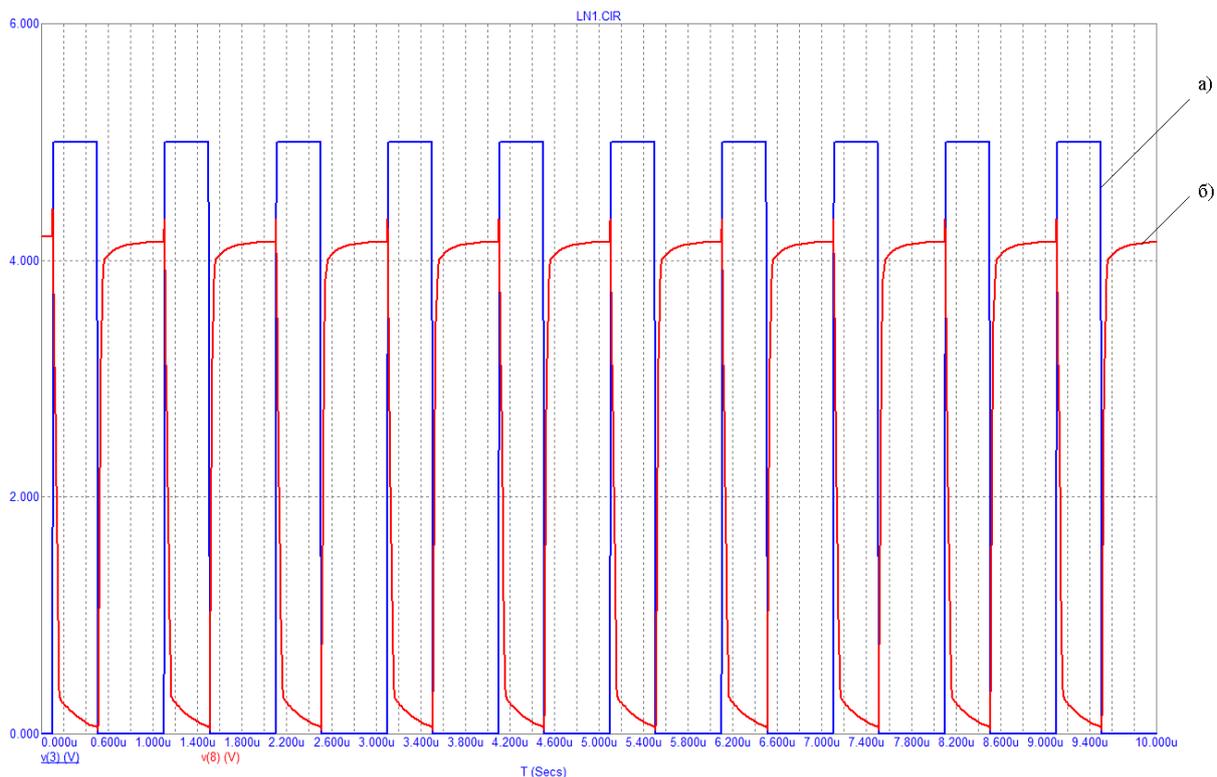


Рис. 3. Осциллограммы входного (кривая а) и выходного (кривая б) сигналов в процессе моделирования электрической схемы логического элемента без воздействия ионизирующих частиц

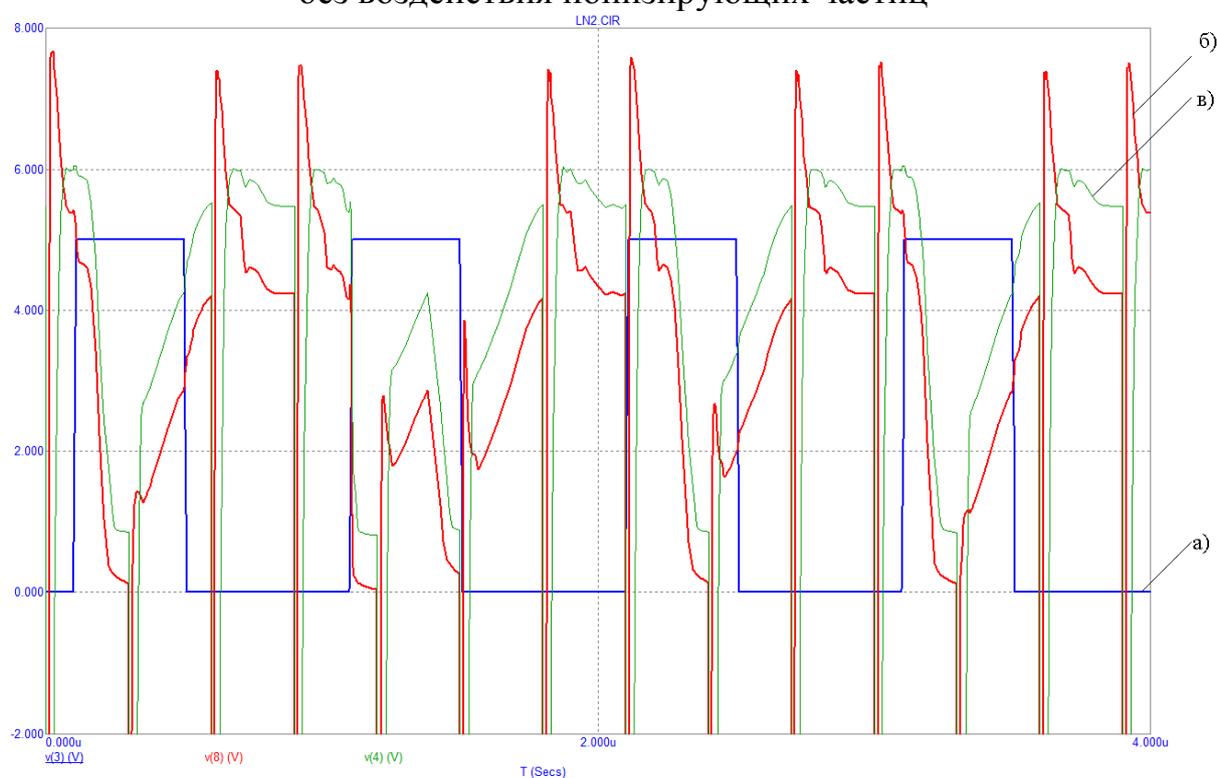


Рис. 4. Сбой в работе логического элемента микросхемы 530ЛН1 при попадании протона с энергией 100 МэВ в коллекторную область транзистора. Кривая а) – входной сигнал; б) – выходной сигнал; в) – напряжение на коллекторе транзистора Q2

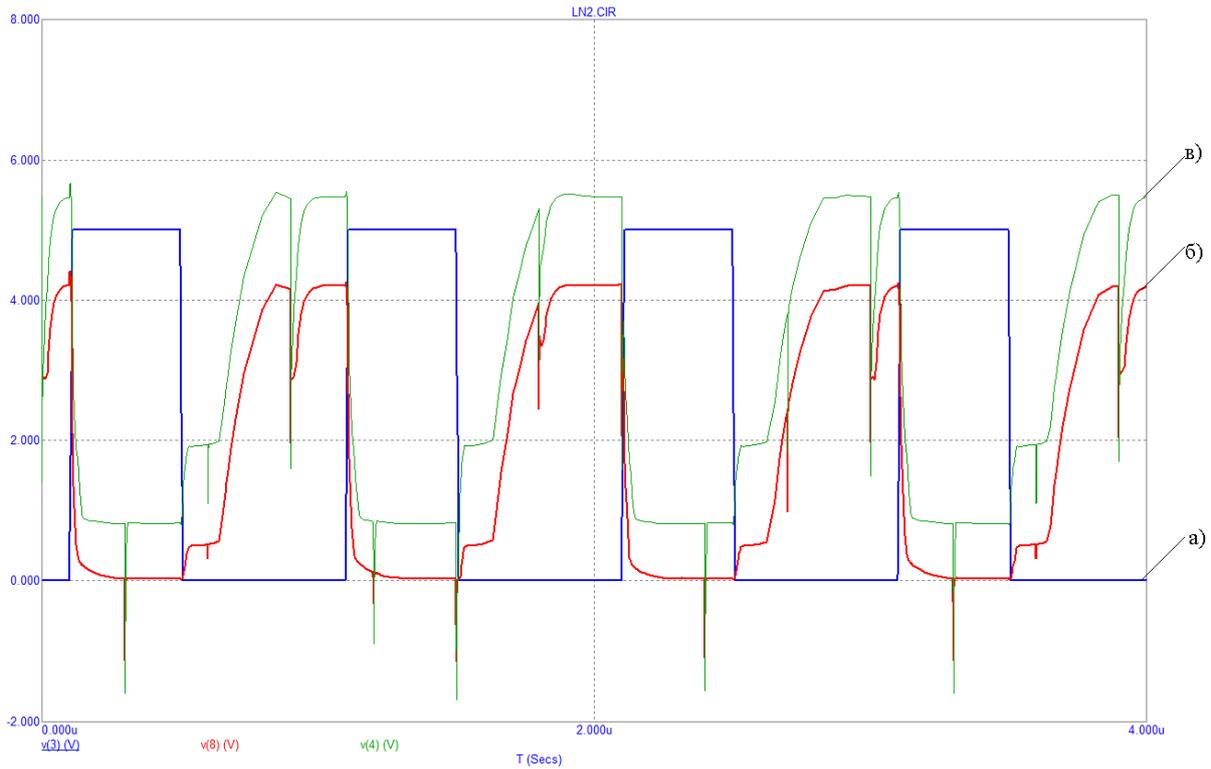


Рис. 5. Функционирование логического элемента микросхемы 530ЛН1 при попадании протона с энергией 30 МэВ в коллекторную область транзистора. Кривая а) – входной сигнал; кривая б) – выходной сигнал; кривая в) – напряжение на коллекторе транзистора Q2

Литература

1. Г. А. Мустафаев, Д. В. Панченко, В. А. Панченко. Аппроксимация функции ионизационных потерь энергии протонов в кремнии. Материалы Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». Нальчик, 2009 г. С. 121-124.
2. J.F. Ziegler. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010) / J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 2010, Vol. 268, P. 1818-1823.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ОДИНОЧНЫХ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ С КРИСТАЛЛОМ
БИПОЛЯРНОЙ ИС С ДИОДАМИ ШОТТКИ

Мустафаев Г.А., Панченко Д.В., Панченко В.А., Черкесова Н.В.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

С развитием вычислительной техники пробеги и профили распределения внедренной примеси для различных комбинаций ион-мишень стало возможным рассчитать не только аналитически [1], но и численно. Наибольшее распространение получил метод случайных величин, названный Монте-Карло.

В работе изучались процессы взаимодействия протонов и ионов железа в диапазоне энергий 1-100 МэВ со структурой ИС 530ЛН1 с использованием версии SRIM-2013.00 программы TRIM [2].

Исследовались две типовые структуры представленные на рис. 1:

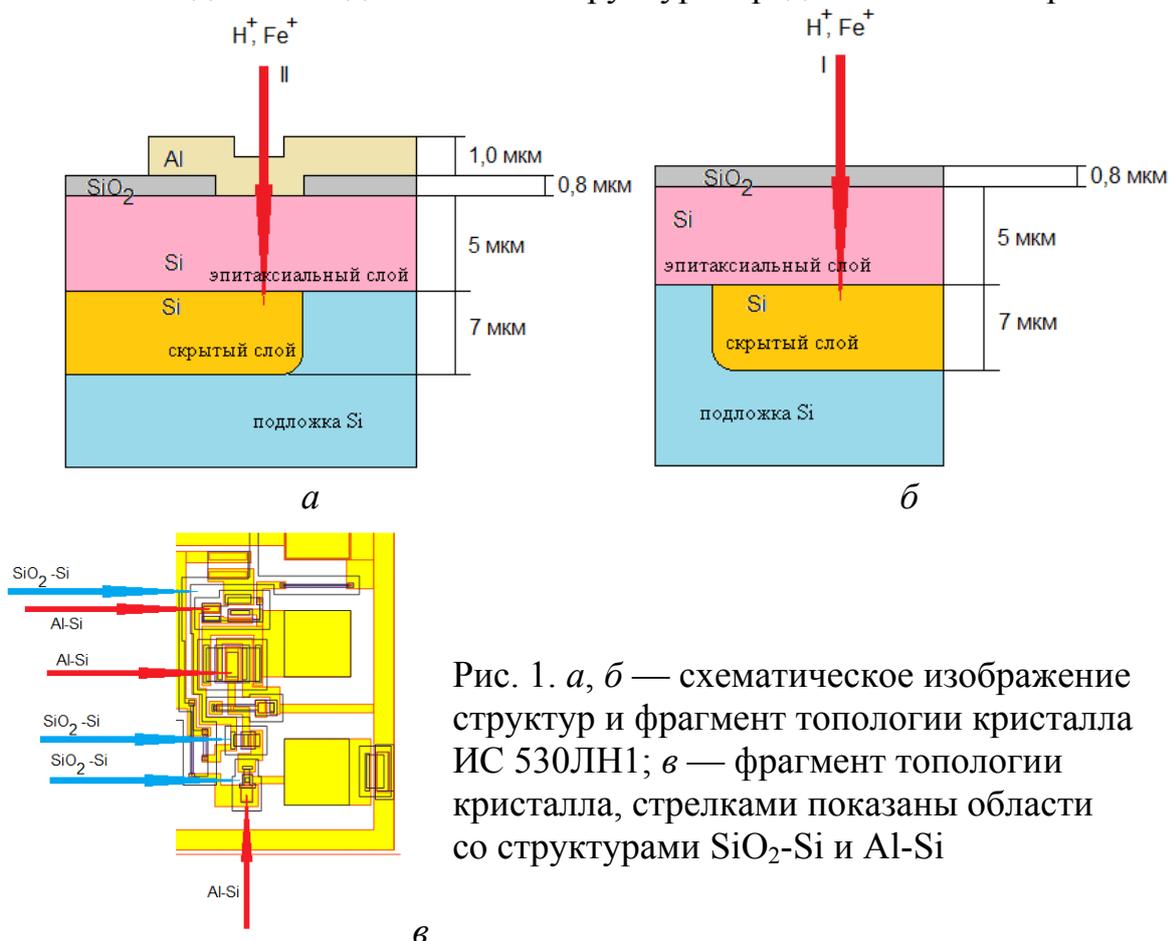


Рис. 1. *а, б* — схематическое изображение структур и фрагмент топологии кристалла ИС 530ЛН1; *в* — фрагмент топологии кристалла, стрелками показаны области со структурами SiO₂-Si и Al-Si

— структура, состоящая из слоя металлизации (Al), эпитаксиальной пленки и скрытого слоя кристалла микросхемы, имитирующая попадание частицы в область контакта (рис.1, а);

— структура, состоящая из слоя диоксида кремния, эпитаксиальной пленки и скрытого слоя кристалла микросхемы, имитирующая попадание

частицы в активную область элемента микросхемы вне области контакта, занятой металлизацией (рис. 1, б).

