

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

**МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИИ
В ЭЛЕКТРОНИКЕ**

**Материалы IV Международной
научно-технической конференции**

22–26 сентября 2011

НАЛЬЧИК 2011

УДК 621: 531.91
ББК 31.21
М 33

Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы IV Международной научно-технической конференции – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2011. – 256 с.

В сборнике публикуются материалы докладов, представленных на IV Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». Конференция проходила в Эльбрусском учебно-научном комплексе Кабардино-Балкарского государственного университета с 22 по 26 сентября 2011 г.

Материалы докладов воспроизведены с электронных макетов в авторской редакции.

ISBN 9785-91833-007-1

Редакционная коллегия

Кармоков А.М. (ответственный редактор),
Молоканов О.А. (ответственный секретарь),

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

Сопредседатели программного комитета

Карамурзов Б.С. – д.т.н., проф., академик РАО, ректор КБГУ, Нальчик

Третьяков Ю.Д. – д.х.н., проф., академик РАН, МГУ, Москва

Сафаралиев Г.К. – д.ф.-м.н., проф., член-корр. РАН, зам. председателя комитета Госдумы по образованию

Зам. председателя

Кармоков А.М. – д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой МКТЭ КБГУ, Нальчик

ISBN 9785-91833-007-1

УДК 621: 531.91
ББК 31.21

© Кабардино-Балкарский
государственный университет, 2011

Содержание

Секция 1. Структурные и фазовые превращения на поверхности и в объеме материалов электронной техники 7

Межфазное натяжение наночастицы на границе со своим расплавом. <i>Шебзухова М.А.</i>	9
Синтез и электрические свойства нанокompозитов SnO_2 с углеродными нанотрубками. <i>Рембеза С.И., Шматова Ю.В., Свистова Т.В., Рембеза Е.С., Кошелева Н.Н.</i>	15
Вопросы избирательности устройств с газовыми сенсорами на основе нанокристаллических пленок диоксида олова с различными аддитивами. <i>Ванин А.А., Гуляев А.М., Ле Ван Ван, Кукоев И.Ю., Мощев И.С., Сергеев Е.В.</i>	19
Модель кинетической ионно-электронной эмиссии в условиях реактивного ионно-лучевого травления. <i>Курочка А.С., Кузнецов Г.Д., Сергиенко А.А., Курочка С.П., Харламов Н.А., Тешев Р.Ш.</i>	23
Capillary rise of a non-Newtonian power law liquid: Impact of the fluid rheology and dynamic contact angle. <i>Rafael M. Digilov</i>	28
Расчет положений уровней размерного квантования в структуре GaN-GaSb-GaN. <i>Мустафаев Г.А., Панченко Д.В., Панченко В.А., Ефимов М.Ю., Уянаева М.М.</i>	42
Моделирование процессов поглощения и излучения фотонов в гетероструктуре GaN-GaSb-GaN. <i>Мустафаев Г.А., Панченко Д.В., Панченко В.А., Уянаева М.М.</i>	46
Оптическое ИК-отражение окисленных пленок PbSe. <i>Панов М.Ф., Томаев В.В.</i>	51
Расчет кривой фазового равновесия на диаграмме состояния каменной соли. <i>Гавашели Ю.О., Савинцев А.П.</i>	55
Поляризуемость атомов в слабых полях. <i>Кяров А.Х.</i>	60
Магнетотермоэдс p -InSb при большом градиенте температуры и под одноосным давлением. <i>Атаев А.К., Зулбиев А.М.</i>	63
О влиянии размера капли на смачиваемость поверхности твердых тел. <i>Бесланеева З.О.</i>	67
Исследование влияния концентрации NaCl в воде на угол смачивания пластин КЭМ(100). <i>Уянаева М.М.</i>	75
Исследование тонких пленок карбида кремния методом просвечивающей электронной микроскопии. <i>Рындя С.М., Гусев А.С., Каргин Н.И., Бондаренко Е.А.</i>	78
Характеристические потери энергии электронов, отраженных от поверхности сплава Cu-Mn. <i>Макаева Л.М., Сергеев И.Н.</i>	79

Термостимулированные эффекты и плазмонные возбуждения в поверхностном слое упорядочивающегося сплава Cu-22,5 ат. % Mn. <i>Бжухатлов К.Ч., Сергеев И.Н., Шебзухов А.А.</i>	86
Оптические свойства субмикронных пленок TiO ₂ , сформированных на подложках из плавленного кварца. <i>Гонов С.Ж., Мискарова А.Г., Молоканов О.А.</i>	92
Исследование электропроводности боратно-бариевого стекла в процессе образования и роста нанокристаллов. <i>Шомахов З.В., Молоканов О.А., Кармоков А.М., Лосанов Х.Х., Нагоев Б.Н.</i>	95
Температура фазовых переходов в контакте разнородных пленок Sn/Cu и In/Sb. <i>Елекоева К.М., Коротков П.К., Мусуков Р.А., Созаев В.А., Хуболов Б.М.</i>	99
Физико-химический метод расчета концентрации носителей заряда в полупроводниках. <i>Осинов Ю.В.</i>	103
Прогнозирование поверхностных свойств трехкомпонентных сплавов, используемых для фотокатодов. <i>Калажоков З.Х., Зихова К.В., Калажоков Заур Х., Карамурзов Б.С., Калажоков Х.Х., Хоконов Х.Б.</i>	107
О методике определения параметров перколяционного перехода в экспериментальных системах. <i>Соцков В.А., Забавин А.Н., Денисенко В.А.</i> ..	112
Расчет адсорбций и поверхностных концентраций компонентов тройных сплавов сечений, идущих к вершинам концентрационного треугольника системы натий-калий-цезий. <i>Мальсургенова Ф.М.</i>	115
Фотопроводимость твердых растворов Al _x Ga _{1-x} Sb. <i>Касумов Ю.Н., Сочилина И.Н., Фетисова В.М.</i>	125
Инфракрасное свечение, наноразмерных, сульфидосеребряных центров на микрокристаллах бромистого серебра. <i>Азизов И.К., Белимготов Б.А., Карданова З.И.</i>	128
О работе выхода электрона бинарных металлических сплавов олово — свинец. <i>Шебзухов М.Д.</i>	131
Концентрационные зависимости работы выхода электрона бинарной системы олово — индий. <i>Шебзухов М.Д.</i>	134
Влияние следовых концентраций щелочных металлов на величину поверхностного натяжения чистого жидкого индия. <i>Шебзухов М.Д.</i>	138

Секция 2 Технологии создания материалов и структур и их применение в электронике 143

Получение металлических пленок наноразмерной толщины. <i>Тешев Р.Ш., Хамдохов Э.З., Куликаускас В.С., Черных П.Н., Ильичев Э.А.</i>	145
--	-----

Капсулирование порошков двойных карбидов молибдена и вольфрама, полученных электрохимическим синтезом из ионных расплавов в оболочку из металлического никеля и кобальта. <i>Кушков Х.Б., Адамокова М.Н., Аппаева Е.Ю., Кучмезова Ф.Ю.</i>	147
Механические напряжения в тонких пленках хрома в зависимости от условий получения и отжига. <i>Астащенко О.Н., Корляков А.В., Дубровин А.С.</i>	153
Установка для измерения автоэмиссионных токов. <i>Тешев Р.Ш., Хамдохов З.М., Хамдохов Э.З., Ильичев Э.А., Петрухин Г.Н.</i>	155
Электрохимическое поведение стали 20 в демеркуризирующих растворах, применяемых в электронной промышленности <i>Успажиев Р.Т., Шапиев С.Т., Маглаев Д.З., Матиев А.Х., Мокаева Н.И., Шапиев Т.С.</i>	157
Проблема ртутного поражения в Российской Федерации и в СНГ и способы ее решения. <i>Шапиев С.Т., Хоконов Х.Б., Успажиев Р.Т., Мокаева Н.И., Шапиев Т.С.</i>	160
Разработка новых составов для демеркуризации цветных металлов, применяемых в электронной промышленности. <i>Шапиев С.Т., Успажиев Р.Т., Литвиненко Н.А., Мокаева Н.И., Шапиев Т.С.</i>	165
Пленки SiBN для многоуровневых межсоединений. <i>Мустафаев Г.А., Уянаева М.М., Мустафаев А.Г.</i>	171
Исследование структуры пленок TiN, полученных вакуумно-дуговым методом. <i>Тешев Р.Ш., Хамдохов А.З., Кушков Х.Б., Адамокова М.Н., Казадаева Е.В., Куликаускас В.С.</i>	176
Анализ однородности слоев кремний-углеродных пленок со структурой нанокompозита бесконтактным СВЧ-методом. <i>Анфимов И.М., Щемеров И.В., Кобелева С.П., Малинкович М.Д.</i>	178
Взаимодействие слоев в системе Al-NiSi при наличии подслоя вольфрама. <i>Мустафаев Г.А., Уянаева М.М., Мустафаев А.Г.</i>	184

Секция 3 Приборы и устройства микро- и нанoeлектроники.

Микросистемная техника..... 187

GaAs-детекторы нейтронов. <i>Диденко С.И., Кольцов Г.И., Черных А.В., Черных С.В.</i>	189
Исследование спектральной фоточувствительности многопереходных солнечных элементов <i>Мурашев В.Н., Леготин С.А., Корольченко А.С., Кузьмина К.А.</i>	193
Кремниевые координатные детекторы — новые технологии. <i>Мурашев В.Н., Леготин С.А., Корольченко А.С., Кузьмина К.А.</i>	195
Математическое моделирование многопереходных солнечных элементов. <i>Корольченко А.С., Мурашев В.Н., Леготин С.А., Орлова М.Н.</i>	200

Исследование влияния параметров фотонно-кристаллических волокон на их спектральные характеристики пропускания. <i>Бжеумихов К.А., Маргушев З.Ч.</i>	204
Основные параметры гетероструктуры ультрафиолетовых светодиодов на основе прямозонных твердых растворов в системе $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$. <i>Сушков В.П.1, Кузнецов Г.Д. 1, Харламов Н.А.1, Билалов Б.А.</i>	209
Оптимизация приемника лазерного излучения с длиной волны 809 нм на основе Ge. <i>Борщевский З.В., Диденко С.И., Жалнин Б.В.</i>	214
Разработка радиационно-стойких термостабильных детекторных диодов Шоттки. <i>Дренин А.С., Коновалов М.П., Диденко С.И., Лагов П.Б., Таперо К.И., Мусалитин А.М.</i>	219
Критерии выбора сверхтонких нанопокровов для применения в конструкциях микроканальных структур фотоэлектронных приборов. <i>Ачеева Э.А., Гринюк В.Н., Хосаев Х.С.</i>	222
Электропроводность полимерных композиций ПВХ, наполненных наночастицами алюминия. <i>Гапова М.А., Пунис В.С., Созаев В.А., Тхакахов Р.Б.</i>	227
Полевой КНИ-транзистор с индуцированным каналом. <i>Мустафаев Г.А., Уянаева М.М., Мустафаев А.Г.</i>	230
Электрохромные пленки и их характеристики. <i>Хуболов Б.М., Подлинов В.П., Мусуков Р.А.</i>	232
Концепция универсального диагностического монитора. <i>Молоканов О.А., Курданов Х.А.</i>	238
Перспективные проекты генерации дешевой электрической энергии, которые могут быть использованы в природно-климатических условиях КБР. <i>Карамурзов Б.С., Кармоков А.М., Кагазежев АУ., Молоканов О.А.</i>	241
Указатели	253
Авторский указатель	253
Указатель организаций	254
Указатель городов	255

СЕКЦИЯ 1
СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
НА ПОВЕРХНОСТИ И В ОБЪЕМЕ
МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ГРАНИЦЕ СО СВОИМ РАСПЛАВОМ

Шебзухова М.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

sh-madina@mail.ru

В термодинамике поверхностных явлений Гиббса установлено, что зависимость поверхностного натяжения от положения разделяющей поверхности в пределах переходного слоя $\sigma(r)$ описывается кривой с единственным минимумом, где $[d\sigma/dr]_{r=r_s} = 0$. Отвечающее этому частному положению разделяющую поверхность, Гиббс назвал поверхностью натяжения, а сам термин «поверхностное натяжение» предложил относить только к величине, относящейся к поверхности натяжения [1]. При таком подходе зависимость поверхностного натяжения на искривленной поверхности от радиуса кривизны определяется характером кривизны. По этой причине рассмотрим сначала размерную зависимость поверхностного натяжения для случая положительной кривизны в однокомпонентной системе твердое тело – жидкость, находящейся в состоянии равновесия. Это, в частности, соответствует ситуации, когда наночастица сферической формы нормально плавящегося вещества (с возрастанием объема) находится в равновесии в собственном расплаве. Для такой системы в изотермических условиях ($T = \text{const}$) нами получено выражение

$$\left(\frac{d\sigma}{\sigma}\right)_T = \frac{dx}{x} - \frac{x^2 dx}{x^3 + 2x^2 + 2x + 2/3}, \quad (1)$$

где $x = r_s/\delta$, $r = r_s$ — радиус поверхности натяжения, $\delta = \lim(r_e - r_s)$ — параметр Толмена. В частном случае, когда в определенной области размеров выполняется условие $(x^3 + 2x^2) \approx (2x + 2/3)$ из (1) следует известная формула Толмена

$$\sigma(r) = \sigma_\infty / (1 + 2\delta/r),$$

где σ_∞ — поверхностное натяжение на плоской поверхности. Интегрирование (1) приводит к следующему уравнению

$$\sigma(r) = A\sigma_\infty r \frac{\exp\{m_0 \arctg[(n_0 r + f_0 \delta)/\delta]\}}{(r + a_0)^{1-a} (r^2 + b_0 r + c_0 \delta^2)^{a_0/2}}, \quad (2)$$

где $A = \exp(-\pi D/2)$, $m_0 = D$, $n_0 = 2/D$, $f_0 = b_0/D$, $D = \sqrt{4c_0 - b_0^2}$, $a_0 = 0,5575$, $b_0 = 1,4425$, $c_0 = 1,1958$. Отметим, что (2), полученное нами для частицы, имеющей сферическую форму является точным решением дифференциального уравнения Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа, которое было получено Толменом для однокомпонентной системы из уравнения Гиббса. Ана-

логичное рассмотрение для системы с отрицательной кривизной (жидкая капля внутри твердой массивной фазы) приводит соответственно к уравнениям

$$\left(\frac{d\sigma}{\sigma}\right)_T = -\frac{2x^2 + 2x + 2/3}{x^3 - 2x^2 - 2x - 2/3} \cdot \frac{dx}{x}, \quad (3)$$

$$\sigma(r) = A_- \sigma_\infty r \frac{\exp\left(0,1120 \arctg \frac{3,5737r + 1,4281\delta}{\delta}\right)}{\left[(r - 2,7995\delta)^{0,7599} (r^2 + 0,7995r\delta + 0,2381\delta^2)^{0,1201}\right]}, \quad (4)$$

где $r = |r_-| > 0$, $\delta > 0$, $A_- = 0,8387$.

Из (2) следует, что в случае положительной кривизны $(d\sigma/dr)_T > 0$ и σ является непрерывной функцией r . В случае отрицательной кривизны, как следует из (4), при $r \rightarrow r_0 = 2,7995\delta$ величина σ неограниченно возрастает. При $r < r_0$ и $r > r_0$ производная $(d\sigma/dr)_T$ имеет разные знаки (соответственно, положительный и отрицательный). Наличие полюса на графике σ от r , согласуется с представлениями о двухстадийной нуклеации [2], когда зависимость $\sigma(r)$ характеризуется наличием резкого максимума.

Формулы (2) и (3) позволяют рассчитать в изотермических условиях не только зависимость поверхностного натяжения наночастицы на границе со своим насыщенным паром, но и межфазное натяжение наночастицы на границе с макроскопической конденсированной фазой в однокомпонентной системе в изотермических условиях (твердая наночастица в собственном расплаве или жидкая наночастица в твердой матрице того же вещества в равновесных условиях).

Для проведения численных расчетов по формулам (3) и (4) межфазного натяжения наночастицы на границе твердое–жидкость необходимо знать параметр $d = d_\infty$, равный расстоянию между эквимолекулярной разделяющей поверхностью и поверхностью натяжения на границе твердое – жидкость $\left(\delta = \lim_{r \rightarrow \infty} (r_s - r)\right)$. Отметим, что в пределе больших радиусов кривизны на квазиплоской поверхности значения межфазного натяжения на поверхности натяжения $\sigma = \sigma_n$ и на эквимолекулярной разделяющей поверхности $\sigma = \sigma_n$ стремятся к одному и тому же значению σ_∞ . При этом, в соответствии с [3]

$$\sigma_s(r_s) \approx \sigma_\infty \left(1 - \frac{2\delta_\infty}{r_s} + \dots\right), \quad (5)$$

$$\sigma_e(r_e) \approx \sigma_\infty \left(1 - \frac{2\delta_\infty}{r_e} + \dots\right). \quad (6)$$

В таком случае для квазиплоской поверхности можно полагать $\delta_{SL} \approx \Delta z_{SL}^{(\sigma)}/2$, где значения параметра $\Delta z_{SL}^{(\sigma)}$ на границе твердое — жид-

кость были рассчитаны нами. В таблице 1, в качестве примера, приведены результаты таких расчетов для 10 металлов. С использованием этих значений параметра δ можно рассчитать значения межфазного натяжения наночастиц в изотермических условиях на границе твердое — жидкость в однокомпонентных системах.

Формулы (2) и (4) позволяют находить межфазное натяжение на границе наночастицы с макроскопической фазой в конденсированном состоянии в однокомпонентной системе по известным значениям единственного параметра δ . Это несомненно является достоинством этих выражений. Следует, однако, отметить, что они были получены из условий равновесия дисперсной фазы и дисперсионной среды в изотермических условиях.

Представляет интерес рассмотрение аналогичной зависимости $\sigma(r)$ на межфазной границе твердое – жидкость с учетом изменения температуры равновесия $T(r)$ при изменении размера дисперсной фазы. При этом в первом приближении можно исходить из условия постоянства давления $P(\beta)$ в дисперсионной среде (по сути внешнего давления) при изменении радиуса находящейся в ней наночастицы [1].

Из условия равновесия для рассматриваемого случая имеем

$$\omega d\sigma - (s^{(\alpha)} - s^{(\beta)})dT + (s^{(\alpha)} - s^{(\sigma)})dP^{(\alpha)} = 0, \quad (7)$$

$$(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)})dT + v^{(\alpha)}dP^{(\alpha)} = 0. \quad (8)$$

Эти соотношения совместно с уравнением

$$dP^{(\alpha)} = \frac{2}{r}d\sigma - \frac{2\sigma}{r^2}dr, \quad (9)$$

позволяют получить следующее дифференциальное уравнение

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{dx}{x} - \frac{x^2}{x^3 + 2d_0x^2 + 2x + 2/3}, \quad (10)$$

где $x = r/\delta$, $d_0 = 1 + \left[v^{(\alpha)} / (\delta \Delta S_{\alpha\beta}) \right] d\sigma_{SL}/dT$, $\Delta S_{\alpha\beta}$ — энтропия фазового перехода. В первом приближении $d\sigma_{SL}/dT$ вблизи температуры плавления может быть найдена с использованием соотношения $\sigma_{SL} \approx 4\Delta D/D$, где $\Delta D/D$ — скачок плотности при плавлении, полученного нами. Интегрирование (10) дает искомую формулу для случая положительной кривизны

$$\sigma_{SL}(r) = A_0 \sigma_{SL\infty} r \frac{\exp \left[\sqrt{4c - b^2} \arctg \left(\frac{2r + \delta b}{\delta} \right) \right]}{(r + \delta a)^{(1-a)} (r^2 + \delta br + \delta^2 c)^{a/2}}, \quad (11)$$

Таблица 1. Расстояние $\Delta z^{(\sigma)}$ между эквивалентной разделяющей поверхностью и разделяющей поверхностью, соответствующей условию $\bar{F} = 0$, межфазное натяжение на плоской границе кристалл-расплав $\sigma_{SL\infty}$ и металлической наночастицы сферической формы со своим расплавом при температуре плавления (расчет)

Me стр. пред.	$\Delta D/D$, % [4]	$\Delta z_{SL\infty}^{(\sigma)}$, нм	$\sigma_{SL\infty}$, мДж/м ²		$\sigma_{SL}(r)$, мДж/м ²									
			расчет	лит. данные [5]										
						радиус, нм								
					0,1	0,5	1	5	20	30	40	50	100	
Na ОЦК	2,49	0,165	20,60	20	20	5,31	14,55	17,39	19,93	20,43	20,49	20,52	20,54	20,57
Cu ГЦК	5,00	0,121	315,14	237±26	234	88,10	245,44	278,77	307,63	313,25	313,88	314,17	314,39	314,76
Ag ГЦК	5,28	0,136	109,96	172	159	28,19	82,72	95,66	107,00	109,21	109,46	109,59	109,66	109,81
Au ГЦК	5,00	0,137	278,00	270±10	177	71,17	208,97	241,76	270,47	276,10	276,73	277,05	277,24	277,62
Ni ГЦК	4,90	0,118	387,74	326	325	109,97	303,27	343,70	378,64	385,45	386,22	386,60	386,83	387,28
Pd ГЦК	5,60	0,128	365,40	—	272	101,38	292,16	334,91	372,12	379,40	380,21	380,62	380,87	381,36
Pt ГЦК	5,65	0,132	497,85	323	299	130,06	378,28	435,19	494,58	493,49	495,67	496,21	496,54	497,20
Mo ОЦК	4,00	0,124	398,55	—	464	108,94	308,18	351,34	388,78	396,09	396,91	397,32	397,56	398,05
W ОЦК	5,50	0,126	700,57	—	510	188,46	538,71	615,92	683,04	696,15	697,62	698,35	698,79	699,68
Pb ГЦК	3,30	0,162	66,82	76	46	17,02	47,51	56,58	64,68	66,28	66,46	66,55	66,60	66,71

где $A_0 = \exp\left[-\sqrt{4c_0 - b_0^2} \arctg(\infty)\right]$, c_0 и b_0 — значения этих величин при температуре тройной точки. В (11) величины a , b , c , δ зависят от r . Из совместного решения (11) и выражения, связывающего изменение температуры равновесия и давления в маленькой фазе $dP^{(\alpha)}$ с изменением радиуса r

$$\frac{\Delta H_{\alpha\beta}(T)}{T v_{\alpha}(T)} \frac{dT}{dr} + \frac{2}{r} \frac{d\sigma}{dr} = \frac{2\sigma}{r^2} \quad (12)$$

вначале можно найти зависимость $T(r)$ и затем $\sigma(r)$. Анализ этих уравнений и результаты численных расчетов для ряда металлов в однокомпонентной системе твердое – жидкость, проведенные нами, показывают, что с уменьшением размера наночастицы уменьшаются температура равновесия и поверхностное натяжение $dT/dr > 0$, $d\sigma/dr > 0$. Отметим, что решение подобной задачи при условиях $T \neq \text{const}$ и $P^{(\beta)} \neq \text{const}$ приводит к дифференциальному уравнению (10), где

$$d_0 = 1 + \left[v^{(\alpha)} / (\delta \Delta S_{\alpha\beta}) \right] (d\sigma_{SL}/dT)_{SL} \left[B_0 / (1+B_0) \right],$$

$B_0 = (\Delta H_{SL} / \Delta H_{LV}) (v_V - v_L) / (v_L - v_S)$. При этом сомножитель $B_0 / (1+B_0)$ близок к единице, что свидетельствует о приемлемости приближения $P^{(\beta)} \approx \text{const}$.

В таблице (2) приведены результаты расчета $\sigma_{SL}(r)$ при условии $T \neq \text{const}$ для ряда металлов.

Таблица 2. Размерная зависимость межфазного натяжения твердой наночастицы сферической формы на границе со своим расплавом (дисперсионная среда) для Pt, Au, Al и Na (расчет)

r , нм	σ_{SL} , мДж/м ²				
	Na	Sn	Pt	Au	Al
0,5	14,39	44,66	240,52	201,63	117,89
1,0	16,82	51,38	276,88	231,56	135,52
2,0	18,27	55,52	298,16	249,41	145,99
3,0	18,83	56,91	306,24	256,12	149,85
4,0	19,13	57,60	310,25	259,61	152,92
5,0	19,28	58,08	312,65	261,51	153,18
10,0	19,63	59,04	317,44	265,61	155,47
20,0	19,81	59,51	320,62	267,81	156,74
30,0	19,88	59,67	321,39	268,66	157,17
40,0	19,91	59,76	321,89	268,93	157,38
50,0	19,93	59,81	321,93	269,15	157,49
∞	20	60	323	270	158

Установлено, что учет изменения температуры равновесия с изменением радиуса поверхности натяжения наночастицы приводит к уменьшению расчетных значений межфазного натяжения.

Дитература

1. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
2. Кидяров Б.И. // Журнал структурной химии (приложение). 2004. Т. 45. С. 32—36.
3. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Из-во иностранной литературы, 1963. 284 с.
4. Станкус С.В. Изменение плотности элементов при плавлении. Методы и экспериментальные данные. Препринт №247-91, Новосибирск. 1991. 78 с.
5. Jiang Q., Li H.M. // Surface Science Reports. 2008. № 63. P. 427—464.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ
 SnO_2 С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИРембеза С.И., Шматова Ю.В., Свистова Т.В., Рембеза Е.С., Кошелева Н.Н.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Металлооксидные полупроводниковые датчики газов нашли широкое распространение, благодаря их высокой эффективности, экономичности и дешевизне [1]. При взаимодействии поверхности полупроводников с газами изменяется величина поверхностного потенциала электронов. Работа твердотельного датчика газов основана на модуляции поверхностной проводимости поликристаллического полупроводника при взаимодействии с газами [2]. Величина модуляции проводимости пропорциональна концентрации газа.

Эффективность работы газосенсорных слоев существенно повышается в наноструктурированных многокомпонентных металлооксидных композитах, характеризующихся наноразмерными кристаллами с большим отношением атомов на поверхности кристалла к их количеству в объеме [3]. Получить наноструктурированную пленку сенсора газов можно также за счет внедрения в неё наноразмерных объектов, не взаимодействующих с металлооксидом, например, углеродных нанотрубок (УНТ). Для газовой сенсорики важным является то, что нанотрубки являются поверхностными структурами, имеющими аномально высокую удельную поверхность, которой определяются особенности их сорбционных и электрохимических характеристик. Имеются научные публикации об успешном использовании композитов с одностенными нанотрубками для улучшения характеристик сенсорных слоев [4], но мало сведений об использовании многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) для увеличения чувствительности сенсорного элемента датчика газа [5].

Целью работы является синтез и изучение электрических и газочувствительных свойств нанокompозита на основе SnO_2 с добавлением МУНТ. Исследовались пленки на основе SnO_2 , изготовленные гидролизом водно-спиртовых растворов SnCl_2 с добавлением многостенных углеродных нанотрубок с содержанием до 6,9 % вес. от количества SnO_2 .

Процесс синтеза МУНТ проводили по стандартной методике газофазного пиролиза углеводородов при 900—1000 °С. Катализатором роста нанотрубок на кремниевой подложке являлись нанодисперсные частицы Fe и Ni. После синтеза МУНТ обрабатывались концентрированной азотной кислотой HNO_3 (60 %) в течение 3 часов для очистки от аморфного углерода, остатков катализатора и вскрытия углеродных «шапочек». Изготовленные МУНТ исследовались на растровом электронном микроскопе JSM-6380LV в режиме отраженных электронов. После пиролиза на поверхности подложек формируются УНТ с внешним диаметром от 30 до

150 нм. Внутренний диаметр трубок составляет 7—10 нм, длина 1—1000 мкм, с расстоянием между слоями $3,5\text{\AA} = 0,35\text{ нм}$ (рис.1). Перед приготовлением нанокompозита водно-спиртовой раствор SnCl_2 с нанотрубками тщательно перемешивался в течение 30 минут с помощью ультразвука, чтобы добиться однородного состава.

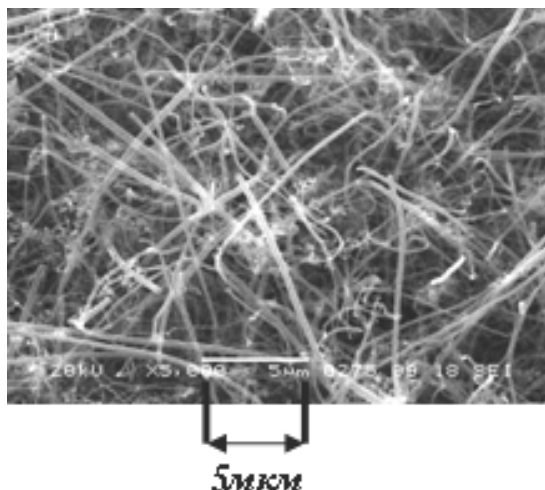


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение МУНТ, выращенных на кремниевой подложке

Для изготовления газочувствительных слоев на основе SnO_2 , использовался раствор следующего состава: SnCl_2 , $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, H_2O и HCl . Раствор наносился на предварительно очищенную, холодную подложку из стекла, затем в течение 10 минут подсушивался при $150\text{ }^\circ\text{C}$, после чего в течение 30 минут отжигался при температуре $370\text{ }^\circ\text{C}$. После изготовления пленок SnO_2 , электросопротивление образцов составило 6—8 МОм.

Таким же образом были изготовлены образцы с добавлением нанотрубок в состав описанного выше раствора в количестве 6,92 % вес., 3,45 % вес., 1,72 % вес., 0,4 % вес. и 0,8 % вес. Добавление нанотрубок до 6,92 % вес. снижает величину электросопротивления композитных образцов от 6 МОм до 45 кОм.

Для стабилизации электрических параметров проводился изотермический отжиг при $450\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 – 8 часов. В результате отжига сопротивление пленок с нанотрубками в количестве 0,4 % вес., 0,8 % вес., 1,72 % вес. составило мегаомы, сопротивление пленок с нанотрубками в количестве 0 % вес., 3,45 % вес. составило килоомы.

Поверхностное сопротивление измерялось четырехзондовым методом и методом Ван-дер-Пау. Подвижность и концентрация свободных носителей заряда определялись с помощью эффекта Холла по методу Ван-дер-Пау. Газовая чувствительность нанокompозита определялась, как отношение сопротивления пленки на воздухе (R_v) к сопротивлению пленки

при напуске в измерительную ячейку известной концентрации исследуемого газа (R_g): $S_g = R_v / R_g$.

С помощью Эффекта Холла по методу Ван-дер-Пау измерялись подвижность и концентрация свободных носителей заряда (рис. 2).

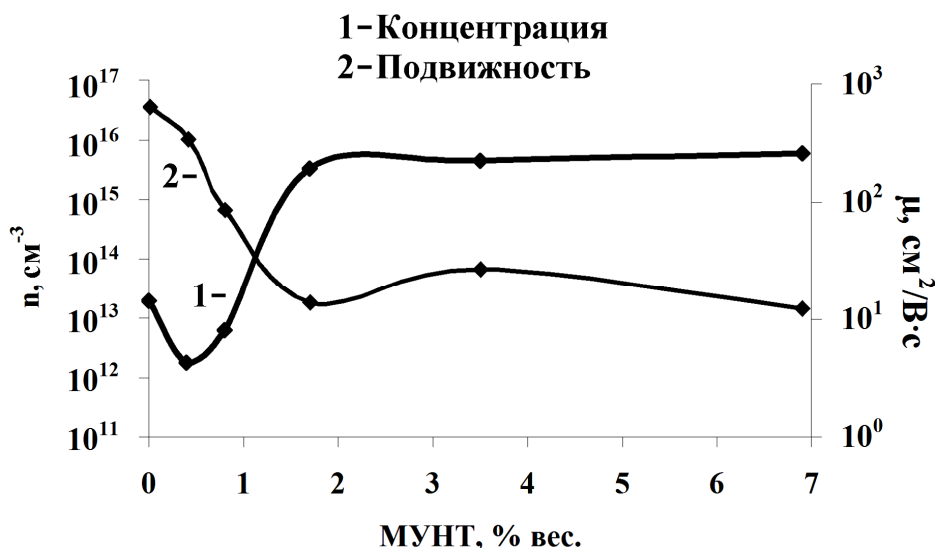


Рис. 2. Зависимость концентрации и подвижности свободных носителей заряда нанокompозита SnO_2 : МУНТ от содержания нанотрубок

Как видно из рис. 2, по мере добавления МУНТ до 0,8 % вес. концентрация свободных носителей заряда уменьшается, а затем увеличивается. Уменьшение концентрации свободных носителей заряда при добавлении в SnO_2 менее 0,8 % вес. МУНТ может быть объяснено разностью работ выхода электрона из SnO_2 , которая составляет 4,5 эВ и поверхности МУНТ 4,8 эВ, поэтому при контакте SnO_2 и МУНТ происходит обеднение электронами поверхности пленки SnO_2 , в результате чего уменьшается концентрация свободных носителей заряда. За счет этого увеличивается поверхностное и удельное сопротивление композита. Почти монотонное уменьшение подвижности носителей зарядов от 400 до $10 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ может быть обусловлено увеличением рассеивания электронов по мере роста концентрации МУНТ в пленке диоксида олова. Так как МУНТ обладают высокой электропроводностью, то при добавлении к SnO_2 МУНТ более 1 % вес. увеличивается проводимость материала и концентрация свободных носителей заряда, а подвижность электронов падает.

Измерены температурные зависимости газовой чувствительности пленок к парам этилового и изопропилового спирта, ацетона, с концентрацией в воздухе 2000 ppm, и экспериментально найдены оптимальные рабочие температуры газочувствительного слоя. Были исследованы зависимости газовой чувствительности от концентрации нанотрубок в весовых процентах.

На рис. 3 представлены зависимости газовой чувствительности к парам различных веществ от содержания нанотрубок в растворе. Добавление

нанотрубок в количестве до 1,72 % вес. повышает величину газовой чувствительности пленок SnO_2 к парам ацетона, этилового и изопропилового спирта в 4—9 раз по сравнению с чувствительностью пленок без добавления нанотрубок. На температуру максимальной газовой чувствительности добавление МУНТ не влияет.

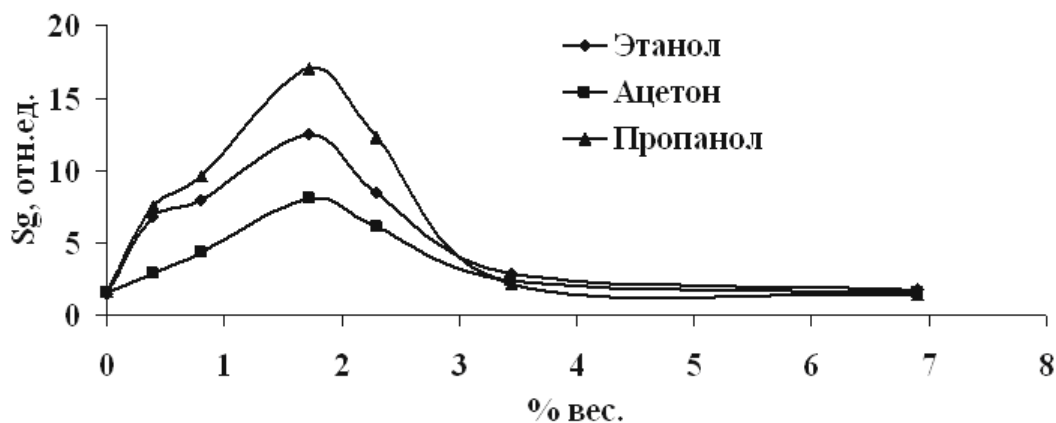


Рис. 3. Зависимость газовой чувствительности образцов SnO_2 от содержания нанотрубок в растворе к парам этанола, пропанола и ацетона с концентрацией в воздухе 2000 ppm

Таким образом, нанокompозит SnO_2 : МУНТ является перспективным материалом для газовой сенсорики, так как обладает повышенной газовой чувствительностью и позволяет определять малые концентрации газов в атмосфере.

Автор выражает благодарность С.Ю. Воробьеву за помощь в приготовлении МУНТ.

Литература

1. Г. Виглеб. Датчики, пер.с нем. (М., Мир, 1989).
2. Ф.Ф. Волькенштейн. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М., Наука, 1987.
3. С.И. Рембеза, Н.Н. Кошелева, Е.С. Рембеза, Т.В. Свистова, Ю.В. Шматова, Gang Xu. ФТП, 45 (5), 1538 (2011).
4. W. Wongwiriyan, S. Honda, et al, Jpn. J. Appl. Phys., 44, L482 (2005).
5. M.Y. Faizah, A. Fakhirul-Razi, et al., Int. J. of Engineering and Technology, 4 (1), 10 6 (2007).

ВОПРОСЫ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ УСТРОЙСТВ С ГАЗОВЫМИ
СЕНСОРАМИ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА С РАЗЛИЧНЫМИ АДДИТИВАМИ

Ванин А.А., Гуляев А.М., Ле Ван Ван,
Кукоев И.Ю., Мощев И.С., Сергеев Е.В.

Московский энергетический институт (ТУ), Москва

Со времени открытия Сейамой обратимого изменения сопротивления пленок оксида цинка под действием окислительных реагентов, положившего начало кондуктометрическим сенсорам прошло много времени [1]. Среди большого числа оксидов металлов, использующихся при изготовлении газовых сенсоров, в настоящее время наиболее часто выбирается SnO_{2-x} , т.к. такие сенсоры имеют наименьшую рабочую температуру. Керамические сенсоры Тагучи выпускаются миллионами для контроля случаев возгорания.

Сложнее обстоит вопрос об использовании кондуктометрических сенсоров для создания «электронного носа» вследствие их низкой избирательности, которая заключается только в различии к реагентам их относительной чувствительности S , определяемой как $S=(R_0-R_g)/R_g$, где R_0 и R_g — сопротивления сенсоров в воздухе и после введения дозы реагента.

Для реализации идеи электронного носа были предложены два подхода: 1) обработка сигналов матрицы сенсоров различной чувствительности с помощью программы нейронных сетей [2]; 2) анализ динамических характеристик сигнала сенсоров при импульсном нагреве [3]. В настоящее время имеются сообщения о первых вариантах таких приборов. Успешность результатов зависит от повышения избирательности (различия в чувствительности к различным реагентам) сенсоров, которой добиваются введением аддитивов (добавок) в материал сенсоров и нанесением каталитических кластеров на их поверхность.

Целью данной работы является сравнение этих двух подходов с использованием газовых сенсоров на основе нанокристаллических тонких пленок SnO_{2-x} , технология которых разработана на кафедре Полупроводниковой электроники МЭИ. Основные характеристики этой технологии и конструкция сенсоров приведены в [4]. В качестве аддитивов нами использовались Sb, In, Cu, а на данном этапе использовался W [5]. В качестве катализаторов — кластеры Pt, Pd, Au.

Матричное устройство было разработано для стационарного варианта, предполагающего введение реагента под колпак объемом 16 л, где расположены 24 сенсора. Последующая обработка осуществлялась с помощью ПК и АЦП/ЦАП L-Card E14-140. Результаты измерений для матрицы из определенного числа сенсоров с различными аддитивами и каталитическими покрытиями обрабатывались нами ранее с использованием коэффици-

ента корреляции, а на данном этапе с помощью программы нейронной карты Кохонена [6], которая является разновидностью нейронных сетей и по нашим данным ранее для этой цели не использовалась. Задачей на данном этапе было определение минимального числа сенсоров, которое позволяет в принципе распознать реагенты. Нами была построена карта Кохонена, состоящая из 1500 выходных нейронов. Задача считалась решенной, если ошибка в определении выходного значения после обработки составляла меньше 5 %. Чтобы избежать наличия пустых кластеров в системе их число задавалось строго заданным и равным количеству реагентов (этиловый спирт /Э/, изопропиловый спирт /И/, ацетон /А/), т.е 3 плюс кластер, соответствующий чистому воздуху /В/. Начальный размер матрицы обучения составлял 15 сенсоров. В результате на карте формировались области-кластеры, и попадание двухмерного значения от неизвестного реагента в определенную область приводило к его идентификации. Следующими шагами было уменьшение числа сенсоров в матрице, приводящее к изменению карты.

На рис. 1. приведены 4 карты, соответствующие 15, 14, 9 и 8 сенсорам.

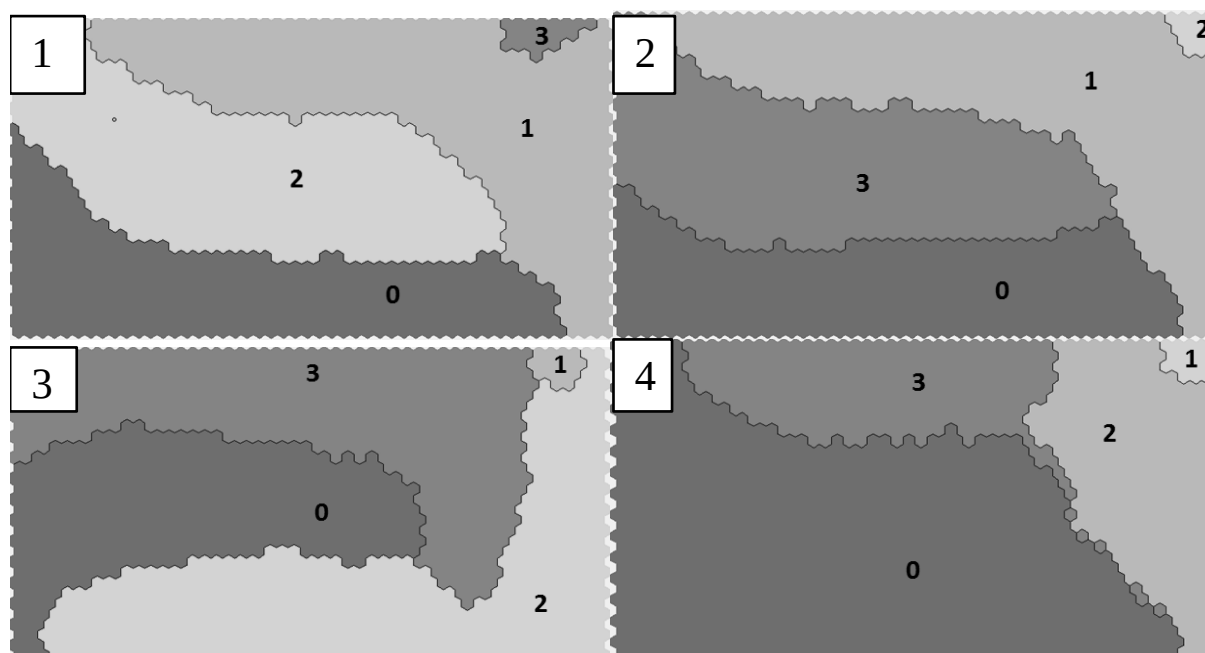


Рис. 1. Карты Коханена для различного числа сенсоров: 1 — 15 сенсоров (2 — В; 0 — Э; 1 — А; 3 — И); 2 — 14 сенсоров (3 — В; 0 — Э; 1 — А; 2 — И); 3 — 9 сенсоров (3 — В; 0 — Э; 1 — А; 2 — И); 4 — 8 сенсоров (2 — В; 3 — А; 2 — И)

Как следует из рисунка, на первых трех картах хорошо разделены все четыре области кластеров. При уменьшении сенсоров до 8 практически исчезла область, связанная с этиловым спиртом, а область «0», соответствующая ацетону имеет ячейки на границе областей «0» и «2», т.е. в этом случае карта не удовлетворяет исходным требованиям. Необходимо отме-

тить, что обучение при изменении числа сенсоров формирует новую карту и меняет номер, форму, положение и величину кластеров, что требует обязательного обучения для конкретного набора сенсоров.

Определенным достоинством предложенного метода является то, что на ноутбуке с двухядерным процессором частотой 2,4 ГГц время, затраченное на обучение нейронной сети (получение карты) составило всего 11 секунд.

Во втором случае мы использовали импульсный нагрев сенсора. Предварительные эксперименты показали, что оптимальным режимом является периодический нагрев сенсора импульсом тока длительностью 10 с со скважностью равной 1. При этом возможно наличие постоянного нагрева сенсора до температуры «пьедестала» $T_{\text{п}}$ и до $T_{\text{и}}$ — температуры при импульсе. На рис. 2 приведены две временные зависимости сопротивления сенсоров с аддитивом W и каталитическими покрытиями Pt и Au при нагреве в воздухе и в случае наличия в нем реагентов. Как следует из рисунка, на зависимостях существует 4 участка. Первый связан с уменьшением сопротивления при нагреве от значения сопротивления, соответствующего начальной температуры до минимума, определяющегося воздействием реагента. Второй связан с изменением сопротивления сенсора в результате последующей перезарядки биографических медленных энергетических состояний, которые определяются технологией изготовления, аддитивом и каталитическим покрытием и, соответственно, индивидуальны для каждого сенсора. Регистрация временных рядов вышеуказанной измерительной системой и последующая обработка на ПК позволяет их использовать как шаблоны для последующего сравнения с неизвестным реагентом с использованием коэффициента корреляции.

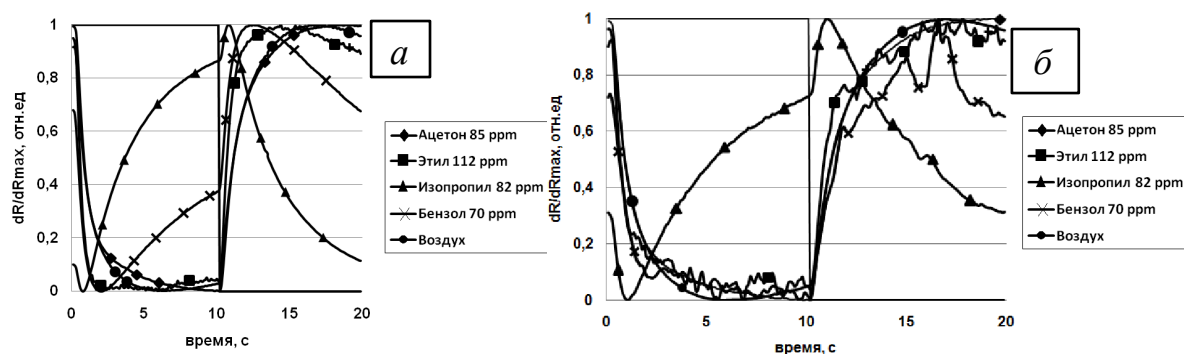


Рис. 2. Временная зависимость относительного изменения сопротивления сенсоров при их периодическом нагреве на воздухе и при содержании в воздухе указанных реагентов и дозы: *а* — сенсор $\text{SnO}_{2-x}\text{:W/Pt}$; $T_{\text{п}}=280\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{и}}=340\text{ }^{\circ}\text{C}$; *б* — сенсор $\text{SnO}_{2-x}\text{:W/Au}$; $T_{\text{п}}=290\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{и}}=350\text{ }^{\circ}\text{C}$

На рис. 3 в качестве примера приведена временная зависимость сопротивления сенсора в процессе импульсного нагрева. Такая зависимость позволяет определить как форму импульса, который должен выбираться после окончания переходного интервала, так и относительную амплитудных полос.

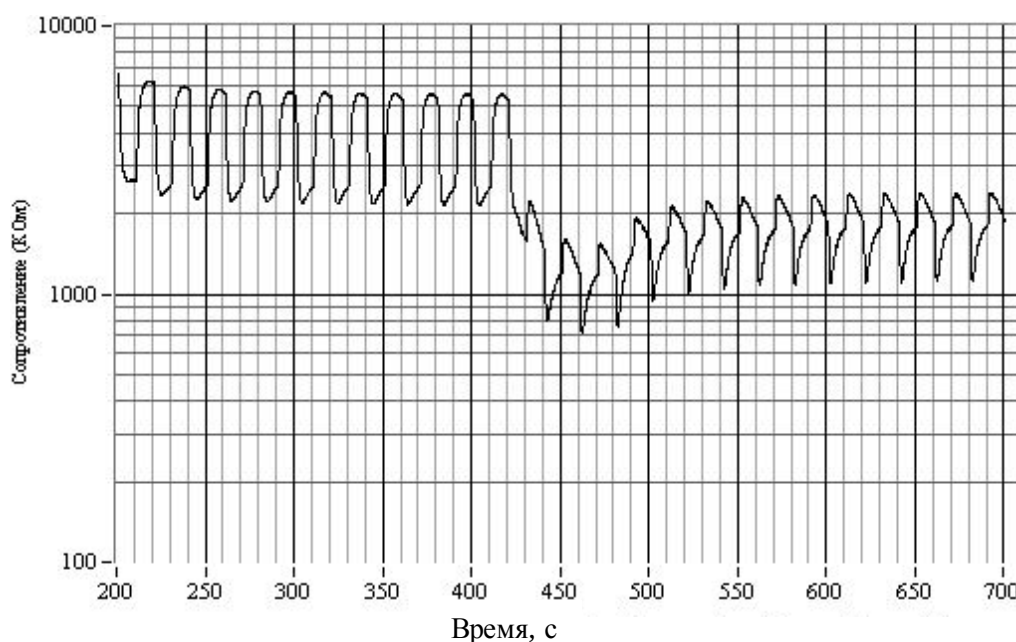


Рис. 3. Временная зависимость сопротивления сенсора при периодическом импульсном нагреве и введении на 42-й секунде 1 мкл этилового спирта

Во всех случаях без исключения коэффициент автокорреляции лежал в интервале 0,98—1. Наибольшие различия в коэффициентах корреляции наблюдаются в случае изопропилового спирта, для которого коэффициенты корреляции для первого сенсора в ряду (воздух В; ацетон А; бензол Б; изопропиловый спирт И; этиловый спирт Э) равнялись соответственно 0,32; 0,38; 0,01; 0,15. Значительно хуже выглядит ряд (В; А; Б; И; Э) 0,97; 0,81; 0,32; 0,93. Однако, дополнительное использование значений относительной чувствительности (0,14; 0,03; 0,11; 0,2) позволяет более четко идентифицировать реагент. Дополнительные возможности открываются при сочетании матричного и импульсного путей идентификации реагентов.

Литература

1. Seiyama T., Kato A., Fukiishi K., Nagatani M. 1962. // *Anal. Chem.* 34. 1502—1503.
2. Suehle J., Cavicchi R.E., Gaitan M., Semanchik S. // *IEEE Electr. Dev. Lett.* 1993. 14. 118—120.
3. Sears W.M., Colbow K., Consadory F., // *Semic. Sci. Technology*. 1989. 4. 351—359.
4. Гуляев А.М., Мухина О.Б., Варлашов И.Б., Сарач О.Б., Титов В.А. и др. // *Сенсор.* 2001. 2. 10—21.
5. Николаев Д.Ю., Ле ВанВан, Сергеев Е.В., Мощев И.С., Сарач О.Б., Мухина О.Б., Гуляев А.М. / Материалы международного научно-методического семинара «Флуктуационные и деградиационные процессы в полупроводниковых приборах». М. МЭИ. 2010. 203—208.
6. Ванин А.А., Кукоев И.Ю., Гуляев А.М. / Материалы международного научно-методического семинара «Флуктуационные и деградиационные процессы в полупроводниковых приборах». М. МЭИ. 2010. 213—217.

МОДЕЛЬ КИНЕТИЧЕСКОЙ ИОННО-ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ В УСЛОВИЯХ РЕАКТИВНОГО ИОННО-ЛУЧЕВОГО ТРАВЛЕНИЯ

Курочка А.С.¹, Кузнецов Г.Д.¹, Сергиенко А.А.¹,
Курочка С.П.¹, Харламов Н.А.¹, Тешев Р.Ш.²

¹Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», Москва

²Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Применение реактивного ионно-лучевого травления в технологии создания наноразмерных структур многослойных гетерокомпозиций является одним из перспективных направлений нанoeлектроники. Эффективность этого направления может быть усилена разработкой методики контроля травления посредством физических эффектов, являющихся следствием процесса взаимодействия энергетических частиц с поверхностью.

Одним из эффектов, сопровождающих бомбардировку поверхности твердого тела и позволяющих определить момент окончания травления одного слоя и перехода к другому в процессе ионной бомбардировки многослойных структур является кинетическая ионно-электронная эмиссия (КИЭЭ).

Ранее была разработана модель КИЭЭ при бомбардировки поверхности металлов и полупроводников ионами инертных газов с энергией до 5 кэВ с учетом зонной теории твердого тела, вероятности выхода вторичных электронов в вакуум, плотности потока ионов на поверхность, площади обрабатываемой поверхности.

Коэффициент КИЭЭ γ может быть рассчитан как отношение выхода тока вторичных электронов $I_{вэ}$ к плотности падающего потока ионов $I_{ион}$:

$$\gamma(T, E_{ион}) = I_{вэ} / I_{ион}.$$

Полный выход вторичных электронов определяется выражением:

$$I_{вэ} = e\mu\xi SP(E_{ион})n(T, E_{ион})^{2/3},$$

где μ — коэффициент, учитывающий геометрию регистрирующего узла;

ξ — коэффициент соответствия, равный отношению плотности потока ионов к плотности атомов мишени на поверхности;

S — площадь мишени.

Возможность использования сигнала электронной эмиссии при реактивном ионно-лучевом травлении (РИЛТ) до настоящего времени не была описана. В этой связи, настоящая работа посвящена анализу и расширению модельных представлений результатов по ионно-электронной эмиссии в процессе РИЛТ.

Установление механизма электронной эмиссии при реактивном ионно-лучевом травлении материалов может быть проведено с учетом большого числа факторов, влияющих на эмиссию. К числу таких факторов следует отнести образование адсорбционного слоя из фторсодержащих компонентов и образование соединений на поверхности подложки, внедрение углерода и фтора в обрабатываемый материал, аморфизацию приповерхностного слоя, образование карбидов и изменение шероховатости поверхности.

С учетом имеющихся результатов по реактивному ионно-лучевому травлению можно рассмотреть следующую феноменологическую модель электронной эмиссии.

Полученные экспериментальные результаты по зависимости тока вторичных электронов (ВЭ) от времени травления поверхности монокристаллического кремния в различных средах позволяют уточнить возможную модель электронной эмиссии при реактивном ионно-лучевом травлении (рис. 1).

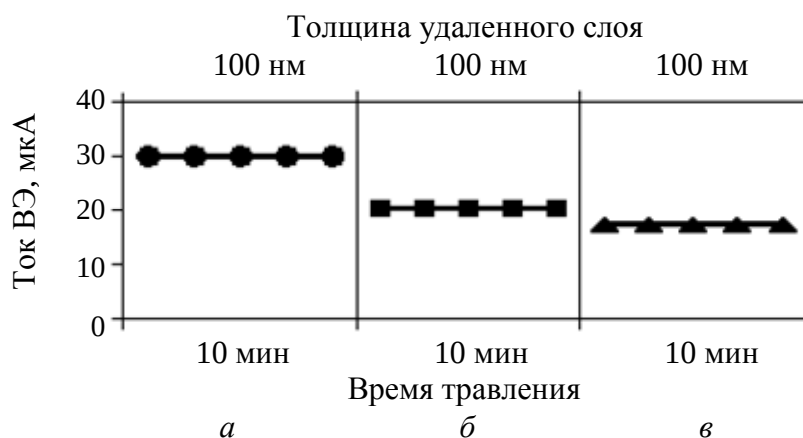


Рис. 1. Зависимость тока вторичных электронов от времени травления пластины Si: *а* — в Ar, *б* — в смеси газов Ar (80 %) и CF₄ (20 %), *в* — в CF₄

На поверхность подложки поступает около 70—80 % ионов, определяемых используемой в эксперименте плотностью тока, 20—30 % — в виде нейтральных химических соединений. При плотности тока 1 мА/см² это составляет $6 \cdot 10^{15}$ ион/(см²·с). Полагается, что плотность потока ионов Ar⁺ на поверхность подложки в смеси Ar + CF₄ пропорциональна концентрации аргона в смеси, как и плотность потока других ионов (CF₃⁺, CF₂⁺, CF⁺, F⁺, C⁺). Предполагается, что основной вклад в электронную эмиссию вносят элементарные ионы Ar⁺, F⁺, C⁺. Бомбардировка поверхности подложки фторсодержащими ионами, в основном, приводит к их распаду при столкновении и передачи части энергии адсорбированным молекулам с последующим их распадом. Возможна и частичная электронная эмиссия. Можно предполагать, что в зависимости от концентрации аргона в плазмообразующей среде вклад в ионно-электронную эмиссию элементарных ионов

при реактивном ионно-лучевом травлении может изменяться предположительно от 10 до 90 % с учетом изменяющегося химического состава эмиссионной поверхности.

На основании вышеизложенного, предполагается, что электронная эмиссия при реактивном ионно-лучевом травлении происходит с областей поверхности различного химического состава. Условно можно разделить поверхность, химический состав которой соответствует исходному составу материала подложки и поверхность с измененным химическим составом.

Схематически модель электронной эмиссии при реактивном ионно-лучевом травлении материалов представляется следующим образом (рис. 2).

Реактивный газ, поступающий в рабочую камеру (рис. 2а), взаимодействует с атомами материала исследуемого образца и образует на поверхности адсорбционный слой, слой внедренных ионов (рис. 2б) и образованных соединения (рис. 2в).

Предлагаемая схема последовательных стадий взаимодействия реактивной ионно-плазменной среды с поверхностью подложки учитывает известные результаты по составу потока ионов из источника, возможность возбуждения электронной подсистемы материала мишени на глубине до 0,05 от значения энергии бомбардирующих ионов (кэВ), а выход электронов в вакуум может происходить с глубины $\approx 50\%$ от зоны возбуждения с учетом угловой зависимости. Ионы C^+ и F^+ могут внедряться в поверхностный слой на глубину до 0,05 от значения энергии ионов (кэВ).

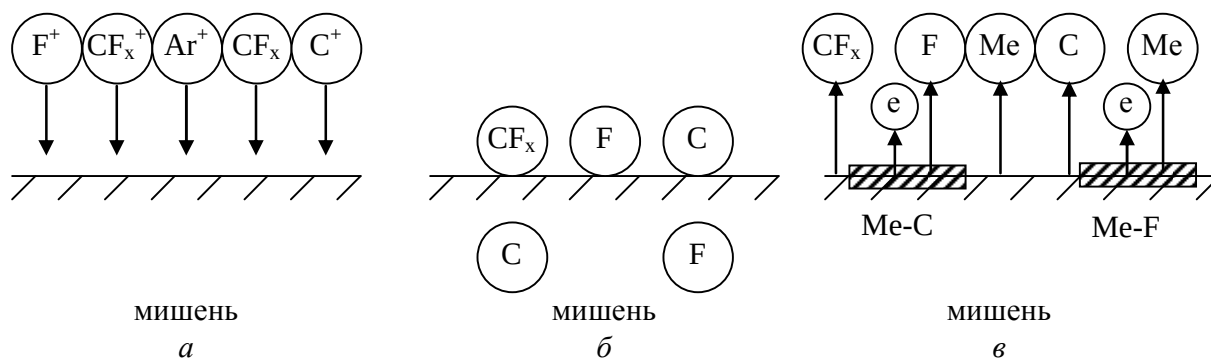


Рис. 2. Схема последовательных стадий взаимодействия реактивной ионно-плазменной среды с поверхностью подложки

Обобщенная схема взаимодействия реактивной среды с поверхностью мишени представлена на рис. 3.

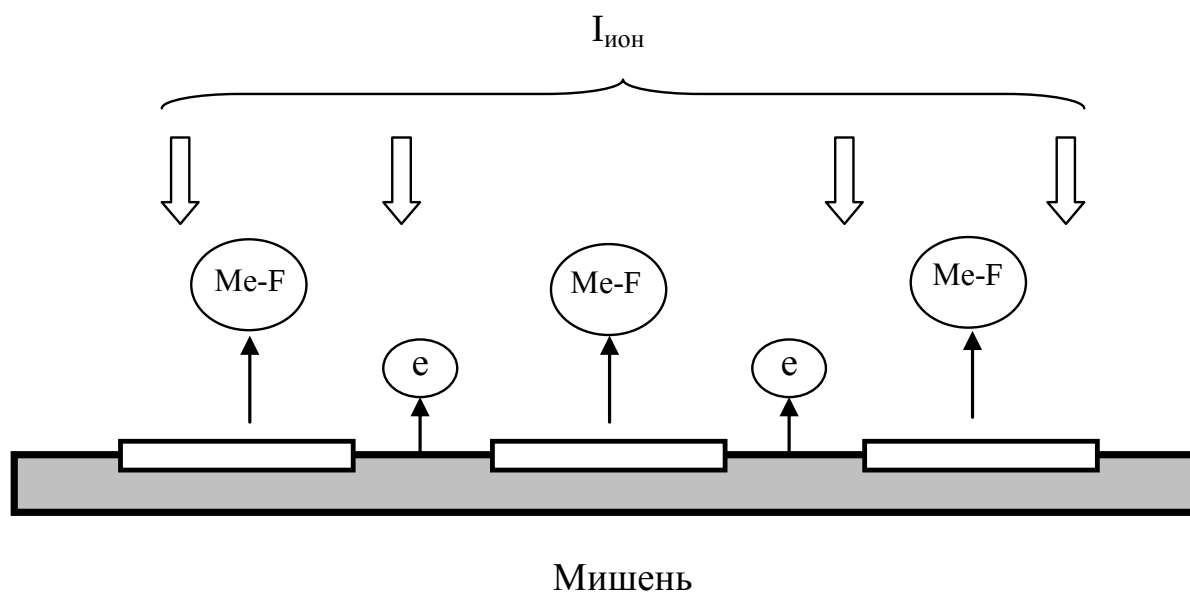


Рис. 3. Схема взаимодействия реактивной среды с поверхностью мишени

В условиях РИЛТ энергетические многоатомные ионы фрагментируются на атомы. Если число атомов химически активного газа, приходящих на поверхность мишени сравнимо с числом атомов, уходящих с поверхности в результате распыления, то возможно образование слоя химического соединения толщиной, равной пробегу бомбардирующих ионов. Это условие соответствует равенству скоростей увеличения и уменьшения степени покрытия поверхности мишени молекулами соединения в стационарном процессе:

$$\sigma \frac{ni}{e} \frac{P}{P + P_{Ar}} (1 - R) = \frac{mS_c i}{e} R,$$

где R — степень покрытия поверхности мишени атомами и молекулами плазмохимической среды;

i — плотность ионного тока;

P_{Ar} — парциальное давление Ar;

P — давление рабочей смеси;

σ — коэффициент прилипания ионизированных частиц реактивного газа;

S_c — коэффициент распыления поверхностного слоя;

m — количество атомов газа в молекуле соединения стехиометрического состава на поверхности;

n — количество атомов в молекуле реактивного газа.

Таким образом, степень покрытия поверхности мишени можно представить следующим образом:

$$R = \frac{\sigma n \frac{P}{P + P_{Ar}}}{\sigma n \frac{P}{P + P_{Ar}} + nS_c}.$$

В итоге ток вторичных электронов с учетом полученных результатов описывается выражением:

$$I_{ВЭ} = e\mu\zeta n^{2/3}PS(1-R),$$

где e — заряд электрона;

n — концентрация электронов в единице объема материала мишени;

P — вероятность выхода электронов с поверхности мишени;

S — площадь мишени.

Проведенные расчеты по расчету тока вторичных электронов от параметров процесса коррелируют с представленными экспериментальными данными, что подтверждает правильность сделанных предположений.

Это подтверждается также результатами измерения скорости травления металлических материалов в среде, содержащей CF_4 . Во всех случаях скорость травления металлов меньше в среде CF_4 по сравнению со средой $Ar + CF_4$ (таблица).

Таблица. Скорость травления различных материалов в аргоне, фреоне, смеси газов аргон и фреон при плотности тока 1 мА/см^2

Состав плазмообразующей среды	Скорость травления, нм/мин									
	Nb	Ti	V	Cu	Mo	Ta	W	Al	Si	Zr
Ar	30	20	20	110	30	30	20	50	60	20
Ar 80 % и CF_4 20 %	50	40	14	95	55	50	40	42	100	14
CF_4	40	30	9	80	42	40	30	16	90	10

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что значение тока вторичных электронов при реактивном ионно-лучевом травлении меньше, чем при ионно-лучевом в среде содержащей аргон.

Предполагаемая феноменологическая модель удовлетворительно поясняет экспериментальные закономерности.

CAPILLARY RISE OF A NON-NEWTONIAN POWER LAW LIQUID: IMPACT OF THE FLUID RHEOLOGY AND DYNAMIC CONTACT ANGLE

Rafael M. Digilov

Department of Education in Technology and Science, Technion —
Israel Institute of Technology, Technion City, Haifa 32000, Israel

The impact of a non-Newtonian behavior and the dynamic contact angle on the rise dynamics of a power-law liquid in a vertical capillary is studied theoretically and experimentally for quasi steady-state flow. An analytical solution for the time evolution of the meniscus height is obtained in terms of a Gaussian hypergeometric function, which in the case of a Newtonian liquid reduces to the Lucas-Washburn equation modified by the dynamic contact angle correction. The validity of the solution is checked against experimental data on the rise dynamics of shear thinning CMC solution in a glass micro-capillary, and excellent agreement is found.

1. Introduction

When a capillary tube of radius R is brought into contact with a wetting liquid (viscosity η , density ρ and surface tension σ), the liquid initially rapidly rises inside the capillary, then slowly approaches the equilibrium height h_0 where the capillary pressure $2\sigma\cos\theta_0/R$ (θ_0 the equilibrium contact angle) is balanced by the hydrostatic one, ρgh (g being gravity acceleration) [1]:

$$h_0 = \frac{2\sigma\cos\theta_0}{R\rho g}. \quad (1)$$

Almost a century ago, Lucas [2] and Washburn [3] showed that the approach to equilibrium height is controlled by viscous flow of the liquid. Assuming quasi steady-state, fully developed laminar flow of an incompressible Newtonian liquid subjected to the gravity, viscous and interfacial forces, and its velocity is represented by the Hagen-Poiseuille law:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{R^2}{8\eta h} \left(\frac{2\sigma\cos\theta_a}{R} - \rho gh \right) \quad (2)$$

where $h \equiv h(t)$ is the height of the liquid column at time t , and θ_a is the dynamic contact angle (DCA) accounting for additional resistance on the wetting line during the rise [4]. For the stationary contact angle (SCA), assuming $\theta_a \approx \theta_0$, integration of Eq. (2) with initial condition $h(0)=0$, yields the Lucas-Washburn (LW) equation [5]

$$t = -\frac{16\eta\sigma\cos\theta_0}{R^3(\rho g)^2} \left[\ln\left(1 - \frac{h}{h_0}\right) + \frac{h}{h_0} \right] \quad (3)$$

which relates the rise time to the height h to the adhesion between solid and liquid and the viscosity of the liquid. In the early stage of capillary rise, when the gravity effects are negligible, Eq. (3) reads:

$$t = \frac{2\eta}{R\sigma \cos \theta_0} h^2. \quad (4)$$

Over the years, these equations have been tested and used in various experimental situations [6] and molecular dynamics simulations [7], assuming the liquid to be Newtonian. However, in many practical applications, polymer solutions, inks, solid suspensions, and bio-fluids exhibit a nonlinear stress-strain relation [8], i.e., are non-Newtonian and the LW model clearly becomes inadequate. Moreover, the LW treatment ignores the DCA, which plays an important role in rise dynamics especially in the initial stage, when gravity and the viscous forces do not outweigh the surface tension. While several attempts have been made to introduce the DCA into the LW model of a Newtonian liquid [9], theoretical models for a non-Newtonian one accounting for the shear viscosity and the contact angle as dynamic quantities are still unavailable. In this paper, based on hydrodynamic principles [10], we describe the capillary rise dynamics of a non Newtonian liquid with the power-law rheology [11]

$$\tau = \kappa \dot{\gamma}^n \quad (5)$$

where τ is the shear stress, $\dot{\gamma}$ the shear rate, κ the consistency coefficient, and n the flow behavior index. There are three classes to this model: shear-thinning ($n < 1$), shear-thickening ($n > 1$) and Newtonian ($n = 1$). Our attention is then focused on the impact of the DCA on the rise kinetics of a power law liquid. A solution obtained, is analyzed and compared with experimental data for shear-thinning 1 % CMC solution rising in a dry cylindrical glass micro-capillary.

2. Governing equations

Consider a vertical capillary tube of radius R putting in contact with a wetting, incompressible power law liquid from a semi-infinite reservoir at a constant temperature, so that its lower tip is just beneath the free surface of the liquid (Fig. 1). Driven by the Laplace pressure, the flow of the fluid in capillary tube subjected to the gravity body force is governed by the momentum and mass balance equations [12]

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p - g \hat{\mathbf{z}} + \frac{1}{\rho} \nabla \tau \quad (6)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (7)$$

where $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ and $p(\mathbf{r}, t)$ denote the velocity and pressure fields. In cylindrical coordinates, $\mathbf{r} = (r, \phi, z)$, with the origin of coordinates at the tube inlet and the z -axis along its axis, the radial distance ($0 \leq r \leq R$) is measured from the z axis (Fig. 1). The velocity components $\mathbf{v} = (v_r, v_\phi, v_z)$ are along the $\hat{\mathbf{r}}$, $\hat{\phi}$ and $\hat{\mathbf{z}}$ direc-

tions respectively. We suppose unidirectional flow and admit the azimuthally symmetrical solution, $\mathbf{v} = v_z \hat{\mathbf{z}}$, with $v_r = v_\phi = 0$. Then, the incompressibility condition (7) yields $\partial v_z / \partial z = 0$, that is, v_z is a function of the radial coordinate only, $v_z = v_z(r, t)$ (in the sequel v). However, at the tube inlet and in a small zone beneath the meniscus interface, the velocity deviates from its value $v(r, t)$ inside the column, and therefore, depends on z . With Eq. (5), the z -component of Eq. (6) acquires the form:

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} - g - \frac{\kappa}{\rho r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(-\frac{\partial v}{\partial r} \right)^n \right]. \quad (8)$$

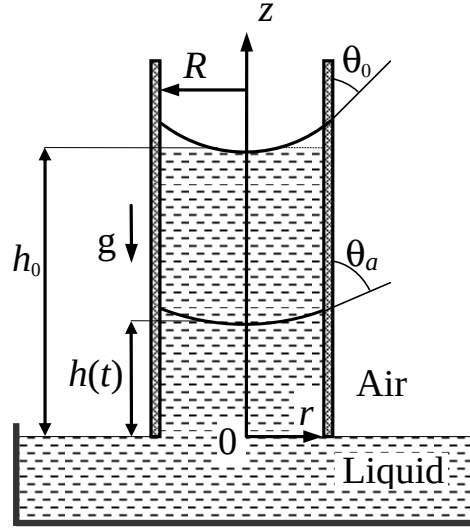


Fig. 1: Schematic of the model domain illustrating the geometrical parameters and coordinate system used in the theoretical consideration (notations explained in the text)

We assume further that the fully developed velocity profile for a power-law liquid in the capillary tube that gives rise to the viscous force is given by the equation

$$v(r, t) = \langle v(t) \rangle \frac{3n+1}{n+1} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{1+1/n} \right] \quad (9)$$

where $\langle v(t) \rangle = \frac{2}{R^2} \int_0^R v(r, t) r dr$ is the flow velocity averaged over the capillary cross section. The distance Z , at which this profile is well established, is estimated from the familiar relationship: $Z/R \approx \text{Re}/16$, where the Reynolds number for the apparent viscosity, $\eta_{app} = \kappa \dot{\gamma}_w^{n-1}$ at the wall shear rate $\dot{\gamma}_w = -\partial_r v|_R$ determined as per Eq. (9), is:

$$\text{Re} = \frac{2\rho R^n \langle v \rangle^{2-n}}{\kappa (3+1/n)^{n-1}}. \quad (10)$$

For typical values of $Re < 1$, the profile of Eq. (9) is well established at a distance less than the tube radius.