Программа моделирования позволяет проследить трек частиц в структуре ИС, вычислить распределения ионов по глубине, рассчитать средние ионизационные потери энергии, распределения смещенных атомов и ряд других параметров.

На рис. 2 представлены треки, ионизационные потери энергии и трехмерный профиль распределения потерь энергии на ионизацию для протонов с энергией 1 и 100 МэВ в структуре $\text{SiO}_2 - \text{Si}$. Аналогичные зависимости для ионов железа с энергией 30 и 100 МэВ при взаимодействии со структурой $\text{Al} - \text{Si}$ представлены на рис. 3.

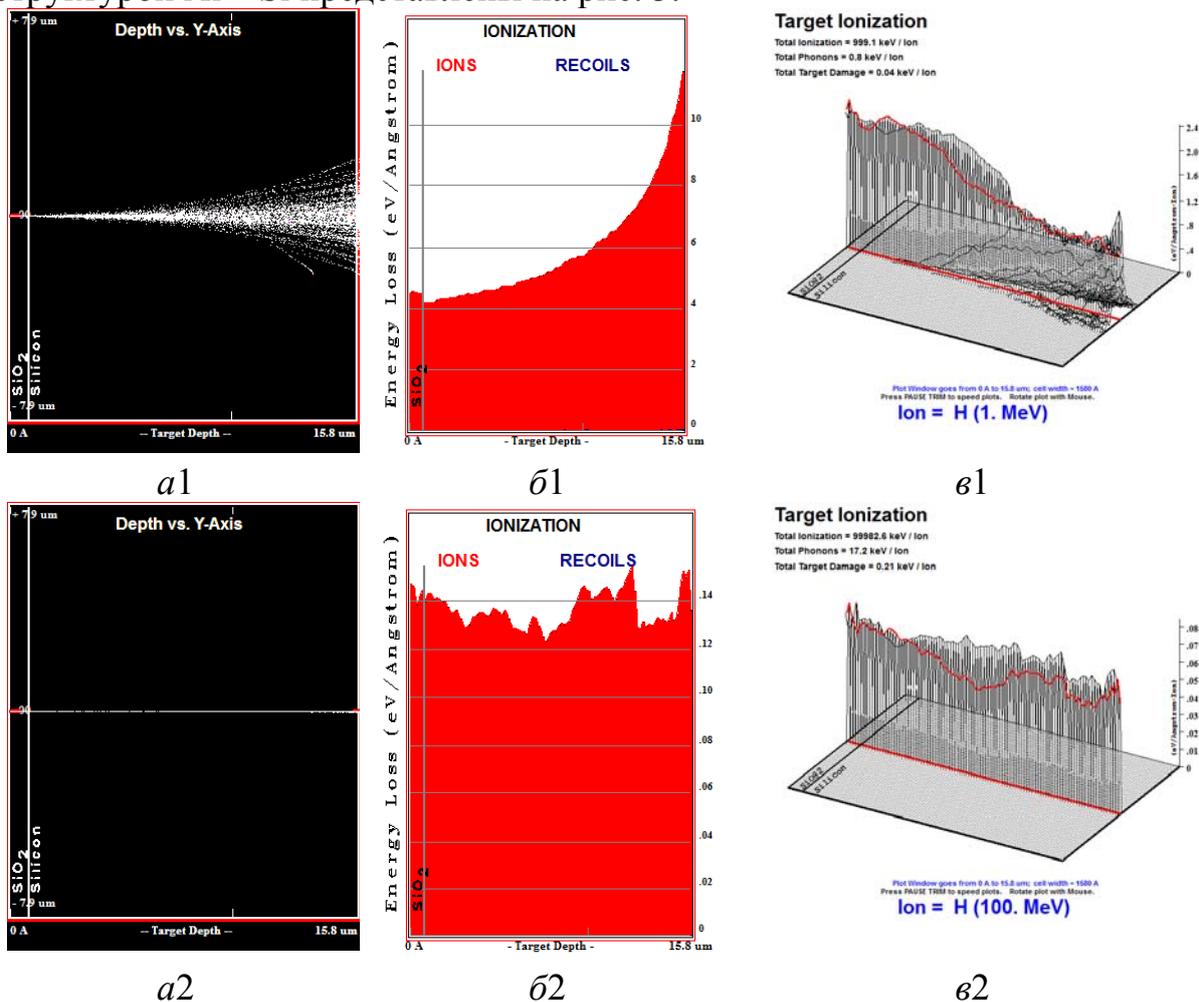


Рис. 2. Треки (а), ионизационные потери частиц (б) и трехмерный профиль ионизационных потерь энергии (в) для протонов в структуре $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ для энергий 1 МэВ (1) и 100 МэВ (2)

Расчеты показывают, что характер взаимодействия протонов с двумя типами структур практически идентичен и основной вид потерь энергии частицы приходится на ионизацию. Выделение энергии при бомбардировке структур протонами с энергией 1 МэВ происходит в основном в эпитаксиальной пленке и скрытом слое структуры с максимумом распределения

вблизи нижней границы скрытого слоя (средний пробег протона в структуре около 14,5 мкм). Для протонов с энергиями 30 МэВ и 100 МэВ пробег значительно превышает толщину рассматриваемой области, и ионизационные потери энергии распределяются практически равномерно по всей толщине эпитаксиальной пленки и скрытому слою.

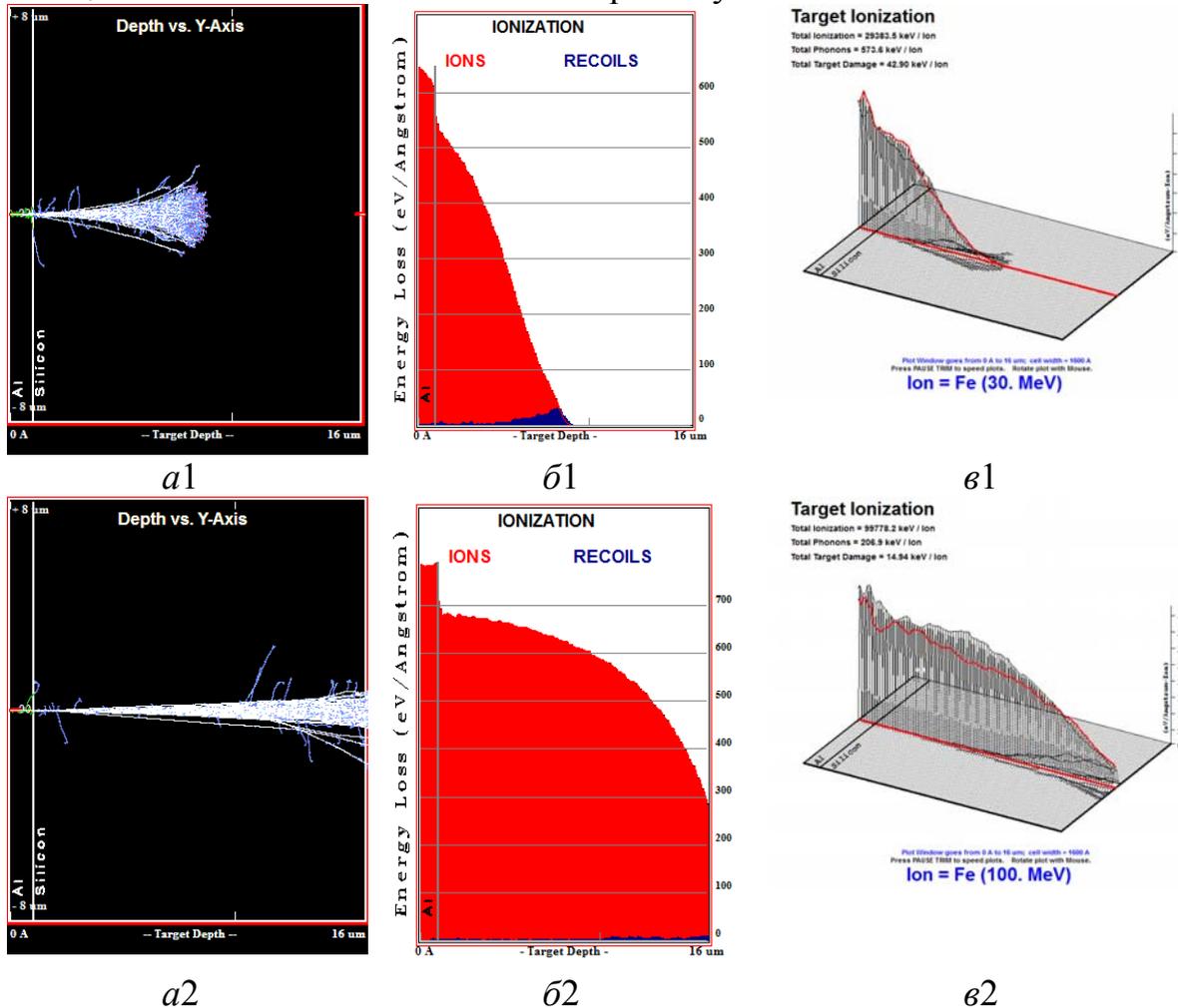


Рис. 3. Треки (а), ионизационные потери (б) и трехмерный профиль потерь (в) для ионов железа в структуре Al – Si для энергий 30 (1) и 100 МэВ (2)

Вследствие большой атомной массы иона Fe^+ поглощение ионов происходит в объеме эпитаксиальной пленки и скрытого слоя структуры, причем для ионов Fe^+ с энергией 1 МэВ потери энергии наблюдаются либо непосредственно в слое Al, либо вблизи границы раздела $SiO_2 - Si$. При взаимодействии ионов железа с энергиями 30 МэВ и 100 МэВ потери энергии на ионизацию значительны. Это обстоятельство может быть решающим фактором в возникновении сбоев при функционировании интегральной микросхемы. Расчеты показывают, что 99,9 % потерь энергии ионов приходится на ионизацию в слоях структуры для рассмотренных случаев.

По результатам моделирования процессов взаимодействия ионов с исследуемыми структурами можно вычислить число электронно-дырочных пар, которые образуются в активной области элементов кри-

стала микросхемы, и, следовательно, можно оценить величину суммарного избыточного заряда, поступающего в активную область транзисторов. Результаты расчетов представлены в таблице.

Как видно из таблицы наиболее критичные режимы, которые могут возникнуть при взаимодействии одиночных частиц соответствуют бомбардировке протона с энергией 1 МэВ и иону железа с энергией 100 МэВ. Поэтому в дальнейших расчетах определялись параметры импульсов тока соответствующих этим режимам.

Влияние корпуса микросхемы на характер взаимодействия заряженных частиц с кристаллом ИС учитывают путем добавления в структуру слоя никеля, толщиной 200 мкм, имитирующего крышку металлокерамического корпуса микросхемы.

Моделирование процесса взаимодействия заряженных частиц со структурой, включающей корпус микросхемы, показало, что ионы с атомной массой больше протона и энергией менее 100 МэВ полностью поглощаются крышкой корпуса микросхемы.

Таблица. Результаты расчетов паразитных зарядов в структурах.