Since we are interested in the temporal change of the meniscus height $h(t)$, we average the azimuthally symmetric terms of Eq. (8) over the volume of the moving liquid column. As a result, the time derivative of the velocity on the left-hand side of Eq. (8), is

$$\left\langle \frac{\partial v}{\partial t} \right\rangle = \frac{2}{h(t)R^2} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{h(t)} dz \int_0^R v r dr = \frac{\partial \langle v \rangle}{\partial t}. \quad (11)$$

The averaged pressure gradient term is obtained taking into account that $p|_{z=0} = 0$ and $p|_{z=h(t)} = -2\sigma \cos \theta_a / R$ where θ_a is the DCA:

$$-\frac{2}{h(t)R^2 \rho} \int_0^R r dr \int_0^{h(t)} \frac{\partial p}{\partial z} dz = \frac{2\sigma \cos \theta_a}{\rho h(t)R}. \quad (12)$$

Taking the flow rate at the tube inlet $v(r, t)|_{z \rightarrow 0} \rightarrow 0$, and at the meniscus interface $v(r, t)|_{z \rightarrow h(t)} \rightarrow v(r, t)$, the averaged inertial convective term as per Eq. (9), is:

$$\frac{2}{h(t)R^2} \int_0^R r dr \int_0^{h(t)} \frac{\partial (v^2/2)}{\partial z} dz = \frac{2\lambda}{h(t)R^2} \int_0^R \frac{v^2(r, t)}{2} r dr = \frac{1}{h(t)} \frac{3n+1}{4n+2} \langle v \rangle^2. \quad (13)$$

For the averaged viscosity term we have:

$$\frac{2}{h(t)R^2} \frac{\kappa}{\rho} \int_0^R \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(-\frac{\partial v}{\partial r} \right)^n \right] r dr \int_0^{h(t)} dz = \frac{2\kappa}{\rho R} \left[\left(-\frac{\partial v}{\partial r} \right)_R \right]^n = \frac{2\kappa}{\rho R^{n+1}} \left(3 + \frac{1}{n} \right)^n \langle v \rangle^n. \quad (14)$$

With the mass balance equation, $\langle v \rangle \equiv \dot{h}(t)$, substituting the averaged quantities in Eq. (8) we arrive at a non-linear second order differential equation for $h(t)$:

$$h\ddot{h} + \frac{3n+1}{4n+2} \dot{h}^2 = \frac{2\sigma \cos \theta_a}{\rho R} - gh - \left(3 + \frac{1}{n} \right)^n \frac{2\kappa}{\rho R^{n+1}} h \dot{h}^n. \quad (15)$$

Although exact solution of this equation in closed form is impossible, special cases of physical interest, when either the inertial or the viscous term is negligible, can be considered. It should be noted that for the SCA approach, $\theta_a \approx \theta_0$ and $n = 1$, Eq. (15) reduces to the evolution equation for a Newtonian liquid analyzed in [9].

Using normalized variables $\tilde{h} = h/h_0$ and $\tilde{t} = t/t_0$ with the time scale constant t_0 defined as:

$$t_0 = \left(3 + \frac{1}{n} \right) \left(\frac{2\kappa}{\rho g R} \right)^{1/n} \frac{h_0}{R} \quad (16)$$

we rewrite Eq. (15) in dimensionless form:

$$\alpha(\ddot{\tilde{h}} + \beta\dot{\tilde{h}}^2) = \frac{\cos\theta_a}{\cos\theta_0} - \tilde{h} - \tilde{h}\dot{\tilde{h}}^n \quad (17)$$

where $\beta = (3n+1)/(4n+2)$, and $\alpha = h_0/gt_0^2$ is an additional dimensionless number.

From Eq. (17) it can be inferred that the condition $\alpha \ll 1$ suffices for the inertia effect to be disregarded (*viscous regime*). By contrast, the inertia effects predominate (*inertial regime*) in the early stages of the rise, close to the moment when the tube is just beneath the liquid surfaces. In this short time period, the fully developed flow is not yet established, to give rise to the viscous force. The gravity effect is also negligible, because the weight of the liquid column is still small. As a result, Eq. (17) has a finite universal velocity solution [13]

$$\frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{t}} \propto \alpha^{-1/2}. \quad (18)$$

For negligible inertia forces (*viscous regime*), the following inequality holds:

$$\alpha \ddot{\tilde{h}} \approx \alpha \frac{\ddot{\tilde{h}}}{\tilde{t}} \ll \tilde{h}\dot{\tilde{h}}^n. \quad (19)$$

Using Eq. (18), the worst case when the meniscus velocity is largest, we find that Eq. (19) is always satisfied if $\alpha^{(n+1)/2} \ll \tilde{t}$. Rewriting this inequality in rescaled variables, we find the crossover time, t_c required for transition from the *inertial* to the *viscous* regime:

$$t_c = t_0 \alpha^{\frac{n+1}{2}} \equiv \frac{\sqrt{(\rho/2)^{n+1} R^{3n+1} (\sigma \cos\theta_0)^{1-n}}}{\kappa(3+1/n)^n} \ll t. \quad (20)$$

At $n = 1$ Eq. (20) reduces to the *viscous* time $t_c (\equiv \rho R^2/8\eta)$ for a Newtonian liquid [11], with the surface tension dependence eliminated. Thus, for $t_c \ll 1$ the rise of power-law liquid can be considered as fully developed quasi-steady state flow, inertial terms can be safely omitted and Eq. (17) after rearrangement acquires the form:

$$\frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{t}} = \left(\frac{1}{\tilde{h}} \frac{\cos\theta_a}{\cos\theta_0} - 1 \right)^{1/n} \quad (21)$$

which is the generalization of Eq. (2) for a power law liquid.

A few theoretical models for the spreading dynamics of a power law liquid drop [14-16] identified a relationship between the DCA and the moving rate of the three phase contact line. Moreover, it has been confirmed experimentally [17, 18] that rheology of shear thinning liquids impact on its wetting kinetics.

To account for the DCA effect we use alternative Blake molecular kinetic theory [19] of dynamic wetting which relates $\cos\theta_a$ with the wetting line velocity $\partial h/\partial t$ as:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = 4\pi \frac{\hbar \kappa_s^0 \ell}{\Omega_m \eta} \sinh \left[\frac{\sigma (\cos \theta_0 - \cos \theta_a)}{2n_s k_B T} \right] \quad (22)$$

where $\hbar$ is Planck's constant, κ_s^0 the frequency of molecular displacements near the contact line, ℓ their average length, n_s is the number of adsorption sites per unit area, Ω_m the molecular volume of the liquid, η its molecular viscosity. As a first approximation, ℓ , n_s and Ω_m can be related by $\ell \approx n_s \Omega_m$. To account for the non-Newtonian behavior in Eq. (22), we introduce in place of the Newtonian value of η , an apparent viscosity of a power-law liquid as a function of shear rate, $\eta_{app}(\dot{\gamma}) = \kappa \dot{\gamma}_w^{n-1}$, with the wall shear rate $\dot{\gamma}_w$, determined by Eq. (9) as:

$$\dot{\gamma}_w(t) = -\left. \frac{\partial v}{\partial r} \right|_R = \left(3 + \frac{1}{n} \right) \frac{1}{R} \frac{\partial h}{\partial t}. \quad (23)$$

As a result, the generalization of Eq. (22) for a power-law liquid reads:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial t} \right)^n = 4\pi \frac{\kappa_s^0 \ell \hbar}{\Omega \kappa} \left(\frac{3n+1}{Rn} \right)^{1-n} \sinh \left[\frac{\sigma (\cos \theta_0 - \cos \theta_a)}{2n_s k_B T} \right]. \quad (24)$$

For arguments of the sinh-function smaller than 1, Eq. (24) can be written as:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial t} \right)^n = 2\pi \frac{\kappa_s^0 \hbar}{k_B T} \frac{\sigma}{\kappa} \left(\frac{3n+1}{Rn} \right)^{1-n} (\cos \theta_0 - \cos \theta_a) \quad (25)$$

which as can be seen coincides with the Hoffman finding [20] on the correlation of the DCA and the capillary number determined for a power law liquid by

$$\text{Ca} = \frac{\kappa \langle v \rangle^n}{\sigma} \left(\frac{3n+1}{Rn} \right)^{n-1} \quad (26)$$

Using the scale parameters h_0 and t_0 , we rewrite Eq. (25) in dimensionless form:

$$\left(\frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{t}} \right)^n = 2\pi \frac{\kappa_s^0 \hbar}{k_B T} \frac{h_0}{R} \left(3 + \frac{1}{n} \right) (1 - \cos \theta_a). \quad (27)$$

Finally, eliminating $\cos \theta_a$ from Eqs. (21) and (27), we obtain the sought equation:

$$\frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{t}} = \left(\frac{1 - \tilde{h}}{\xi + \tilde{h}} \right)^s \quad (28)$$

where $s = 1/n$, and ξ is a dimensionless parameter:

$$\xi = \frac{k_B T}{\kappa_s^0 \hbar} \frac{R}{2\pi(3+s)h_0}. \quad (29)$$

Integration of Eq. (28) with the initial condition $\tilde{h}(0) = 0$ yields:

$$\tilde{t} = \frac{1}{(1+s)(1+\xi)} \left\{ \left(\tilde{h} + \xi \right)^{1+s} {}_2F_1 \left(1+s, s, 2+s, \frac{\tilde{h}+\xi}{1+\xi} \right) - \xi^{1+s} {}_2F_1 \left(1+s, s, 2+s, \frac{\xi}{1+\xi} \right) \right\} \quad (30)$$

where ${}_2F_1(a, b, c, x)$ is the Gauss hypergeometric function [21]. At $s=1$ (New-

tonian liquid), ${}_2F_1(2,1,3,x) = -2x^{-2} [x + \ln(1-x)]$ and we obtain Eq. (3) modified by the DCA correction in dimensionless form

$$\tilde{t} = -\tilde{h} - (1 + \xi) \ln(1 - \tilde{h}). \quad (31)$$

For negligible gravity effects (early stage of the rise, or of penetration into a horizontal capillary), the solution reads

$$\tilde{t} = \frac{1}{1+s} \left[(\tilde{h} + \xi)^{1+s} - \xi^{1+s} \right] \quad (32)$$

which for a Newtonian liquid, $s = 1$ yields Eq. (4), modified by the DCA correction in dimensionless form

$$\tilde{t} = \frac{1}{2} \tilde{h}^2 + \tilde{h} \xi. \quad (33)$$

For the SCA model ($\xi = 0$), Eq. (30) reads:

$$\tilde{t} = \frac{\tilde{h}^{1+s}}{1+s} {}_2F_1(1+s, s, 2+s, \tilde{h}) \quad (34)$$

which in the rescaled variables is:

$$t = \frac{3+s}{1+s} \frac{h^{1+s}}{R} \left(\frac{\kappa}{\sigma \cos \theta_0} \right)^s {}_2F_1(1+s, s, 2+s, h/h_0). \quad (35)$$

The impact of the liquid rheology on the rise kinetic of a power-law liquid predicted by Eq. (34) is illustrated in Fig. 2 where penetration curves $\tilde{t}(\tilde{h})$ for three liquid models are plotted in normalized coordinates using *Wolfram Mathematica*. As is seen by comparing the curves, a shear-thinning liquid begins to rise with higher velocity than its shear-thickening and Newtonian counterparts, but attains the equilibrium height later due to self-retardation. The whole time required to attain equilibrium height predicted by Eq. (34) is:

$$\tilde{t}_\infty = \tilde{t}(\tilde{h} \rightarrow 1) = \frac{\pi s}{\sin \pi s} \quad (36)$$

where we use $\lim_{\tilde{h} \rightarrow 1} {}_2F_1(1+s, s, 2+s, \tilde{h}) = \pi s(1+s)/\sin \pi s$.

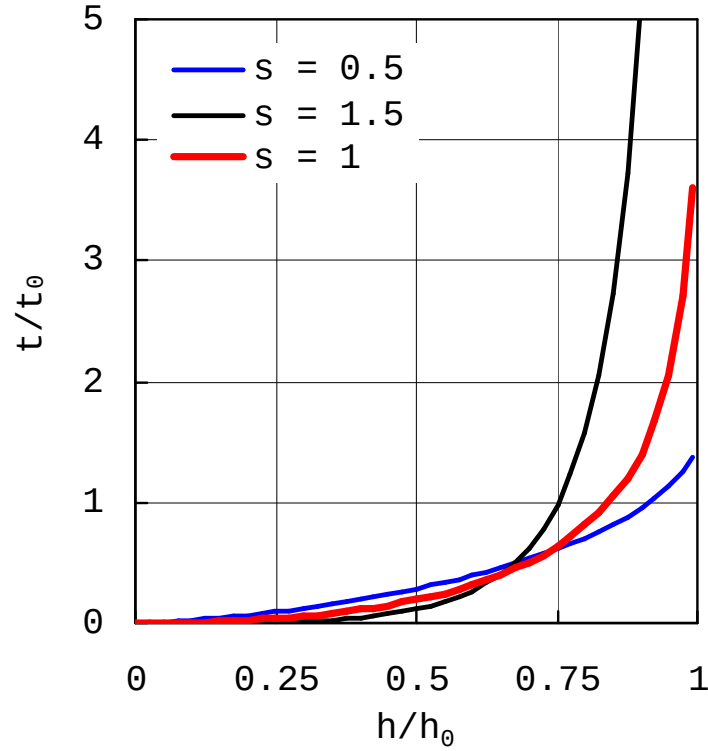


Fig. 2. Capillary rise dynamics of a power law liquid predicted by Eq. (34) for different values of the flow behavior index in the SCA model

3. Experimental

The experimental setup consists of a capillary tube suspended from a vertical post above a dish filled with the test liquid to the rim. The dish, supported by a micrometric jack with vertical translation is moved upwards so that tube just touches the free liquid surface. Close to the moment when the meniscus rises, its position is recorded by a CCD camera with capture rate 25 frames per second. The video data are then processed using image analysis software. The video-editing system allowed us to determine the meniscus displacement with the accuracy ± 0.5 mm at intervals of 0.04 s.

The capillaries used were 10 μ L precision glass micropipettes (MARIENFFELD) of radius 0.148 mm and length 10 cm without adequate cleaning.

The test liquid was a 1 % wt solution of carboxymethyl cellulose sodium salt (Na-CMC, MW 700 000 Da, Sigma-Aldrich), typical pseudoplastic ($n < 1$). Its surface tension and density, measured at room temperature (23 °C) by standard methods differ only slightly from those of water: $\sigma = 0.066$ N m⁻¹; $\rho = 1004$ kg m⁻³. Its rheological parameters (n, κ) inside the capillary, determined from the rise experimental data (h, t) and the equilibrium height h_0 are used as constants throughout.

4. Results and Discussion

It is quite difficult to test the validity of Eq. (30) by direct measurement of two quantities, $h(t)$ and $\theta(t)$ vs. time. Therefore, as the first step in our analysis, we establish the consistency between the rise experimental data and Eq. (28) considered in dimensional form:

$$\frac{h_0 - h}{\xi h_0 + h} = \left(\dot{h} \frac{t_0}{h_0} \right)^n / \quad (37)$$

Since for a given liquid in a glass capillary, parameters, ξ , n , h_0 , and t_0 are independent of the mean liquid velocity $\dot{h}(t)$ and height $h(t)$, a log-log plot of $(h_0 - h)/(\xi h_0 + h)$ versus $\dot{h}$ should be linear with the slope representing the flow behavior index:

$$n = \frac{d \ln \left[(h_0 - h)/(\xi h_0 + h) \right]}{d \ln \dot{h}}. \quad (38)$$

The plot intersects the $\ln \left[(h_0 - h)/(\xi h_0 + h) \right]$ axis at $n \ln(t_0/h_0)$. Thus, having found the value of n and the final equilibrium height h_0 , one calculates the time scale parameter h_0 . Knowing t_0 , we can determine the consistency coefficient κ from Eq. (16), the dimensionless number, $\alpha = h_0/(gt_0^2)$ and the cross-over time, $t_c = t_0 \alpha^{(n+1)/2}$. To this end, the mean meniscus velocity $\dot{h}(t)$ at height h was measured as follows. From the experimental data (h, t) the height increments of the meniscus displacements Δh over short times Δt were determined and collected. The quantities $\Delta h/\Delta t$ was plotted against the respective mean heights h and from the smooth curve drawn through the $\Delta h/\Delta t$ vs. h plot, values of $\dot{h}$ were interpolated at selected values of h . Values of the term $(h_0 - h)/(\xi h_0 + h)$ were computed at these selected points for ξ to be the adjustable parameter. The rate of the rise according to the experimental data (h, t) was initially about 0.02 m/s and decreased to zero at the final equilibrium height, $h_0 = 42$ mm.

Figure 3 depicts the plots of natural log of $(h_0 - h)/(\xi h_0 + h)$ versus natural log of $\dot{h}$ for the SCA ($\xi = 0$) and DCA ($\xi = 0.1$) models. In the first case, except the early portion of the capillary rise the experimental points (darkened symbols), are well approximated by a linear function with slope $n = 0.78$, typical for a shear-thinning solution, and $n \ln(t_0/h_0) = 5.456$. The deviations from linearity at low heights, $h < 0.2h_0$ could be due to a several causes. One is sudden contraction at the entrance with the "pseudo-dilatant" behavior as a result. However, true dilatant flow is generally associated with dispersed phase systems and is out of place in the homogeneous, typically pseudo-plastic, CMC solution. A second possibility is unsteady, quite turbulent flow with increased dissipation of

energy. However, the fact that parameter α is much smaller than unity throughout the rise indicates on essentially creeping, quasi-steady state as assumed in our theoretical approach. A third possibility is a time lag in the attainment of a SCA in the early portions of the ascent.

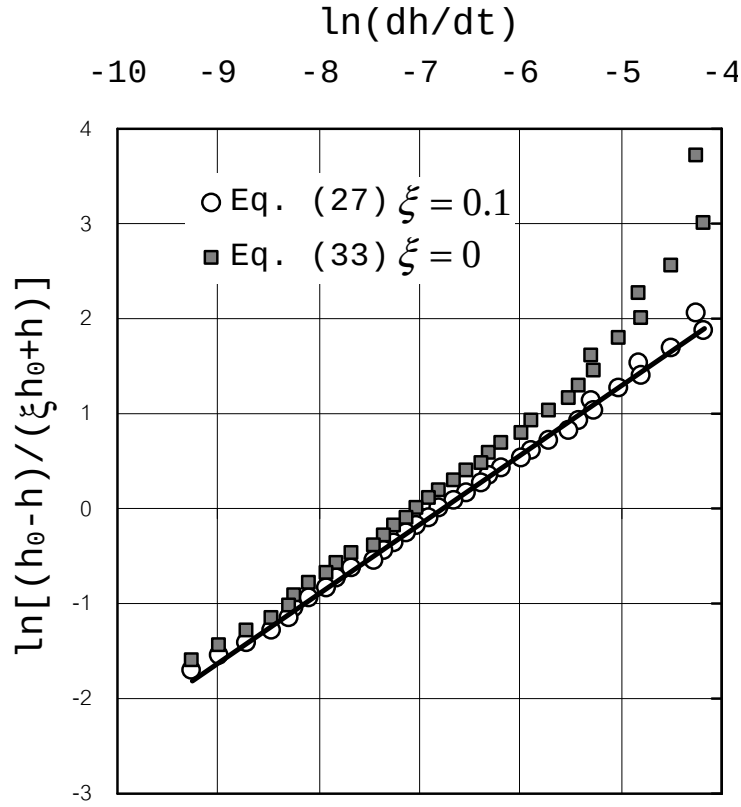


Fig. 3. Log-log plot of $\left[(h_0 - h) / (\xi h_0 + h) \right]$ vs. $(\partial h / \partial t)$ for experimental data on capillary rise of CMC solution at 23 °C: (■) for SCA model ($\xi = 0$); (○) with DCA correction ($\xi = 0.1$). Solid line: linear fit to corrected data

As can be seen the DCA correction as per Eq. (37) virtually eliminates the departures from linearity at low heights h . The best fit was achieved at $\xi = 0.1$ (blank circles). The log-log plot is essentially linear throughout the $(h, \dot{h})$ range (solid line) with slope $n = 0.73$ and $n \ln(t_0/h_0) = 4.939$.

The experimental quantities deduced from the log-log plot for the two models are compared in Table 1 and a little difference is observed. The rheological parameters (n, κ) found are very close to literature data [22], $n = 0.8$ and $\kappa = 0.06$. Moreover, because $t_c < 1$ ms, the inertial regime could not be reproduced in our experiments. However, as t_c depend on the flow behavior index, surface tension of the liquid and inversely related to the consistency coefficient, the *inertial* regime could be considerably extended by modifying these parameters, and the *viscous* regime significantly shortened. For $\xi = 0.1$, the

value of the adsorption rate constant at room temperature $\kappa_s^0 = 5.1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ estimated from Eq. (29), is of the same order of magnitude as in Ref. [19].

Table 1. Capillary rise and rheological (n, κ) parameters for 1 % CMC solution

Model	$h_0(\text{m})$	$t_0(\text{s})$	$t_c(\text{ms})$	n	$\kappa(\text{Pa s}^n)$	α	$\kappa_s^0(\text{s}^{-1})$
SCA, $\xi=0$	0.042	47.8	0.4	0.78	0.06	$2 \cdot 10^{-6}$	—
DCA, $\xi=0.1$	0.042	36.5	0.65	0.73	0.056	$3 \cdot 10^{-6}$	$5.1 \cdot 10^{10}$

As the next step in our analysis, we compare the models represented by Eqs. (30) and (34) against the experimental data. The results are shown in Fig. 4 the form of the respective kinetic $t(h/h_0)$ curves, black for the DCA and gray for the SCA. It can be seen that at relatively low heights ($h/h_0 < 0.5$), Eq. (34) is unsatisfactory and its predicted times are considerably shorter than observed. By contrast, the corrected Eq. (30) is in excellent agreement with experimental data in question. It is also seen that the discrepancy as the liquid rises, and at $h/h_0 > 0.5$ both equations are satisfactory.

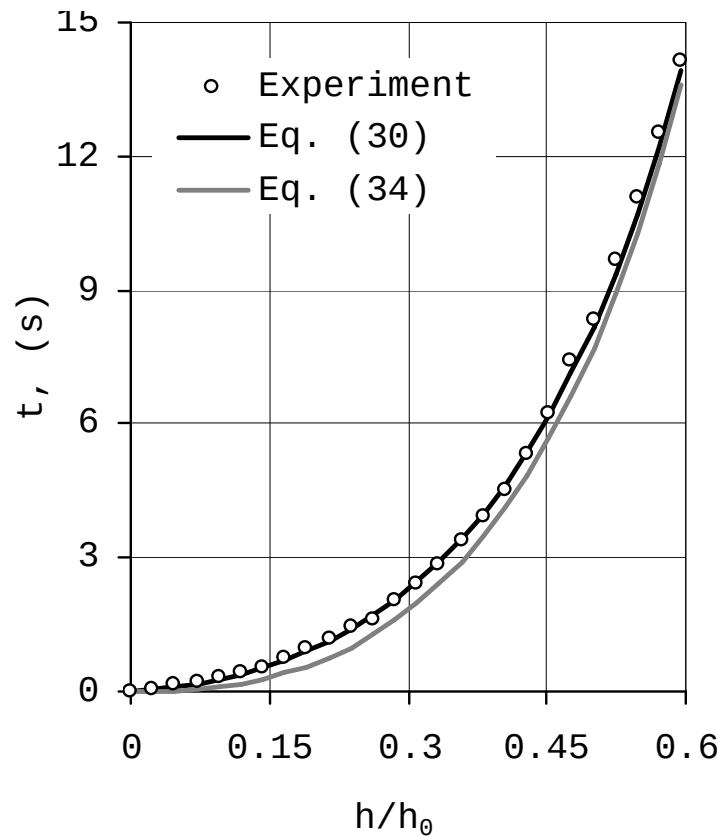


Figure 4. Capillary rise dynamics of 1 % CMC solution in a capillary of radius 0.148 mm. Circles ($\circ$): Experimental data. Black line: fit by Eq. (30), with the DCA correction. Grey line: fit by Eq. (34), for SCA model

Finally, in Fig. 5 we compare the Washburn Eq. (31) modified by DCA correction and Eq. (30). As is seen, Eq. (31) only roughly describes experimental data in a large domain, i.e. for $h/h_0 < 0.6$ and is completely unsuitable in a rest region of the rise.

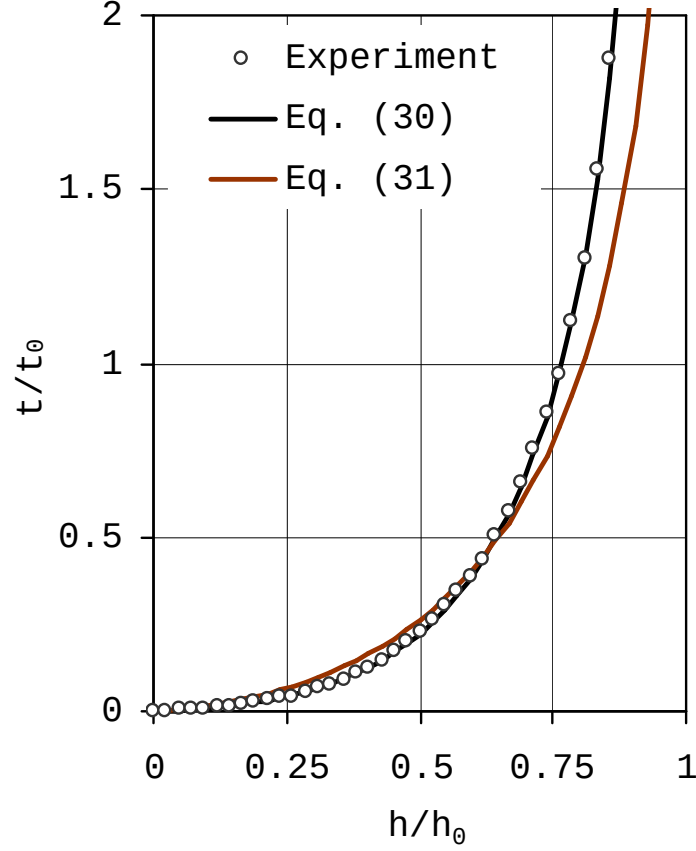


Fig. 5: Capillary rise dynamics of 1% CMC solution. Symbols refer to experimental data. Black line is Eq. (30). Red line is Eq. (31). The values of parameters used are: $h_0 = 42$ mm; $t_0 = 36.51$ s; $\xi = 0.1$

In Fig. 6, the $\theta - \partial_t h$ dependence predicted by Eq. (27) is compared with the Care and Eustache equation [14] and well agreement is observed.

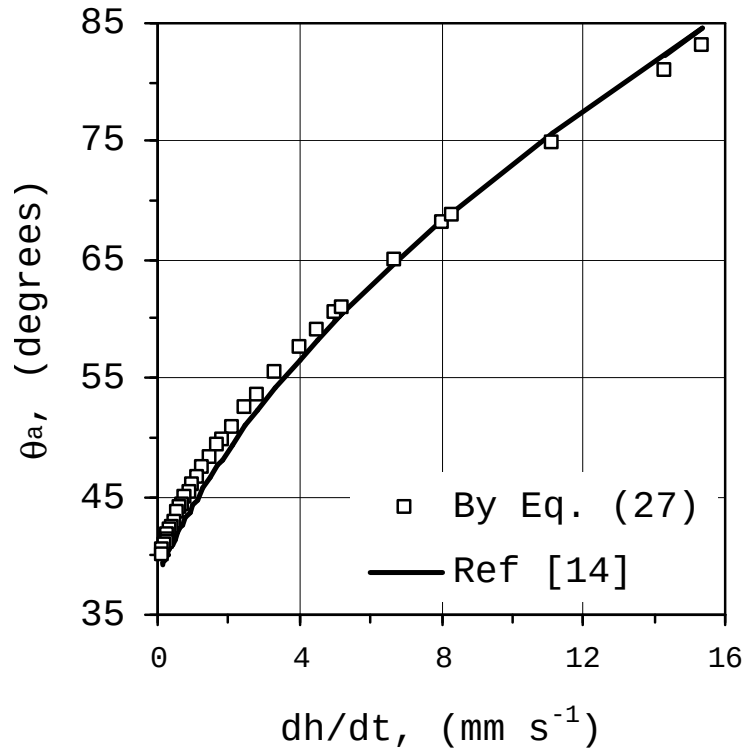


Fig. 6. Dynamical contact angle of the shear-thinning 1% wt CMC solution on the partially wetting glass capillary tube wall. Symbols: calculations with Eq. (27). Solid line: fitting to Care and Eustache's equation [14]

5. Conclusion

A simple and yet versatile model is developed for the rise of a power-law liquid in a vertical capillaries. Three stages in the rise kinetics of non-Newtonian liquid can be distinguished: (i) an initial inertial rise regime, characterized by a universal constant penetration rate, which typically takes less than millisecond; (ii) a quasi-steady state rise strongly affected by the DCA; (iii) a viscous rise towards equilibrium with an SCA. For simplicity processes (ii) and (iii) are separated in time though in practice there may well be an overlap.

Acknowledgement

The work was funded by the Israel Ministry of Absorption and Immigration through the CAMEA Science Foundation.

References

1. Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th edition (John Wiley & Sons, New York, 1990).
2. Lucas, R. *Kolloid Z.* **1918**, 23, 15.
3. Washburn, E. W. *Phys. Rev.* **1921**, 17, 273-283.
4. De Gennes, P. G. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57, 827.
5. V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1962), p.382-383.

6. Stange, M.; Dreyer, M. E.; Rath, H. J. *Phys. Fluids* **2003**, 15, 2587.
7. Dimitrov, D. I.; Milchev, A.; Binder, K. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 054501.
8. Wang Y.; Chukwa, G. A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2039.
9. Marti, G.; Gentner, F.; Seveno, D.; Coulon, D.; De Coninck, J. *Langmuir* **2002**, 18, 7971.
10. Duarte, A. A.; Strier, D. E.; Zanette, D. H. *Am. J. Phys.* **1996**, 64, 413.
11. Ostwald, W.; De Waele, A. *Chem. Assoc. J.* **1923**, 6, 23.
12. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics*, 2nd edition (Pergamon, Oxford, 1959).
13. Bosanquet, C. H. *Philos. Mag. Ser.* **1923**, 45, 525.
14. Carre A.; Eustache F. *Langmuir* **2000**, 16, 2936-2941.
15. Starov, V. M.; Tyatyushkin, A. N.; Velarde, M. G.; Zhdanov S. A. *J. Coll. Inter. Sci.* **2003**, 257, 284-290.
16. Wang, X. D.; Lee, D. J.; Peng, X. F.; Lai J. Y. *Langmuir* **2007**, 23, 8042-8047.
17. Rafai, S.; Bonn, D.; Boudaoud, A. J. *Flud. Mech.* **2004**, 513, 77-85.
18. Rafai, S.; Bonn, D. A. *Physica A* **2005**, 358, 58-67.
19. Blake T. D.; De Coninck, J. *Adv. Coll. Inter. Sci.* **2002**, 96, 21-36.
20. Hoffman, R. L. *J. Coll. Inter. Sci.* **1975**, 50, 228-241.
21. M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Function*, (Dover, New York, 1965).
22. Gomez-Diaz D.; Navaza, J. M. *EJEAFChe* **2002**, 1(1), 12-20.

РАСЧЕТ ПОЛОЖЕНИЙ УРОВНЕЙ РАЗМЕРНОГО
КВАНТОВАНИЯ В СТРУКТУРЕ GaN-GaSb-GaN

Мустафаев Г.А., Панченко Д.В.,
Панченко В.А., Ефимов М.Ю., Уянаева М.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В последнее время наблюдается значительный прогресс в области практической реализации структур со сложной энергетической диаграммой для электронов и дырок, что позволяет осуществить реализацию новых приборов оптоэлектроники.

Преобразование длинноволнового оптического излучения в коротковолновую область возможно с применением структуры, содержащей одиночную квантовую яму, имеющую не менее 3-х уровней для электронов или дырок. Создать такую структуру возможно последовательным нанесением слоев, два крайних слоя которой представляют собой широкозонный полупроводник. Сама яма формируется в узкозонном полупроводнике, располагающемся посередине.

Число уровней в яме и их энергетическое положение зависит от типа материалов, из которых изготовлена гетероструктура, а так же от физических и геометрических параметров слоев.

В настоящей работе с учетом параметров кристаллической решетки материала [1] подбирались пары полупроводников с широкой и узкой запрещенными зонами. При этом перспективными считались пары, у которых рассогласование параметров кристаллической решетки не превышало 8 %. Пары полупроводников с худшими параметрами рассогласования не рассматривались, так как в этом случае создание структуры с низким уровнем дефектности слоев практически не возможно по технологическим причинам. В результате проведенных расчетов была составлена таблица, в которой приведены рассогласование параметров кристаллической решетки и разрыв зоны проводимости для некоторых пар полупроводников.

Как видно из таблицы наиболее оптимальной является структура InN-GaSb-InN, параметр рассогласования которого не превышает 8 % и, в то же время, в этой структуре имеется довольно значительный разрыв зоны проводимости, порядка 0,6 эВ. Дальнейшие исследования проводились для данного типа гетероструктуры.

Модель квантовой ямы в структуре InN-GaSb-InN строилась в предположении бездефектных, ненапряженных границ между слоями InN и GaSb в отсутствии переходного слоя между границами. Считалось, что разрывы зоны проводимости и валентной зоны в нелегированной структуре одинаковы.

Таблица. Расчетные значения параметра рассогласования и разрыва зоны проводимости для некоторых пар полупроводников

№	Полупроводники	Параметр рассогласования, %	Разрыв зоны проводимости, эВ
1	InP-InSb-InP	10,412	0,587
2	GaAs-InSb-GaAs	14,607	0,627
3	GaN-InSb-GaN	25,126	1,515
4	InP-InAs-InP	12,134	0,497
5	GaAs-InAs-GaAs	16,393	0,537
6	GaN-InAs-GaN	27,076	1,425
7	InP-GaSb-InP	3,885	0,309
8	GaAs-GaSb-GaAs	7,832	0,349
9	GaN-GaSb-GaN	17,729	1,237
10	InN-InSb-InN	13,599	0,94
11	InN-GaSb-InN	6,884	0,662
12	InN-InAs-InN	15,37	0,85

При расчете использовалась программа, составленная в математической среде Mathcad с применением теории [2], с помощью которой можно варьировать основные параметры слоев и вычислять положение зон и уровней энергии в яме.

Исходя из данных по свойствам материалов слоев и геометрических параметров гетероструктуры вычислялись положения валентной зоны и зоны проводимости в гетероструктуре. При этом считалось, что уровень Ферми во всех слоях структуры имеет нулевое значение.

Затем определялся сдвиг уровня Ферми в структуре, возникающий вследствие легирования интерфейсных слоев и слоя, соответствующего квантовой яме.

Положения валентной зоны и зоны проводимости в гетероструктуре пересчитывались с учетом сдвига уровня Ферми вследствие легирования структуры. В результате была построена зонная диаграмма гетероструктуры InN-GaSb-InN, вид которой приведен на рис. 1 для ширины ямы (толщины слоя GaSb), равном 11 нм. При этом разрыв зоны проводимости составил 1,216 эВ.

По величине глубины квантовой ямы с учетом ее ширины можно рассчитать число и значение энергии соответствующее уровням в яме. Волновые функции электрона в яме строились на основе функции синуса и нормировались на объем ямы. С использованием значений эффективной массы электрона для конкретного материала вычислялся волновой вектор частицы, и строилось характеристическое уравнение. Данное уравнение решалось графически. Пример решения для ямы шириной 11 нм приведен на рис. 2.

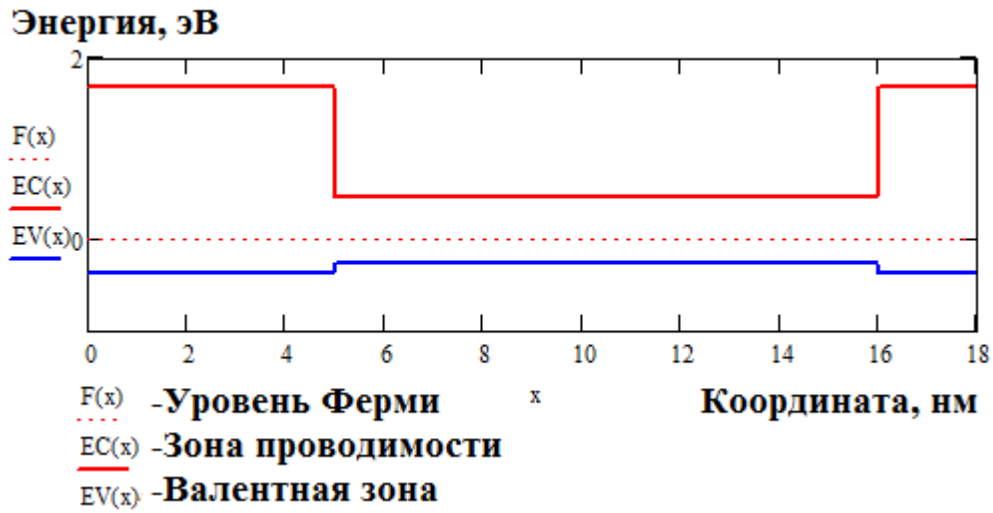


Рис. 1. Положение зоны проводимости и валентной зоны в гетероструктуре InN-GaSb-InN после легирования слоев InN до концентрации $9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (Te) и слоя GaSb, толщиной 11 нм до концентрации $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$

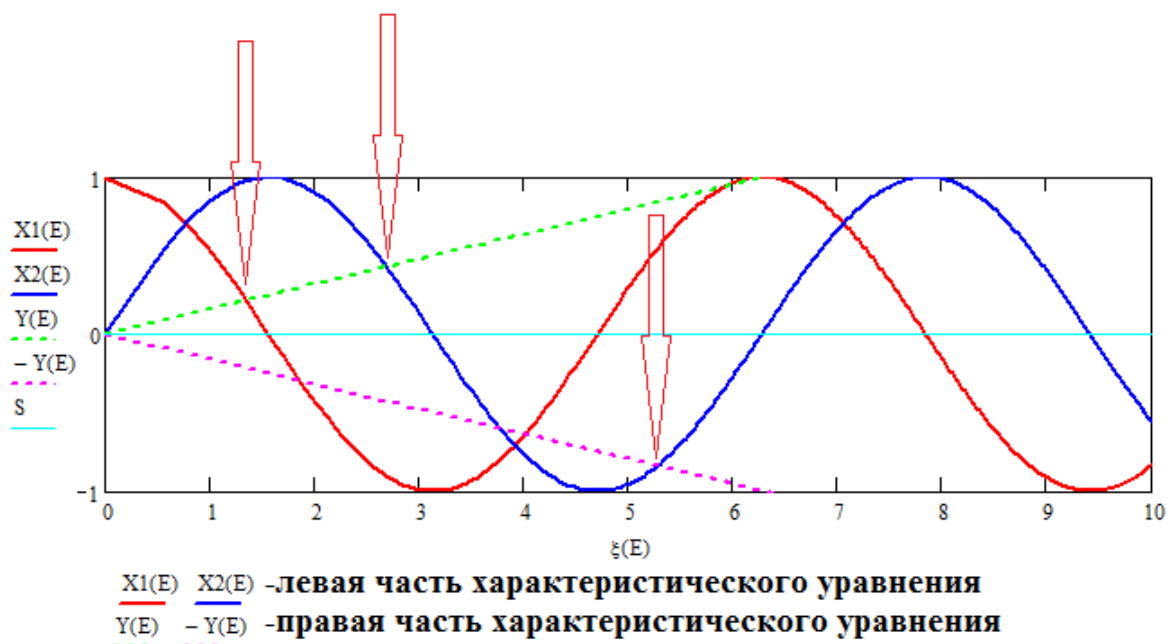


Рис. 2. Графическое решение характеристического уравнения для определения энергии уровней в яме GaSb, шириной 11 нм

Расчеты показывают, что при ширине ямы, равной 6 и менее нм в яме имеется не более 2 уровней энергии. При ширине ямы, превышающей 11 нм, наблюдаются 4 и более уровней энергии. В яме шириной 6—8 нм верхний уровень попадает в зону квазинепрерывных состояний (энергия этого уровня больше глубины ямы). Для ямы шириной 9-11 нм все три уровня размещаются в яме. С ростом ширины ямы расстояние между уровнями уменьшается. В диапазоне ширины 10—11 нм увеличивается

расстояние между вторым и третьим уровнем, в то время как расстояние между первым и вторым уровнями продолжает сокращаться. Иными словами, в указанных диапазонах должно наблюдаться уменьшение длины волны света при излучении структуры и увеличение длины волны при поглощении света структурой. Сказанное иллюстрирует рис. 3, на котором представлена зависимость энергии уровней от ширины ямы.

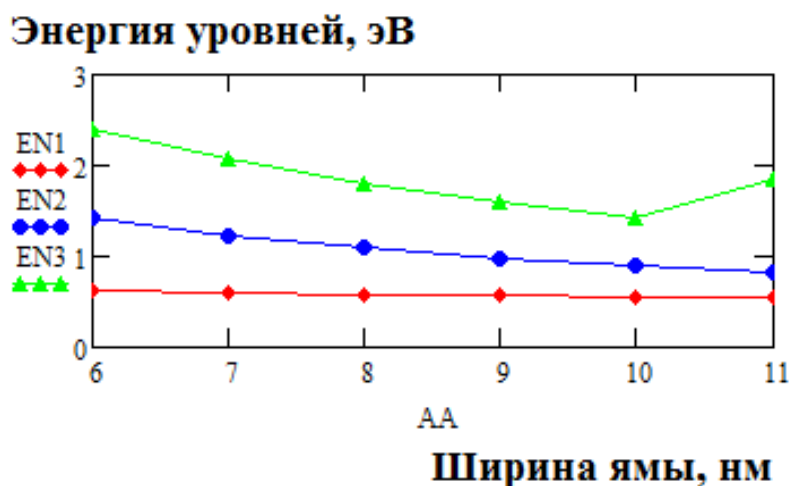


Рис. 3. Зависимость энергии уровней от ширины ямы для структуры InN-GaSb-InN

Анализ результатов показывает, что структура GaN-GaSb-GaN с квантовой ямой шириной 10-11 нм может быть перспективной для использования в преобразователях излучения длинноволнового спектра в более коротковолновую область. Для рассмотренной структуры возможно преобразование излучения с длиной волны 1,2 мкм в излучение с длиной волны 0,9 мкм.

Литература

1. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/rintroduction.html>
2. Л. Шифф. Квантовая механика. Пер. с англ. Г. А. Зайчева, 2-е издание, М.: Издательство иностранной литературы, 1959 г.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИЗЛУЧЕНИЯ
ФОТОНОВ В ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ GaN-GaSb-GaN

Мустафаев Г.А., Панченко Д.В., Панченко В.А., Уянаева М.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик.

При взаимодействии фотонов с электронами в многоуровневой квантовой яме наблюдается большое многообразие физических эффектов. Одним из эффектов, важным с точки зрения использования в приборах преобразования длинноволнового электромагнитного излучения в более коротковолновую область, является эффект, получивший название «фотонной лавины» [1].

Если имеется прямоугольная квантовая яма для электронов с шириной $2a$ и глубиной ΔE_c и в яме существует не менее трех подзон размерного квантования, которые нумеруются в порядке возрастания энергии как 1, 2 и 3, предполагая, что ямы равномерно легированы, то в отсутствии оптической накачки электроны заполняют состояния вблизи дна нижней подзоны 1 до квазиуровня Ферми, тогда как подзоны 2 и 3 практически не заселены. Предполагая, что энергетические зазоры между подзонами $\hbar\omega_{ij}$ велики по сравнению с температурным потенциалом и считая $\omega_{32} > \omega_{21}$, причем $\hbar(\omega_{32} - \omega_{21}) > E_{FT}$ частота падающего света ω попадает в резонанс с переходом между второй и третьей подзонами: $\omega \approx \omega_{32}$. При малых интенсивностях света j идут лишь очень слабые фотопереходы в области далекого коротковолнового крыла полосы поглощения между подзонами 1 и 2. Эти переходы являются непрямыми в двумерном k -пространстве. Они происходят в состояния, далекие от дна подзоны 2 с передачей большого поперечного импульса, например, за счет участвующих в элементарном акте фононов. При увеличении интенсивности j те немногие электроны, которые оказались в подзоне 2, быстро (за времена $\sim 10^{-13}$ с) попадают на дно этой подзоны, после чего могут либо опуститься еще ниже и вернуться в подзону 1, либо поглотить фотон $\hbar\omega$ и оказаться в подзоне 3. Сила осциллятора для резонансных разрешенных переходов $2 \rightarrow 3$ очень велика, т.к. определяется геометрическими размерами квантовой ямы. Из подзоны 3 электроны могут «свалиться» в подзоны 2 и 1. В то же время, большой эффективностью обладает и процесс оже-типа $31 \rightarrow 22$: столкновение электрона в подзоне 3 с электроном в подзоне 1 приводит к тому, что они оба попадают в подзону 2. Каждый из этих электронов может таким же образом привести к появлению двух электронов в подзоне 2 и т.д. При больших интенсивностях света благодаря этому механизму скорость прихода электронов в подзону 2, превышает скорость их ухода в подзону 1 за счет межподзонной релаксации. В этом случае и происходит лавинообразное увеличение заселенности, поскольку ключевую роль для эффекта фотонной лавины в квантовых ямах играют межподзонные переходы оже-типа $31 \rightarrow 22$.

Вероятность перехода между состоянием, в котором имеется по одному электрону в подзонах 3 и 1 с двумерными волновыми векторами k_3 и k_1 , и состоянием, где оба электрона оказываются в подзоне 2 с волновыми векторами k_{21} и k_{22} может быть вычислена для энергии электронов с соответствующей эффективной массой и двумерными волновыми векторами с использованием прямого и обменного матричного элементов оператора межэлектронного кулоновского взаимодействия [2]. Эти матричные элементы строятся на двумерных волновых функциях, нормированных на площадь квантовой ямы.

После ряда преобразований и введения безразмерных координат формулу для вычисления вероятности можно свести к удобной для численного интегрирования форме.

Вычисления вероятности оже-переходов $31 \rightarrow 22$ проводились с использованием компьютерной программы, составленной на Mathcad для системы InN-GaSb-InN с различной шириной ямы. В яме данной структуры в диапазоне толщины слоя GaSb 6—11 нм имеется три уровня квантования, положение которых зависят от ширины ямы (рис. 1).

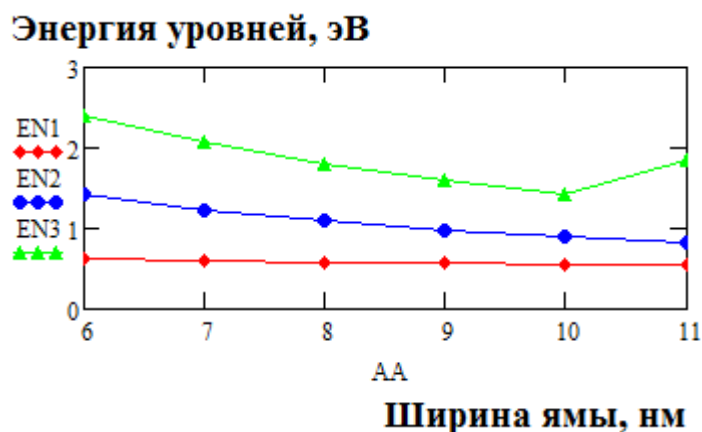


Рис. 1. Зависимость энергии уровней от ширины ямы для структуры InN-GaSb-InN

Зависимости значений вероятности переходов оже-типа от поверхностной концентрации электронов, находящихся на верхнем энергетическом уровне в слое GaSb для различных значений поверхностной концентрации электронов, находящихся на нижнем энергетическом уровне в яме приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2 в рассматриваемой структуре имеется достаточно большое значение вероятности оже-переходов $31 \rightarrow 22$ (более 10 %), что может свидетельствовать об эффективном заселении уровня 2 квантовой ямы и тем самым обеспечить эффективное поглощение фотонов с энергией, равной разности энергий $E_3 - E_2$ (длинноволновый диапазон) и последующей генерации фотонов с энергией $E_3 - E_1$ (коротковолновая область).

Вероятность переходов оже-типа

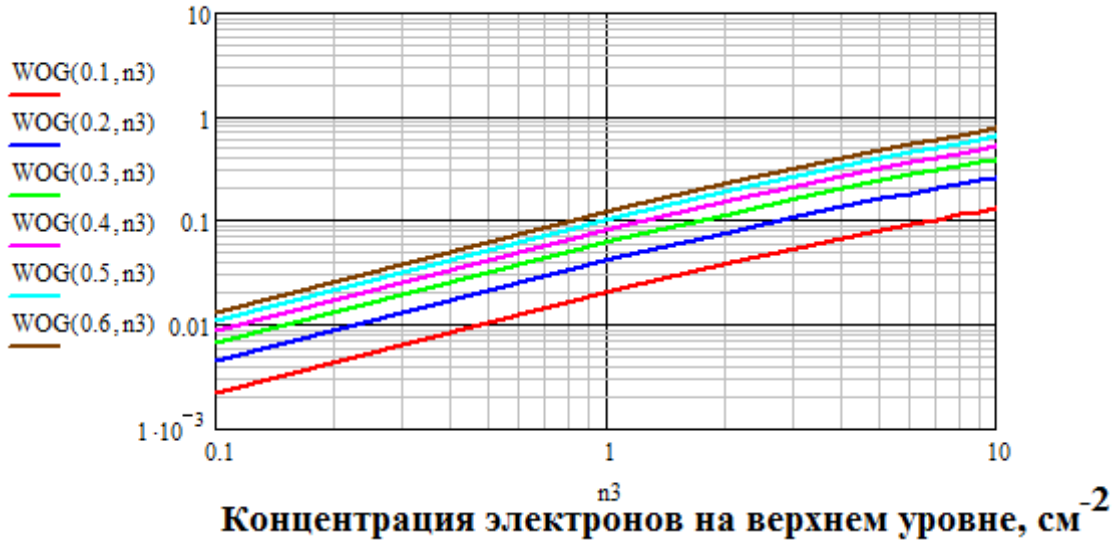


Рис. 2. Численное значение вероятности оже-переходов 31→22 в зависимости от поверхностной концентрации электронов на верхнем энергетическом уровне в яме для различных значений поверхностной концентрации электронов на нижнем квантовом уровне

Кинетика фотопереходов в квантовых ямах может быть описана с помощью уравнений баланса для населенностей электронов в подзонах [1, 2]. Система уравнений для концентраций электронов в трех подзонах зоны проводимости имеет вид:

$$\begin{aligned}\dot{n}_3 &= -(W_{31} + W_{32})n_3 + \sigma_{23}j(n_2 - n_3) - W_{31,22}(n_1, n_3), \\ \dot{n}_2 &= -W_{21}n_2 - \sigma_{23}j(n_2 - n_3) + W_{32}n_3 + 2W_{31,22}(n_1, n_3) + \sigma_{12}jn_1, \\ \dot{n}_1 &= -\sigma_{12}jn_1 + W_{21}n_2 + W_{31}n_3 - W_{31,22}(n_1, n_3)\end{aligned}$$

с начальными условиями $n_i(0) = n_0\delta_{1i}$. В формулах W_{ij} ($i > j$) — скорости релаксационных переходов из i -й подзоны в j -ю, σ_{ji} — сечения оптических переходов между j -й и i -й подзонами. Оценка сечений σ_{ji} производится с учетом того, что матричные элементы переходов в случае поля, направленного вдоль оси роста наноструктуры Z , для квантовой ямы с бесконечными стенками равны:

$$\langle c_i, \mathbf{k}_i | Z | c_j, \mathbf{k}_j \rangle = \frac{8a}{\pi^2} \frac{ij(1 - \delta_{ij})}{(i^2 - j^2)} [1 - (-1)^{i+j}] \delta(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j),$$

а типичные ширины полос межподзонного поглощения составляют 10÷30 мэВ.

Численное решение системы уравнений баланса электронов в трех-уровневой системе квантовой ямы проводилось с использованием математического пакета Mathcad. Результаты расчетов в виде зависимостей поверхностной концентрации электронов на уровнях размерного квантования от времени от начала действия импульса накачки и от интенсивности накачки приведены на рис. 3 и 4.

Относительная концентрация электронов

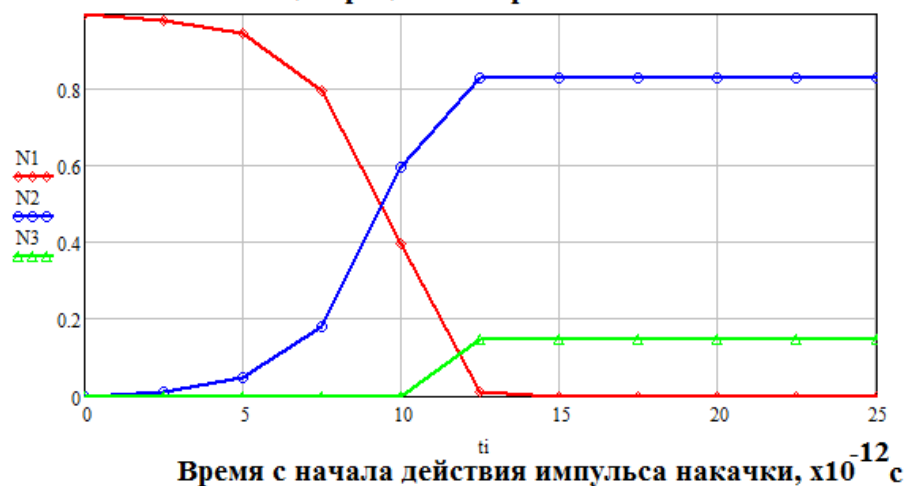


Рис. 3. Зависимости концентраций носителей в подзонах от времени с момента включения импульса накачки

Относительная концентрация электронов

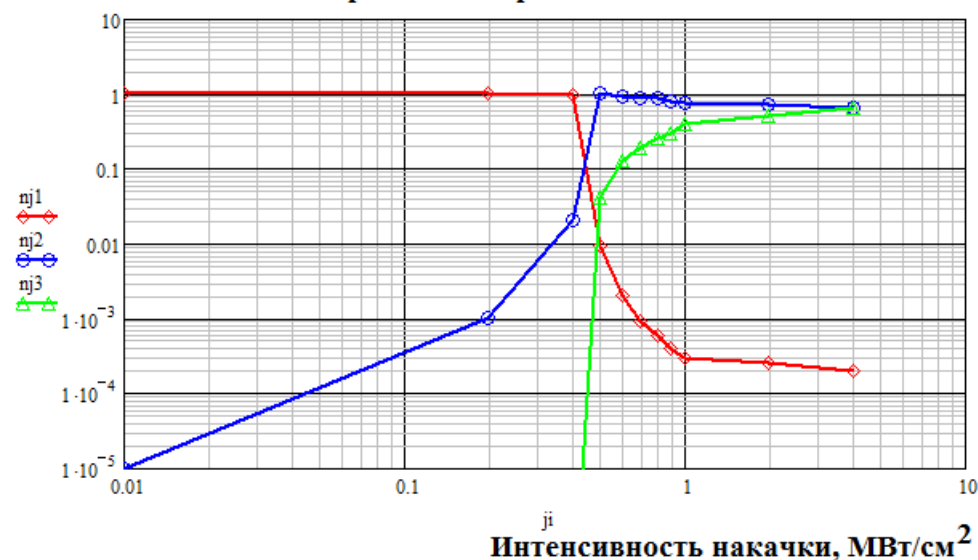


Рис. 4. Зависимости квазиравновесных концентраций носителей в подзонах от интенсивности накачки

На рис. 3 представлены типичные зависимости концентраций n_i от времени t , прошедшего с начала импульса накачки с интенсивностью $j = 0,7 \text{ МВт/см}^2$.

При $t > \tau_{eq}$ (в данном случае $\tau_{eq} \approx 12,5 \text{ пс}$) устанавливается квазиравновесное распределение электронов в подзонах 1, 2 и 3, причем, концентрация электронов в подзонах 2 и 3 оказывается при выбранных значениях параметров выше, чем в нижней подзоне 1.

На рис. 4 приведены зависимости квазиравновесных заселенностей подзон 1, 2 и 3 от интенсивности накачки. При расчете использованы те же значения параметров, что и для кривых на рис. 3. Видно, что имеется пороговое значение интенсивности $j = j_{th}$, вблизи которого происходит резкое

возрастание n_2 и n_3 и, соответственно, резкое уменьшение n_1 . В данном случае $j_{th} \approx 0,45$ МВт/см². Величина j_{th} не зависит от сечения поглощения на переходах между подзонами 1 и 2, так же, как и значения $n_i(j)$ при $j > j_{th}$.

Из результатов исследования следует, что благодаря эффекту фотонной лавины в легированных квантовых ямах в системе GaN-GaSb-GaN можно за времена $\sim 1 \div 100$ пс переключить материал из состояния I в состояние II. В состоянии I практически все электроны находятся в нижней подзоне, длинноволновый свет поглощается слабо. В состоянии II электроны заселяют вторую и третью подзоны, а в нижней подзоне их концентрация мала, так что возникает инверсия заселенностей между подзонами 2 и 1, а также 3 и 1. Поглощение света в состоянии II резко возрастает. Если симметрия квантовой ямы такова, что переходы между подзонами 3 и 1 разрешены, то на этих переходах возможна фотолюминесценция с длиной волны, меньшей, чем у возбуждающего света.

Плотность энергии, которую нужно затратить для переключения, оказывается очень малой $\sim 10 \div 100$ фДж/мкм², что на 6—7 порядков ниже аналогичной величины для систем с примесными редкоземельными ионами.

Приведенные расчеты показывают, что гетероструктуры с многоуровневой квантовой ямой, подобной структуре InN-GaSb-InN могут эффективно преобразовывать падающее излучение инфракрасного диапазона в более коротковолновое излучение при температурах, близких к комнатным. Рассмотренная структура преобразовывает излучение с длиной волны, равной 1,28 мкм в излучение с длиной волны около 0,95 мкм.

Литература

1. Левицкий, Р.С. Эффект фотонной лавины в гетероструктурах типа I с глубокими квантовыми ямами / Р.С. Левицкий, А.В. Иванов, Е.Ю. Перлин. // Опт. журн. - 2006. - Т. 73, В. 2. - С. 3-8.
2. Перлин, Е.Ю. Ионизация глубоких квантовых ям: эффект оптического трамплина. / Е.Ю. Перлин, Р.С. Левицкий // Опт. и спектр. - 2007. - Т. 102, В. 2. - С. 303-308.

ОПТИЧЕСКОЕ ИК-ОТРАЖЕНИЕ ОКИСЛЕННЫХ ПЛЕНОК PbSe

Панов М.Ф., Томаев В.В.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург

Селенид свинца используется для создания фотоприемников и излучателей среднего ИК-диапазона — в спектральной области 2—5 мкм [1]. Для придания пленкам необходимых фоточувствительных свойств производится их термообработка в атмосфере кислорода. Целью настоящей работы явилось изучение механизма окисления селенида свинца в атмосфере сухого воздуха при использовании для этого метода инфракрасной спектроскопии.

Пленки селенида свинца были получены в вакуумной установке УВН-71П-3 методом напыления на стеклянные подложки марки С-29. Образцы выдерживались в атмосфере кислорода в течение 60 и 120 минут. Оценка элементного состава в приповерхностной области осуществлялась методом рентгеновского микроанализа с использованием кремний-дрейфового энергодисперсионного детектора рентгеновского излучения INCA X-act Oxford Instruments. ИК-Фурье спектроскопия выполнена на приборе Nicolet 6700 с микроскопом Continuum концерна Thermo.

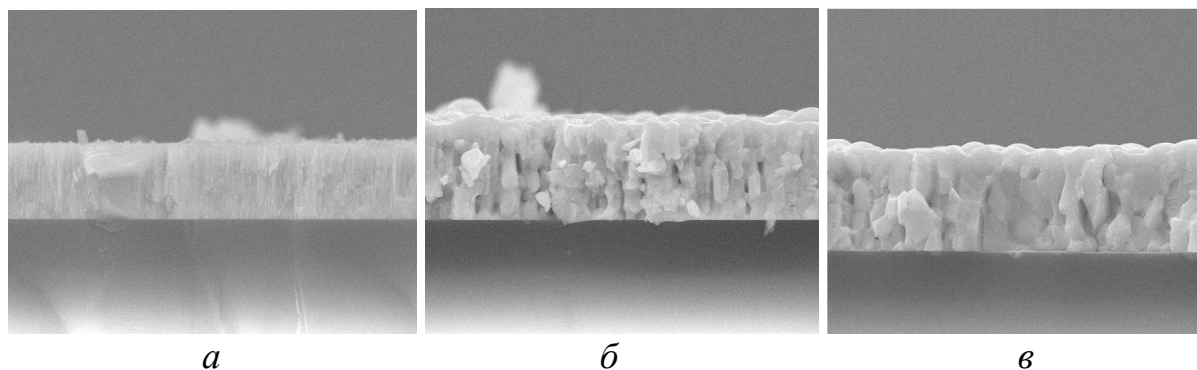


Рис. 1. Поверхность скола исходной (а), и окисленной при температуре 500 °С в течение 60 (б) и 120 (в) мин.

На рис. 1а, 1б, 1в приведены микрофотографии поперечных сколов для трех типов пленок, сделанные с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). Расположение слоев снизу вверх такое: стеклянная подложка (С-29); пленка; вакуум. Пленка исходного PbSe (рис. 1, а) достаточно однородна, а кристаллиты PbSe плотно прилегают друг к другу, пористость низкая. Пористость окисленных пленок (рис. 1, б, в) выше, чем у исходной пленки PbSe (рис. 1, а). В направлениях перпендикулярных плоскости подложек (рис. 1, а и 1, б) наблюдаются столбчатые кристаллиты, распространяющиеся на всю толщину пленок от границы раздела плен-

ка — подложка до границы раздела пленка — воздух. Если для исходной пленки PbSe поперечный размер столбчатых структур небольшой ($\sim 50\div 100$ нм), то у окисленной в течение 60 мин. их размер намного больше (~ 250 нм). В пленке, окисленной в течение более длительного времени (~ 120 мин., рис. 1, в) столбчатых кристаллитов меньше, но их поперечные размеры — больше.

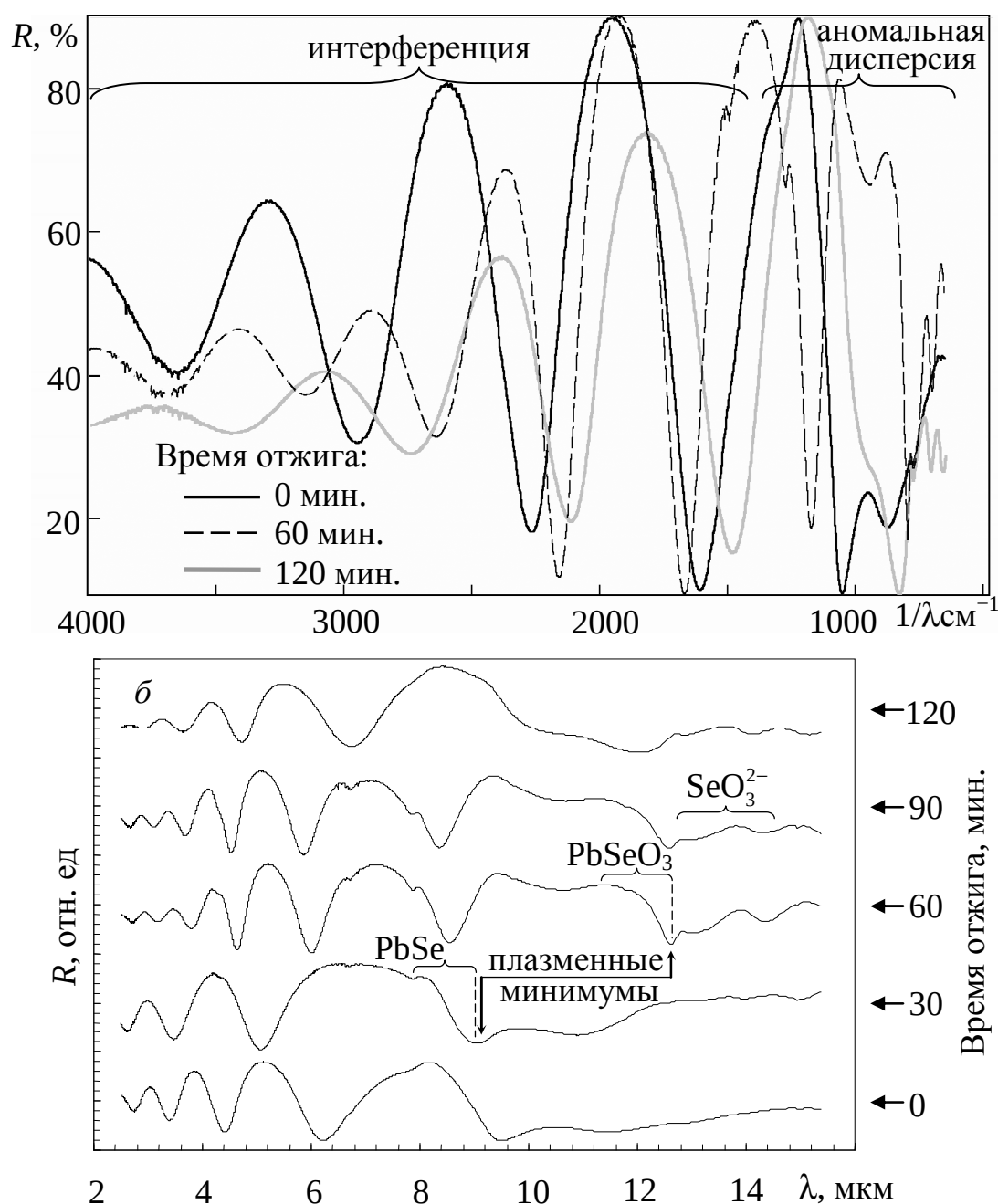


Рис. 2. Спектры отражения чистого и окисленных образцов PbSe в представлении от обратных сантиметров (а) и длины волны (б)

Толщина пленки чистого PbSe, при сравнительно высокой однородности по толщине, по данным РЭМ составляет 2,0 мкм. Средняя толщина

окисленных пленок выше, примерно одинакова у окисленных в течение 60 и 120 мин. и составляет немного более 3 мкм.

Спектры пленок (рис. 2, а) можно разделить на области — интерференции когерентных волн, отраженных от поверхностей слоев — 1500—4000 см⁻¹ (6—2,5 мкм) и аномальной дисперсии 650—1500 см⁻¹ (16—6 мкм).

Таблица. Результаты по данным
интерференционной картины пленки PbSe

$1/\lambda_1, \text{см}^{-1}$	$1/\lambda_2, \text{см}^{-1}$	$d_{\text{PbSe}} (\text{РЭМ}), \text{мкм}$	$n_{(\text{по спектре})}$	$n_{[2]}$
2977	3327	2,0	4,1	4,6

В области интерференции с ростом волнового числа амплитуда колебаний уменьшается в связи с приближением собственного поглощения в селениде свинца. Толщина слоя d измерялась с помощью РЭМ. По формуле $n = 1/(4d|1/\lambda_1 - 1/\lambda_2|)$, где λ_1 и λ_2 — спектральные положения соседних минимума и максимума, получено значение n для исходного PbSe (табл.), которое немного меньше приведенного в литературе для монокристаллов вследствие пористой структуры пленки.

В области аномальной дисперсии у спектра, соответствующего чистому селениду свинца, присутствует только один плазменный минимум (рис. 2, б), что соответствует наличию только одной фазы. У окисленных пленок в более длинноволновой области наблюдается вторая область аномальной дисперсии, связанная с появившейся фазой селенита свинца PbSeO₃. У пленки, выдержанной в атмосфере кислорода в течение 120 мин., первый отсутствует, но есть минимум соответствующий селениту свинца — результату полной реакции PbSe с продиффундировавшим кислородом. Это соответствует результатам рентгеноспектрального микроанализа, показавшему изменение атомарного присутствия кислорода от следов в PbSe до соответствующего химической формуле PbSeO₃. На спектрах рис. 2, б видно наличие отчетливого максимума, непосредственно примыкающего к плазменному минимуму в области аномальной дисперсии PbSe в диапазоне 8—10 мкм, что, как отмечено в [1] для спектров отражения соединений A₄B₆, свидетельствует об n -типе проводимости. Можно также отметить, что плазменный минимум, связанный с селенидом свинца и имеющий у исходной пленки значение 9,45 мкм, при увеличении степени окисления сдвигается в область более коротких длин волн, и имеет соответствующие значения 9, 8,5, 8,3 мкм. Это может свидетельствовать об увеличении концентрации носителей N заряда в кристаллической фазе PbSe на стадии окисления, которая определяется через плазменную ω_p частоту и эффективную массу m^* носителей из соотношения $N = \omega_p^2 m^* \epsilon_\infty / e^2$.

Как отмечено в [3], спектры отражения образцов соединений A_4B_6 п-типа проводимости в области частот выше плазменной, имеют отличительную особенность по сравнению со спектрами образцов р-типа проводимости. Этой особенностью является наличие достаточно отчетливого максимума, непосредственно примыкающего к плазменному минимуму. Анализ технологических условий приготовления образцов в [3] показал, что этот максимум связан с атомами кислорода, вводимыми в объем кристалла в процессе отжига. Поэтому, наблюдаемые в длинноволновой области особенности спектров окисленных пленок вероятнее всего соответствуют иону SeO_3^{2-} , имеющему в этой области шесть полос поглощения.

Литература

1. Томаев В.В., Панов М.Ф. Эллипсометрический контроль параметров пленок селенида свинца при окислении. // Физика и химия стекла, 2006, Т. 32, № 3, С. 511—515.
2. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. М.: Наука, 1968.
3. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. М: Наука, 1977.

РАСЧЕТ КРИВОЙ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ НА
ДИАГРАММЕ СОСТОЯНИЯ КАМЕННОЙ СОЛИГавашели Ю.О., Савинцев А.П.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Особенности поведения вещества вблизи критической точки системы жидкость — пар определенным образом характеризуют структуру вещества и позволяют получить сведения о силах межмолекулярного взаимодействия, поэтому исследование критического состояния вещества необходимо не только с прикладной точки зрения, оно имеет и большое теоретическое значение.

Целью настоящей работы являлся расчет кривых фазового равновесия (бинодали и спинодали) на основе критических параметров, констант уравнения Ван-дер-Ваальса и табличных данных для каменной соли [1].

Чтобы получить представление о критической точке, достаточно рассмотреть кинетическую обстановку в жидкой фазе. Давление паров есть результат того, что некоторые из молекул жидкости имеют достаточно высокую кинетическую энергию, чтобы вырваться из поля действия сил сцепления жидкости. С возрастанием температуры жидкости увеличивается кинетическая энергия молекул, однако действие ее на силы сцепления незначительно. Температура, при которой средняя кинетическая энергия молекул становится равной потенциальной энергии притяжения между ними, является критической температурой, так как выше нее существование жидкой фазы невозможно [2].

Критическое состояние вещества можно рассмотреть в координатах P - V , P - T или p - T . На диаграмме P - V фазового равновесия жидкость-пар (рис. 1) точка перегиба K изотермы T_k является критической, а координаты ее (T_k , p_k , V_k) — критическими параметрами вещества.

Точки, в которых возможно равновесие фаз, будут лежать на некоторой кривой равновесия фаз. При изменении состояния тела вдоль линии, пересекающей кривую равновесия, наступает расслоение фаз (в точке пересечения кривой), после чего тело переходит в другую фазу [3]. При медленном изменении состояния тела оно иногда может остаться однородным даже тогда, когда при полном равновесии уже должно было бы наступить разделение фаз (метастабильные состояния: переохлажденный пар и перегретая жидкость).

При высоких температурах ($T > T_k$) изотерма реального газа отличается от изотермы идеального газа только некоторым искажением ее формы, оставаясь монотонно спадающей кривой. При некоторой температуре T_k на изотерме имеется лишь одна точка перегиба K .