Тип структуры	Тип иона	Энергия иона, МэВ	Иониз. потери энергии, эВ/(ангстрем ион)	Длина трека, мкм	Число эл.-дырочных пар	Суммарный заряд, Кл
SiO ₂ -Si	H ⁺	1	1,02	15	1,5 10 ⁵	2,2 10 ⁻¹⁴
SiO ₂ -Si	H ⁺	30	0,35	15	5,3 10 ⁴	8,4 10 ⁻¹⁵
SiO ₂ -Si	H ⁺	100	0,14	15	2,1 10 ⁴	3,4 10 ⁻¹⁵
Al-Si	H ⁺	1	1,4	15	2,1 10 ⁵	3,4 10 ⁻¹⁴
Al-Si	H ⁺	30	0,12	15	1,8 10 ⁴	2,9 10 ⁻¹⁵
Al-Si	H ⁺	100	0,05	15	7,5 10 ³	1,2 10 ⁻¹⁵
SiO ₂ -Si	Fe ⁺	1	30	0,6	1,8 10 ⁵	2,9 10 ⁻¹⁴
SiO ₂ -Si	Fe ⁺	30	250	8,27	2,07 10 ⁷	3,3 10 ⁻¹²
SiO ₂ -Si	Fe ⁺	100	650	15	9,8 10 ⁸	1,6 10 ⁻¹¹
Al-Si	Fe ⁺	1	-	-	-	-
Al-Si	Fe ⁺	30	500	8,27	4,1 10 ⁷	6,6 10 ⁻¹²
Al-Si	Fe ⁺	100	300	15	4,5 10 ⁷	7,2 10 ⁻¹²

Литература

1. Г.А. Мустафаев, Д.В. Панченко, В.А. Панченко. Аппроксимация функции ионизационных потерь энергии протонов в кремнии / Материалы Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». Нальчик, 2009. С. 121-124.
2. J.F. Ziegler. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010) / J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 2010, Vol. 268, P. 1818-1823.

ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИИ ПРИМЕСИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ МОП-ПТ

Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Изготовление тонкопленочных транзисторов на основе поликристаллического кремния, широко применяющихся при создании схем адресации в ЖК – индикаторных панелях сопряжено с необходимостью формирования мелких областей исток – сток с высоким уровнем легирования. В связи с этим в работе проведено исследование процесса лазерного легирования при создании МОП - структур. Процесс лазерного легирования структур схематически показана на рис. 1.

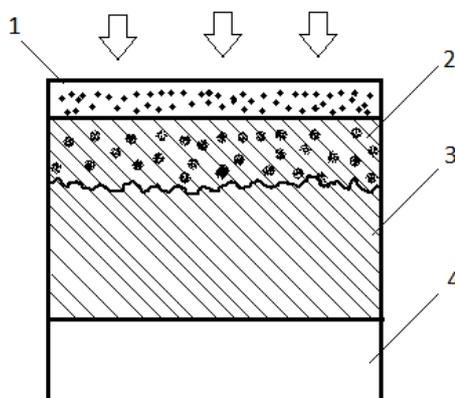


Рис. 1. Процесс лазерного легирования структур. 1 – легирующая примесь, 2 – расплавленная с помощью лазера зона в легированной пленке, 3 – тонкая пленка кремния, 4 – подложка

Слои α – Si:H формируют методом ПФХО в плазме при температуре $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, слои поликристаллического Si – испарением в вакууме при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Пленку с легирующей примесью наносят методом центрифугирования. После облучения прозрачной для лазерного луча легирующей пленке происходит локальное подплавление пленки кремния, и в эту область поступает бор и фосфор из легирующей пленки. Концентрацию и профиль легирования регулируют путем изменения общего количества импульсов лазерного излучения и плотности его энергии. Длительность лазерных импульсов составляла 35 нс, длина волны 308 нм, плотность энергии в импульсе $100\text{-}500\text{ мДж/см}^2$.

Исследования показали, что слоевое сопротивление (Ом на квадрат) уменьшается с ростом плотности энергии лазерного излучения. Для кремния, легированного фосфором, отмечено более резкое снижение слоевого сопротивления с ростом плотности энергии, чем в случае легирования бором (рис. 2).

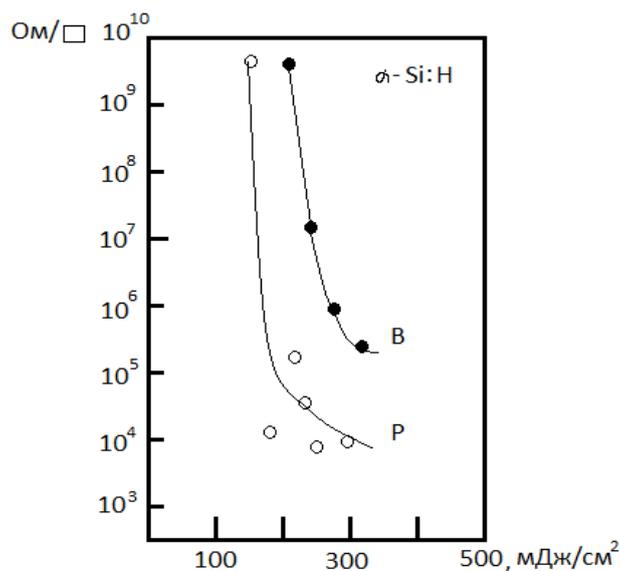


Рис. 2. Зависимость слоевого сопротивления от плотности энергии: ○ - для кремния легированного фосфором, ● - для кремния легированного бором

Это объясняется, по-видимому, разным соотношением подвижностей электронов и дырок для этих примесей, а также различной их концентрацией в легирующей пленке. Сильнолегированные поликристаллические пленки кремния были получены при плотности энергии в 150-200 мДж/см², в то время как для аналогичного легирования пластин кремния требуется плотность энергии 600-1500 мДж/см².

Распределение концентрации ионов фосфора по глубине слоя α – Si:H при воздействии импульсов лазерного излучения различной интенсивности показывает, что с увеличением плотности энергии глубина проникновения и поверхностная концентрация примеси растут, при этом росту поверхностной концентрации способствует увеличение длительности плавления, а росту глубины перехода – увеличение глубины области расплавления. Предложена модель диффузионной способности примеси в расплавленном кремнии. Согласно этой модели в поликристаллической кремнии примесь сначала диффундирует в расплав, а после затвердевания она диффундирует вдоль границ зерен, причем скорость диффузии бора и фосфора по границам зерен примерно на два порядка выше, чем в монокристаллическом кремнии.

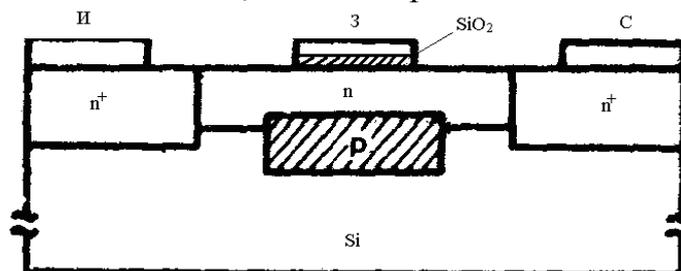
В целом проведенные исследования показали возможность получения высоких уровней легирования (порядка 3*10¹⁹ см⁻³) при плотности энергии 150÷200 мДж/см². Минимальное значение слоевого сопротивления достигается при 200 мДж/см² для α – Si:H и при 300 мДж/см² - для поликремния, что вполне приемлемо для формирования мелкозалегающих областей истока и стока в тонкопленочных транзисторах.

ПОЛЕВЫЕ ТРАНЗИСТОРЫ СО СКРЫТЫМ СЛОЕМ

Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г., Хатухов А.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Повышение однородности параметров полевых транзисторов является актуальной задачей, так как высокая однородность обеспечивает создание БИС и СБИС повышенной надежностью [1-3]. В связи с этим разработана технология обеспечивающая более высокую однородность параметров полевых транзисторов (ПТ) по сравнению с обычной технологией создания приборов на полуизолирующей подложке. Основным параметром, которым характеризовалась однородность структур, было выбрано пороговое напряжение, т.к. его величина весьма чувствительна к концентрации носителей и толщине канала. Для исследования была сформирована структура ПТ со скрытым p - слоем показанная на рис. 1. p - слой компенсирует флуктуации уровня легирования в области активного n - слоя, что приводит к уменьшению влияния толщины канала и, следовательно, порогового напряжения прибора. Активный n - канал и n^+ - области формировались путем локального легирования подложки, ионами фосфора P^+ энергией 60-80 кэВ и дозой- $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ для n - слоя и $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ для n^+ областей. Затем следовал отжиг при температуре 850°C в течение 20 мин в атмосфере H_2 с добавкой 0,2% AsH_3 . Скрытый p - слой формировался путем легирования подложки ионами Be с энергией 105-135 кэВ и дозой $(2-5) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ с последующим отжигом при температуре 700°C в течение 20 мин в атмосфере чистого H_2 . Для создания контактов к истоку и стоку использовалась металлизация AuGe/Ni/Au , для затвора- Ti/Pt/Au .

Рис. 1. Структура полевого транзистора со скрытым p - слоем

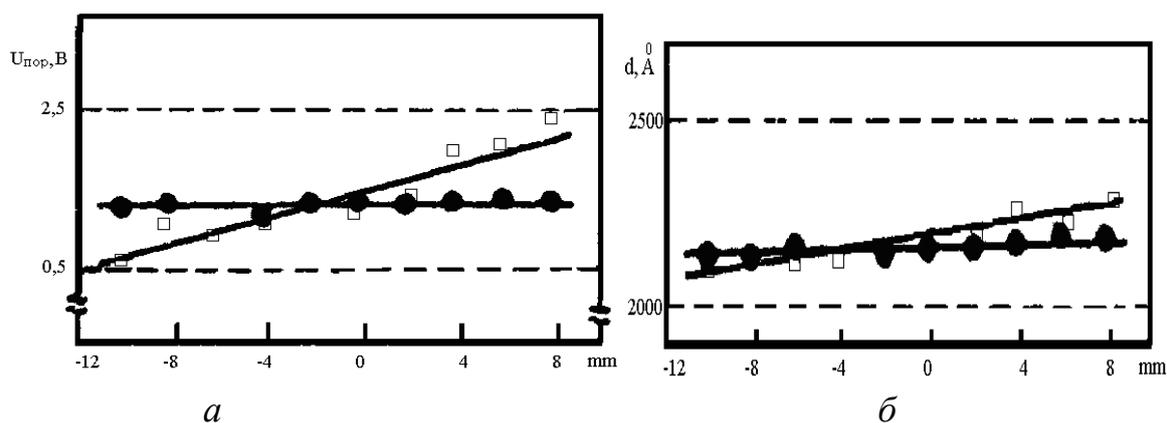


Рис. 2. Зависимости порогового напряжения (а) и толщины канала (б) от положения структуры ПТ на подложке для обычного ПТ (\square) и ПТ со скрытым p – слоем (\bullet)

Структура ПТ (рис.1) отличается низкой величиной стоковой проводимости, т.к. p - переход имеет более высокую по сравнению с $n-i$ переходом контактную разность потенциалов и поэтому более эффективно препятствует распространению стокового поля в канал под затвором. Максимальная крутизна ВАХ прибора составляет 90 мА/В мм при напряжении исток - сток 2В. Имплантация ионов Ве сквозь n – канал не приводит к деградации статических и высокочастотных параметров ПТ. На рис.2 приведены графики зависимости порогового напряжения $U_{пор}$ и толщины канала d от положения структуры ПТ на подложке для обычного ПТ (\square) и прибора со скрытым p - слоем (\bullet). Из сравнения этих графиков очевидна более высокая воспроизводимость параметров ПТ по пластинке при использовании скрытого p - слоя под каналом.

Литература

1. Смирнов Ю.А., Соколов С.В., Титов Е.В. Основы нано – и функциональной электроники. С.- Пб.: Лань, 2013, 320 с.
2. Игнатов А.Н. Микросхемотехника и нанoeлектроника. С.- Пб.: Лань, 2011, 528 с.
3. Попов В.Д., Белова Г.Ф. Физические основы проектирования кремниевых цифровых интегральных микросхем в монолитном и гибридном исполнении. С.- Пб.: Лань, 2013, 208 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ФТОРА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ МДП-СТРУКТУР

Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г., Уянаева М.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Для повышения надежности оксида в МОП – структурах, снижения степени деградации свойств поверхности раздела оксид – полупроводник под действием горячих электронов и повышения напряжения диэлектрического пробоя формируют слои оксида различными способами это, соответственно, по-разному влияет на свойства поверхности при последующем окислении [1, 2].

Для создания МОП – структур проводили сухое термическое окисление в печи при 950°C с последующим напылением алюминиевых электродов затвора и отжигом в форминг – газе. Образцы для анализа поверхностных свойств получали термическим окислением, низкотемпературным окислением в O_2 при воздействии УФ – излучения. Для создания инжекции горячих электронов структуры подвергали воздействию поля высокой напряженности.

Анализ зависимости напряжения плоских зон и плотности поверхностных состояний от потока горячих электронов с затвора, свидетельствует о том, что в наибольшей степени к воздействию горячих электронов устойчивы образцы обработанные HF. Для образцов обработанных HF, на которой затем УФ/ O_2 обработкой формировали слой оксида, отмечено усиление пика фтора и его сдвиг из исходной позиции, соответствующей соединению SiF_x , в направлении движения энергии связи, характерной для оксифторида [(F)-O-Si]. Использование других методов окисления также показало образование оксифторидов, следовательно, окисление обработкой HF поверхности сопровождается появлением оксифторидных комплексов, не зависимо от применяемого способа окисления.