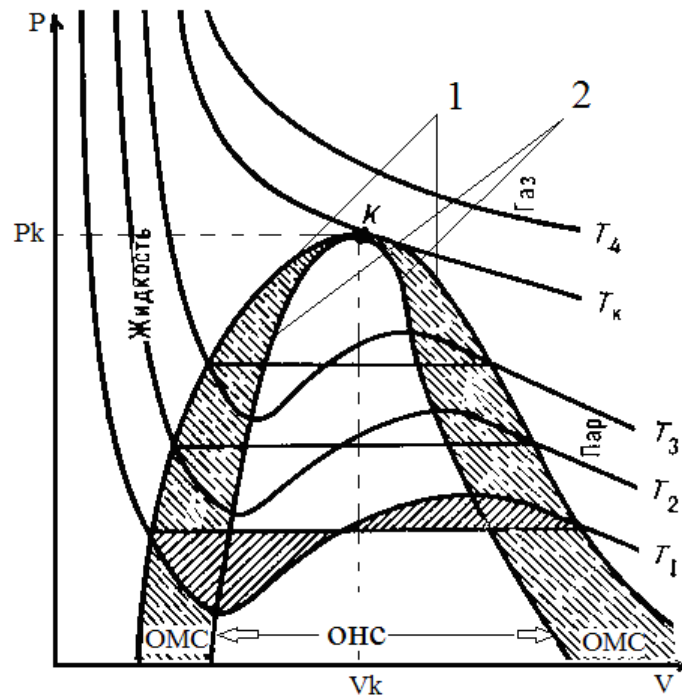


Рис. 1. Диаграмма фазового равновесия жидкость — пар: 1 — бинодаль; 2 — спинодаль; К — критическая точка; p_k — критическое давление; V_k — критический объем; ОМС — область метастабильных состояний; T_k — критическая изотерма; ОНС — область абсолютно неустойчивых (недостижимых) состояний вещества

Согласно [2] бинодаль — граница двухфазных равновесных состояний системы, а спинодаль — геометрическое место минимумов (слева) и максимумов (справа) изотерм и граница, отделяющая область устойчивых состояний от неустойчивых (внутри спинодали).

Критическая точка характеризуется следующими условиями:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_k} = 0; \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_k} = 0; \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_{T_k} < 0. \quad (1)$$

При температурах, меньших критической T_k , и при давлениях, меньших критического p_k , вещество находится в двухфазном состоянии. Слева от области, ограниченной бинодалью и критической изотермой, лежит область жидкой фазы, справа и выше — область газообразной фазы (см. рис. 1).

При температурах $T > T_k$ ($p > p_k$) вещество может существовать только в газообразном состоянии — поверхность раздела фаз отсутствует. Между бинодалью и спинодалью находится область метастабильных состояний, устойчивых только в отсутствии второй из фаз.

Ван-дер-Ваальс предложил свое толкование неидеального «поведения» газов, которое помогло понять и критические состояния вещества [4].

Большую сжимаемость реальных газов он объяснил взаимным притяжением молекул и в соответствие с этим предложил ввести поправку на межмолекулярное притяжение, прибавив к измеряемому давлению p в уравнении состояния член $N^2 a^*/V^2$ (N — число частиц).

При достаточно высоком давлении реальные газы занимают больший объем, чем идеальные газы. Чтобы учесть это явление, Ван-дер-Ваальс ввел в уравнение состояния действительный объем, в котором движутся молекулы; его получают, вычитая из измеряемого объема V исключаемый объем Nb^* .

Полное уравнение Ван-дер-Ваальса имеет вид:

$$\left(p + \frac{N^2 a^*}{V^2} \right) (V - Nb^*) = NkT,$$

где k — постоянная Больцмана.

Можно ввести новые константы, отнесенные ко всему объему: $a = N^2 a^*$ и $b = Nb^*$. В этом случае:

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = NkT.$$

Для одного моля (кмоля) вещества имеем:

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT. \quad (2)$$

Когда мольный объем V велик, b и a/V^2 становятся пренебрежимо малыми, и уравнение Ван-дер-Ваальса переходит в закон идеального газа $PV=RT$. Параметры a и b считаются константами, численные значения которых отличаются для различных газов.

Равенство (2) представляет собой кубическое уравнение относительно V . Из этого следует, что при любом $T < T_k$, оно согласно рис. 2 имеет три корня V_1 , V_2 и V_3 .

Отметим, что $V_1 = V_{\text{бин}2}$ и $V_3 = V_{\text{бин}1}$ определяют бинадаль, а $V_4 = V_{\text{сп}2}$ и $V_5 = V_{\text{сп}1}$ определяют спинадаль. При этом $V_{\text{сп}2} < V_k < V_{\text{сп}1}$.

При некотором значении $T = T_k$ максимум и минимум изотермы сливаются в одну точку, и в этой точке кривая имеет перегиб.

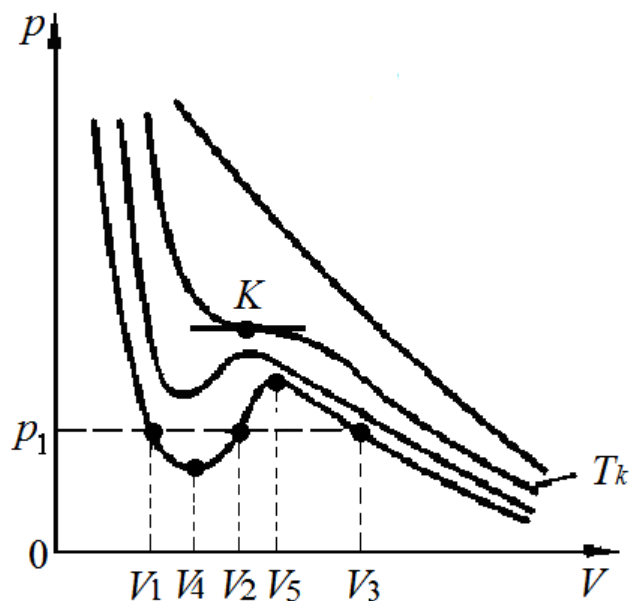


Рис. 2. Характер изотермы реального газа

Определим критическую точку с помощью изотерм, предсказываемых уравнением (2). Напишем его для T_k в виде:

$$p = \frac{RT_k}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (3)$$

Дифференцируем по мольному объему:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T_k} &= \frac{-RT_k}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T_k} &= \frac{2RT_k}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}. \end{aligned} \quad (4)$$

В критической точке обе производные равны нулю, а V и p заменяются на V_k и p_k .

Решая уравнения (2)—(4) совместно, получаем:

$$V_k = 3b; \quad p_k = a/27b^2; \quad T_k = 8a/27bR. \quad (5)$$

Соотношение RT/PV , которое в случае идеального газа равно 1, имеет для критических параметров, согласно (5), иное значение:

$$\frac{RT_k}{p_k V_k} = \frac{8}{3} \approx 2,67.$$

На самом деле это значение порой является несколько заниженным. Измерения показали, что у реальных газов могут наблюдаться не $8/3$, а значения в интервале от 3 до 5, т.е. немного больше.

Чтобы рассчитать кривые фазового равновесия перепишем уравнение (2) в виде:

$$V^3 - \left(b - \frac{RT}{p} \right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0. \quad (6)$$

Подставляя в уравнение (6) данные для каменной соли [1], мы определили три корня этого уравнения. Затем были вычислены значения $\rho_{\text{бин}}$ каменной соли по формуле $\rho = \mu/V$, где μ — молярная масса.

Определение $\rho_{\text{сп}}$ требует значительно бóльших расчетных операций. При этом $\rho_{\text{сп1}}$ вычислить легче, а $\rho_{\text{сп1}}$ определяется путем длительных расчетов по достаточно сложной схеме.

Результаты наших вычислений приведены в табл. 1.

Таблица 1. Расчетные данные для бинодали и спинодали каменной соли

$T, \text{ К}$	$p, \text{ торр.}$	$\rho_{\text{бин1}} \times 10^3, \text{ кг/м}^3$	$\rho_{\text{бин2}}, \text{ кг/м}^3$	$\rho_{\text{бин1}} \times 10^3, \text{ кг/м}^3$
1025	0,1	0,089	1514	0,134
1136	1	0,82	1504	1,24
1287	10	7,3	1480	10,96
1489	100	63	1453	94,3
1738	760	409	1421	613

Таким образом, в данной работе выполнен расчет кривых фазового равновесия на диаграмме каменной соли.

Литература

1. Рабинович А.В., Хавин З.Я. Краткий справочник химика. М.: Химия, 1978. 392 с.
2. Сивухин Д.В. Общий курс физики: Термодинамика и молекулярная физика. М.: Физматлит. 2005. 544 с.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. М.: Физматлит, 2002. 616 с.
4. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир. 1978, 648 с.

ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ АТОМОВ В СЛАБЫХ ПОЛЯХ

Кяров А.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Исследование отклика неоднородных систем на внешнее воздействие представляет собой одну из наиболее актуальных задач теоретической физики. Эта проблема еще далека от решения. Основные трудности здесь связаны с многочастичностью и, в общем случае, с сильным взаимодействием.

Наиболее общим и строгим методом расчета энергии основного состояния системы взаимодействующих электронов во внешнем статистическом локальном потенциале является в настоящее время метод функционала плотности, предложенный в работах Кона, Хохенберга и Шэма [1, 2], обзорах [3, 4] и сборнике [5].

Суть такого подхода состоит в том, что окружение атома в конденсированной системе характеризуется распределением плотности электронов вокруг атома. При этом анализ больших систем с низкой симметрией сильно упрощается, поскольку исчезает необходимость в квантово — механическом анализе системы в целом. Но вопрос о том, насколько хорошо работает теория функционала плотности и как можно ее использовать, имеет много аспектов, и на сегодняшний день они еще далеки от разрешения.

Целью данной работы является построение новой модели, позволяющей с хорошей точностью рассчитывать дипольную поляризуемость атомов. При этом ставится задача обойтись без значительных математических усложнений.

Наиболее известные приближения, связывающие электронную плотность и потенциал взаимодействия, основаны на модели Томаса — Ферми. Функциональная связь плотности основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов и возмущенного потенциала $\phi(\vec{r})$ неизвестна. Данная проблема подробно обсуждалась В. Коном в работе [6].

Используя электронные плотности атомов в основном состоянии из [7], получим:

$$\phi_0 = N \left\{ \frac{1}{r} \sum_i^a \gamma_i \exp(-^a \lambda_i r) + \sum_j^b \gamma_j \exp(-^b \lambda_j r) \right\}. \quad (1)$$

В данной работе ограничимся приближением модели Томаса — Ферми. Методика расчетов стандартная, в рамках вариационного подхода. Вариационный параметр определяется из условия минимальности энергии.

В нашем случае особого рассмотрения заслуживает задача, когда в качестве возмущения может рассматриваться полная потенциальная энергия системы во внешнем поле. Условие применимости теории возмущений $\psi^{(1)} \ll \psi^{(0)}$. Пусть a есть порядок величины размеров области, в котором по-

ле значительно отличается от нуля, тогда $\psi^{(1)} \approx (ma^2|U|/\hbar^2)\psi^{(0)}$ и в результате получаем:

$$|U| \ll \frac{\hbar^2}{ma^2} \text{ (при } ka \leq 1). \quad (2)$$

Учитывая, что внешнее слабое электрическое поле снимает сферическую симметрию и делает задачу о нахождении функции отклика двумерной, решаем модельную: определить уровень энергии в двумерной потенциальной яме $U(r)$ (r — полярная координата в плоскости) малой глубины, предполагая что условие (2) выполнено. С учетом принятого ранее условия $a \propto r$ получим:

$$|E| \propto \delta\varphi \propto \frac{1}{r^2} \exp \left[- \left| \int_0^r U r dr \right|^{-1} \right]. \quad (3)$$

Общее решение поставленной задачи зависит от конкретного вида потенциальной энергии, но в нашем случае в нахождении точного решения нет необходимости. Учитывая закон сохранения заряда, получим:

$$\varphi^{1/2} = \varphi_0^{1/2} \exp \left(- \frac{2\tau^2}{\varphi_0(r)} \right). \quad (4)$$

Формула для дипольной поляризуемости после интегрирования исходного выражения по углам приобретает достаточно простой вид:

$$\alpha_1 = \frac{\eta_{01}^2}{\xi_1 \eta_{01} + 2 \int_0^\infty r \varphi^{1/2} \eta_1(r) dr}, \quad (5)$$

где $\xi_1 = 3\pi/(4\sqrt{2})$, $\eta_{01} = \eta_1(\infty) = \int_0^\infty \varphi^{1/2}(r) r^4 dr$.

Результаты расчетов в данной модели представлены в табл. 1—3.

Очевидно, что точность предложенной модели сравнима с точностью квантово-механических расчетов.

Очевидным преимуществом новой модели является ее простота в смысле трудоемкости расчетов. Физически содержательную часть легко понять, анализируя поведение функции $S(r)$. При $r \rightarrow 0$ $S(r) \rightarrow 0$, что исключает особенности, возникающие в статистических моделях вблизи ядра. Далее функция резко вырастает, образуя широкое плато. Затем (при $\varphi(r) \leq \tau^2$) функция $S(r)$ резко стремится к нулю. Этим исключается сколько-либо значительное влияние электронных «хвостов» на изменение энергии атома во внешнем поле.

Таблица 1. Дипольная поляризуемость α_1 атомов инертных газов [a_0^3]

	He	Ne	Ar	Kr
Вариационно-статистический	—	37,0	44,8	54,0
Квантово-механический	—	2,4	10,1	24,8
Хартри — Фок с релятивистскими эффектами	—	2,38	10,77	16,47
Настоящая работа	1,1424	2,2811	9,788	16,2184
Эксперимент	1,36—1,37	2,63—2,65	10,9—11,2	16,6—16,9

Таблица 2 Дипольная поляризуемость атомов щелочных металлов [a_0^3]

	Li	Na	K
Настоящая работа	158,3	166,7	298,7
Эксперимент	162 (B)	162 (B)	286,8 (B)

Погрешность определения в %: B — 1—3.

Таблица 3 Дипольная поляризуемость атомов галогенов [a_0^3]

	F	Cl	Br
Настоящая работа	3,81	15,53	27,61
Эксперимент	3,76 (B)	15 (C)	26 (D)

Погрешность определения в %: B — 1—3, C — 3—10, D — >10.

Литература

1. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. 1964. V. 136. P. 864.
2. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. 1965. V. 140. P. 1133.
3. Lang N.D. // Sol. State Phys. 1973. V. 28. P. 225.
4. Callaway J., March N.H. // Sol. State Phys. 1984. V. 38. P. 135.
5. Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста, Н. Марча. М.: Мир, 1987. 400 с.
6. Кон В. Нобелевская лекция по физике. // УФН. 2002. Т. 172. № 3. С. 336—348.
7. Strand T.G., Bonham R.A. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. No 6. P. 1686—1691.

МАГНЕТОТЕРМОЭДС p -InSb ПРИ БОЛЬШОМ ГРАДИЕНТЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПОД ОДНООСНЫМ ДАВЛЕНИЕМ

Атаев А.К., Зуллиев А.М.

Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала

E-mail: xxx83xxx@mail.ru

Исследована поперечная термоэдс дырочного антимонида индия в магнитном поле до 25 кЭ и при большом градиенте температуры в зависимости от величины прикладываемого по длине образца одноосного давления. Обнаружено изменение знака термоэдс с ростом магнитного поля. Точка инверсии знака термоэдс перемещается к низким полям по мере увеличения прикладываемого давления. Наблюдаемое поведение магнетотермоэдс объясняется снятием вырождения валентных подзон при одноосном сжатии, приводящего к изменению энергии ионизации акцепторов.

При большом градиенте температуры (БГТ) в работе [1.2] измерена термоэдс n -Ge.

Как показано в [1], вследствие создания БГТ в объеме образца, возникает термоэдс Бенедикса, которая возникает из-за появления при БГТ неосновных носителей тока. В работе [4] показано, что термоэдс Бенедикса в германии возникает при $\Delta T > 10^3 \text{ К см}^{-1}$, а в InSb — при $1,2 \cdot 10^3 \text{ К см}^{-1}$ [5]. Другими словами, такие градиенты температуры для данных полупроводников являются большими.

В литературе нет исследований, в которых измерена магнетотермоэдс InSb при одноосной деформации в условиях БГТ.

Целью настоящей работы является изучение поведения термоэдс дырочного InSb при БГТ в магнитном поле и влияния на нее одноосной деформации. Для этого были проведены измерения термоэдс p -InSb, легированного германием с разностной концентрацией акцепторов и доноров $N_A - N_D = 2,6 \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-3}$, при средних температурах 87 и 372 К в поперечном магнитном поле до 25 кЭ и одноосной деформации до 2 кбар.

Эксперимент проводился в геометрии $P \parallel \nabla T \parallel [110]$. Температура измерялась мсдь-константановой термопарой в области 50—200 К и хромель-алюмелевой термопарой в интервале 200—600 К. Методика измерения дана в [1, 2]. Размер образца $0,36 \times 0,06 \times 0,05 \text{ см}^3$.

Термоэдс дырочного InSb при одноосной деформации исследована в работах [6—8].

Как известно [9], одноосное сжатие приводит к расщеплению четырехкратно вырожденной в точке $K=0$ валентной зоны InSb на две анизотропные зоны. При малых деформациях ($P < \epsilon_a$), величина расщепления четырехкратно вырожденного акцепторного уровня составляет $\Delta \epsilon_a = 8P\beta$ (P —

величина пропорциональная деформации; ϵ_a — энергия акцепторного уровня; β — коэффициент зависящий от волновой функции акцептора). А при давлении, соответствующем условию $P > \epsilon_a$, может возникнуть переход Мотта [7]. В дальнейшем речь будет идти об измерениях, проведенных при условии $P < \epsilon_a$.

При одноосной деформации в явлениях переноса дырочного антимонида индия участвуют в основном носители тока легкой валентной подзоны с эффективной массой $m^* = 0,02m_0$ (m_0 — масса свободного электрона) и носители, образованные в результате перехода зона — зона.

Под БГТ понимается градиент температуры, при котором выполняется неравенство $L_D > L_T$ ($L_D = \sqrt{D\tau_r}$; D — диффузионная длина, коэффициент диффузии; τ_r — время жизни неосновных носителей тока; $L_T = T\Delta x/\Delta T$ — приведенная длина). Легко видеть, что, если длина минимального участка образца Δx , концы которого находятся при неодинаковых температурах $T_1 \neq T_2$, сравнима с величиной L_D (т.е. $L_D = \Delta x$), то условие $L_D > L_T$ переходит в неравенство $\Delta T > T$. Последнее неравенство — условие, при котором система электронов в твердом теле находится вдали от термодинамического равновесия с решеткой [3]. Следовательно, исследования, проводимые при $L_D > L_T$ проходят в условиях далеких от термодинамического равновесия.

На рисунке приведены зависимости термоэдс от магнитного поля и одноосного сжатия при двух различных градиентах температуры (2 и $1,2 \cdot 10^3 \text{ К см}^{-1}$). Как видно из рисунка, термоэдс меняется как с увеличением магнитного поля, так и с ростом величины давления P .

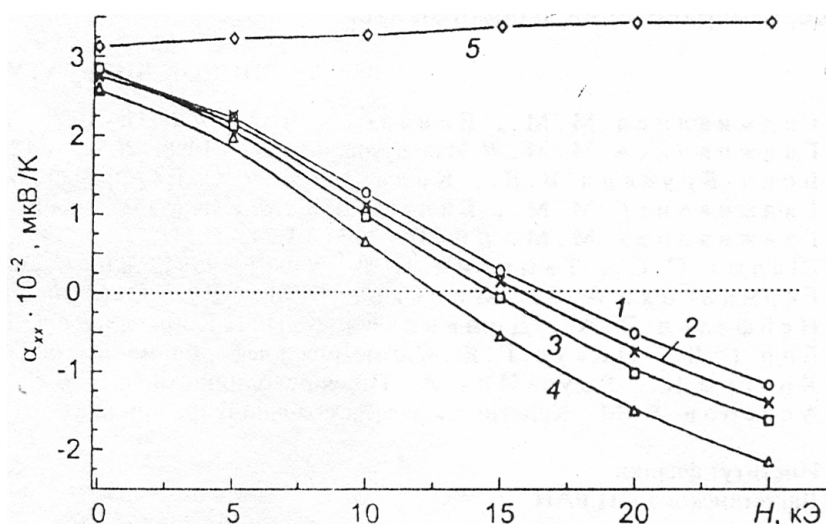


Рис. Магнетополевая зависимость поперечной термоэдс дырочного антимонида индия ($p = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) при большом градиенте температуры ($1,2 \cdot 10^3 \text{ К см}^{-1}$) и давлениях P , кбар: 1 — 0; 2 — 0,6; 3 — 1; 4 — 1,6. Кривая 5 при градиенте температуры 2 К см^{-1} и $P = 0$ кбар

Интересным в этих зависимостях является то, что в случае БГТ при определенном магнитном поле наблюдается инверсия знака термоэдс. Отметим, что значение магнитного поля, при котором меняется знак термоэдс, перемещается к низким полям по мере роста величины прикладываемого к образцу одноосного давления.

Следует подчеркнуть, что, как это видно из рисунка, при малом градиенте температуры ($\Delta T > 2 \text{ К см}^{-1}$) термоэдс не меняет знак с полем. Более того, с ростом давления при маленьком градиенте температуры также не наблюдается изменение знака термоэдс (соответствующие кривые на рисунке не даны, чтобы не загромождать рисунок).

Объяснение причины смены знака термоэдс при БГТ в магнитном поле следующее:

В условиях БГТ ($T_1=589 \text{ К}$; $T_2=155 \text{ К}$; длина образца $l=0,36 \text{ см}$) в образце соседствуют область дырочной проводимости у холодного торца и область собственной проводимости у горячего торца.

Суммарная термоэдс, измеряемая на эксперименте, состоит из: термоэдс, обусловленной дырками валентных зон у холодного торца; термоэдс, созданной электронами и дырками обеих зон у горячего торца; и термоэдс Бенедикса, обусловленной возникаемыми на горячем торце неосновными носителями тока.

В нулевом магнитном поле, как видно из рисунка, $\alpha_{xx} > 0$ (при обоих градиентах температуры). Это указывает на то, что доля, состоящая из термоэдс дырок и термоэдс Бенедикса больше доли термоэдс с отрицательным знаком — термоэдс электронов. Известно, что знак термоэдс Бенедикса всегда противоположен знаку термоэдс основных носителей [1].

С ростом магнитного поля при маленьком градиенте температуры термоэдс незначительно растет, что подтверждает предсказание теории о рассеянии на акустических фононах решетки ($T_{\text{ср}} \sim 87 \text{ К}$) [11].

Иной характер изменения термоэдс при средней температуре 372 К и БГТ. При нулевом давлении с увеличением магнитного поля, термоэдс при БГТ уменьшается и в поле $H=17 \text{ кЭ}$ меняет свой знак и далее растет по абсолютной величине. Последнее можно объяснить тем, что с ростом магнитного поля в области температур $T > 370 \text{ К}$ в InSb преобладает рассеяние на полярных оптических фононах [10], при котором, согласно теории [11] термоэдс уменьшается с полем. Уменьшение термоэдс имеет место во всех составляющих термоэдс. По всей вероятности, быстрее уменьшается с полем дырочная термоэдс, составляющая существенную долю. А это обуславливает уменьшение суммарной термоэдс, приводящее к смене знака и дальнейшему росту по абсолютной величине термоэдс с ростом магнитного поля.

Смещение точки инверсии знака термоэдс к низким полям с ростом давления обусловлена тем, что с увеличением одноосного сжатия увеличивается проводимость свободными носителями: Во-первых за счет умень-

шения энергии ионизации акцептора и роста концентрации свободных дырок; Во-вторых увеличивается примесная проводимость за счет увеличения эффективного Боровского радиуса акцептора [7]. Это приводит к уменьшению дырочной доли термоэдс, которая в свою очередь, вызывает понижение суммарной термоэдс, измеряемой на эксперименте.

Литература

1. М.М. Гаджиалиев, В.А. Елизаров. // ФТП. Т. 32. С. 1313. (1998).
2. М.М. Гаджиалиев. // Изв. вузов. Сер. Физика. № 6. С. 105. (2000).
3. В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводников. М.: Наука, (1977).
4. Тауц Я. Фото- и термоэлектрические явления в полупроводниках. М.: ИЛ, 1962. 340 с.
5. М.М. Гаджиалиев. // ФТП. Т. 34. С. 541. (2000).
6. С.С. Шалыт, П.В. Тамарин. // ФТТ. Т. 6. С.2327. (1964).
7. А.В. Германенко, Г.М. Миньков, О.Э. Рут. // ФТП. Т.21. С. 2006. (1987).
8. Э.А. Нейфельд, Л.И. Доманская, Н.А. Городилов. // ФТП. Т. 25. С. 1463. (1991).
9. Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М.: Наука. С. 584. (1972).
10. К. Хилсум., А Роуз-Инс. Полупроводники типа $A^{III}B^V$. М.: Иностран. лит., С. 323. (1963).
11. Б.М. Аскеров. Кинетические эффекты в полупроводниках. Л.: Наука, С. 283. (1970).

О ВЛИЯНИИ РАЗМЕРА КАПЛИ НА СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Бесланеева З.О.

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

В последнее время в науке, технике и технологии на первое место вышли исследования в области физики и химии наносистем и нанотехнологий. В связи с этим важную роль играют исследования в области физики межфазных явлений, процессов адгезии, смачивания и растекания в наносистемах. В данной работе рассматривается влияние размера металлической нанок капли на смачиваемость ее поверхности твердых тел. Отметим, что явление смачиваемости нашло применение для транспортировки жидких теплоносителей через тонкие капиллярно – пористые среды в условиях невесомости в космосе, что придает особое значение изучению размерного эффекта смачиваемости.

Исследованиям смачивания и растекания жидкости по поверхности твердых тел посвящено большое число работ, включая специальные монографии [1—8]. В разработке теории смачивания и растекания в макросистемах «капля – поверхность» достигнуты значительные успехи. Теоретические исследования размерных эффектов поверхностных свойств вещества, включая поверхностные энергии и натяжения, адгезия и смачивания, начались еще в 60-х годах в работах Дерягина, Щербакова, Задумкина и других [5, 7—10]. Они продолжают в работах Хоконова Х.Б, Самсонова В.М., Гладких Н.Т., Дукарева С.В., Новоселова В.С. и др. [5, 8—10].

Однако эксперименты в этой области для системы «наноразмерная капля — поверхность твердого тела» сопряжены с большими трудностями. Во-первых, исключительно сложны получение свободной капли радиуса $r < 10^2$ нм и обеспечение ее контакта с чистой поверхностью подложки. Во-вторых, трудно обеспечить визуальное наблюдение за «поведением» наноразмерной капли на поверхности, проводить измерение угла смачивания и скорости растекания. Определение основной характеристики смачивания — краевого угла θ требует измерений ряда параметров в системе с участием нанообъектов, что возможно только при увеличении изображения капли в 10^5 — 10^6 . В-третьих, эксперименты надо проводить в условиях, исключающих все источники сторонних «загрязнений» условий опытов. Пока нет экспериментальных исследований, когда обеспечивался контакт свободной нанок капли с чистой поверхностью подложки.

На рис. 1а и 1б представлены схемы двух вариантов контакта капли с поверхностью подложки, связанных с возможными значениями краевых углов, когда имеет место хорошее смачивание $\theta < 90^\circ$ и нет хорошего смачивания $\theta > 90^\circ$. Для капель радиусами $r < 10^5$ нм можно пренебречь влияни-

ем силы тяжести на форму капли, а форму сегмента лежащей капли можно считать сферической.

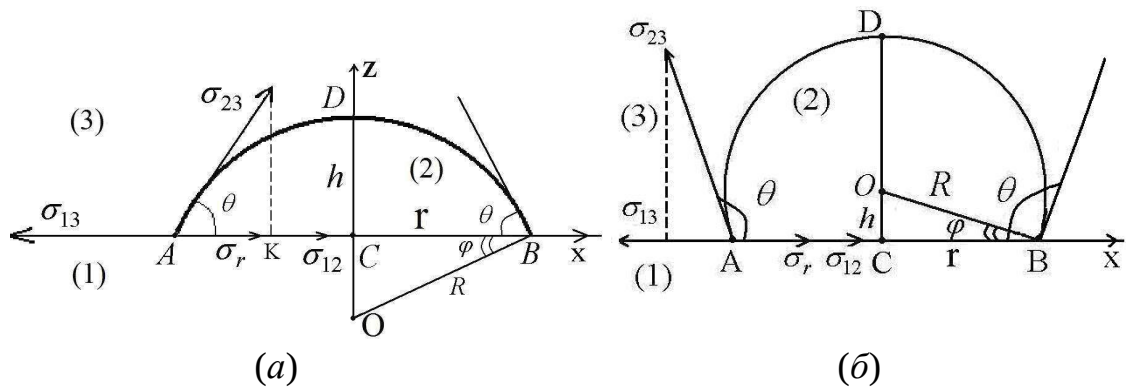


Рис. 1. Краевой угол капли на плоской поверхности при $\theta < \pi/2$ (а) и $\theta > \pi/2$ (б). 1 – твердое тело; 2 – жидкость; 3 – пар (газ); R – радиус сферической капли, r – радиус основания сегмента (периметра смачивания); σ_{ij} – поверхностные натяжения на границах 13, 23 и 12; σ – линейное натяжение периметра смачивания (линии встречи трех фаз 1, 2 и 3), $AK = \sigma_{23} \cdot \cos \theta$

Из рисунка видно, что соотношение $\sin \theta = r/R$ выполняется в обоих случаях $\theta < 90^\circ$ (а) и $\theta > 90^\circ$ (б) для капель на поверхности. Следовательно, в методе обработки изображения профиля капель для определения θ необходимо достаточно точно измерять радиус R свободной поверхности капли (сферического сегмента) и радиус основания сегмента r (контура смачивания), что весьма сложно реализовать в опытах. Многие эксперименты проведены на базе этого метода [4].

Основной характеристикой процесса смачивания является угол смачивания θ поверхности твердого тела жидкой каплей (рис.1). 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, соответственно. В случаях малых размеров капли надо учитывать зависимость поверхностного натяжения капли от ее радиуса R , которая имеет вид [11]:

$$\sigma_{23}(R) = \sigma_{23}(\infty) \left(1 - \frac{a}{R} + \frac{b^2}{R^2} \right), \quad (2)$$

где $a \ll R$, $b < a$.

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

$$\gamma_l = \frac{\Delta F_l}{\Delta l} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}} \right], \quad (3)$$

где ΔF_l определяется как избыточная свободная энергия частиц единицы длины линии смачивания по отношению к свободной энергии частиц в поверхностном слое. Эта линейная сила направлена вдоль линии смачивания и действует на каждую частицу. В случае искривленной линии смачивания с радиусом кривизны r результирующая сила натяжений $\gamma_l(r)$ направлена к центру кривизны и создает одномерное натяжение $\sigma_r(r)$ (рис.1), зависящее от радиуса:

$$\sigma_r(r) = \frac{\gamma_l(r)}{r} \left[\frac{\text{Н}}{\text{м}} \right]. \quad (4)$$

В состоянии равновесия системы капля — подложка (рис. 1а) имеет место равенство нулю векторной суммы поверхностных и линейных натяжений

$$\sum_{i,j=i} \vec{\sigma}_{ij} + \vec{\sigma}_r = 0. \quad (5)$$

Отсюда условие равновесия линии смачивания — линии контакта трех фаз определяется равенством нулю суммы проекции векторов поверхностных и линейных натяжений на горизонтальную ось x (отсчет от точки А, рис.1а):

$$-\sigma_{13} + \sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \theta(R, r) + \sigma_r(r) = 0. \quad (6)$$

Из условия равновесия (6) с учетом соотношений (1) и (4) получим

$$\cos \theta(R, r) = \cos \theta(\infty) - \frac{\sigma(r)}{\sigma_{23}(R)}, \quad (7)$$

где $\theta(R, r)$ — угол смачивания капель радиусами сферического сегмента R и r ; $\theta(\infty)$ — угол смачивания поверхности подложки макрокапель.

В случае нанокapли при учете размерных зависимостей $\sigma_{23}(R)$ и $\gamma_l(r)$ из (7) с учетом (2) и (4) получим

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

Уравнение (8) выражает размерный эффект краевого угла смачивания — оно устанавливает зависимость угла смачивания поверхности подложки от размера нанокapли. Из (8) видно, что как при $0 < \theta < \pi/2$, так и при $\pi/2 < \theta < \pi$ линейное натяжение приводит к увеличению краевого угла при уменьшении радиуса r линии смачивания.

В литературе отмечается [3, 7, 10], что для наночастиц металлов размерами $R < 30$ нм величина $\gamma_l \geq 10^{-7}$ мН, поэтому влияние линейного натяжения на $\theta(R, r)$ будет заметным при $R < 20$ нм, т.е. в той области раз-

меров наночастиц, когда они обладают указанными выше особыми свойствами. Следовательно, учет линейного натяжения важен в наносистемах с размерами частиц около 20 нм и меньше.

Некоторые экспериментальные результаты по влиянию размера малых капель на угол смачивания

Экспериментальное исследование размерного эффекта смачивания в наносистемах, как отмечено выше, представляет огромную трудность.

В ряде работ при определении влияния размера капли на краевой угол θ попытались преодолеть сложности в экспериментальных исследованиях, рассматривая смачивание поверхности твердых тел каплями островковых конденсатов [5]. Образцы наночастиц для исследования получены в виде «островков» металлов путем осаждения насыщенных металлических паров на поверхность твердого тела в условиях вакуума или заданной газовой среды при различных температурах подложки. В зависимости от температуры поверхности подложки возникали зародыши жидкой или твердой фазы, которые со временем росли и образовывали пленки с островковой структурой. Прекращая поступления паров металла и понижая температуры подложки, закристаллизовывались наноразмерные островки с образованием контактных углов на подложке, которые принимались за угол смачивания θ . Измеряли их методами оптической или просвечивающей электронной микроскопии. Погрешность измерения краевого угла оценивалась как ~ 2 градуса.

На рис. 2 представлены результаты измерения θ для нанокapлей олова (а) и свинца (б) на аморфной углеродной подложке, для макрокапель которых $\theta=152$ и 142° , соответственно. Оказалось, что в интервале размеров капель $R < 30$ нм при уменьшении их радиусов до 2—3 нм уменьшается и краевой угол смачивания почти на $(20\text{—}25)^\circ$. Такие результаты получены и для ряда других систем, для которых в макросостояниях $\theta(\infty) > 90^\circ$.

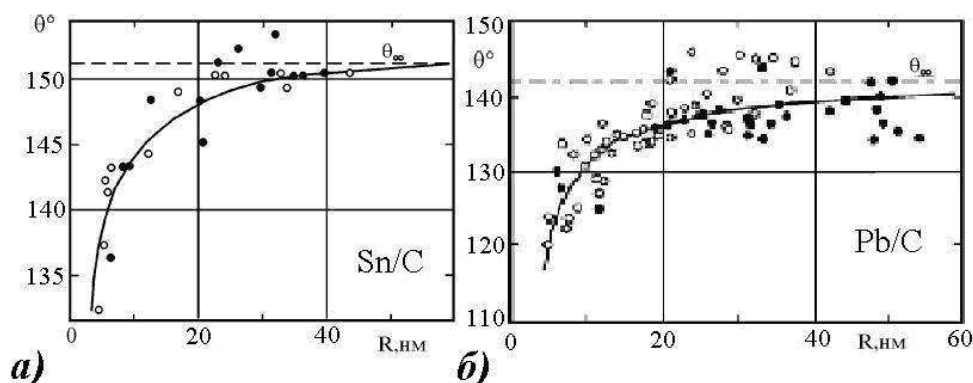


Рис. 2. Зависимости краевого угла капли (островковой частицы) олова (а) и свинца (б) от радиуса на аморфной углеродной подложке

Однако по методике изготовления образцов в виде островковых пленок требуются отметить следующие. Прежде всего, исследуемые образцы образуются не путем контактирования готовой свободной жидкой капли с чистой поверхностью подложки. Сначала происходит конденсация паров металла на поверхность, в результате поверхность покрывается адсорбционным слоем как из атомов этого же металла, так и из атомов примесей, содержащих в газовой фазе. Источниками примесей могут быть также материалы испарителя и подложки.