Появление оксифторида кремния может быть связано либо с поверхностными группами, в которых фтор еще соединен с атомами кремния (при наличии соседнего атома кислорода), либо с группами, в которых фтор непосредственно присоединен к кислороду. Увеличение концентрации фтора в приповерхностной области в процессе окисления свидетельствует о том, что происходит постоянная миграция фтора к поверхности раздела и внедрение его в растущий оксид.

Профиль распределения фтора в оксиде должен зависеть от режима процесса окисления и от его диффузии через поверхность раздела и в слое оксида. Так в неорганических оксидах, в которых фтор легко замещает кислород благодаря сходным размерам анионов O^{2-} и F^- с перегруппировкой атомов, позволяет обеспечить нейтральность суммарного заряда, нарушающуюся вследствие разного зарядового состояния этих анионов.

После обработки HF образцы характеризуются наличием поверхностного слоя водорода, и подповерхностным размытым слоем фтора. Связи Si – H и Si – F при окислении образуют связанные и несвязанные SiO структуры, а также гидроксильные и оксифторидные радикалы. Такой смешанный слой становится поверхностью раздела для растущего оксида, и при дальнейшем окислении будет происходить миграция кислорода через фторированный оксид с расходом очередного слоя кремния. Таким образом, в зависимости от способа предварительной обработки образца, могут быть получены различные профили распределения фтора на границе раздела SiO₂/ Si, что по-разному скажется на надежности МОП – структуры. Наличие фтора в объеме оксида может привести к изменению величины фиксированного заряда при инжекции горячих электронов и, тем самым - к изменению величины сдвига напряжения плоских зон, в то время как фтор на поверхности раздела влияет на генерацию ловушек. Улучшение надежности за счет обработки поверхности фторсодержащими соединениями перед окислением может быть продемонстрировано на МОП – приборах [2]. Дальнейшая оптимизация МОП – приборов по этому параметру будет зависеть от возможности контроля глубины профиля распределения фтора и его связывания в радикалы оксифторидов.

Литература

1. Зи С. Технология СБИС. Кн. 2. М.: Мир, 1986, - 453 с.
2. Р.Ш. Тешев, А.Г. Мустафаев, М.М. Уянаева, Г.А. Мустафаев, Н.В. Черкесова Характеристики транзистора при имплантации фтора// Материалы международного научно-методического семинара «Флуктуационные и деградиационные процессы в полупроводниковых приборах». М., 2013. С. 245-247.

ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКИЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ
ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ С ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ
Кармоков А.М., Карамурзов Б.С., Молоканов О.А., Бешалиев М.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Проведена оценка обнаружительной способности пироэлектрической пленки $PbTiO_3$ в зависимости от температуры, толщины пленки и от коэффициента поглощающей способности пленки. Разработана топология пироэлектрической матрицы.

Ключевые слова: пироэлектрическая матрица, пленка, обнаружительная способность, эквивалентная мощность шума, фотоприемник

Для регистрации и визуализации теплового излучения с длинами волн до 15 мкм в настоящее время разрабатываются новые материалы и устройства на болометрах, ПЗС и пироэлектриках [1—3]. Разрешение и чувствительность прибора в основном зависит от материала и конструкции мишени. В последние годы проводятся разработки новых материалов, в частности пироэлектриков в виде пленок. Разработка пироэлектрических матриц с высоким разрешением и чувствительностью является важной задачей.

Основными достоинствами пироэлектрических приемников по сравнению с болометрами и термоэлементами являются [4]: малая инерционность приемника теплового излучения $\tau_{\text{пэл}} = 10^{-5} \dots 10^{-7}$ с; независимость порога чувствительности от величины приемной площадки; возможность регистрации изменения температуры ($10^{-7} \dots 10^{-8}$ С). И самое главное — не требуется использование источника питания, основного источника шума в подобных устройствах.

В настоящей работе предлагаются варианты создания пироэлектрических матриц для преобразователей инфракрасного излучения (тепловое излучение) с длинами от 8 до 14 мкм. Наиболее перспективным и экономически выгодным является создание матричных фотоприемников, выполненных по планарной интегральной технологии [2], с применением традиционных технологических процессов интегральной микроэлектроники.

Для указанного диапазона длин волн германий, поверхность которой обработан специальным способом, имеет коэффициент пропускания $\sim 95\%$, поэтому для формирования чувствительных элементов матрицы предпочтителен использование германиевой пластины, а также оптическую систему следует выбирать из этого материала. В настоящее время используют различные варианты материалов подложек, такие как сапфир, кремний и др.

При создании чувствительных элементов пироэлектрической матрицы для уменьшения общего фона и повышение чувствительности ячейки

наиболее перспективным является создание матрицы из полевых транзисторов с геометрическими размерами затвора, совмещенными с размерами пироэлектрической ячейки. Это обеспечивает эффективную предварительную обработку и считывание фотоэлектрических сигналов.

В пироэлектриках внутренний шум обусловлен тепловым шумом Джонсона сопротивления приемника. В пределах полосы пропускания фотоприемника инфракрасного излучения эквивалентная мощность шума описывается соотношением [4]:

$$NEP = \frac{g_0}{p\omega_l e} \sqrt{\frac{4kT}{R_p}}, \quad (1)$$

где g_0 – коэффициент теплопередачи на единицу площади, p – поляризация, ω_l – граничная круговая частота, определяемая тепловым запаздыванием, e – заряд электрона, $R_p = \rho(d/A)$ – сопротивление пироэлектрика, (ρ – удельное сопротивление (d – толщина, а A – площадь поверхности пластины), k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. В функциях параметров пластины пироэлектрика это соотношение имеет вид

$$NEP = \frac{C'}{pe} \sqrt{\frac{4kTAd}{\rho}}, \quad (2)$$

где C' – удельная теплоемкость пластины.

Отсюда обнаружительная способность пироэлектрического элемента D^* матрицы, с помощью которой оценивается работоспособность прибора, записывается в виде:

$$D^* = \frac{\sqrt{A}}{NEP} = \frac{pe}{C'} \sqrt{\frac{\rho}{4kTd}}, \quad (3)$$

Используя эти соотношения получены зависимости эквивалентной мощности шума (рис.1) и обнаружительной способности (рис. 2) от температуры и толщины фоточувствительного элемента пироэлектрика $PbTiO_3$. Для расчетов температурной зависимости эквивалентная мощность шума и обнаружительной способности пироэлектрического элемента значения плотности, теплоемкости и поляризации были заимствованы из [5-7]. Экспериментально полученные авторами зависимости для пироэлектрической пленки $PbTiO_3$ аппроксимируются следующими зависимостями: - температурная зависимость удельного сопротивления ($Om \cdot cm \cdot 10^9$) из [5]

$$\rho(T) = 3 \cdot 10^{-5} T^2 - 0,0497 \cdot T + 21,314, \quad (4)$$

зависимость молярной теплоемкости от температуры ($Дж/моль \cdot К$) из [6]

$$C(T) = -0,0001 \cdot T^2 + 0,2651T + 38,84, \quad (5)$$

температурная зависимость спонтанной поляризации ($мкКл/см^2$) пленок из [7]

$$P_s(T) = -4 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,0253 \cdot T + 10,576. \quad (6)$$

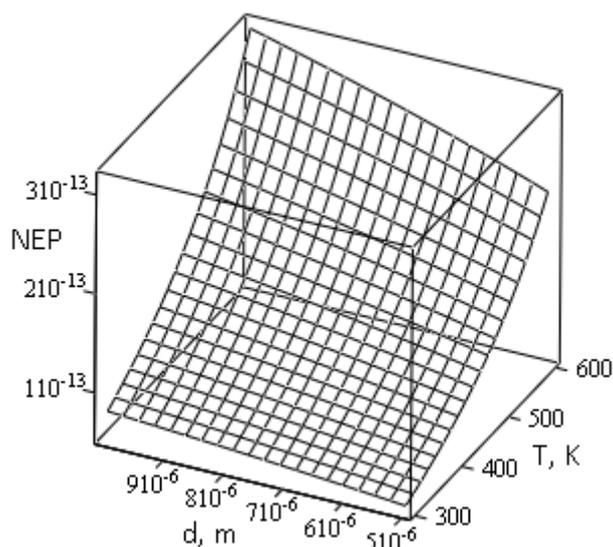


Рис 1. Зависимость эквивалентной мощности шума пьроэлектрической пленки PbTiO_3 от температуры и толщины элемента

Как видно из рис. 1. с увеличением температуры и толщины пленки эквивалентная мощность шума возрастает, а обнаружительная способность как и следовало ожидать увеличивается с уменьшением температуры и с уменьшением толщины пьроэлектрической пленки (рис. 2).

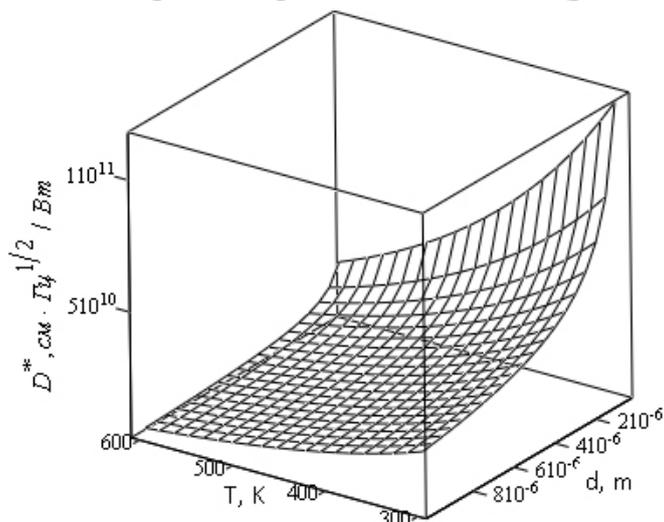


Рис. 2. Зависимость обнаружительной способности от площади и толщины фоточувствительного элемента пьроэлектрика PbTiO_3

На обнаружительную способность также сильно влияют коэффициент поглощения теплового потока поглощающего слоя. На рис. 3 представлена зависимость обнаружительной способности от толщины пьроэлектрической пленки и от коэффициента поглощения γ при температуре 300 К. При изменении коэффициента поглощения поглощающего слоя от 0,1-1 обнаружительная способность возрастает в несколько раз.

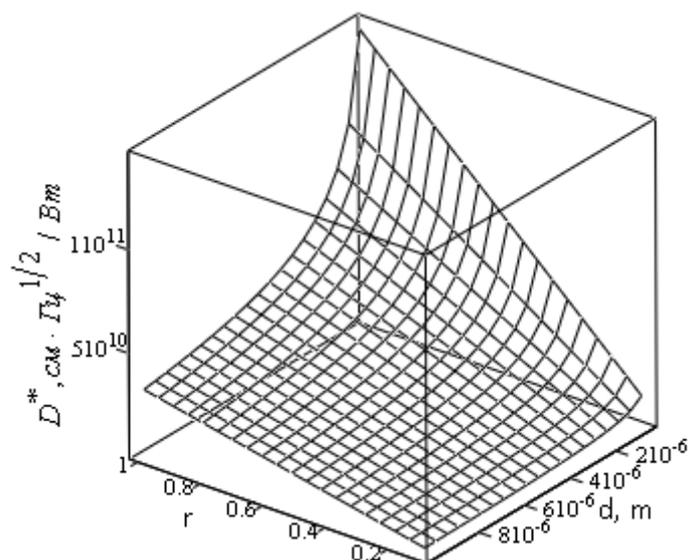


Рис. 3. Зависимость обнаружительной способности от толщины пироэлектрической пленки и от коэффициента поглощения γ при температуре 300 К

Как видно из уравнения (3) обнаружительная способность не зависит от площади пироэлектрического элемента. Поэтому при создании матрицы из пироэлектрических пленок, размеры пироэлектрических пленок будут ограничиваться длиной волны регистрируемого теплового излучения. Исходя из этих соображений разработана: структура, топология (рис.4) технологический маршрут создания пироэлектрической матрицы.

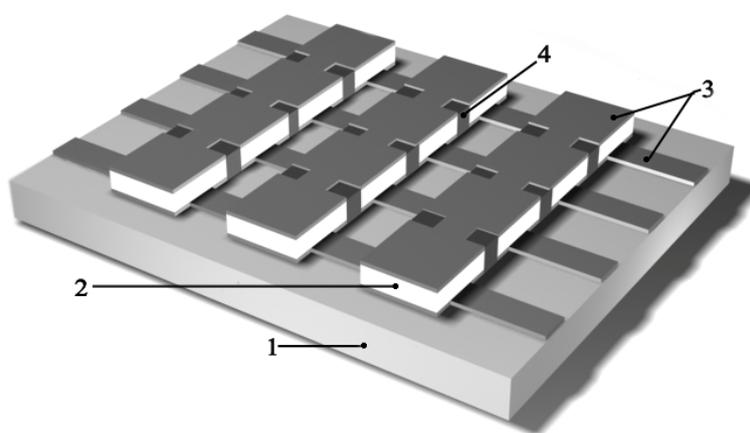


Рис. 4. Схематическое изображение части структуры пироэлектрической матрицы: 1 – подложка из германия; 2 – пироэлектрическая ячейка; 3 – верхний и нижний электроды и шины; 4 – межэлементная изоляция

Разработана структура и маршрут технологического процесса формирования пироэлектрической матрицы с площадью ячеек 15×15 мкм и толщиной 1—2 мкм.

Таким образом, путем анализа полученных данных установлено, что с увеличением температуры и толщины пленки эквивалентная мощность

шума возрастает, а с уменьшением толщины пленки и температуры обнаружительная способность увеличивается и не зависит от площади ячейки. С увеличением коэффициента поглощения поглощающего слоя обнаружительная способность возрастает в несколько раз.

Литература

1. Буткевич В.Г., Бочков В.Д., Глобус Е.Р. Фотоприемники и фотоприемные устройства на основе поликристаллических и эпитаксиальных слоев халькогенидов свинца // Прикладная физика. 2001, № 6, с. 66-112.
2. Бочков В.Д. Бычковский Я.С., Дрожников Б.И., Кондюшин И.С., Кошавцев Н.Ф. Матричные фотоприемники на основе халькогенидов свинца // Прикладная физика. 2013, № 6, с. 42-47.
3. Илюшин В.А. Многоэлементные фотоприемные устройства и тепловизоры. Уч. пособ. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2003. 1– 17 с.
4. Нанотехнология для систем безопасности
<http://www.do.nano.fcior.edu.ru>
5. Jassim Mohammed Yaseen The effect of temperature on the dielectric properties of Lead Titanate $PbTiO_3$, College of Basic Education Researchers // Journal Vol.11 No.3, p. 752-758
6. Михалева Е.А., Флеров И.Н., Горев М.В., Молокеев М.С., Черепяхин А.В., Карташев А.В., Михашенок Н.В., Саблина К.А. Калорические характеристики $PbTiO_3$ в области сегнетоэлектрического фазового перехода // ФТТ, 2012, том 54, вып. 9. С. 1719-1726.
7. Сидоркин А.С., Солодуха А.М., Нестеренко Л.П., Рябцев С.В., Бочарева И.А., Г.Л. Смирнов. Диэлектрические свойства $PbTiO_3$ // ФТТ, 2004, том 46, вып.10. С. 1841-1844.

THERMAL ENERGY ELECTRONIC-OPTICAL
CONVERTER ON THE BASIS OF PYROELECTRIC MATRIX
Karmokov A.M., Karamurзов B.S., Molokanov O.A., Beshaliev M.H.

Kabardino-Balkarian state university, Nalchik

Dependence detectivity of the $PbTiO_3$ pyroelectric film on the temperature, thickness and from absorption factor of a film had been counted. The topology of the pyroelectric matrix had been developed.

Keywords: *pyroelectric matrix, film, detectivity, noise-equivalent power, photodetector*

ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНАЯ СИСТЕМА ИСКУССТВЕННОГО
ОСВЕЩЕНИЯ РАСТЕНИЙ В ЗАЩИЩЕННОМ ГРУНТЕ
Карамурзов Б.С., Каздохов А.Д., Кармоков А.М., Молоканов О.А.

Кабардино-Балкарский госудаарственный университет, Нальчик

Ключевые слова: агросветильник, досветка, закрытый грунт, искусственное освещение, контроллер, светодиод, спектр света, физиология растений, фотосинтез, хлорофилл

Одной из важнейших проблем обеспечения жизнедеятельности человека в современном мире является разработка технологий производства высококачественных натуральных растительных пищевых продуктов. В связи с этим во многих странах ведутся направленные исследования особенностей влияния внешних воздействий на физиологию растений. Отечественная школа физиологии растений всегда обращала внимание на управление растительными организмами с целью повышения их продуктивности и пищевых качеств.

В настоящее время существует различные методы управления фотосинтезом растения, особенно в закрытых, управляемых агротехнических средах. Особое место в закрытых грунтах занимает управляемое освещением культурных сельскохозяйственных растений. Но до сих пор нет согласованной системы управления спектральным составом и интенсивностью освещения растений. Адаптивное управление спектральным составом освещения позволит определить оптимальные условия роста растения и получить сельскохозяйственную растительную продукцию высокого качества с одновременным увеличением урожайности.

В связи с этим в настоящей работе решалась задача: разработать и сконструировать новые автоматизированные устройства для управления освещенностью растений в закрытом грунте.

В настоящее время созданы несколько способов и устройств искусственного освещения растений в закрытом грунте [1-3] однако каждый из них имеет недостатки и не имеют возможности полностью реализовать естественные условия для каждого вида растения. В связи с этим в настоящей работе предлагается система интеллектуального освещения растений любого вида и на любой широте.

Предлагаемая интеллектуальная система [4] направлена на достижение следующего результата: обеспечение возможности автоматически изменять освещенность растительности в различных спектральных диапазонах с целью максимального приближения к естественным условиям освещенности растительности в зависимости от времени суток, времени года и географического места расположения растений (высокогорье, равнина, низменность, северные приполярные районы и др.).

Это достигается использованием устройства, обеспечивающего комфортное и полноценное искусственное освещение помещений, путем изменения интенсивности и спектра излучения на протяжении суток по предварительно заданному закону, дополняющему спектр и интенсивность местного естественного освещения до спектра и уровня освещенности, характерных для предварительно заданной географической зоны.

Освещение реализуется на основе светодиодного источника света, наиболее удобного для автоматического регулирования интенсивности излучения (освещенности) и подбора необходимого спектрального состава.

Устройство для организации искусственного освещения, позволяет изменять в течение суток по заранее заданному закону режим светового излучения, характеризуемый продолжительностью, интенсивностью и спектром излучения. Режим предварительно назначен так, чтобы вместе с местным естественным освещением образовать режим освещения, включающий интенсивность, продолжительность и спектр, характерный для предварительно назначенной географической зоны.

Режим освещения рассчитывается исходя из следующих параметров.

Продолжительность дня в течение года меняется по периодическому закону и в зависимости от географической широты местности. Часовой угол $\Delta\lambda$ восхода и захода Солнца вычисляется по формуле

$$\cos \Delta\lambda = -tg\varphi tg\delta, \quad (1)$$

где φ — географическая широта местности; δ — склонение Солнца, которое равномерно меняется в течение года.

Интенсивность освещения Солнцем поверхности Земли также меняется по определенному закону. Интенсивность освещения какой-либо поверхности определяется как количество световой энергии, падающей на единицу площади этой поверхности в одну секунду.

Блок управления системой генерирует сигнал соответствующий оптимальным интенсивности освещения и его спектрального состава и долготе дня для данного вида растения, сравнивает это значение с измеренными значениями интенсивности освещения и его спектра внутри теплицы. Разность между оптимальными значениями интенсивности освещения и его спектрального состава компенсируют с помощью светодиодных светильников. Блок управления системой регулярно опрашивает все датчики и формирует корректирующие сигналы, при помощи которых параметры освещения обеспечивают режим освещенности приближенный к режиму места происхождения выращиваемого растения.

Изменение продолжительности светового дня от времени года для разных географических широт представлено на рис. 1. Зависимость суммарного среднемесячного излучения Солнца от географической широты местности представлена на рис. 2.

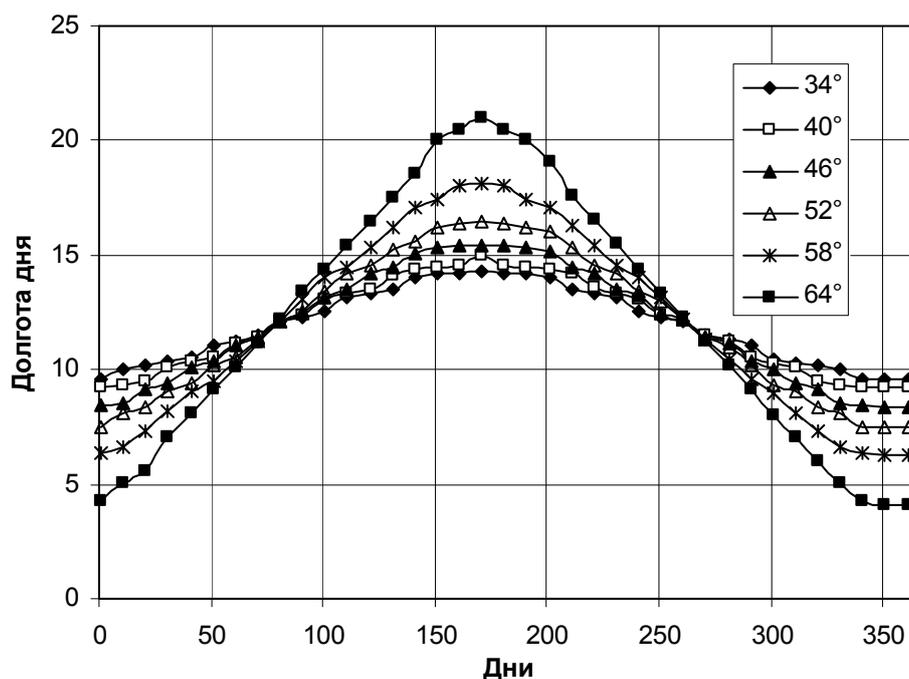


Рисунок 1. Продолжительность светового дня в зависимости от времени года для разных географических широт

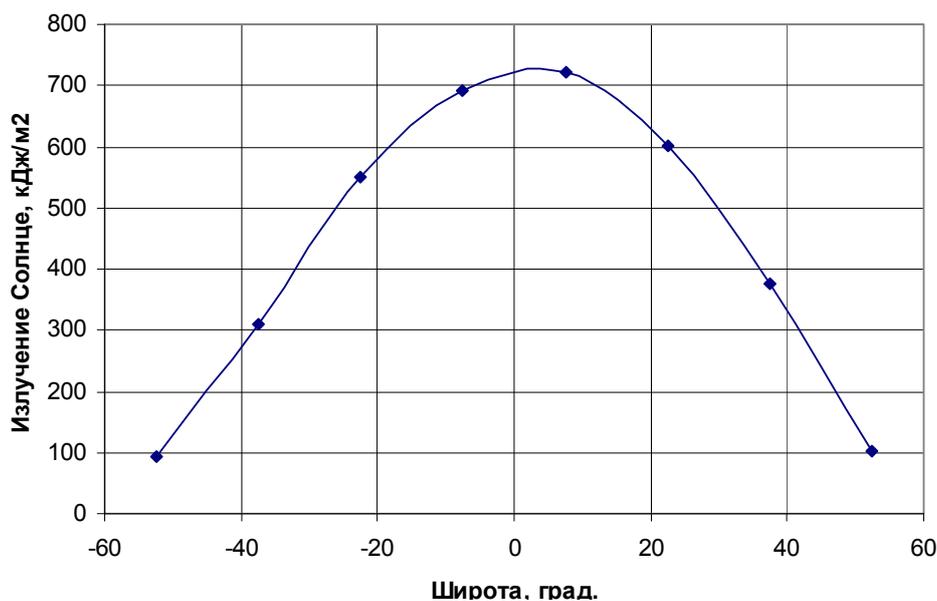


Рисунок 2. Зависимость суммарного среднемесячного излучения Солнца от географической широты местности

На величину естественной освещенности большое влияние оказывает характер облачности. Наличие облачности вызывает значительное увеличение рассеянного излучения. В связи с этим при конструировании автоматизированной светодиодной системы освещения учитывается закономерность освещения поверхности земли на данной широте. Например, широта местности, на которой располагаются города Москва, Нальчик и Тель-Авив составляет $55^{\circ}45'$, $43^{\circ}31'$ и $32^{\circ}067'$ соответственно. С учетом

этого в программу закладывается закон изменения длительности дневного и ночного времени суток и интенсивность освещения растения на данной широте в течение года. С учетом этих зависимостей автоматически корректируется интенсивность облучения данного вида растения от стадии рассады до полного созревания растения или плода независимо от времени года, т.е. можно выращивать любой вид растения в любое время года. Таким образом, устройство дает возможность выращивать любой вид растения в любое время года на любой широте независимо от естественных условий и длительности дня. Корректировка на облачность и рассеяние лучей атмосферой и покровом теплицы осуществляется блоком управления путем расчета разности естественной освещенности растения и требуемой в соответствии с освещенностью в месте его происхождения на данной стадии его роста.

Если для данной сельскохозяйственной культуры известны значения (исходя из агротехнических условий) спектральной потребности и периодичности суточного освещения на весь период выращивания, они вводятся в блок управления. При неизвестности таких значений необходимая освещенность для данного вида растения рассчитывается по уравнению (2), с учетом широты и природно-климатических условий местности благоприятного созревания.

В зависимости от оптимальной потребности каждого вида растения спектральный состав и интенсивность излучения системы освещения корректируется непрерывно.

Вышеуказанный технический результат достигается тем, что в предлагаемой системе освещения растений на основе светодиодов различного спектра с блоком управления каждого спектра вводятся дополнительные элементы: многозональный датчик освещенности, измеряющий интенсивность и спектр освещенности; устройство для ввода даты и времени; блок управления, содержащий блок для ввода спектральной потребности сельскохозяйственной культуры в зависимости от даты и времени и блок вычитания разности между естественной и требуемой освещенностью растения. Затем сигналы от блока управления подаются на силовые ключи [5] для регулировки освещенности в теплице.

На рисунке 3 представлена общая схема автоматизированной системы искусственного освещения растений в защищенном грунте которая работает следующим образом.

В зависимости от природно-климатических условий местности, где располагается теплица (облака, туман, дождь, снег) интегральная интенсивность и спектральный состав падающего на Землю солнечного излучения сильно меняется. Поэтому предлагаемое устройство контролирует и корректирует все параметры, оказывающие влияние на растения в тепличных условиях.