Следовательно, «смачивание» происходит в системе адсорбционный слой – капля. Поэтому на начальной стадии происходит образование зародышей и роста капли не на той чистой поверхности, «смачиваемость» которой предполагается определить – измеряется краевой угол смачивания поверхности, покрытой адсорбционным слоем. Во-вторых, в экспериментах зависимость угла смачивания от размера капель определялась из сравнения краевых углов различных островковых капель, образовавшихся в различных условиях по месту зарождения и роста, по дефектности поверхности, по скорости затвердевания капель и т.д. Они также оказывают влияние на величину краевого угла θ . Кроме того в опытах использовались подложки, для которых $\theta(\infty)$ было не менее 140° для всех металлов.

Таким образом, полученные результаты измерений θ капель островковой пленки вряд ли соответствуют значениям истинных углов смачивания поверхности нанокapлями. Следует рассматривать контакт свободной капли, посаженной на чистую поверхность подложки. В данной работе для изучения взаимодействия нанокapли с поверхностью твердого тела используются оригинальный метод визуализации получения нанокapли и экспериментальная установка, позволяющая визуальные позиционирования и контакт нанокapли с поверхностью.

Экспериментальная установка и методика изучения процесса смачиваемости поверхности нанокapлей.

В КБГУ разработан метод и собрана оригинальная экспериментальная установка, позволяющая исследовать механизмы зарождения и роста наноструктур, диагностировать их строения и свойства, получить наноразмерные металлические капли, переносить и посадить их в избранное место поверхности материала [12, 13].

Экспериментальная установка собрана на базе модернизированного электронного микроскопа «TESLA BS-250». Схема установки представлена на рис. 3. Колонна микроскопа (1) переведена в горизонтальное положение вдоль силовых линий магнитного поля Земли, пристыкована к высоковакуумной камере УСУ-4 (2), в которой создается вакуум до 10^{-8} Па с помощью электро- и магниторазрядных насосов (6). В рабочей камере (4) размещаются исследуемые образцы с модернизированной системой крепления и подачи.

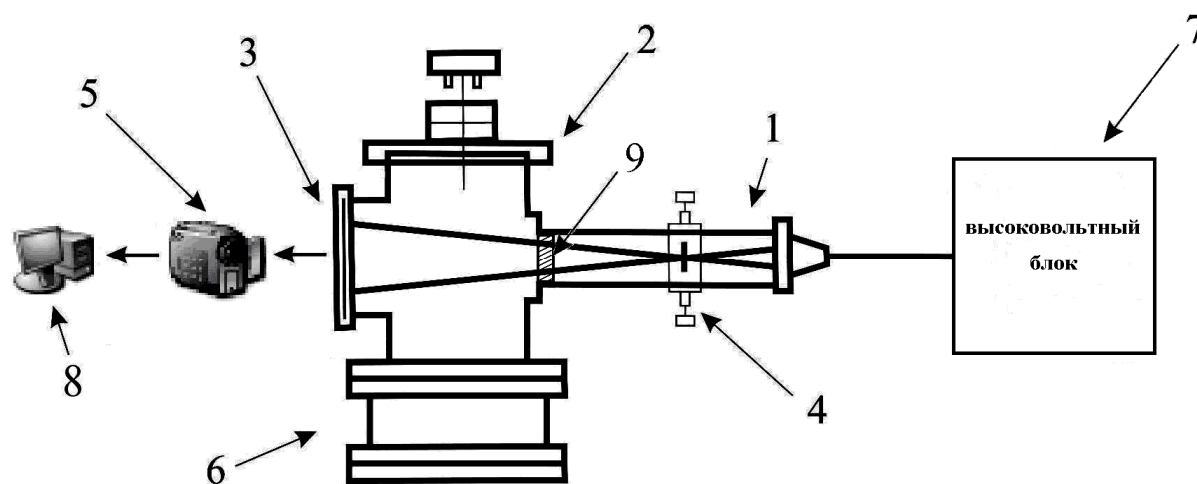


Рис. 3. Схема экспериментальной установки: 1 — колонна электронного микроскопа; 2 — высоковакуумная камера УСУ-4; 3 — люминесцентный экран; 4 — рабочая камера; 5 — цифровая камера высокого разрешения; 6 — откачной пост; 7 — высоковольтный генератор; 8 — ЭВМ, сопряженная с АЦП (регистрация и сохранение видео/фото экспериментальных данных); 9 — электромеханический вентиль

В электронном микроскопе существенно модернизированы и дополнены: вакуумная и электронно-оптическая системы; усилена монохроматизация исходного электронного пучка; люминесцентный экран (3) для наблюдения изображения процессов в измерительной камере удален от образца на расстояние не менее 600 мм, что позволило повысить коэффициент увеличения примерно до 10^6 раз; обеспечена виброзащита образца (капли) с помощью специального пьезоманипулятора и др.

В рабочую камеру ЭМ для образца встроены нано- и микроманипуляторы, обеспечивающие возможность ориентировать исследуемый образец и микрозонды двух кантилеверов по всем пространственным координатам с нанометровой точностью; общий и автономный микронагреватели для образцов и др.

Все это дало возможность управлять положением зонда на поверхности исследуемого образца и обеспечить целенаправленное визуальное позиционирование в системе зонд – наноконтакт, (например, позиционирования острие кантилевера — капля, рис. 4).

В экспериментах в качестве нанозонда использован кантилевер АСМ, острие которого оттачивалось пучком электронов высоких энергий до диаметра около 15 нм. На базе данной установки разработана методика для исследования размерного эффекта смачиваемости тонких нитей и плоских поверхностей микро- и наноразмерными металлическими каплями.

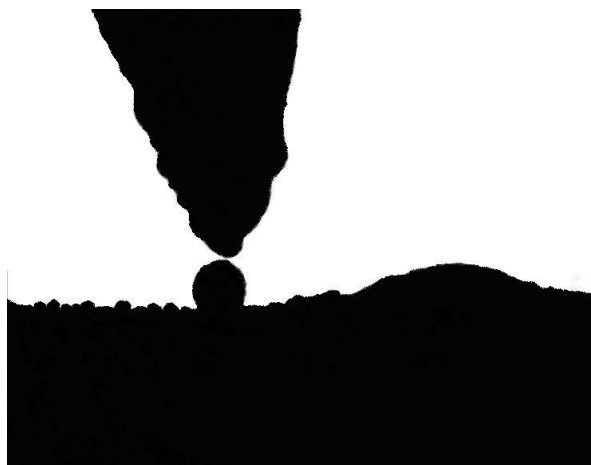


Рис. 4. Позиционирование острия кантилевера (радиус острия $R \approx 10$ нм) с нанокapлей олова диаметром около 20 нм, лежащей на пленке золота, нанесенной на поверхности твердого тела (увеличение $\sim 2 \cdot 10^5$)

В данной работе на созданной экспериментальной установке получали металлические капли, визуальнo контактировали их с поверхностью твердого тела в избранном месте и наблюдали процесс смачиваемости взаимодействия в системе нанокapля — поверхность.

На рис. 5 представлены фотографии кантилевера для переноса капель и контактирования их с поверхностью подложки в камере электронного микроскопа при вакууме 10^{-6} Па.

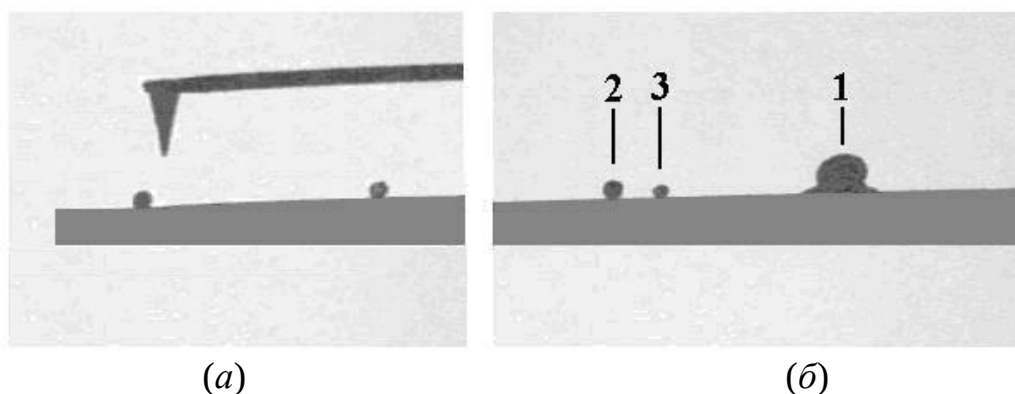


Рис. 5. Нанокapли олова на плоской поверхности: *а* — кантилевер и нанокapли размерами 38 и 43 нм; *б* — нанокapли на поверхности, покрытой тонкой пленкой золота. Размеры капль: 1 — 130; 2 — 40 и 3 — 32 нм

Как видно из рисунка, капля размером 130 нм смачивает поверхность и начинает растекаться. Капли размерами 40 нм и меньше не смачивают плоскую поверхность. Эти картинки в принципе подтверждают вывод из уравнения (8) о решающем влиянии линейного натяжения на угол смачивания. Полученные результаты показывают, что в условиях контакта свободной нанокapли с чистой поверхностью ее смачивание будет затруднительно, если радиус капль $r < 20$ нм и не применяются дополнительные адсорбционные, химические, тепловые и другие обработки поверхности.

Выводы

Разработана методика получения свободных металлических нанокпель на базе экспериментальной установки по визуализации процессов зарождения и роста наночастиц.

Встроенные в рабочую камеру электронного микроскопа нано- и микроманипуляторы позволяют производить визуальное управляемое нанометровое позиционирование нанозонда (острия кантилевера) с нанообъектом с точностью до 0,5 нм.

Установлена зависимость угла смачивания поверхности твердого тела нанокпелей от ее размера с учетом размерных эффектов поверхностных натяжений и линейного натяжения контура смачивания. Показано, что металлические нанокпли размерами меньше 20 нм не смачивают чистую поверхность металлов.

Автор выражает большую благодарность доценту Тегаеву Р. И. за оказанную помощь по получению экспериментальных результатов по смачиванию поверхности твердого тела нанокпелей.

Литература

1. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. – К.: Наук. думка, 1972. – 196 с.
2. Быховский А.Н. Растекание. Киев: Наук.думка, 1983. – 192 с.
3. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. – 376 с.
4. Русанов А.Н., Прохоров В.А. Межфазная тензиометрия. С. – П.: Химия. 1994. – 400 с. (С. 22–26).
5. Гладких Н.Т., Дукарев С.В. и др. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках. – Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. – 276 с.
6. Дерягин Б.В., Щербаков Л.М. // Коллоидный ж. 1961. Т. 23, № 1. С.40–44.
7. Щербаков Л.М., Самсонов В.М. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1995, № 3. – С. 95 – 102.
8. Самсонов В.М., Жукова Н.А., Дронинков В.В. // Коллоид. ж. 2009. Т. 71, № 6. – С. 807-828.
9. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии. М.: Изд. центр «Академия», 2006. 240 с.
10. Тегаев Р.И., Бесланеева З.О., Трунов С.В., Хоконов Х.Б. // Вестник КБГУ. Сер. Физические науки. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т. 2009. Вып. 12. С. 6–8.
11. Хоконов Х.Б., Задумкин С.Н. // ФММ. 1962. – Т. 13, В. 5. – 658–62.
12. Хоконов Х.Б., Карамурзов Б.С., Тегаев Р.И. // Труды международного семинара. «Теплофизические свойства веществ (жидкие металлы и сплавы, наносистемы)». Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2006. С. 114 — 117.
13. Тегаев Р.И., Хоконов Х.Б., Карамурзов Б.С. и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2008. –Т. 72, № 10. –С 1439–1442.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ NaCl В ВОДЕ НА УГОЛ СМАЧИВАНИЯ ПЛАСТИН КЭМ(100)

Уянаева М.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Основным материалом современной электроники остается кремний. Наиболее важными областями его применения являются: микроэлектроника, силовая электротехника, солнечная энергетика. Как основа микроэлектроники, кремний прочно завоевал позиции в пространстве высоких технологий.

В последние годы достижения в технологии позволили существенно улучшить качество создаваемых на основе кремния больших и сверхбольших интегральных схем, повысить их быстродействие и практически вплотную приблизиться к предельным "физическим" возможностям этого важнейшего полупроводникового материала. Достижения в этих областях базируются на знании процессов, происходящих на ее поверхности. Так как смачивание является чувствительным индикатором состояния поверхности и степень смачиваемости зависит как от чистоты поверхности кремния, так и от состава используемой воды, в работе исследовано влияние малых добавок NaCl (0—0,2 г/л с шагом 0,02) в дистиллированную воду на угол стекания капли с поверхности кремния.

Смачиваемость поверхности определялась по методике, описанной в [1].

В качестве образцов использовались пластины КЭМ с ориентацией (100). Травление поверхностного оксида с использованием водного раствора HF важно для получения химически стабильной и свободной от загрязнений поверхности [2]. Поэтому для очистки поверхности от загрязнений и естественного оксида использовались следующие процедуры.

1. Исследуемые образцы погружались в раствор плавиковой кислоты, взятой в соотношении $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:10$. После двухминутного травления пластины промывались в дистиллированной воде в течение 10 минут. Сушка образцов проводилась в печи 10 минут при температуре 300 °С.

2. Во втором случае перед травлением образцы обезжиривались в мыльном растворе, с последующей процедурой травления как в п. 1.

3. В третьем случае перед травлением образцы промывались в этаноле (спирт медицинский 95 %, пр-во фирмы «Феррейн»), а процедура травления была аналогична первому варианту.

На рис. 1 приведены зависимости углов стекания капли θ от концентрации NaCl в воде при различных способах обработки пластин.

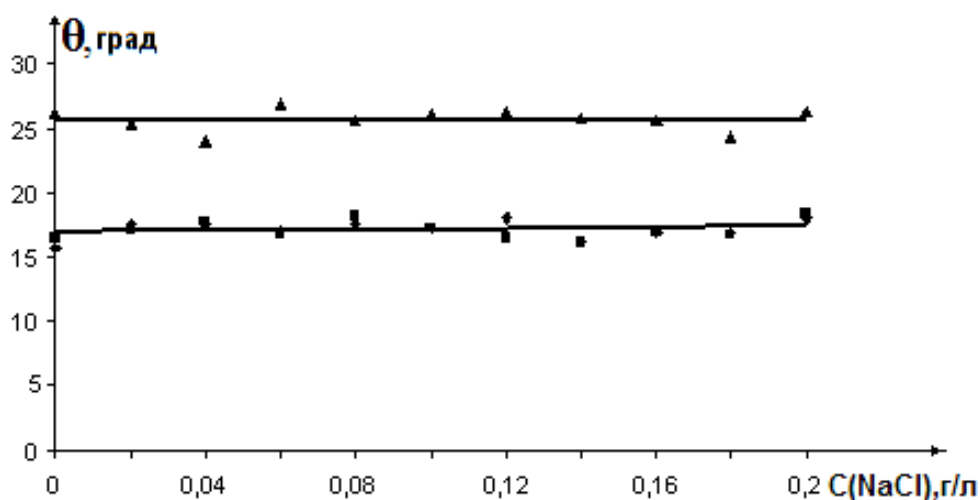


Рис. 1. Угол стекания капли с поверхности пластины КЭМ (100) в зависимости от концентрации NaCl в воде при различных режимах обработки пластин кремния:
♦ — по схеме 1; ■ — по схеме 2; ▲ — по схеме 3

На рис.2 приведена зависимость влияния концентрации NaCl в воде на угол смачивания пластин КЭМ(100).

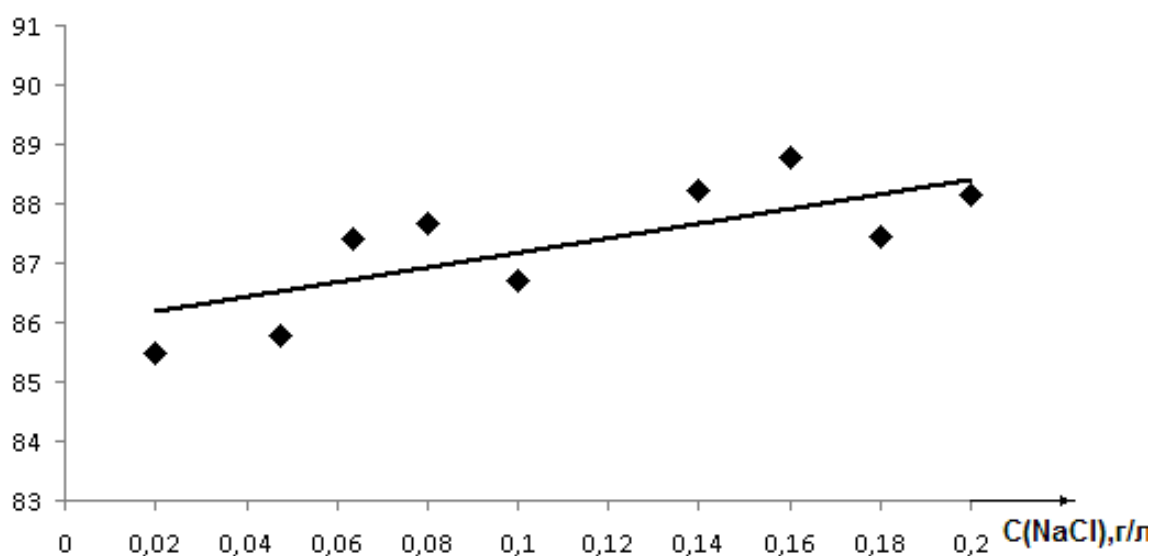


Рис. 2. Угол смачивания поверхности пластины КЭМ (100) в зависимости от концентрации NaCl в воде при обработке пластин по схеме 3

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что малые дозы NaCl в воде практически не влияют на угол стекания капли. Вероятно, это связано с тем, что добавки NaCl незначительно влияют на поверхностное натяжение воды из-за поверхностной инактивности исследуемой соли [3].

Результаты, приведенные на рис. 1 свидетельствуют также о влиянии способа подготовки поверхности пластины на угол стекания капли воды. Видно, что пластины, для которых в процедуре подготовки используется этанол, лучше смачиваются водой. Этот результат также подтверждается оже-анализом — пластины, обработанные спиртом, содержат меньшее количество углеродсодержащих примесей.

Литература

1. В.В. Коробцов, О.Н. Фидянин, А.П. Шапоренко, В.В. Балашев. Влияние способа химической обработки на смачиваемость поверхности Si (111). // Журнал технической физики, т. 66, № 12, 1996.
2. Satoru Watanabe, Noriaki Nakayama, Takashi Ito. Homogeneous hydrogen-terminated Si(111) surface formed using aqueous HF solution and water. // Applied Physics Letters. September 16, 1991. Volume 59, Issue 12, pp. 1458—1460.
3. А.Н. Воронов. Коллоидная химия. М., Высшая школа, 1987, 357 с.
4. Ашхотов О.Г. Автоматизированная установка диагностики поверхности. Учебное пособие. Нальчик: КБГУ, 1999. 46 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК КАРБИДА КРЕМНИЯ
МЕТОДОМ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Рындя С.М.¹, Гусев А.С.², Каргин Н.И.², Бондаренко Е.А.²

¹ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва

²Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
Москва

В настоящее время просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР) становится одним из основных методов получения новых знаний о структуре материалов.

В работе проведено исследование свойств тонких пленок карбида кремния, полученных методом вакуумной лазерной абляции. Пленки осаждались на пластины монокристаллического кремния ориентации (001).

Приготовление образцов для просвечивающей электронной микроскопии осуществлялось с использованием фокусированного ионного пучка (FIB). Выполнялся поперечный срез и последующее утонение образца до толщины 100 нм.

На рис. 1 представлено изображение ПЭМ поперечного среза тонкой пленки карбида кремния и ее микродифрактограмма.

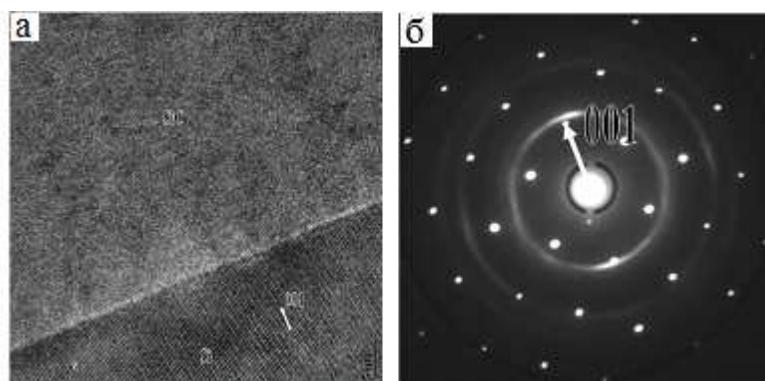


Рис. 1. *а*) светлопольное изображение поперечного среза, приготовленного с помощью FIB, тонкой пленки SiC; *б*) микродифрактограмма

Как видно из рисунка 1*а*, полученная пленка является поликристаллической. Поликристаллическую структуру полученной пленки карбида кремния также подтверждает микродифрактограмма в виде концентрических колец. Рассчитанное межплоскостное расстояние равно 4,4826 Å. Согласно справочным данным постоянная решетки кубического карбида кремния равна 4,3596 Å. Наблюдаемое расхождение возможно связано с деформацией кристаллической решетки в процессе роста пленки.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного контракта № П714.

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ,
ОТРАЖЕННЫХ ОТ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА Cu-MnМакаева Л.М., Сергеев И.Н.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Сплавы системы Cu-Mn привлекают повышенное внимание благодаря перспективам их применения в полупроводниковых приборах в качестве материала для межсоединений [1]. Используемые в настоящее время многослойные композиции, предотвращающие взаимную диффузию атомов Cu и Si, становятся все более и более сложным из-за миниатюризации приборов. Альтернативой стандартной технологии формирования барьера может стать так называемая технология «самоформирующегося» диффузионного барьера. Если в качестве легирующего элемента в Cu использовать Mn, то при нагреве на поверхности пленки в результате сегрегации Mn образуется тонкий оксидный слой MnO, являющийся пассивирующим. Сплав Cu-Mn имеет лучшую адгезию к SiO₂, чем чистая медь. В случае применения Mn не наблюдается реакция восстановления SiO₂, как при использовании других элементов (например, Mg и Al). Кроме того, при 725 К диффузия Mn в Cu протекает на порядок быстрее, чем самодиффузия меди, поэтому атомы Mn быстрее мигрируют к границе раздела и образуют устойчивый оксид раньше, чем произойдет заметное взаимодействие Cu и Si.

Одна из важных задач практического применения сплавов Cu-Mn в микроэлектронике — установление роли структуры внешних атомных слоев (и других межфазных границ) в формировании диффузионных и химических свойств ультратонкой пленки. В ряде работ последнего времени показано [2, 3], что на распределение компонентов вблизи свободной поверхности упорядочивающихся сплавов влияет степень атомного порядка глуболежащих слоев. Подобные эффекты следует ожидать и в медно-марганцевых сплавах, так как при температурах ниже 725 К они проявляют тенденцию к упорядочиванию с образованием γ_1 -(Cu₅Mn) и γ_2 -(Cu₃Mn) фаз [4]. Для анализа строения приповерхностного слоя поликристаллических сплавов перспективно применение низкоэнергетической спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ), чувствительной к составу и структуре поверхностного слоя [5, 6], в том числе, к степени атомной упорядоченности. Обычно с помощью СХПЭЭ «на отражение» исследуют структуру спектров простых металлов, обусловленную межзонными переходами ΔE , ионизационными потерями и возбуждением коллективных колебаний валентных электронов — плазмонов в объеме $\hbar\omega_p$ и на поверхности $\hbar\omega_s$ металла. Сравнительное изучение спектров ХПЭЭ металлических твердых растворов и многофазных сплавов относится к кругу вопросов, слабо освещенных в литературе [7]. Кроме того, в экспериментальном плане практически не исследовано влияние сегрегации одного из компонентов сплава на форму и энергию характеристических

потерь [3]. В частности, применение СХПЭЭ для анализа электронных свойств поверхности атомарно-чистых Cu и Mn описано в работах [7—10], однако для сплавов Cu-Mn в доступной нам литературе подобные данные отсутствуют. Для корректного анализа поверхностности медно-марганцевых сплавов методом СХПЭЭ необходима предварительная расшифровка электронного спектра, формирующегося при сплавлении. Цель настоящей работы – изучение модификации зонной структуры меди и марганца при образовании сплава $\text{Cu}_{77,5}\text{Mn}_{22,5}$, а также анализ влияния сегрегации Mn на структуру спектра ХПЭЭ.

Образец размером $8 \times 8 \times 2$ мм сплава $\text{Cu}_{77,5}\text{Mn}_{22,5}$ был изготовлен из поликристаллического слитка и исследован в сверхвысоком вакууме ($p \sim 10^{-8}$ Па) на электронном спектрометре с четырехсеточным энергоанализатором тормозящего типа методом СХПЭЭ в режиме «на отражение» [11]. Для облегчения интерпретации пиков потерь в спектре сплава Cu-Mn были записаны спектры ХПЭЭ от поверхности грани (111) беспримесной меди. Атомно-чистую поверхность образцов приготовили непосредственно в камере спектрометра путем длительного отжига ($T=770$ К) с одновременным ионно-аргонным распылением. Спектры ХПЭЭ записывали в виде dN/dE , варьируя энергию первичного пучка в интервале $E_p=50 \dots 270$ эВ. Изменение E_p в этом диапазоне (с учетом геометрии эксперимента и межплоскостных расстояний в сплаве Cu-Mn) соответствует вариации интегральной глубины зондирования от ~ 1 до ~ 3 атомных слоев. В области указанных энергий относительное энергетическое разрешение спектрометра составляло $\sim 0,5$ %. Энергетическое положение потери ΔE определяли по средней точке (между максимумом и минимумом) однократно дифференцированного пика. Все измеренные электронные спектры нормировали на интенсивность соответствующего упругого пика.

На рис. 1 показаны спектры ХПЭЭ в диапазоне $\Delta E=0 \dots 35$ эВ, записанные от очищенной поверхности сплава при комнатной температуре, а также после отжига ($T=875$ К) и охлаждения образца. Для определения природы характеристических потерь энергии в полученных спектрах были использованы зависимости интенсивности и энергетического положения отдельных линий от покрытия Mn (θ_{Mn}), энергии первичных электронов E_p , собственные результаты для электронных возбуждений в Cu(111), а также литературные данные для чистых Cu и Mn.

По данным ЭОС в результате селективности ионно-аргонного распыления поверхностный слой обедняется марганцем, и его покрытие снижается примерно до $\theta_{\text{Mn}} \sim 0,18$ МС [12]. В спектре ХПЭЭ от такой поверхности выделяются пики 4,3; 7,2; 19,1 и 28 эВ, а также регистрируется малоинтенсивная линия $\Delta E=9,8$ эВ (см. рис. 1, а). Форма и энергетическое положение линий этого спектра (за исключением пика 9,8 эВ) близки к наблюдаемым в спектре контрольного образца Cu(111), и, кроме того, хорошо коррелируют с литературными данными для чистой меди [7, 10].

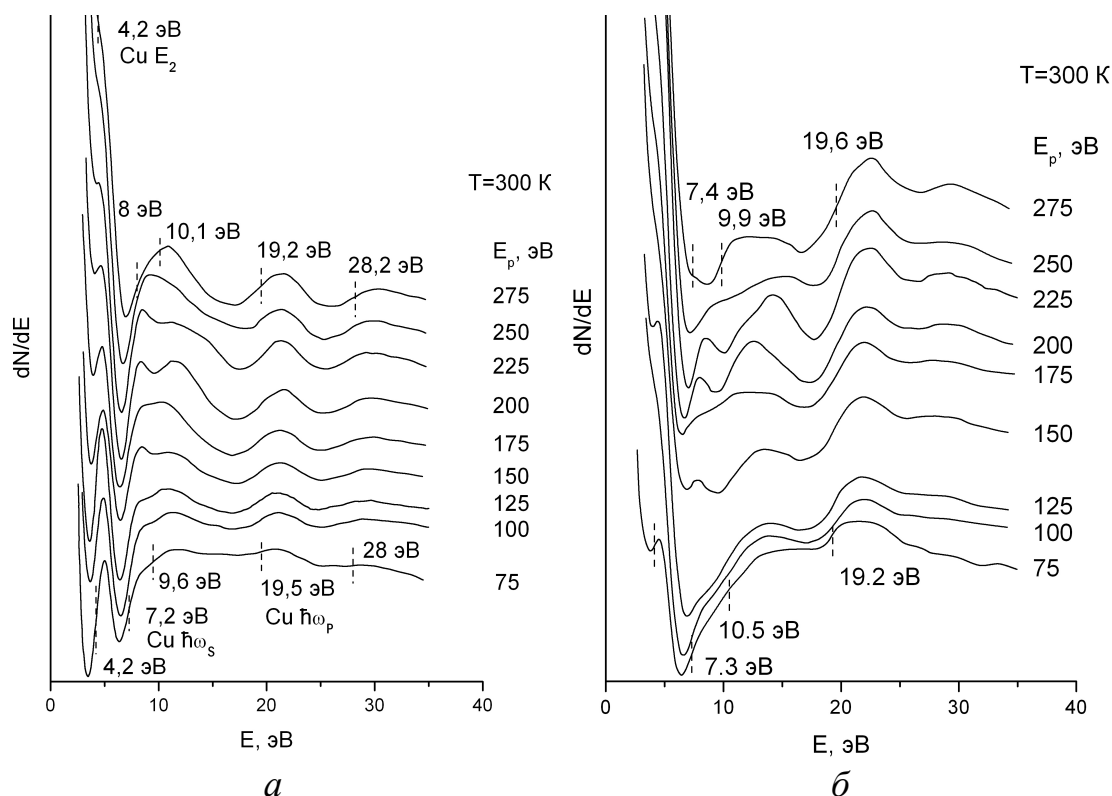


Рис. 1. Спектры ХПЭЭ от поверхности сплава $\text{Cu}_{77,5}\text{Mn}_{22,5}$, записанные при $T=300\text{ K}$ для различных энергий первичных электронов: *а* — после ионной очистки ($\theta_{\text{Mn}} \sim 0,18\text{ MC}$); *б* — после отжига ($T=875\text{ K}$) и охлаждения образца ($\theta_{\text{Mn}} \sim 0,5\text{ MC}$)

В процессе отжига в результате термостимулированной сегрегации покрытие марганца растет, достигает максимального значения $\theta_{\text{Mn}} \approx 0,55\text{ MC}$ вблизи $T \approx 675\text{ K}$, и после охлаждения до комнатной температуры устанавливается около $0,5\text{ MC}$. Композиционные изменения в приповерхностной области сплава, вызванные отжигом, приводят к существенной модификации спектра ХПЭЭ (см. рис. 1, б). Наиболее заметно падение амплитуды линий при энергиях $4,2$ и $7,3\text{ эВ}$, рост интенсивности и смещение в сторону больших значений ΔE пика $9,8\text{ эВ}$, появление новых особенностей при энергиях $47,7$ и 51 эВ (на рис. 1 не показаны). Электронные возбуждения, растущие с θ_{Mn} , очевидно, обусловлены марганцем.

Известно, что в спектрах ХПЭЭ чистых металлов доминируют, как правило, потери энергии на возбуждение колебаний электронной плазмы — объемных и поверхностных плазмонов. В модели свободного электронного газа энергия объемного плазмона связана с электронной концентрацией выражением [13]:

$$\hbar\omega_b = \left(4\pi Ne^2/m\right)^{1/2}; \quad \hbar\omega_s = \hbar\omega_p / \sqrt{2},$$

где $\hbar\omega_b$ и $\hbar\omega_s$ — энергия плазменных колебаний, соответственно, в объеме и на поверхности кристалла; N — концентрация валентных электронов; e и

m — заряд и масса электрона. Медь имеет электронную конфигурацию $_{29}\text{Cu} : [\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$ с 11 электронами в валентной зоне. Однако, измеренные экспериментально энергии объемных плазмонов существенно ниже предсказанных рассматриваемой моделью — 10...11 эВ и 18,5...19,5 эВ. Если в расчетах использовать значение $\hbar\omega_b^{\text{Cu}} = 10,5$ эВ ($\hbar\omega_s^{\text{Cu}} = 7,3$ эВ) можно получить концентрацию электронов в объеме $N_b = 0,94$ эл./ат. и на поверхности $N_s = 0,46$ эл./ат. В этой интерпретации N_b приближенно равно числу внешних s -электронов меди. При использовании $\hbar\omega_b^{\text{Cu}} = 18,5...19,5$ эВ и $\hbar\omega_s^{\text{Cu}} = 7,2...7,6$ эВ получаем $N_b = 2,93...3,09$ эл./ат. и $N_s = 0,44...0,49$ эл./ат. В соответствии с этим подходом вклад в коллективные осцилляции вносят как s -, так и d -электроны меди. Однако необходимо отметить, что для энергии объемного плазмона $\hbar\omega_b^{\text{Cu}} = 18,5...19,5$ эВ (в отличие от $\Delta E = 10,5$ эВ) соотношение $\hbar\omega_s = \hbar\omega_b / \sqrt{2}$ не выполняется. Остальные пики, характерные для чистой меди, интерпретируются следующим образом: пик с энергией 4,3...4,5 эВ — это переход из зоны поверхностных состояний в состояние вблизи уровня Ферми; линия при энергии 26,5...27,5 эВ соответствует гибридной моде $\Delta E = \hbar\omega_s^{\text{Cu}} + \hbar\omega_b^{\text{Cu}}$ [14]. Экспериментально наблюдаемые линии в спектре потерь Cu и их интерпретация сведены в таблицу. Как видно из таблицы, потери энергии, измеренные разными авторами для чистой меди, хорошо согласуются между собой и с нашими результатами.

Электронная структура Mn, по сравнению с Cu, описана в литературе менее подробно [8, 9]. Марганец имеет электронную конфигурацию $_{25}\text{Mn} : [\text{Ar}] 3d^5 4s^2$ с 7 электронами в валентной зоне. Экспериментально измеренные потери энергии на возбуждение объемного плазмона Mn лежат в интервале $\hbar\omega_b^{\text{Mn}} = 21,0...21,3$ эВ, что соответствует ~ 4 эл./ат. Относительно энергии поверхностного плазмона в литературе нет единого мнения, однако, анализ данных для других d -металлов позволяет предположить, что поверхностным плазмоном является пик, локализованный в спектре Mn при энергии $\hbar\omega_s^{\text{Mn}} = 9,0...10,2$ эВ. Энергии других пиков, наблюдаемых в спектре Mn и их интерпретация, предложенная в [9], приведены в той же таблице.

Согласно Хартли [6] изменения в зонной структуре элементов при сплавлении могут быть трех типов.

1. Если компоненты сплава имеют различные валентности, уровень Ферми в сплаве может отличаться от уровня для чистых элементов из-за разности количества электронов на атом. Это изменит заполнение энергетических уровней около уровня Ферми и, следовательно, изменит интенсивность внутризонных переходов. Однородное изменение плотности свободных электронов, соответствующее различным валентностям компонентов, должно вызвать линейные изменения энергии плазмона с составом (в отсутствие внутризонных эффектов и при выполнении закона Вегарда).