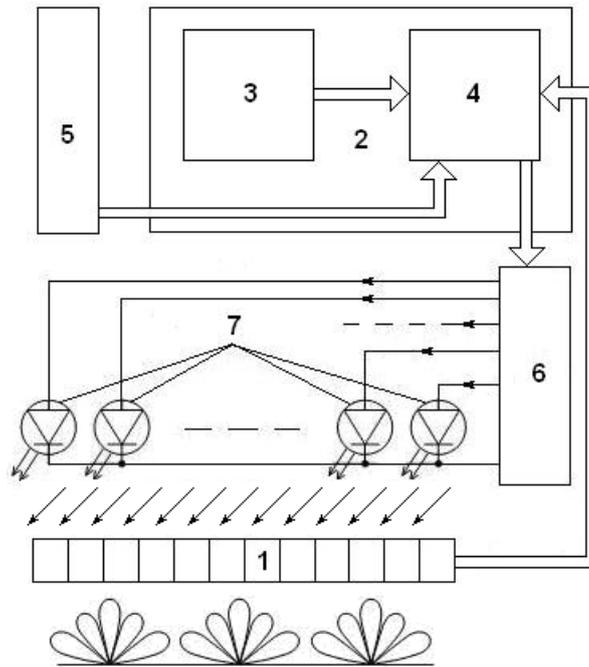


Рисунок 3. Автоматизированная система искусственного освещения растений защищенного грунта: 1 — многозональный датчик освещенности; 2 — блок управления; 3 — устройство формирования спектрального состава излучения, оптимального для вида растения с учетом срока выращивания; 4 — устройство вычисления разности измеряемых спектрального состава излучения и интенсивности излучения и их оптимальных значений с учетом срока выращивания; 5 — устройство на основе GPS для ввода времени и широты местности; 6 — блок силовых ключей для подключения и регулировки освещенности в теплице; 7 — многозональный светодиодный светильник; 8 — устройство формирования интенсивности освещения, оптимального для данной культуры и срока выращивания

Многозональный датчик освещенности 1 размещается непосредственно над растением, непрерывно регистрирует интенсивность и спектральный состав интегральной освещенности растения, т.е. суммарную освещенность от естественного и искусственного освещения. Из устройства 1 информация подается в блок управления системой 2.

Блок управления 2 содержит устройство формирования спектрального излучения 3 и интенсивности освещения 8, необходимых для данного растения, в зависимости от срока его выращивания (т.е. оптимальных значений этих параметров на i -й день роста растения).

Устройство для формирования необходимого спектрального состава освещения 3 представляет собой вычислительное устройство, выполненное с возможностью вычисления необходимого спектрального состава освещенности с использованием значения освещенности, определенного по формуле (2), в котором в виде таблицы хранится информация об измене-

нии во времени спектрального состава освещения, необходимого для оптимального созревания растения.

Устройство для формирования необходимой интенсивности освещения 8 реализовано на основе вычислительного устройства, выполненного с возможностью хранения и выдачи информации в виде таблицы повременного изменения интенсивности освещения, необходимого для оптимального созревания растения.

При этом в формулах и таблицах учитываются точные географические координаты места, в котором происходит выращивание растения, полученные с использованием GPS-приемника 5.

Блок управления 2 производит вычитание во входящем в его состав блоке 4 измеренных с помощью многозонального датчика 1 значений интенсивности освещенности и ее спектрального состава из оптимальных для роста растения и/или созревания плодов значений интенсивности освещенности и ее спектрального состава, поступающих на вход блока 4 из блоков 3 и 8.

Сигнал, пропорциональный значениям разности требуемых и текущих интенсивности и состава спектра освещенности из блока управления 2 поступает в блок ключей 6, который управляет питанием светодиодов в многозональном светильнике 7.

Многозональный светильник 7 представляет собой набор светодиодов, излучающих свет различных диапазонов длин волн с управляемой интенсивностью.

Таким образом, производится управление уровнем освещенности растений при помощи светодиодов с учетом естественного освещения. При этом исходный естественный спектр подвергается корректировке светодиодным освещением. В результате достигается максимальное приближение к естественным условиям освещенности (по ее интенсивности и спектральному составу) растительности, что в конечном итоге позволяет добиться повышения урожайности растений, выращиваемых в защищенном грунте (теплицах).

Оператор вносит в устройства 8 и 3 оптимальные значения соответственно интенсивности освещенности, спектрального состава излучения и длительность созревания сельскохозяйственной продукции. Затем с помощью этих данных и с учетом данных, получаемых с датчиков 1, 5, блок управления системы 2 корректирует естественную освещенность, подавая сигналы в устройство 7 через блок ключей 6.

Автоматическое регулирование интенсивности освещенности и ее спектрального состава, реализуемые в заявляемой системе, позволяют минимизировать участие персонала в работе системы освещения теплицы.

Предлагаемую автоматизированную систему освещения можно эффективно использовать на любой географической широте для выращивания любого вида растения. Для функционирования заявляемого устройства

с достижением заявленного технического результата для любого вида растения достаточно располагать информацией о широтах, в которых это растение произрастает в естественных условиях.

Устройство может управлять как одним светильником, так и всей осветительной системой теплицы. Таким образом, решается задача автоматизированного изменения освещенности в различных спектральных диапазонах с целью максимального приближения к естественным условиям освещенности растительности на известной стадии роста в зависимости от времени суток, времени года и географического места расположения растений (высокогорье, равнина, низменность, северные приполярные районы и др.).

Таким образом, интеллектуальная система искусственного освещения растений в защищенном грунте позволяет определять для любого вида растений с известной широтой местности его естественного произрастания оптимальные значения интенсивности освещенности и ее спектрального состава, а также длительность светового дня, для выращивания растения для каждого дня его роста, и обеспечивать выдерживание требуемых значений этих параметров при помощи многозонального датчика освещенности размещаемого в помещении с защищенным грунтом, GPS- приемника, задающего точные координаты местности, и использования многозональных светильников на основе светодиодов, позволяет автоматически изменять освещенность растительности в различных спектральных диапазонах, максимально приближая интенсивность освещения и его спектральный состав к естественным для выращиваемого растения условиям.

Литература

1. Патент РФ № 2326525 МПК А01G9/26, опубл. 20.06.2008 г.
2. Патент РФ 2397636 МПК А01G9/20, А01G9/00 опубл. 27.08.2010 г.
3. Заявка на изобретение PCT/RU 2009/000574, H05B 37/02, опубликовано 28.04.2011.
4. Заявка на полезную модель; 2012144009. Автоматизированная система искусственного освещения растений в защищенном грунте.
5. (Техническое описание электропривода ЭПБ2 Чебоксарского электроаппаратного завода, ИГФР.654.683.002 ТО, 1982, схема ГЛЦИ 656.121.093.ЭЗ. 2. Техническое описание электропривода ЭПБ3 Чебоксарского электроаппаратного завода, ИГФР.654.683.003 ТО, 1982, схема ГЛЦИ.656.125.028.ЭЗ., патент РФ №2103791, H02M1/08, H03K17/06, H02M1/092, опубликован 27.01.1998).

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ДОСВЕТКИ
РАСТЕНИЙ, ВЫРАЩИВАЕМЫХ В ЗАКРЫТОМ ГРУНТЕ
Карамурзов Б.С., Каздохов А.Д., Кармоков А.М., Молоканов О.А.,
Гуденко Ю.А., Шахраманьян М.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

***Ключевые слова:** агросветильник, досветка, закрытый грунт, искусственное освещение, контроллер, светодиод, спектр света, физиология растений, фотосинтез, хлорофилл*

В результате многочисленных исследований Темирязева [1] и лауреат Нобелевской премии Мелвин Калвин с сотрудниками [2] установил, что изменяя условия среды, можно регулировать соотношение продуктов фотосинтеза. Это позволяет направленно регулировать химический состав сельскохозяйственных растений и создавать условия для преимущественного синтеза углеводов, белков или жиров.

В настоящее время существует различные методы управления фотосинтезом растения, особенно в закрытых, управляемых агротехнических средах. Особое место в закрытых грунтах занимает управляемое освещением культурных сельскохозяйственных растений. Но до сих пор нет согласованной системы управления спектральным составом и интенсивностью освещения растений. Адаптивное управление спектральным составом освещения позволит определить оптимальные условия роста растения и получить сельскохозяйственную растительную продукцию высокого качества с одновременным увеличением урожайности.

В связи с этим в настоящей работе разработаны и сконструированы новые автоматизированные устройства для управления освещенностью растений в закрытом грунте [3].

Для осуществления поставленной цели, исходя из агротехнических соображений, разработан и изготовлен шестиканальный ШИМ-контроллер и трехканальный светодиодный светильник, хотя число каналов может выбрано любым.

Функциональная схема адаптивной системы досветки. Предлагаемая многозональная адаптивная система досветки содержит следующие аппаратные и программные компоненты.

1. Персональный компьютер.
2. Многозональная система светометрии.
3. Кабельные линии интерфейса RS-485.
4. Конвертер USB — RS-485
5. Контроллер и блок ключей на группу светильников.
6. Многозональные светильники.
7. Программы для компьютера.

8. Программы для контроллера системы светометрии и для контроллера светильников.

Система светометрии измеряет с помощью своего микроконтроллера поступающий к растениям световой поток в шести спектральных зонах и передает его на компьютер. Компьютер вычисляет необходимый уровень досветки и передает команды контроллеру светильников. Светильники управляются с помощью шестиканального блока ключей. Связь между компьютером, с одной стороны, и системой светометрии и светильниками, с другой стороны, осуществляется витой парой по интерфейсу RS-485, что позволяет управлять несколькими контроллерами по одной линии при ее длине до нескольких километров.

Многозональная система светометрии. В системе светометрии для цветоделения использован комплект зональных светофильтров фотоэлектрического концентрационного колориметра КФК-2МП. Спектральные характеристики использованных светофильтров приведены на рисунке 1 [4].

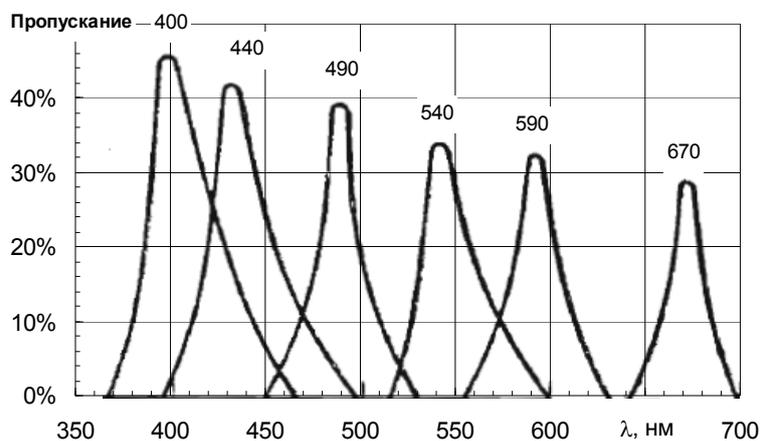


Рисунок 1. Спектральные характеристики комплекта зональных фильтров [4]

ШИМ-контроллер светильника. Схема принципиальная ШИМ-контроллера показана на рисунке 2 вместе с блоком ключей и светодиодной нагрузкой.

В качестве основы ШИМ-контроллера использован микроконтроллер DD1 типа PIC18F1330, который имеет небольшие размеры и малое энергопотребление, но, несмотря на это — высокое быстродействие и содержит расширенный универсальный последовательный асинхронный приемопередатчик EUSART.

Микроконтроллер имеет 6 выходов модуля ШИМ (выводы 8—13), которые используются для управления шестью независимыми спектральными каналами светильника. Тактовая частота 10 МГц формируется генератором на резонаторе Z1. Разъем ISP предназначен для программирования микроконтроллера.

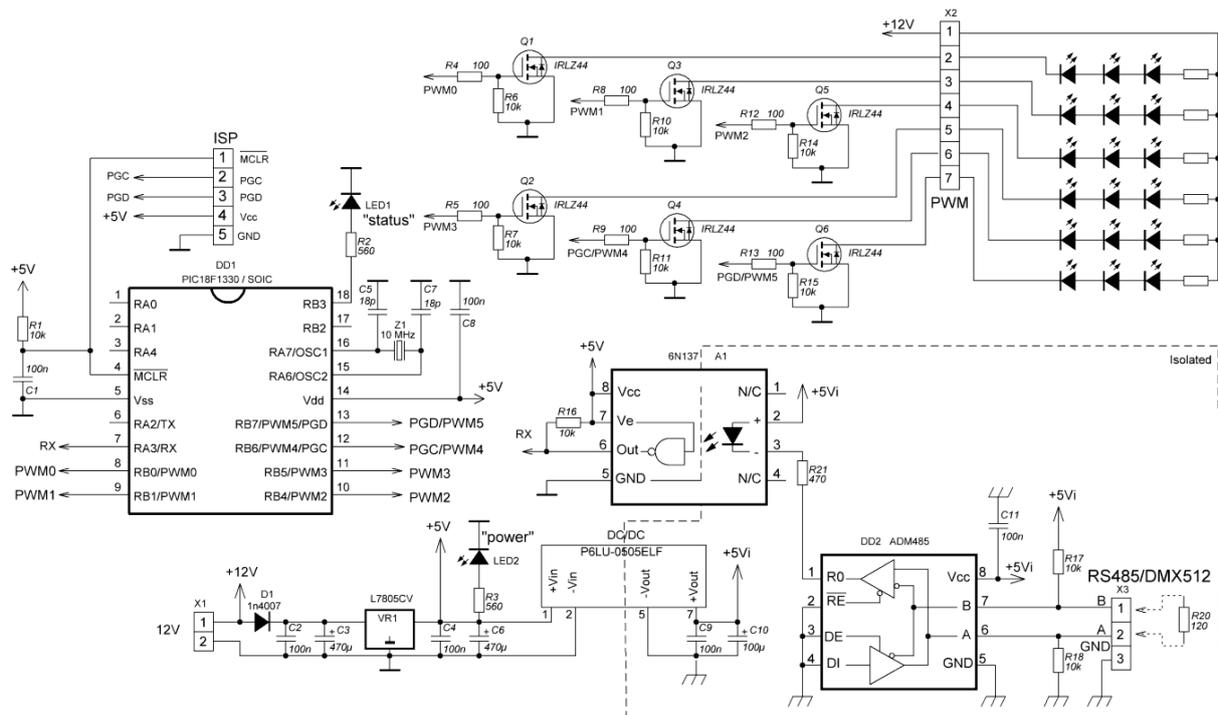


Рисунок 2. Схема принципиальная ШИМ-контроллера (вместе с блоком ключей и светодиодной нагрузкой)

Питание микроконтроллера осуществляется от линейного понижающего стабилизатора питания VR1 типа L7805CV, обеспечивающего на выходе стабильное напряжение 5 В при токе нагрузки до 1 А. Первичное питание 12 В поступает через разъем X1. Для защиты от переплюсовки системы питания контроллера служит диод D1 типа 1N4007. Питание гальванически развязанного интерфейса RS-485 обеспечивает преобразователь DC/DC (5 В/5 В) с гальванической развязкой типа P6LU-0505ELF.

С разъема X3 управляющие сигналы канала RS-485 поступают на приемник DD2 типа AD485 и через узел гальванической развязки A1 типа 6N137 подаются на вход (вывод 6) микроконтроллера. Резистор R20 необходим для согласования волнового сопротивления линии. Состояние контроллера индицируется светодиодами LED2 “power” и LED1 “status”.

В данном исполнении аппаратуры ШИМ-контроллер размещен в корпусе светильника, его питание 12 В осуществляется от того же источника, от которого питается светильник.

Блок многоканальных ключей. Для управления спектральными каналами светильника используются ключи на MOSFET-транзисторах Q1—Q6 типа IRLZ44 с максимальным током 50 А (см. рис. 2). Светодиодная нагрузка подключается через разъем X2. Использование этих ключей позволяет управлять с помощью одного шестиканального комплекта ключей светодиодными светильниками суммарной мощностью 2 кВт. В данном исполнении аппаратуры ключи интегрированы в плату ШИМ-контроллера. Однако при работе блока ключей на группу светильников возможно и целесообразно его размещение на групповом блоке питания.

Многозональный светильник. Для применения в экспериментальном светильнике выбраны полноцветные (RGB) светодиоды SMD-монтажа типа Foryard 5050RGB [5], в каждом корпусе которого расположен RGB-набор. Спектральные характеристики светодиодной матрицы Foryard 5050RGB, снормированные каждая на свой максимум, приведены на рисунке 4. Максимум излучения синего светодиода приходится на 465, зеленого — 520, красного — 630 нм.

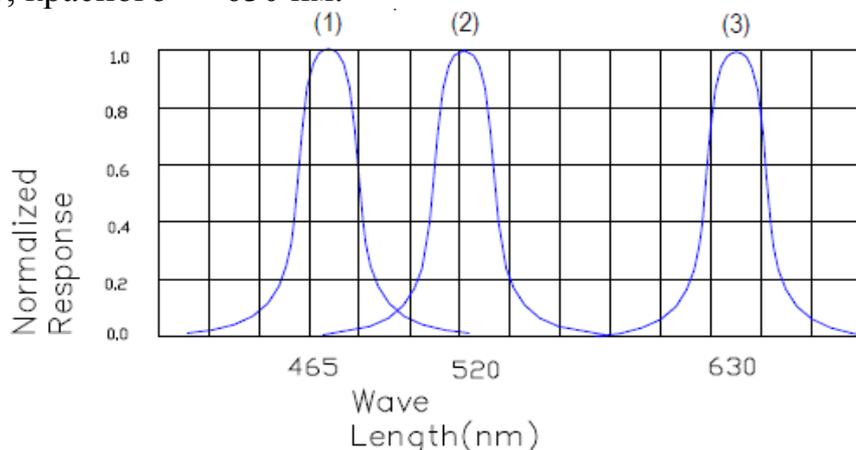


Рисунок 4. Спектральные характеристики светодиодной матрицы Foryard 5050RGB, снормированные каждая на свой максимум. Максимум излучения синего светодиода (1) приходится на 465, зеленого (2) — 520, красного (3) — 630 нм [4]

Выбранные диоды входят в состав светодиодной RGB-ленты типа HT SS-5050-RGB-T60-12V [5]. Лента состоит из пятисантиметровых модулей, которые между собой скоммутированы параллельно. При применении ленты ее можно резать, квантуя длину отрезков на 5-сантиметровые модули. Каждый модуль содержит по три светодиодных SMD-матрицы. Одноименные (R, G, B) диоды этих матриц соединены последовательно, и в каждую цепочку включен токоограничивающий SMD-резистор. Номиналы этих резисторов: $R_R=330$ Ом, $R_G=100$ Ом, $R_B=130$ Ом, где индексы R, G, B обозначают спектральные зоны Red, Green, Blue, соответственно). Рабочие токи цепочек диодов определяются формулой:

$$I_i = \frac{U_{\text{пит}} - 3U_i}{R_i},$$

где $i=R, G, B$.

С целью определения средних фактических значений напряжения и потребляемого тока диодов, был исследован один модуль светодиодной ленты, представляющий собой 3 идентичных, параллельно соединенных полноцветных RGB-матрицы, на каждой из которых установлены независимые диоды 3-х цветов (R, G, B).

Конструкция светильника. За основу конструкции светильника взят корпус люминесцентного потолочного светильника. В этом корпусе размещено восемь отрезков светодиодной RGB-ленты типа HT SS-5050-

RGB-T60-12V по десять сегментов, то есть по 0,5 метров длины. Таким образом, всего светильник содержит четыре метра ленты, то есть 80 сегментов.

На основании паспортных данных использованных светодиодов суммарная мощность излучателей составляет: в красной спектральной зоне 11,6 Вт, а в зеленой и синей зонах по 15,4 Вт, то есть всего 42,4 Вт. Общее максимальное энергопотребление светильника с учетом потерь мощности на токоограничивающих резисторах составляет 57,5 Вт.

Максимальная сила света светильника составляет в красной спектральной зоне 144 кд, в зеленой — 290 кд и в синей — 96 кд, что в сумме составляет 530 кд.

Для питания светильника использован блок питания Jazzway модели PPS CVP 12060, 12V, 5A, 60W, предназначенный для светодиодных светильников.

Выводы

1. Разработан и изготовлен шестизональный регистратор излучения для видимой области спектра. Спектральные зоны регистрации согласованы с характерными спектральными зонами поглощения растений.

2. Разработана и изготовлена система автоматической регулировки интенсивностью и спектром излучения многозонального светильника, включающая шестиканальный контроллер и блок силовых ключей для управления группой светильников.

3. Энергопотребление экспериментального светильника составляет 24 Вт. Один блок силовых ключей позволяет светодиодными светильниками суммарной мощностью 2 кВт, то есть 80-ю светильниками.

4. Разработаны и изготовлены конвертеры для связи регистратора излучения и светильника с персональным компьютером.

5. Разработаны программы для контроллера регистратора излучения и для контроллера светильников, а также тестовая программа управления светильниками для персонального компьютера.

Литература

1. Тимирязев К.А. Жизнь растения. М. — Л., Государственное издательство колхозной и совхозной литературы ОГИЗ — Сельхозгиз. 1936. 336 с.
2. Bassham, J. A.; Calvin, Melvin. The Path of Carbon in Photosynthesis. University of California, Lawrence Radiation Laboratory, Berkeley, California. 1960. 71 pp.
<http://www.osti.gov/accomplishments/documents/fullText/ACC0326.pdf>
3. Заявка на полезную модель; 2012144009. Автоматизированная система искусственного освещения растений в защищенном грунте.
4. Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2МП. Техническое описание и инструкция по эксплуатации.
5. FYLS – 5050RGB. <http://www.foryard-led.ru/pdf/fyls-5050rgb.pdf>
6. Harvatek LED Strip Data Sheet Silicone Series (IP68). http://www.harvatek.com/comm/upfile/p_130724_03585.pdf

УСТРОЙСТВО РЕГИСТРАЦИИ ЭКГ ПО BLUETOOTH-КАНАЛУ

Гуденко Ю.А., Гутов А.З., Курданов Х.А., Молоканов О.А.

Центр медико-экологических исследований —
филиал ФГБУН ГНЦ РФ ИМБП РАН, Нальчик

Создан кардиорегистратор с передачей оцифрованной электрокардиограммы по Bluetooth-каналу на персональный компьютер или смартфон пациента. Устройство фиксируется на теле пациента стандартным одноразовым ЭКГ-электродом и 48 часов записывает и передает одноканальную ЭКГ.

Ключевые слова: *Bluetooth, аналого-цифровой преобразователь, биосигнал, вариабельность сердечного ритма, кардиорегистратор, усилитель, фильтр, электрокардиограмма*

Новые информационные технологии предоставляют возможности, которые используются далеко не полностью. Именно так обстоит дело в области телемедицины и оперативной диагностики. Есть много примеров удачного использования микропроцессоров, микрочипов, современных средств передачи данных, таких как Bluetooth. Однако все известные новейшие средства оперативной диагностики, все еще не находят широкого распространения и очень дороги для их массово использования. В [1] подробно рассматриваются возможности телемедицинских систем, которые работают или в неопределенном будущем будут работать в стационарах. Между тем около половины людей нуждаются в постоянном или периодическом контроле сердечной деятельности.

Существует возможность обеспечить практически всех нуждающихся простыми, надежными и дешевыми кардиорегистраторами.

Нами разработаны и проходят испытания несколько вариантов одноканальных кардиорегистраторов с Bluetooth-каналом передачи кардиологической информации на персональный компьютер или на смартфон пациента.

Кардиорегистратор представляет собой маленькое устройство массой менее 20 г, заключенное в герметичный корпус. На тело пациента регистратор прикрепляется с помощью стандартного одноразового электрода для длительного, либо для краткосрочного (до 24 ч.) мониторинга ЭКГ.

Частота дискретизации аналого-цифрового преобразователя составляет 200 Гц, а глубина квантования — 12 бит. Радиомодуль Bluetooth 2.0 класса 2 имеет мощность 2,5 мВт и обеспечивает дальность связи 10 м. Встроенный аккумулятор обеспечивает 48-часовую непрерывную работу регистратора.

Фрагмент записанной одноканальной электрокардиограммы показан на рисунке.

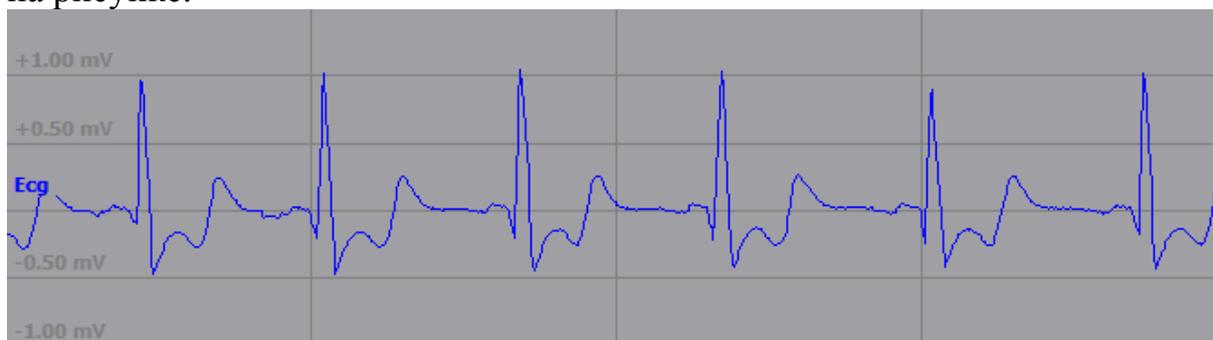


Рисунок. Увеличенный фрагмент одноканальной электрокардиограммы. Полный размах сигнала составляет 1,5 мВ записанной

Литература

1. Применение систем дистанционной регистрации и централизованного анализа ЭКГ в условиях крупного стационара и медицинских учреждений сельской местности. Методическое пособие для врачей / Под редакцией академика Е.И.Чазова. М.: «РКНПК» МЗСР России, 2013. 59 с.

ECG RECORDING DEVICE WITH BLUETOOTH-TRANSMISSION CHANNELS

Gudenko Y.A., Gutov A.Z., Kurdanov H.A., Molokanov O.A.