Таблица. Характеристические потери энергии электронов (в эВ), отраженных от атомарно-чистой поверхности Cu, Mn и сплава $\text{Cu}_{77,5}\text{Mn}_{22,5}$, а также их интерпретация. $T=295\text{ K}$

$\text{Cu}(111)$ $E_p=100\text{ эВ}$	$\text{Cu}(111)$ [14]	Cu, поликрист. [7]	Mn, поликрист. [9]	Mn, пленка на Si [8]	$\text{Cu}_{77,5}\text{Mn}_{22,5}$, поликрист., $E_p=100\text{ эВ}$	Интерпретация
4,5	4,3	4,4	-	-	4,2	$sb \rightarrow E_F(\text{Cu})$
7,3	7,6	7,2	-	-	7,2	SP(Cu)
-	10,5	-	-	-	-	LP(Cu)
-	-	-	10,2	9,0	9,6	LP(Mn)
18,7	19,0	18,0	-	-	-	BP(Cu)
-	-	-	-	-	19,1	BP($\text{Cu}_{77,5}\text{Mn}_{22,5}$)
-	-	-	21,0	21,3	-	BP(Mn)
26,5	27,2	26,8	-	-	-	SP+BP(Cu)
-	-	-	-	-	28,0	SP+BP($\text{Cu}_{77,5}\text{Mn}_{22,5}$)
-	-	-	41,8	48,5	47,5	2BP(Mn)
-	-	-	52,0	51,5	50,5	$M_{23}(\text{Mn})$

Примечание: LP – плазмон пониженной энергии;

SP – поверхностный плазмон;

BP – объемный плазмон;

M_{23} – ионизационная потеря.

2. Сплав может кристаллизоваться в различных структурах, влияющих на спектр внутризонных переходов.

3. Разупорядоченное расположение атомов в решетке сплава может расширять диапазон разрешенных энергетических уровней, особенно вблизи границ раздела. Можно ожидать, что существование больших элементарных ячеек и неупорядоченных структур будет приводить к понижению энергии определенных внутризонных переходов, так как эти эффекты уменьшали бы эффективную ширину запрещенной зоны сплавов. Размер зерен также может влиять на измеряемые потери энергии электронов в сплавах, в особенности тех, у которых есть двухфазные области.

В сплавах Cu-Mn могут проявляться все перечисленные эффекты. Однако, если судить по электронному спектру от распыленной поверхности (см. рис. 1, *a*) при образовании сплава зонная структура Cu и Mn изменяется незначительно. Линии, расположенные в спектре сплава вблизи упругого пика (4,2, 7,2 и 9,6 эВ), а также ионизационные потери (47,5 и 50,5 эВ), по сравнению с чистыми компонентами смещаются в сторону меньших энергий. Объемный плазмон сплава $\hbar\omega_b^{CuMn}$ занимает по энергии промежуточное положение между $\hbar\omega_b^{Mn}$ и $\hbar\omega_b^{Cu}$.

В процессе отжига сплава с ростом θ_{Mn} структура спектра ХПЭЭ резко изменяется. В случае объемного плазмона сплава зависимость его энергии от θ_{Mn} можно оценить на основе закона Вегарда с помощью соотношения [3]:

$$\hbar\omega_b^{CuMn} = \hbar\omega_b^{Mn}\theta_{Mn} + \hbar\omega_b^{Cu}(1 - \theta_{Mn}).$$

На рис. 2 приведены результаты расчетов в сравнении с экспериментально измеренными значениями $\hbar\omega_b^{CuMn}$. Как видно из рисунка, потери энергии на возбуждение объемного плазмона сплава заметно меньше значений, вытекающих из закона Вегарда, причем отклонение растет по мере обогащения поверхности Mn.

На рис. 3 приведены результаты измерения потерь энергии на возбуждение поверхностного и объемного плазмонов отожженного сплава как функции энергии первичных электронов. Судя по характеру изменения $\hbar\omega_b^{CuMn}$ с E_p электронная плотность сплава растет по мере увеличения эффективной глубины зондирования.

Приведенные результаты показывают, что при образовании сплава Cu_{77,5}Mn_{22,5} зонная структура исходных компонентов изменяется. Относительные вклады коллективных и одночастичных возбуждений в общий спектр ХПЭЭ зависят от электронной структуры данного элемента, температуры, а также состава и структуры поверхностного слоя. В нашем случае на форму и положение линий вблизи упругого пика наибольшее влияние могут оказывать сегрегация Mn и термостимулированное изменение кристаллической структуры поверхности [5, 6], включающее залечивание радиационных дефектов после травления, термическое расширение и фазо-

вые переходы типа «порядок — беспорядок». В частности, наблюдаемое на рис. 2 увеличение потерь энергии на плазмонные возбуждения можно объяснить совместным действием двух факторов - ростом электронной плотности сплава в результате перераспределения электронов от Mn (4 эл./ат.) к Cu (3 эл./ат.), и уменьшением атомной плотности поверхностного слоя при его обогащении Mn. Термическое расширение поверхности в этом случае действует в сторону понижения ΔE .

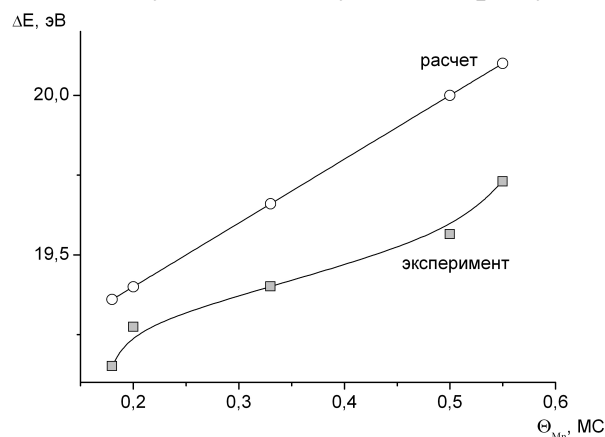


Рис. 2. Зависимость энергии объемного плазмона от содержания Mn в приповерхностной области сплава $\text{Cu}_{77,5}\text{Mn}_{22,5}$; $E_p=100$ эВ

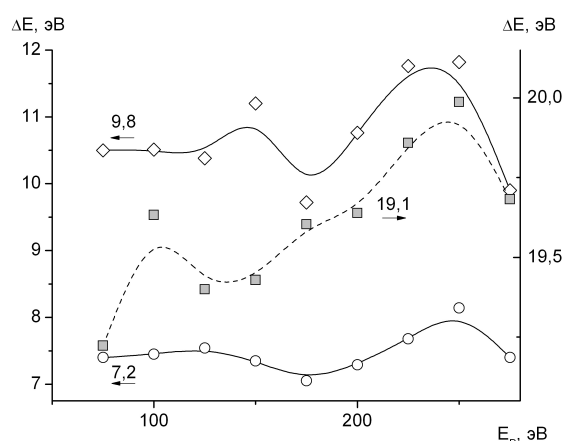


Рис. 3. Зависимость энергии электронных возбуждений от E_p для отожженной поверхности сплава

Литература

1. J. Koike, M. Wada. // Appl. Phys. Lett., 87, 041911, (2005).
2. M.A. Vasylyev, V.A. Tinkov. // Surf. Rev. and Lett., 15, 635 (2008).
3. М.А. Васильев, В.А. Тиньков, С.В. Червонный. // Успехи физ. мет. 7, 41 (2006).
4. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. / М.Е. Дриц, Н.Р. Бочвар, Л.С. Гучей и др. – М.: Наука. — 1979.
5. Y. Abe et al. // J. Surf. Anal., 5, 266 (1999).
6. B.M. Hartley, J.B. Swan. // Aust. J. Phys., 23, 655 (1970).
7. А.А. Алиев, М.К. Рузибаева. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 6, 104 (2001).
8. В.Г. Лифшиц, Ю.В. Луняков. Спектры ХПЭЭ поверхностных фаз на кремнии. – Владивосток: Дальнаука, 2004.
9. J.L. Robins, J.B. Swan. // Proc. Phys. Soc., 76, 857 (1960).
10. М.С. Иоффе. // Поверхность. Физика, химия, механика, № 1, 19 (1983).
11. И.Н.Сергеев, А.А. Шебзухов. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки, № 2, 78, (2006).
12. Л.М. Макаева, О.А. Молоканов, И.Н. Сергеев, А.А. Шебзухов. / Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии. VIII Международная конференция. Кисловодск — Ставрополь: СевКавГТУ, 127, (2008).
13. D. Bohm, D. Pines. // Phys. Rev., V. 92, 609 (1953).
14. L.K. Jordan, E.J. Scheibner. // Surf. Sci., V. 10, № 3, 373 (1968).

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ЭФФЕКТЫ И ПЛАЗМОННЫЕ
ВОЗБУЖДЕНИЯ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ
УПОРЯДОЧИВАЮЩЕГОСЯ СПЛАВА Cu-22,5 ат. % Mn
Бжихатлов К.Ч., Сергеев И.Н., Шебзухов А.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) «на плазмонах» широко применяется для исследования поверхности твердых тел. В последнее время растет число работ, в которых плазмонные возбуждения используются как инструмент для анализа электронной и атомной структуры поверхностного слоя упорядочивающихся сплавов [1, 2]. Температурная и энергетическая зависимости потерь энергии медленных электронов на возбуждение поверхностных и объемных плазмонов позволяют строить распределение электронной плотности по глубине, регистрировать структурные фазовые переходы, определять толщину поверхностного (измененного) слоя, получать другую полезную информацию. Кроме этого, термостимулированный сдвиг плазмонной линии связан с термическим расширением приповерхностной области, что дает возможность оценить коэффициент линейного расширения внешнего двумерного слоя [3—5].

Упорядочивающиеся сплавы системы Cu-Mn привлекают повышенное внимание в экспериментальном и теоретическом плане благодаря их способности образовывать квазидвумерные пленки с дальним магнитным порядком [6], а также перспективам применения в технологии "самоформирующегося" диффузионного барьера [7], в качестве катализаторов [8] и др. При формировании двумерных сплавов методом поверхностной сегрегации равновесный состав и структура приповерхностного слоя задаются объемной концентрацией добавки и температурой подложки [9, 10]. Предыдущие исследования показали, что нагрев сплава $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$ (при $0,04 \leq x_{\text{Mn}} \leq 0,52$) приводит к образованию поверхностного слоя, значительно обогащенного марганцем с тенденцией к двумерному упорядочению [11, 12]. Однако плазмонные возбуждения в медно-марганцевых сплавах до настоящего времени остаются неизученными. Цель данной работы — определение методом низкоэнергетической СХПЭЭ «на плазмонах» влияния температуры и термостимулированной сегрегации Mn на атомно-электронную структуру приповерхностной области упорядочивающегося поликристаллического сплава Cu-22,5 ат. % Mn, а также оценка на основе плазмонных сдвигов коэффициента термического расширения его поверхности.

Объектом исследования являлся образец размером $8 \times 8 \times 2$ мм, который изготовили из поликристаллического слитка Cu-22,5 ат. % Mn при помощи электроискровой резки. Сплав изучали в сверхвысоком вакууме ($p \sim 10^{-8}$ Па) на электронном спектрометре с четырехсеточным энергоанализом.

затором тормозящего типа методами ЭОС и СХПЭЭ в режиме «на отражение». Методика подготовки атомарно-чистой поверхности, а также особенности анализа указанными методами приведены в работе [10]. Спектры оже-электронов и характеристических потерь энергии регистрировали как функцию температуры отжига в диапазоне $T=295\ldots 875$ К при ступенчатом нагреве в условиях близких к равновесию. Измеренные электронные спектры нормировали на интенсивность соответствующего упругого пика. Температурная зависимость интенсивности $I_{Cu, Mn}$ и энергетического положения $\Delta E_{Cu, Mn}$ электронных возбуждений совместно с данными по составу поверхности θ_{Mn} (в долях монослоя) содержит важную информацию о свойствах приповерхностного слоя сплава [1—3].

В качестве примера на рис. 1 приведены спектры ХПЭЭ в интервале $\Delta E=0\ldots 35$ эВ, записанные при различных температурах отжига, а также соответствующие значения θ_{Mn} , рассчитанные из данных ЭОС. На рис. 2 показано изменение с температурой интенсивности основных пиков потерь энергии.

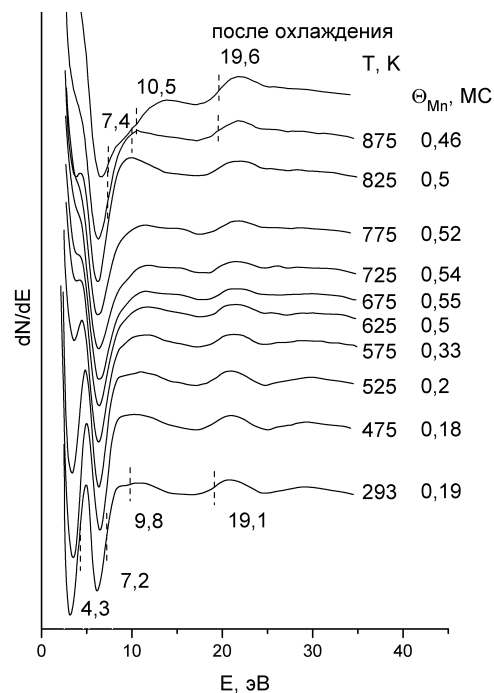


Рис. 1. Спектры ХПЭЭ от поверхности сплава Cu-22 ат. % Mn, записанные в процессе нагрева, а также после отжига и охлаждения образца, $E_p=100$ эВ

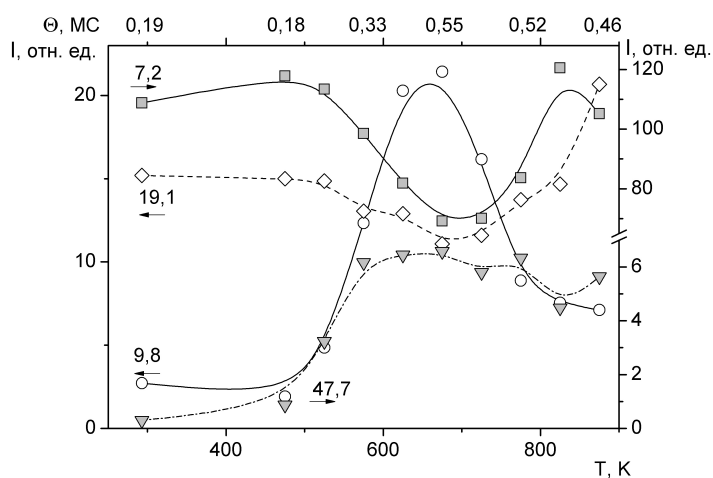


Рис. 2. Зависимость интенсивности пиков ХПЭЭ сплава Cu-22 ат. % Mn от температуры отжига, $E_p=100$ эВ

Эксперименты, выполненные методом ЭОС, показали, что при комнатной температуре после ионно-аргонного распыления поверхности покрытие Mn составляет $\theta_{Mn}\sim 0,18$ МС. При нагреве сплава в интервале $475\ldots 675$ К наблюдается обогащение приповерхностной области марган-

цем, что согласуется с критерием поверхностного натяжения и литературными данными для сплавов Cu-Mn [9, 11, 12]. Максимальное покрытие Mn составляет $\theta_{Mn} \approx 0,55$ МС при $T \approx 675$ К. При дальнейшем повышении температуры содержание марганца в поверхностном слое медленно снижается и при $T = 875$ К падает до $\theta_{Mn} \approx 0,45$ МС. После охлаждения образца до комнатной температуры покрытие Mn близко к 0,5 МС.

В спектрах ХПЭЭ от поверхности сплава, очищенной бомбардировкой ионами Ag^+ ($E_p = 700$ эВ), выделяются пики потерь энергии ΔE , связанные с медью - 4,3, 7,2, 19,1 и 28 эВ. В случае чистой меди пик с энергией 4,3...4,5 эВ интерпретируется как переход из зоны поверхностных состояний в состояние вблизи уровня Ферми, пик 7,2...7,5 эВ — поверхностный плазмон $\hbar\omega_s^{Cu}$, 18,0...19,0 эВ — объемный плазмон $\hbar\omega_b^{Cu}$, соответствующий гибридизованным $4s1p_2$ -электронам, а 27,2 эВ — это гибридная мода $\Delta E = \hbar\omega_s^{Cu} + \hbar\omega_b^{Cu}$ [13]. Малоинтенсивный пик, который регистрируется в исходном спектре при энергии 9,8 эВ, увеличивается с ростом θ_{Mn} (см. рис. 2) и смещается в сторону больших значений ΔE . Анализ зависимости амплитуды указанного пика I_{Mn} от E_p , а также литературные данные ($\Delta E_{Mn} \sim 9,0...10,2$ эВ [14]) позволяют интерпретировать его как поверхностный плазмон марганца $\hbar\omega_s^{Mn}$. Пик 19,1 эВ при нагреве незначительно уменьшается с ростом θ_{Mn} , тем не менее, эта линия, возможно, является суперпозицией объемных плазмонов Cu ($\hbar\omega_b^{Cu} = 18,5$ эВ) и Mn ($\hbar\omega_b^{Mn} = 21,0...21,3$ эВ) [13, 14], так как она имеет объемную природу и растет по энергии вместе с θ_{Mn} . Дополнительно к указанным пикам марганца при $T \geq 525$ К быстро растет интенсивность линий объемной природы при энергиях 47,7 и 51 эВ (на рис. 1 не показаны), совпадающих по форме и энергии с данными [14]. Температурная зависимость интенсивности пиков, обусловленных медной компонентой сплава I_{Cu} , в основном, также согласуется с составом поверхности. Отметим, что все зависимости $I_{Cu, Mn}$ от T в интервале 650...725 К испытывают перегиб, коррелирующий с температурным профилем концентрации.

Для анализа относительного вклада интенсивности линий поверхностных и объемных плазмонов в общий спектр ХПЭЭ в зависимости от E_p в работах [1, 2] введен параметр $\eta_{eff}^{s,b}(E_p)$ в виде:

$$\eta_{eff}^{s,b}(E_p) = \frac{I_{pl}^{s,b}(E_p)}{I_{pl}^s(E_p) + I_{pl}^b(E_p)},$$

где $I_{pl}^{s,b}(E_p)$ — интенсивность линий поверхностных и объемных плазмонов. Используя аналогичный подход для поверхностных плазмонов меди и марганца в сплаве Cu-22 ат. % Mn, и полагая в первом приближении, что

$I_{Cu,Mn}^{pl}$ пропорциональна содержанию компонента, можно оценить изменение доли Mn в поверхностном слое $\eta_{Mn}^s(E_p)$ под действием термообработки. Результаты расчетов параметра η_{Mn}^s для двух состояний поверхности — исходной (после распыления) и отожженной (обогащенной марганцем), приведены на рис. 3.

Из рисунка видно, что приповерхностный слой после ионно-аргонной бомбардировки характеризуется низким содержанием и относительно однородным распределением Mn, формирующимся в результате ионного перемешивания. Поверхностный слой отожженного образца, по сравнению с исходной поверхностью, содержит почти в 3 раза больше Mn, который распределен по внешним атомным слоям неравномерно — с локальным максимумом во 2 слое. Следует отметить, что неоднородное распределение компонентов в поверхностном слое характерно для других упорядочивающихся сплавов [2].

С целью приближенной оценки термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) поверхностного слоя сплава Cu-22 ат. % Mn были сняты температурные и концентрационные зависимости энергии плазменных возбуждений. На рис. 4 приведены только концентрационные профили поверхностной (7,2 эВ) и объемной (19,1 эВ) мод, так как в нашем случае равновесный состав поверхности и температура взаимосвязаны.

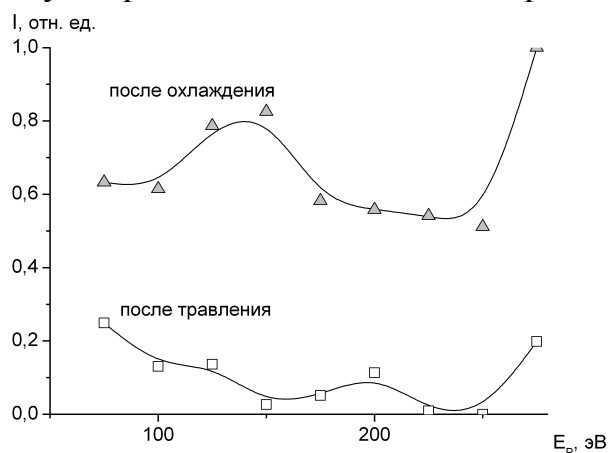


Рис. 3. Относительный вклад интенсивности линии поверхностного плазмона Mn в электронный спектр η_{Mn}^s для распыленной (нижняя кривая) и отожженной с $\theta_{Mn} \sim 0,5$ мс (верхняя кривая) поверхностей

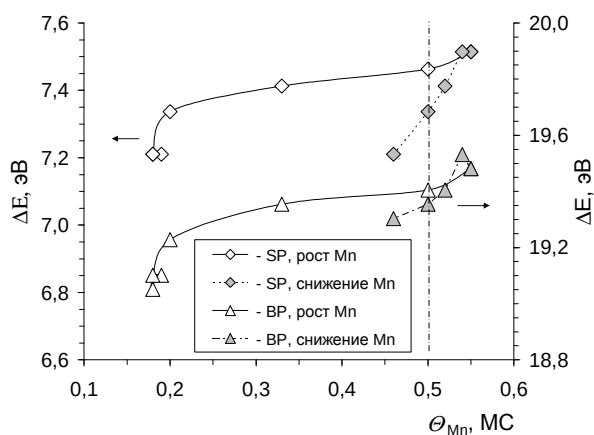


Рис. 4. Зависимость энергии возбуждения поверхностного (SP) и объемного (BP) плазмонов для сплава Cu-22 ат. % Mn от покрытия Mn, $E_p = 100$ эВ

Обычно метод СХПЭЭ на плазмонах применяется для оценки коэффициента термического расширения поверхности чистых металлов и элементарных полупроводников [3—5]. Это связано, в первую очередь, с трудностями учета сегрегационного вклада в термостимулированный

сдвиг энергии плазмона. В частности, в работе [3] для расчета ТКЛР поликристаллического Al предложено использовать формулу Майера в виде:

$$\alpha_{s,b} = \frac{2\Delta E_{sp, sb}}{E_{cp}\Delta T},$$

где $\alpha_{s,b}$ [K⁻¹] — коэффициент линейного расширения внешнего атомного слоя α_s или более глуболежащих слоев α_b ; $\Delta E_{sp, sb}$ [эВ] — температурный сдвиг энергии поверхностного (или объемного) плазмона в интервале ΔT [K]; E_{cp} [эВ] — средняя энергия плазмона в этом интервале.

В сплаве Cu-22 ат. % Mn в температурном диапазоне 650...700 К сегрегация Mn проходит через максимум, что позволяет выбрать на композиционном профиле $\theta_{Mn}=f(T)$ слева и справа от максимума θ_{Mn} две точки с одинаковым составом поверхности. Если допустить, что разность энергий возбуждения плазмона $\Delta E_{sp, sb}$, соответствующая выбранным точкам, обусловлена только термическим расширением поверхности, то для оценки ТКЛР можно по аналогии с [3—5] применить формулу Майера. Для повышения точности оценки лучше выбирать точки, разделенные достаточно большим интервалом температуры. Например, на рис. 4 видно, что значение $\theta_{Mn}=0,5$ MC регистрируется при двух температурах — 625 и 825 К ($\Delta T=200$ К), для которых $\Delta E_{sp}=0,12$ эВ и $\Delta E_{sb}=0,06$ эВ. В выбранном интервале температур согласно формуле Майера $\alpha_s \approx 1,6 \times 10^{-4}$ K⁻¹ и $\alpha_b \approx 3 \times 10^{-5}$ K⁻¹.

В связи с отсутствием в литературе аналогичных данных для сплавов Cu-Mn можно сравнить результаты нашей оценки со справочными значениями ТКЛР массивных образцов чистых металлов. В температурном интервале $T=600...800$ К соответствующие коэффициенты для меди и марганца составляют $\alpha_{Cu}=(1,86...2,01) \times 10^{-5}$ K⁻¹ и $\alpha_{Mn}=(3,09...3,59) \times 10^{-5}$ K⁻¹ [15]. Видно, что величина α_b , рассчитанная из термоиндуцированного сдвига энергии объемного плазмона сплава Cu-Mn, примерно в 1,5 раза превышает ТКЛР чистой меди, но близка к коэффициенту, характерному для чистого марганца. Коэффициент линейного расширения внешнего атомного слоя α_s , полученный путем измерения ΔE_{sp} , примерно в 5 раз превосходит ТКЛР глуболежащих атомных слоев. Можно отметить, что аналогичные коэффициенты, рассчитанные с помощью плазменных возбуждений для Al, соотносятся как $\alpha_s/\alpha_b \approx 2$ [3], а для Ge(111) — как $\alpha_s/\alpha_b \approx 3$ [5]. Таким образом, несмотря на принятые допущения и приблизительный характер формулы Майера, изложенная методика может дать вполне разумные результаты даже применительно к двухкомпонентным сплавам.

Приведенные результаты показывают, что основными факторами, влияющими на атомно-электронную структуру сплава Cu-22 ат. % Mn, являются термостимулированное изменение состава поверхностного слоя и

связанная с ним перестройка внешних атомных слоев. В результате отжига поверхностный слой по глубине из однородного становится неоднородным с локальным максимумом содержания Mn во 2 атомном слое. Коэффициент термического расширения глубоколежащих атомных слоев сплава близок к КТР чистого Mn, в то время как расширение внешнего атомного слоя примерно в 5 раз превышает его объемное значение.

Литература

1. M. A. Vasylyev, V. A. Tinkov. // Surf. Rev. and Lett., 15, 635 (2008).
2. М. А. Васильев, В. А. Тиньков, С. В. Червонный. // Успехи физ. мет. 7, 41 (2006).
3. В.Е. Корсуков, А.С. Лукьяненко, В.Н. Светлов. // Поверхность. Физ., химия, мех., № 11, 28 (1983).
4. В.Е. Корсуков, А.С. Лукьяненко, П.В. Патриевский, В.Н. Светлов // Поверхность. Физ., химия, мех., № 5, 27 (1987).
5. Р.Р. Назаров, В.Е. Корсуков, А.С. Лукьяненко, М.В. Шерматов. // Поверхность. Физ., химия, мех., №1, 97 (1990).
6. W. Pan, R. Popescu, H. L. Meyerheim, D. Sander, et al. // Phys. Rev. B, 71, 174439 (2005).
7. J. Koike, M. Wada. // Appl. Phys. Lett., 87, 041911, (2005).
8. М. Н. Kim, К. Н. Cho, Chae-Ho Shin, et al. // Korean J. Chem. Eng., 28, 1139 (2011).
9. А.А. Шебзухов. // Поверхность. Физ., химия, мех., № 8, 13 (1983).
10. И.Н. Сергеев, А.А. Шебзухов. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки, № 2, 78, (2006).
11. Ch. Yoon // Bull. // Korean Chem. Soc., 14, 297 (1993).
12. Л.М. Макаева, О.А. Молоканов, И.Н. Сергеев, А.А. Шебзухов. / Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии. VIII Международная конференция. Кисловодск — Ставрополь: СевКавГТУ, 127, (2008).
13. А.А. Алиев, М.К. Рузубаева. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 6, 104 (2001).
14. J.L. Robins, J.B. Swan. // Proc. Phys. Soc., 76, 857 (1960).
15. Физические величины: Справочник. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М., Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУБМИКРОННЫХ
ПЛЕНОК TiO_2 , СФОРМИРОВАННЫХ НА
ПОДЛОЖКАХ ИЗ ПЛАВЛЕННОГО КВАРЦА
Гонов С.Ж., Мискарова А.Г., Молоканов О.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Интерес к оксидам титана связан с их уникальными химическими, оптическими, электрическими и др. свойствами. Прозрачные электропроводящие оксиды металлов, TiO_2 широко используются для создания высокостабильных резисторов, сенсорных переключателей, электрооптических устройств, фотоэлектрических преобразователей, селективных зеркал, газовых сенсоров, а также детекторов излучения в оптическом диапазоне. Перспективным представляется, также, использование полупроводниковых свойств пленок TiO_2 . Кроме того, TiO_2 может найти применение, в частности, как пассивирующая и прозрачная пленка для многокаскадных солнечных элементов.

В настоящей работе изучены характеристики светопропускания электропроводящих прозрачных пленок TiO_2 в области длин волн от 300 до 1100 нм.

Пленки TiO_2 толщиной 0,3 мкм формировались на кварцевых подложках путем окисления предварительно нанесенных на подложку титана. В качестве подложек использованы полированные диски из плавленого кварца диаметром 25 мм и толщиной 2 мм.

Пленки титана осаждались методом вакуумно-термического напыления. Во всех случаях осаждение проводилось на подложки, подогретые до $\sim 200^\circ\text{C}$. Время осаждения пленок составляло 2–4 минуты. Полученные пленки окислялись тремя различными способами: в резистивной печи при температуре 200–800 $^\circ\text{C}$ парокислородной смесью, получаемой барботированием кипящей деионизованной воды кислородом; в охлаждаемой снаружи проточной водой камере в воздушной атмосфере; лампами типа «КГ-220-1500» в кислородной атмосфере. Качество и толщина полученных оксидных пленок контролировались методами эллипсометрии и АСМ.

Известно, что многие физические характеристики тонких пленок проявляют размерный эффект. Изученные нами пленки имеют толщину меньше длины волны в данной области спектра. Однако, в работе [1] экспериментально показано, что для пленки толщиной 0,3 мкм при длинах волн не превосходящих 1200 нм размерным эффектом, например, для ширины запрещенной зоны можно пренебречь.

Коэффициенты пропускания изучались с помощью спектрофотометра СФ-26 в диапазоне длин волн от 300 до 1100 нм при нормальном падении светового пучка на образец. Коэффициенты пропускания полученных

пленок представлены на рис. 1, а соответствующие им коэффициенты поглощения в координатах Тауца — на рис. 2.

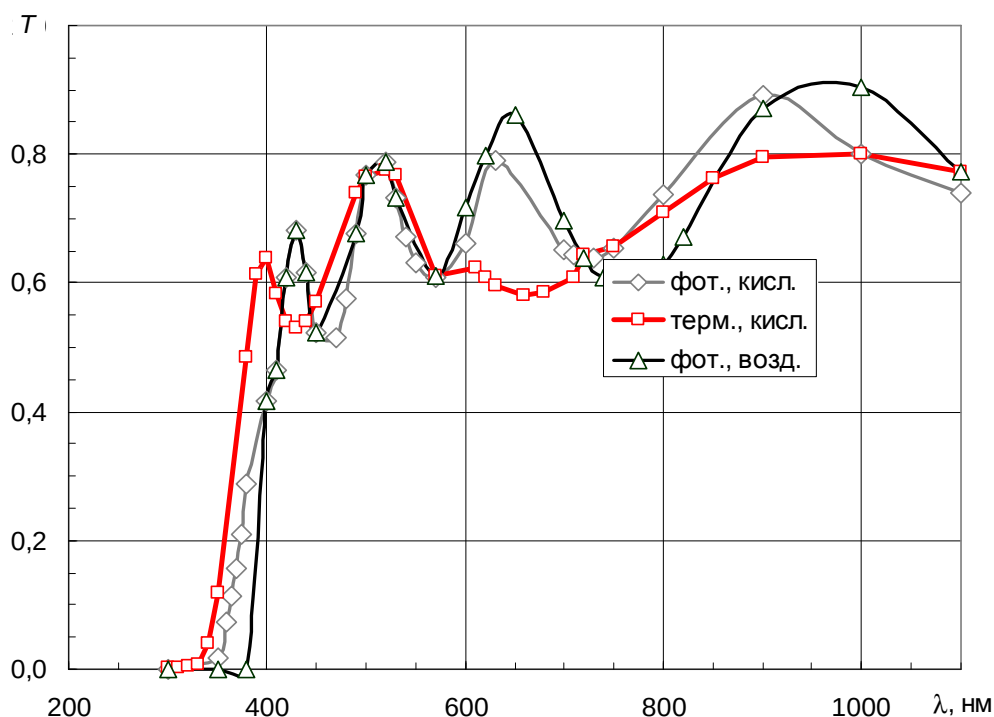


Рис. 1. Коэффициенты пропускания пленок TiO_2 толщиной 0,3 мкм, сформированных при различных условиях окисления

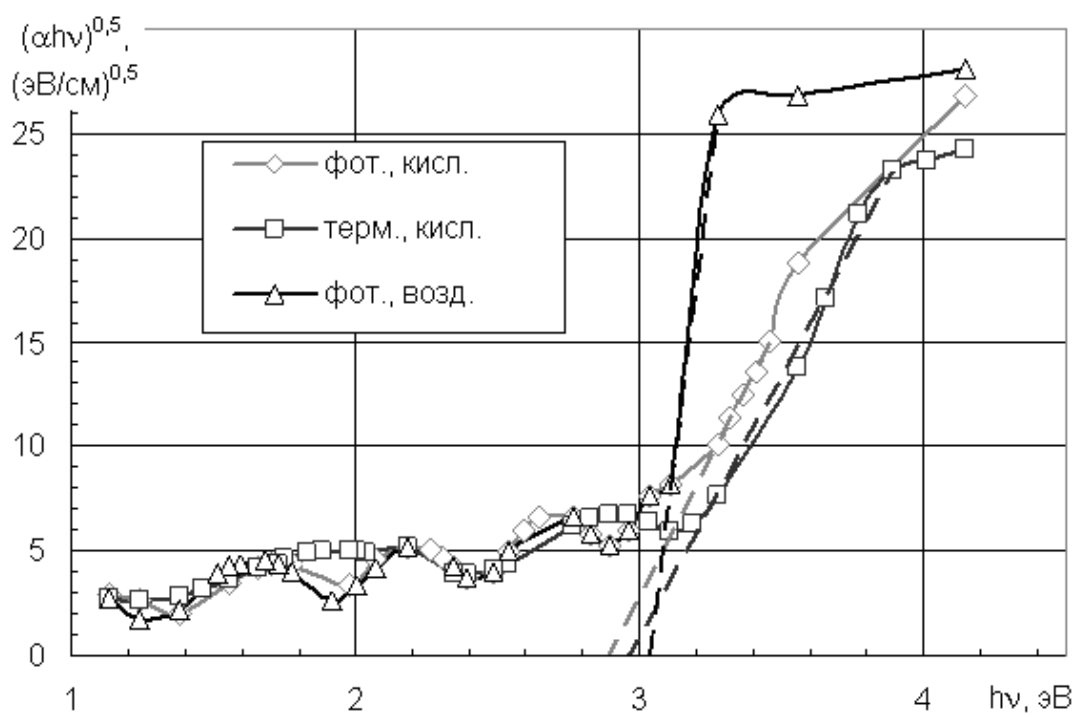


Рис.2. Коэффициенты поглощения пленок TiO_2 толщиной 0,3 мкм сформированных при различных условиях окисления в координатах Тауца.

По кривым поглощения с использованием известных методик получены значения ширины запрещенной зоны сформированных пленок TiO_2 , которые приведены в таблице.

Таблица. Значения ширины запрещенной зоны пленок TiO_2 сформированных различным окислением

окисление	ШЗЗ, эВ
фот. в кислороде	2,89
фот. в воздухе	3,03
терм. в кислороде	2,96

Образцы, окисленные фотонным нагревом в воздухе, имеют наиболее четко выраженный край поглощения. Этим же образцам соответствует максимальное из всех образцов значение ширины запрещенной зоны 3,03 эВ. Известные литературные данные по значениям ШЗЗ для компактного TiO_2 составляют 3,0 эВ [2], а для пленок — от 3,05 эВ [3, 4] до 3,8 эВ [5, 6].

Литература

1. А.А. Гончаров, А.Н. Евсюков, Е.Г. Костин, Б.В. Стеценко, Е.К. Фролова, А.И. Щуренко. Синтез нанокристаллических пленок диоксида титана в цилиндрическом газовом разряде магнетронного типа и их оптическая характеристика. // Журнал технической физики, 2010, том 80, вып. 8, С. 127-135.
2. Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. М.: Высшая школа. 1965.
3. О. П. Михеева, А. И. Сидоров. Оптическая нелинейность наночастиц широкозонных полупроводников и изоляторов в видимой и ближней ИК области спектра. // Журнал технической физики, 2004, том 74, вып. 6. С. 77–82.
4. W. Goepel, G. Rocker. // Phys. Rev. B. 28, 3427 (1983).
5. V. MikhelaiShvili, G. Eisenstein. // J. Appl. Phys. 89, 3256 (2001).
6. S.A. Campbell, D.C. Kirn. // IBM J. Research Deeloprnent 43, 383 (1999).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ БОРАТНО-БАРИЕВОГО СТЕКЛА В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА НАНОКРИСТАЛЛОВ

Шомахов З.В., Молоканов О.А., Кармоков А.М., Лосанов Х.Х., Нагоев Б.Н.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Боратно-бариевые стекла широко используются при производстве вакуумных приборов, работа которых основаны на эффекте вторичной электронной эмиссии [1]. Физико-химические процессы, происходящие в стекле, оказывают существенное влияние на электрофизические свойства и определяют важные для эксплуатации приборов применения характеристики (стабильность параметров, надежность, долговечность и др.). В связи с этим исследования влияния пропускания электрического тока на проводимость стекла С78-5, применяемого в производстве некоторых изделий вакуумной электроники, могут представлять практический интерес.