Medical-ecological Research Centre —
Branch of the Institute of Biomedical Problems, Nalchik

Cardio-recorder transmitting digital-ECG through the Bluetooth-channel on a PC or smartphone patient created. The device is fixed to the patient's body standard disposable ECG-electrode. Device 48 hours recording and transmits a single-channel ECG.

Keywords: *amplifier, analog-to-digital converter, biosignal, Bluetooth, cardio-recorder, electrocardiogram, filter, heart rate variability filter*

УКАЗАТЕЛИ

Авторский указатель

А			
Абдуллаев Х.Х.	18	Вилейшикова Е.В.	190, 193
Адамокова М.Н.	269, 274	Винокуров А.А.	384
Азизов И.К.	73, 98	Воропай Е.С.	178, 181
Альдигуи Х.А.Р.	178, 181	Г	
Альсурайхи А.С.А.	86	Габельченко А.И.	119, 319
Аль-Тамеми В.М.	159	Гавашели Ю.О.	164
Амирова А.А.	18	Гаджиев Г.Г.	18, 21
Анахаев А.И.	104	Гаев Д.С.	104
Андрейчук А.П.	130, 329	Гончаров И.Н.	144, 411
Апкарьян А.С.	335, 340	Грехов М.М.	33
Аргишева Е.О.	269	Гринюк В.Н.	390
Аргишева Э.О.	274	Гуденко Ю.А.	497, 503
Арсентьев А.В.	384	Гудиева О.В.	254, 390
Арсланов Р.К.	38, 174	Гуляев А.М.	389
Арсланов Т.Р.	38, 174	Гусев А.С.	33
Асанов А.М.	279	Гутов А.З.	503
Аскеров Р.О.	144	Д	
Асланов Л.А.	109, 119, 313, 319	Денисенко В.А.	345, 460
Асташенкова О.Н.	408	Дигилов Р.М.	359
Асцатуров Ю.Г.	406	Дидух А.Н.	13
Ахмедов Р.Р.	151	Драгутъ М.В.	375
Ахметова Б.Х.	269	Дышеков М.Х.	115
Б		Дышекова А.Х.	115
Багнюков К.Н.	159	Дюдьбин Г.Д.	389
Бесланеева З.О.	79	Е	
Беспалов В.А.	353	Евсеев В.А.	326
Бешалиев М.Х.	485	Еремеев И.С.	300
Бештоков М.Х.	67	Ж	
Бжихатлов К.Ч.	42, 47, 52	Жазаева Е.М.	196
Билалов А.Р.	21	Желаннов А.В.	369
Билалов Б.А.	151, 326	З	
Бобков А.А.	284	Забавин А.Н.	456
Богатырев А.З.	443	Загребельный О.А.	13
Бойко А.Н.	104	Зажогин А.П.	178, 181, 184, 187, 190, 193
Болотов М.И.	411	Залибеков У.З.	38, 174
Булойчик Ж.И.	184, 187	Замятин Н.В.	395, 400
В		Заруба О.А.	420
Варлашев И.Б.	389	Захаров В.Н.	109, 119, 313, 319

Зашакуев Б.А.	98	Кумышева М.Р.	225, 229
И		Курбанов М.К.	151
Ибрагим А.С.	104	Курданов Х.А.	503
Ивакин В.Ф.	411	Кутуев Р.А.	258
Иванников П.В.	119, 319	Кучмезова Ф.Ю.	274
Иванов Е.О.	400	Кушхов Х.Б.	264, 269, 274, 279
Иванова А.Г.	13	Л	
Ильичев Э.А.	353	Лачин В.И.	379
К		Лосанов Х.Х.	202, 468
Казадаева Е.В.	167	Лукьянцев О.А.	375
Каздохов А.Д.	490, 497	Лэ Тхи Ким Ань	184
Калажоков З.Х.	171	М	
Калажоков Х.Х.	57, 171	Магомедов М.Н.	247
Калмыков Р.М.	93	Магомедов М-Р.М.	18
Камболов Д.А.	28, 254, 258	Магомедов Я.Б.	21
Камилов И.К.	38, 174	Макаров Н.Г.	28
Карамурзов Б.С.	57, 93, 485, 490, 497	Мамхегова Р.М.	269
Каргин Н.И.	33, 236, 324	Манукянц А.Р.	28, 258
Карданова З.И.	73	Маренкин С.Ф.	38, 174
Карданова Ю.Л.	211	Мискарова А.Г.	115
Кармоков А.М.	62, 93, 115, 202, 468, 485, 490, 497	Митасов П.В.	389
Кармокова Р.Ю.	62	Михайлов А.С.	329
Карпачева Г.П.	294, 300	Моллаев А.Ю.	38, 174
Карташов И.В.	329	Молоканов О.А.	202, 485, 490, 497, 503
Карташов И.В.	130	Морченко А.Т.	425
Кашежев А.З.	258	Мошников В.А.	284
КБКУ	345	Мурзабекова А.А.	42, 47
Кетов А.А.	345	Мустафаев А.Г.	479, 481, 483
Климов Ю.А.	353	Мустафаев Г.А.	57, 470, 475, 479, 481, 483
Козловский Э.Ю.	289	Мустафаев М.Г.	450, 453
Козырев Е.Н.	144, 411, 417	Мустафаева Д.Г.	450, 453
Колосов А.Ю.	124, 329	Мясниченко В.С.	138
Комаров П.В.	124, 130	Н	
Комяк А.И.	190, 193	Нагаплежева Р.Р.	202, 468
Корляков А.В.	408	Нагоев Б.Н.	468
Коротков П.К.	254, 258	Налимова С.С.	284
Кошелева Н.Н.	154	Нгуен Куок Уи	379
Кузнецов Г.Д.	236, 324, 326	Неверова Т.Н.	124
Кузьменков А.В.	119, 319	Новожилов Н.В.	124, 329
Куклев С.В.	353	О	
Кулешов А.Е.	353	Овсянников С.В.	159

Озкан С.Ж.	294, 300	Созаев В.А.	28, 254, 258, 390
Орехов А.С.	109	Соколов Д.Н.	124, 130, 138, 329
Ошхунов М.М.	26	Соколов Д.С.	353
П		Соломенцев К.Ю.	379
Павлова Е.П.	33	Соцков В.А.	9, 345, 456, 460, 464
Панаэтов В.П.	241	Стратейчук Д.М.	144
Панина Л.В.	425	Султанов А.О.	33
Панченко В.А.	470, 475	Сушков В.П.	324
Панченко Д.В.	470, 475	Т	
Патапович М.П.	184, 187	Тапасханов В.О.	241
Петрухин Г.Н.	353	Темботова М.М.	26
Пирогов В.В.	464	Тешев Р.Ш.	171
Платонов С.В.	372	Тимофеев Г.О.	375
Плотникова Е.Ю.	154, 384	Тимошенков С.П.	104
Понежев М.Х.	258	Томск	335
Потапов Б.Г.	353	Трухан В.М.	38
Пшихачев А.Г.	196	Тхакахов Р.Б.	196
Р		У	
Рамазанов Ш.М.	151	Умрейко Д.С.	190, 193
Резниченко Л.А.	18	Умрейко С.Д.	190
Рембеза Е.С.	154	Унежева З.Х.	217
Рембеза С.И.	154, 159, 384	Усаев А.А.	93
Рыбалтовский А.О.	313	Уянаева М.М.	483
Рындя С.М.	33	Ф	
Рычков Г.С.	353	Фадаиян А.Р.	178, 181
С		Фам Уиен Тхи	187
Савилов С.В.	109	Федоров Д.Г.	369
Савинцев А.П.	164	Фекличев Е.Д.	313
Сарач О.Б.	389	Фетисов В.М.	406
Сафаралиев Г.К.	151, 326	Х	
Свистова Т.В.	159	Хамдохов А.З.	171
Сдобняков Н.Ю.	124, 130, 138, 329	Хамдохов З.М.	171
Севастьянов Е.Ю.	395	Хамдохов Э.З.	167, 171
Селезнев Б.И.	289, 369, 372, 375	Ханжонков Ю.Б.	406
Семенистая Т.В.	420	Харитоновна М.А.	130
Семенов В.В.	406	Харламов Н.А.	324, 326
Сенявин В.М.	119, 313	Хасбулатов С.В.	18
Сергеев И.Н.	42, 47	Хасцаев Б.Д.	28
Симакин А.Г.	417	Хатукаев Х.М.	26, 443
Симакин С.Б.	236	Хатухов А.А.	481
Смирнов Г.В.	205, 335, 340, 432, 437	Хучунаев А.Б.	241
Смирнов Д.Г.	205, 432, 437	Хучунаев Б.М.	241

Ц	
Ципинова А.Х.	73, 98
Цориев Д.К.	417
Цыбульник А.В.	236

Ч	
Черкесова Н.В.	470, 475, 479, 481, 483
Чимова М.У.	42
Чинь Н.Х.	184, 187
Чирков С.В.	389

Ш	
Шампарова Р.А.	264
Шауцуков А.Г.	443

Шахраманьян М.А.	497
Шебзухов М.Д.	232, 234
Шилова О.А.	13
Шогенова Д.Л.	279
Шомахов А.В.	196
Шомахов З.В.	202
Шубин Н.Е.	144, 411
Шурдумов А.Б.	225, 229
Шурдумов Г.К.	211, 217
Шурдумов М.Б.	225, 229

Я	
Якушов С.С	353
Яценко А.В.	109

Указатель организаций

Technion	359
АлтГТУ	138
Белорусский ГУ	178, 181, 184, 187, 190, 193
ВГИ	241
ВГТУ	154, 159, 384
ДГТУ	200
ДГУ	151, 326
ДонГТУ	406
ИК РАН	109
Институт физики ДНЦ РАН	18, 21, 38, 174, 200
ИНХС РАН	294, 300
ИОНХ РАН	38, 174
ИПГ ДНЦ РАН	247
ИПРУ КБНЦ РАН	345
ИТА ЮФУ	420
ИФПМ СО РАН	335, 340
ИХС РАН	13
КБГУ	26, 42, 47, 52, 57, 62, 67, 73, 79, 86, 93, 98, 104, 164, 167, 171, 196, 202, 211, 217, 225, 229, 232, 234, 254, 258, 264, 269, 274, 279, 443, 456, 460, 464, 468, 470, 475, 479, 481, 483, 485, 490, 497

КБНЦ РАН	460
ЛЭТИ	284, 408
МГУ	109, 119, 313, 319
МИСиС	236, 324, 326, 425
МИФИ	33, 236, 324
МИЭТ	104, 353
МЭИ	389
НИИ физики ЮФУ	18, 118
НИИВТ	236
НИФХИ РАН	33
НовГУ	289, 369, 372, 375
НПИ	379
НПП Планета-Аргал	289
НПЦ НАН Белоруси по материаловедению	38
ОКБ-Планета	369, 375
ООО Наука	225, 229
СКГМИ	28, 144, 254, 258, 390, 411, 417, 453
ТвГУ	124, 130, 138, 329
ТУСУР	205, 340, 395, 400, 432, 437
ЦГИ ВНЦ РАН и РСО-А	417
ЦМЭИ ИМБП РАН	503
ЧГУ	93, 258

Указатель городов

Найфа	359	Нальчик	26, 42, 47, 52, 57, 62, 67, 73, 79, 86, 93, 98, 104, 115, 164, 167, 171, 196, 202, 211, 217, 225, 229, 232, 234, 241, 254, 258, 264, 269, 274, 279, 345, 443, 456, 460, 464, 468, 470, 475, 479, 481, 483, 485, 490, 497, 503
Барнаул	138	Новочеркасск	379
Великий Новгород	289, 369, 372, 375	Ростов-на-Дону	18, 118
Владикавказ	28, 144, 254, 258, 390, 411, 417, 450, 453	Санкт-Петербург	13, 284, 408
Воронеж	154, 159, 384	Таганрог	420
Грозный	93, 258	Тверь	124, 130, 138, 329
Зеленоград	104, 353	Томск	205, 340, 395, 400, 432, 437
Махачкала	18, 21, 38, 151, 174, 200, 247, 326	Шахты	406
Минск	38, 178, 181, 184, 187, 190, 193		
Москва	33, 38, 109, 119, 174, 236, 294, 300, 313, 319, 324, 326, 389, 425		

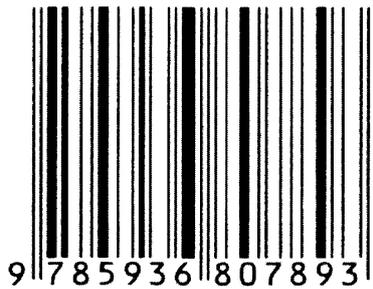
Научное издание

Микро- и нанотехнологии в электронике

Материалы VI Международной научно-технической конференции

Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2014. — 510 с.

ISBN 978-5-93680-789-3



Подписано к печати 28.05.2014. Тираж 100 экз.

Отпечатано: ООО «ТехАвтоматСервис»
КБР, г. Нальчик, ул. Кабардинская, 162
При участии ООО «Полиграфсервис и Т»

**МИКРО– И НАНОТЕХНОЛОГИИ
В ЭЛЕКТРОНИКЕ**

МАТЕРИАЛЫ

**VI МЕЖДУНАРОДНОЙ
НАУЧНО–ТЕХНИЧЕСКОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ**

1–6 июня 2014 г.



Нальчик, Россия