Все исследованные образцы были изготовлены во Владикавказском технологическом центре «Баспик». Образцы представляли собой полированные диски диаметром 24,8 мм и толщиной 0,42 мм. На торцовую поверхность дисков нанесены хромовые электроды. На одной стороне диска находится общий сплошной электрод по всей площади диска, а на второй стороне — центральный измерительный электрод, который окружен охранным электродом кольцевой формы, исключающим вклад поверхностных токов в измеряемые проводимости.

Измерение электропроводности проводились в процессе нагрева, изотермического отжига ($T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=5\text{ ч}$), а также при повторном нагреве данного образца через 72 часа. По результатам измерения электропроводности построены температурные зависимости электропроводности материала исследованных образцов, а по данным, полученным в ходе изотермической выдержки, получены кинетические зависимости электропроводности.

Электропроводность стекол имеет активационный характер и можно ожидать, что зависимость логарифма обратного сопротивления от обратной температуры будет линейной [2]. На рис. 1 представлены в координатах Аррениуса температурные зависимости удельной электропроводности стекла С78-5, полученные при двух последовательных нагревах образца.

Для каждого цикла нагрева на графике выделяются две линейные области, соответствующие низким и высоким температурам. При первом нагреве в низкотемпературной области энергия активации проводимости составляет 0,1 эВ, а при повторном нагреве — уменьшается до 0,03 эВ. В высокотемпературной области для обоих нагревов энергия активации проводимости примерно равны и составляет 1,89 эВ.

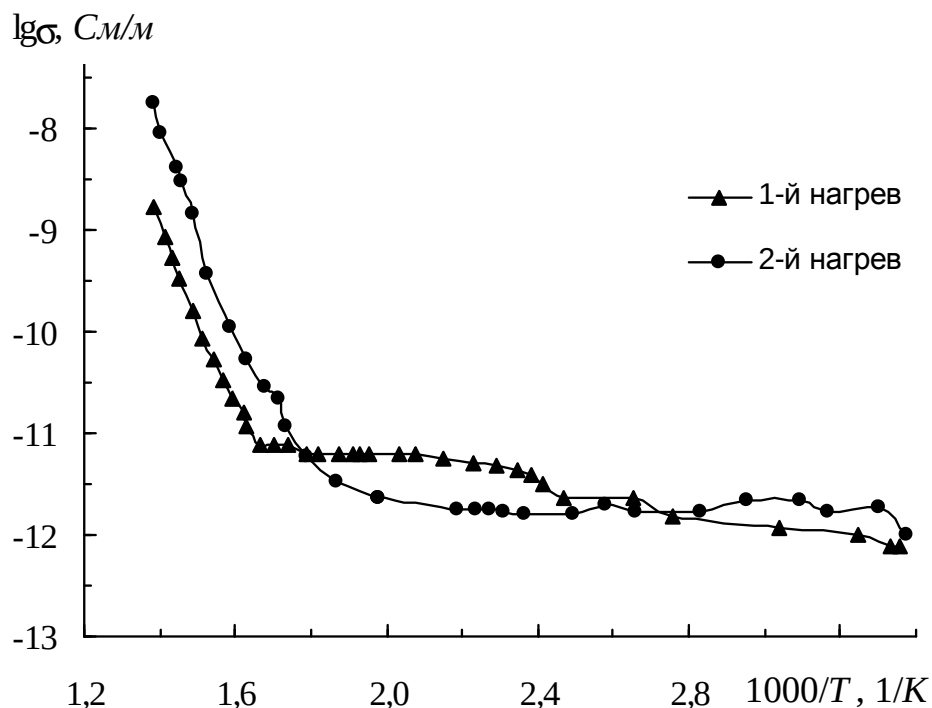


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности стекла С78-5 в процессе двух последовательных нагревов от комнатной температуры до 450 °С

Различие величины электропроводности и энергии ее активации между первым и последующим нагревом легко может быть объяснено процессами образования и роста новых фаз при отжиге [3, 4].

В различных технологических процессах, особенно, связанных с термическими воздействиями, в стеклах происходит зарождение и рост различных кристаллических фаз. Эти фазы характеризуются разнообразием их состава и нано- и даже субнанометровыми размерами. С целью выявления особенностей процесса фазообразования был проведен анализ фазового состава исследованных стекол после отжига в различных термодинамических условиях. Исследования выполнялись на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6. Для всех образцов дифрактограммы снимались в диапазоне углов рассеяния 2θ от 6 до 75° (соответствующие межплоскостные расстояния в кристаллических структурах от 1,47 до 0,127 нм,) [5, 6]. Исследованные образцы представляли собой полированные диски боратно-бариевых стекол С78-5. Образцы, предназначенные для анализа, отжигались в вакууме при двух температурах: 400 и 500 °С. Время отжига составляло 5 часов. Кроме отожженных анализировались контрольные, то есть неотожженные образцы.

Рентгенограммы образцов стекла С78-5 отожженных при различных условиях в течение 5 часов приведены на рис. 2.

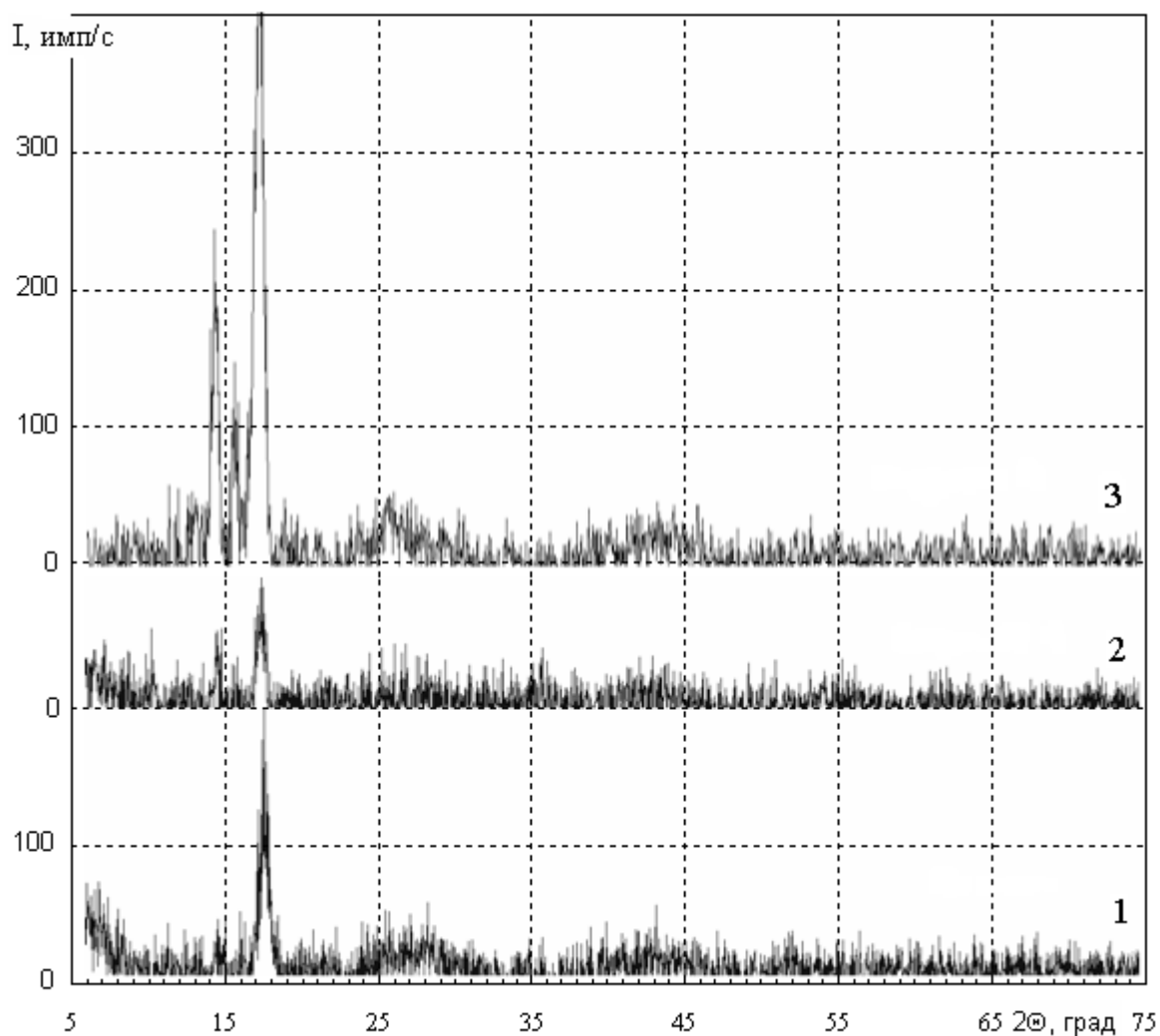


Рис. 2. Рентгенограммы образцов стекла С78-5, отожженных при различных условиях в течение 5 часов: 1 — без отжига; 2 — отжиг при температуре 400 °С; 3 — отжиг при температуре 500 °С

Боратно-бариевое стекло С78-5 после отжига в вакууме при 500 °С имеет максимальное содержание кристаллофаз. Отметим, что в образцах стекла С78-5 элементный (рентгенофлуоресцентный) анализ выявил содержание стронция, концентрация которого оценивается в несколько процентов.

Качественный анализ рентгенограмм показывает, что пики в области относительно малых углов рассеяния 2θ от ~ 14 до $\sim 18^\circ$ соответствует пикам SiO_2 с значительным искажением параметров решетки, что проявляется в сдвигах и деформациях. Очевидно, это связано с малыми (нанометровыми) размерами и несовершенной структурой образующихся кристаллических частиц диоксида кремния.

На рис. 3 представлена кинетическая кривая электропроводности стекла С78-5, полученные при изотермическом отжиге в вакууме при температурах 450 °С.

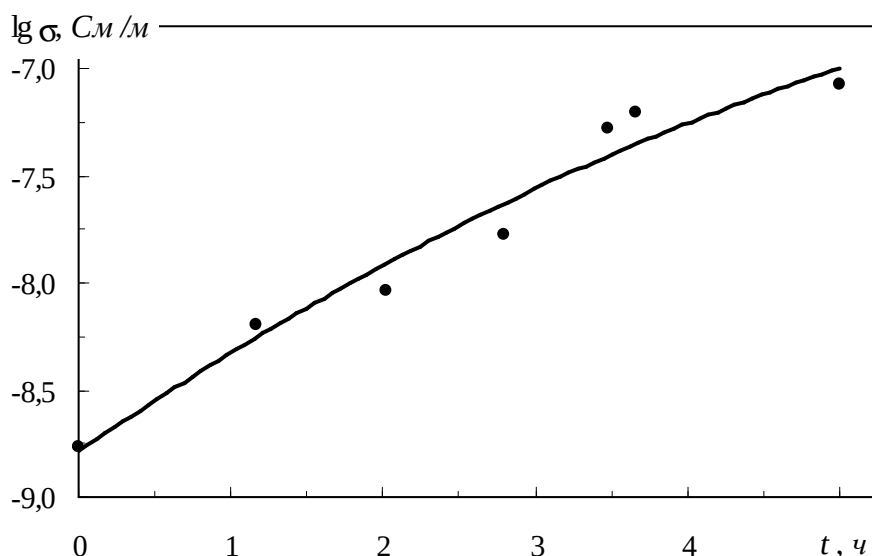


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности от времени изотермического отжига в вакууме для стекла С78-5 при температуре 450 °С

В процессе изотермического отжига удельная проводимость стекла увеличивается, тем интенсивнее, чем выше температура отжига. Уровень проводимости стекла при высокой температуре (450 °С) стремится к $\sim 10^{-7}$ См/м. Обращает на себя внимание тот факт, что проводимость кристаллического кварца при 400 °С составляет $\sim 10^{-8}$ См/м [7]. Возможно, что именно растущие наноразмерные кристаллы диоксида кремния, зафиксированные на рентгенограммах, определяют конечный уровень проводимости.

Литература

1. Кулов С.К. Микроканальные пластины. – Владикавказ: Северо-Кавказский технологический университет, 2001. – 86 с.
2. O. L. Anderson and D. A. Stuart. Calculation of Activation Energy of Ionic Conductivity in Silica Glasses by Classical Methods. // Journal of The American Ceramic Society. — Anderson and Stuart. December 1954. Vol. 37, No. 12. P. 573—580.
3. Шомахов З. В., Молоканов О. А., Кармоков А. М. Электропроводность свинцово-силикатного стекла в процессах нагрева и изотермического отжига. // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 7. С. 14—17.
4. Кулов С. К., Кармоков А. М., Молоканов О. А. Наноразмерные неоднородности на поверхности свинцово-силикатного стекла для МКП. // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2009. Т. 73. № 11. С. 1649—1651.
5. Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяния. М.: Наука, 1986. 279 с.
6. Филиппович В. Н. К теории рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. // ЖТФ. 1956. Т. 26. № 2. С. 398—416.
7. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла. М. Мир, 2006. 288 с.

ТЕМПЕРАТУРА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В
КОНТАКТЕ РАЗНОРОДНЫХ ПЛЕНОК Sn/Cu И In/Sb

Елекоева К.М.¹, Коротков П.К.¹,
Мусуков Р.А.², Созаев В.А.^{1,2}, Хуболов Б.М.²

¹Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

²Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

e-mail: sozaevv@kbsu.ru, sozaeff@mail.ru

Впервые приводятся данные по температуре контактного плавления двухслойных тонких пленок Sn/Cu и In/Sb. Обнаруживается размерный эффект температуры контактного плавления. Показано, что между температурой контактного плавления и разностью работ выхода контактируемых пленок существует корреляция.

В работе методом электропроводности [1] изучается температура контактного плавления (КП) двухслойных пленок Sn/Cu и In/Bi.

Исследование температурной зависимости электросопротивления проводили компенсационным 4-х зондовым потенциометрическим методом с помощью потенциометра постоянного тока Р 363-2 с чувствительностью $2 \cdot 10^{-8}$ В/дел. Постоянство измерительного тока в схеме поддерживалось с помощью источника питания ЛИПСИ-10, напряжением 3 В. При измерениях использовался ток 100 мА. Для устранения окисления пленок в процессе измерений была сконструирована измерительная ячейка, заполненная кремнийорганическим маслом, температуру измеряли специальным термометром и термopарами.

Сопротивление определялось по формуле:

$$R_x = R_{\text{э}} \frac{U_x}{U_{\text{э}}}. \quad (1)$$

При измерениях применяли эталонную катушку с сопротивлением $R_{\text{э}} = 0,001$ Ом, U_x и $U_{\text{э}}$ — падения напряжений на исследуемом образце и эталонной катушке, соответственно.

Допустимую погрешность Δ показаний потенциометра в милливольт-тах определяли по формуле $\Delta U = (50U + 0,04) \cdot 10^{-6}$ мВ, где U — данное показание потенциометра. Ошибка в измерениях сопротивления не превышала 0,04 %.

На рис. 1 и 2 показаны зависимости относительного сопротивления R/R_0 от температуры (R_0 — сопротивление при $t = 20$ °С).

Из рисунков видно, что зависимость R/R_0 в момент КП испытывает скачок, также видно, что с уменьшением толщины пленок температура контактного плавления уменьшается. Данные по КП двухслойных пленок сопоставлялись с разностью РВЭ контактирующих пленок.

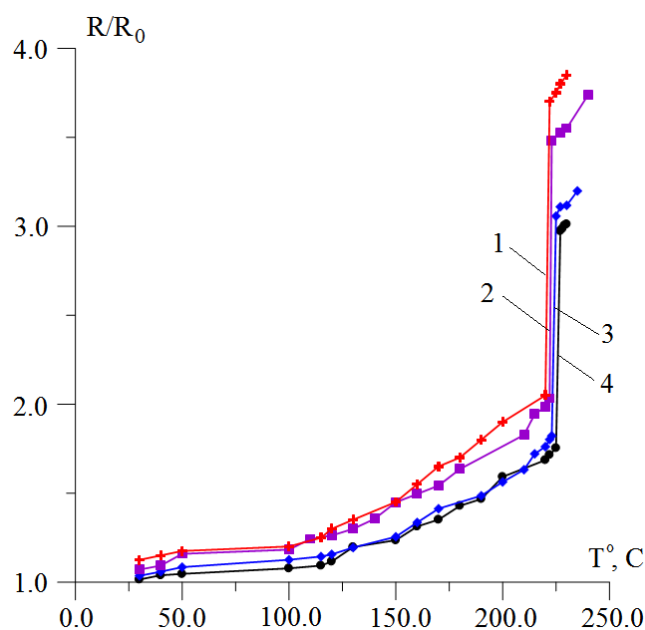


Рис. 1. Температурная зависимость относительного электросопротивления двухслойных пленок Sn/Cu толщиной: 1 — 200, 2 — 250, 3 — 300, 4 — 350 нм

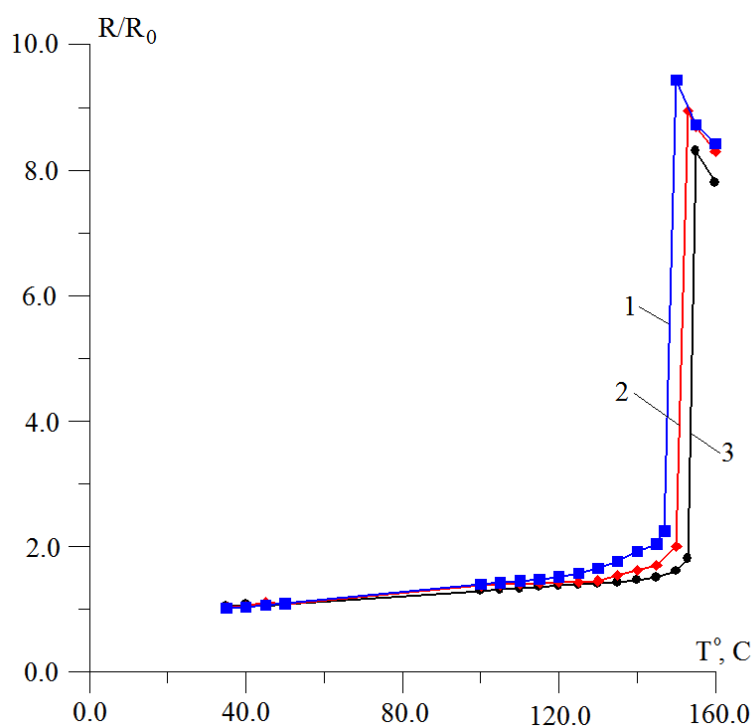


Рис. 2 Температурная зависимость относительно сопротивления двухслойных пленок In/Sb толщиной: 1 — 150, 2 — 200, 3 — 300 нм

На рис. 3 и 4 показано, что между температурой КП T_{CM} и разностью РВЭ контактируемых пленок $\Delta\phi$ существуют корреляции, аналогичные таковым для массивных металлов [2], это указывает на то, что мы наблюдали именно процесс КП. T_A и T_B — температуры плавления каждого элемента из указанных бинарных систем. Данные по РВЭ были заимствованы из [3].

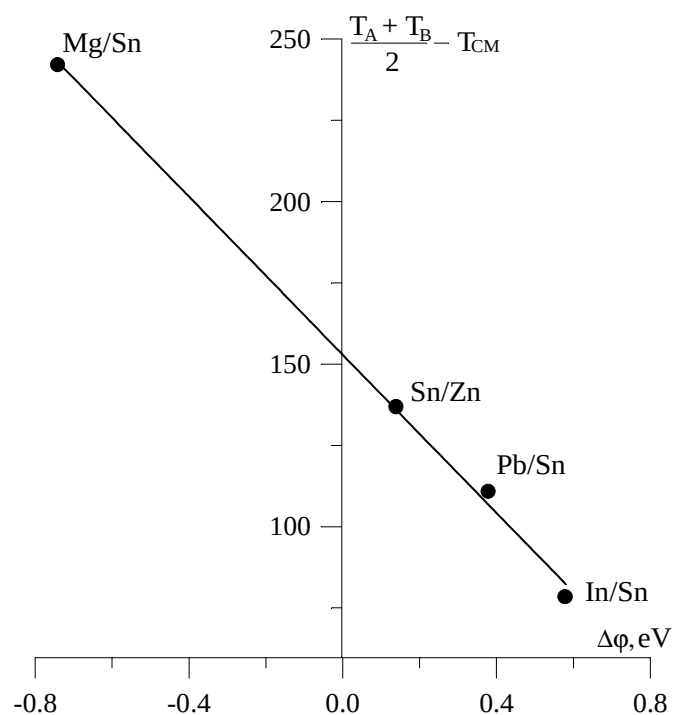


Рис. 3. Зависимость температуры КП от разности работ выхода контактирующих пленок; уравнение $Y = -121,633 X + 152,862$

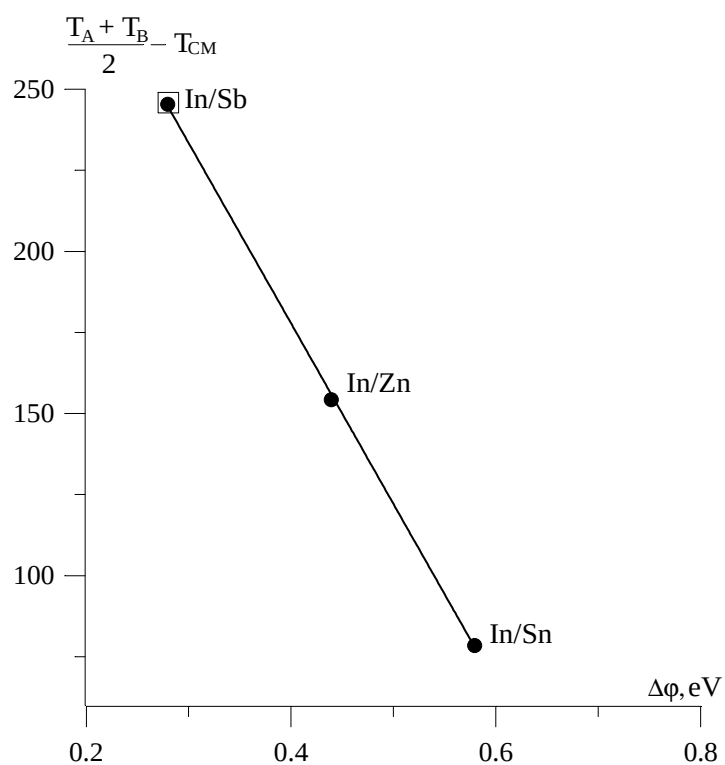


Рис. 4. Зависимость температуры КП от разности работ выхода контактирующих пленок; уравнение $Y = -556,703 X + 400,421$

На это указывает также работа [4], где показано, что между температурой КП и температурой эвтектики системы контактируемых пленок существует также корреляция.

На рис. 4 квадратом отложена точка предсказываемого значения температуры КП для пленки 250 нм системы In/Sb (147,8 °С) из статьи [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, код проекта 2.1.1.(11929).

Литература

1. П. К. Коротков, Р. А. Мусуков, Т. А. Орквасов, В. А. Созаев. Размерный эффект температуры фазовых превращений в контакте тонких металлических пленок. // Журнал технической физики, 78 (3), 99—100, (2008).
2. Т. А. Орквасов, В. А. Созаев. О корреляции между температурой контактного плавления и поверхностными свойствами металлов. / Сб. трудов IX Российско-Китайского симпозиума «Новые материалы и технологии». 19—22 сентября 2007. Астрахань. Перспективные материалы. Спец. выпуск, Т. 1, 2, 439—440, (2007).
3. Х. И. Ибрагимов, В. А. Корольков. Работа выхода электрона в физико-химических исследованиях. / М.: Интермет инжиниринг, 526 с, (2002).
4. К. М. Елекоева, П. К. Коротков, Р. А. Мусуков, В. А. Созаев. О корреляции между температурами плавления эвтектик и контактного плавления двухслойных металлических пленок. // Известия РАН. Серия физическая, Т. 75, Вып. 5, С. 742—743, (2011).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Осипов Ю.В.

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

Обычно для расчета концентраций носителей заряда в полупроводнике используют те или иные приближения [1], поскольку решение уравнения электронейтральности в общем виде сопряжено со значительными вычислительными трудностями. С целью исключить приближенный характер расчетов концентраций и проблемы вычислительного характера при определении концентраций носителей заряда предлагается способ, основанный на использовании представлений метода квазихимических реакций. Суть методики поясним на примере полупроводника с шириной запрещенной зоны E_g , легированного до концентрации N_d донорной примесью, дающей уровень в запрещенной зоне E_d , рис. 1, где и по тексту далее приняты следующие обозначения: N_c — плотность состояний в зоне проводимости, см^{-3} ; N_v — плотность состояний в валентной зоне, см^{-3} ; p — концентрация дырок в валентной зоне, см^{-3} , n — концентрация электронов в зоне проводимости, см^{-3} ; n_d — концентрация неионизированной примеси на донорном уровне, см^{-3} ; p_d — концентрация ионизованных атомов на донорном уровне, см^{-3} .

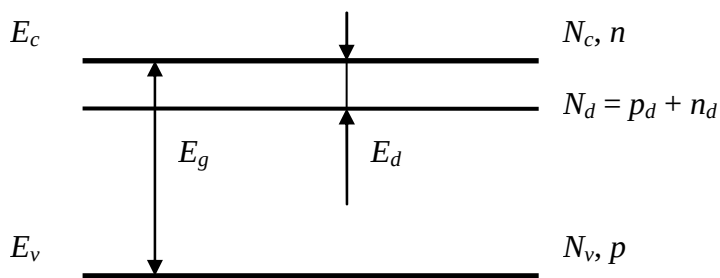


Рис. 1 Схема зонной структуры полупроводника

Переход электрона из зоны проводимости в валентную зону можно описать следующей реакцией

$$N_c + N_v = p + n, \quad (1)$$

то есть состояния зоны проводимости взаимодействуют с состояниями в валентной зоне и в результате образуется пара: электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне. Константа равновесия такой реакции запишется следующим образом

$$k_1 = \frac{p \cdot n}{N_c \cdot N_v} = e^{-\frac{E_g}{k_B \cdot T}}. \quad (2)$$

В качестве второй квазихимической реакции запишем взаимодействие неионизованных атомов примеси на донорном уровне с состояниями в зоне проводимости, в результате чего образуются ионизованные состояния на донорном уровне и электроны в зоне проводимости

$$n_d + N_c = p_d + n. \quad (3)$$

Соответственно константа равновесия в этом случае будет описываться выражением

$$k_2 = \frac{p_d \cdot n}{n_d \cdot N_c} = e^{-\frac{E_d}{k_B \cdot T}}. \quad (4)$$

В уравнениях (1) и (4) четыре неизвестных параметра. Очевидно, что для того, чтобы задача была решена, необходимо еще одно уравнение. Сразу же напрашивается мысль о том, чтобы воспользоваться реакцией взаимодействия неионизованных атомов на донорном уровне с состояниями в валентной зоне. Но этого делать не следует, поскольку эта реакция является комбинацией двух предыдущих. В качестве третьего уравнения можно использовать уравнение электронейтральности или, как в нашем случае, условием того, что концентрация легирующей примеси всегда равна сумме ионизованных и неионизованных атомов на донорном уровне

$$N_d = p_d + n_d. \quad (5)$$

Используя (1)—(5), получим алгебраическое уравнение третьей степени

$$n^3 + k_2 \cdot n^2 - (k_2 \cdot N_d + k_1 \cdot N_c \cdot N_v) \cdot n - k_1 \cdot k_2 \cdot N_c \cdot N_v = 0, \quad (6)$$

решая которое получим концентрацию электронов в зоне проводимости, а затем и все остальные неизвестные параметры:

$$n_d = N_d - n + \frac{k_1 \cdot N_c \cdot N_v}{n}, \quad (7)$$

$$p_d = N_d - n_d, \quad (8)$$

$$p = \frac{k_1 \cdot N_c \cdot N_v}{n}. \quad (9)$$

Таким образом, решение задачи об определении концентрации носителей в полупроводнике с одной донорной примесью свелось к решению алгебраического уравнения третьей степени. По мере возрастания числа легирующих примесей степень уравнения растет.

На рис. 2 и 3 показаны зависимости n ; и $\ln n$ от температуры, рассчитанные с использованием (6)—(9) при следующих условиях: $E_g = 1,21 - 0,00028T$, эВ; $E_d = 0,01$ эВ; $N_d = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, эффективная масса электронов в зоне проводимости равна $1,08 m$, а дырок в валентной зоне — $0,56 m$ (T — температура в Кельвинах, m — масса электрона в граммах).

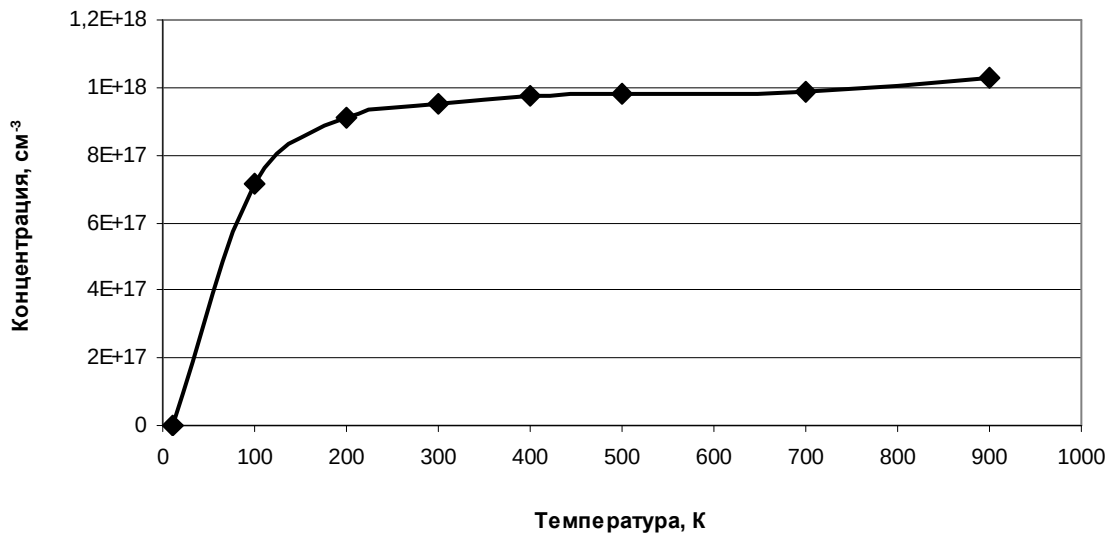


Рис. 2. Зависимость логарифма концентрации электронов в зоне проводимости от температуры

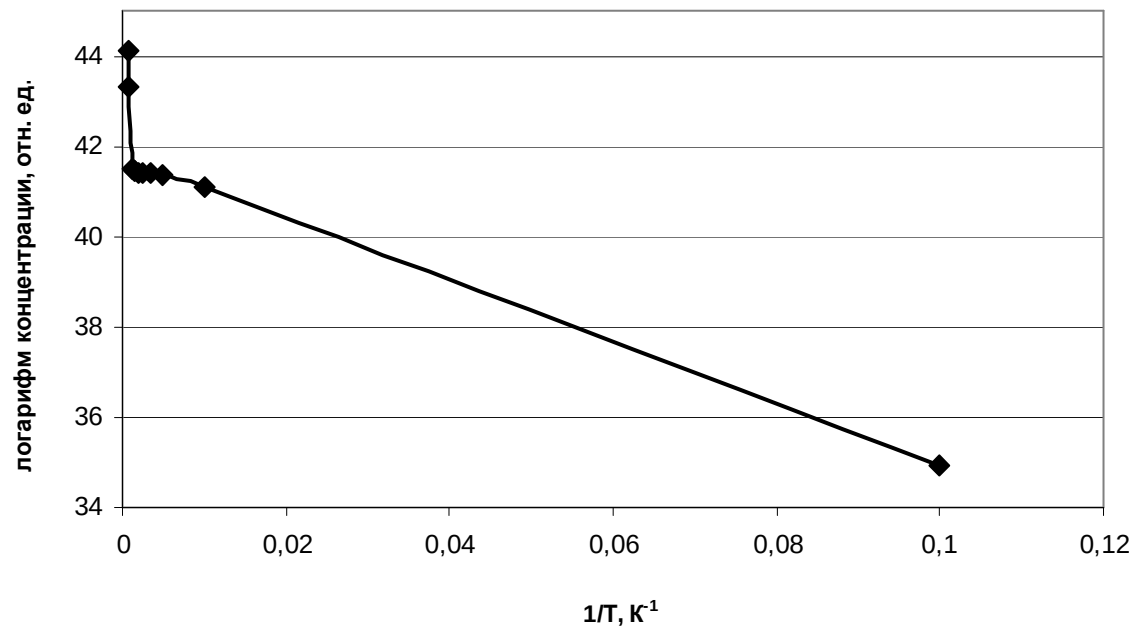


Рис. 3. Зависимость логарифма концентрации электронов от $1/T$

Уважаемые читатели! Заранее благодарен за критику.

Литература

1. Киреев П. С. Физика полупроводников. Учеб. пособие для втузов. –М.: «Высшая школа», 1969.– 592 с. с илл.

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ
ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ
ФОТОКАТОДОВ**

Калажоков З.Х., Зихова К.В., Калажоков Заур Х., Карамурзов Б.С.,
Калажоков Х.Х., Хоконов Х.Б.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Экспериментальное изучение поверхностных свойств многокомпонентных сплавов металлических систем, которые используются в электронной технике в качестве фотокатодов, связано со многими трудностями [1, 2]. Например, для изучения одной трехкомпонентной системы Na-K-Cs группе сотрудников с хорошим опытом потребовалось более двух лет при использовании отработанной методики на хорошо освоенной экспериментальной технике, изучив при этом около 100 тройных и 10 бинарных сплавов [3]. С целью уменьшения большого объема работ и экономии материальных и временных затрат на проведение экспериментов в [3] был предложен расчетно-графический способ определения поверхностных свойств тройных металлических систем. Данный способ намного уменьшил объем экспериментальных работ и затраты на проведения экспериментов, однако он связан со значительным объемом графических работ и нет возможности для автоматизации процедур вычислений. Поэтому считаем, что вопросы развития методик изучения поверхностных свойств тройных и многокомпонентных металлических систем являются актуальными. Для решения проблем в данном направлении нам кажется, что заслуживает внимание методика построения изотерм бинарных и тройных металлических систем, разработанная в [4, 5]. Ниже приводится методика прогнозирования поверхностных свойств металлических расплавов, разработанная на основе развития основных идей работ [4, 5].

**1. Методика расчета поверхностных свойств
тройных сплавов металлических систем**

Прогнозирование поверхностных свойств тройных сплавов рассмотрим на основе следующего способа приготовления трехкомпонентных сплавов и выражений для расчета изотерм ПН сплавов, предложенных в [4, 5].

1.1. Способ приготовления тройных сплавов

Пусть А, В и С — компоненты трехкомпонентного сплава. Возьмем бинарный сплав системы А-С с составом x'_A и x'_C , массой m_{AC} и добавим к нему третий компонент В в количестве m_B . Получим трехкомпонентный сплав системы А-В-С (рис. 1), характеризующийся содержаниями компонентов x_A , x_B и x_C . К полученному трехкомпонентному сплаву добавим еще определенное количество компонента В и получим второй трехкомпонент-

ный сплав другого состава, но того же сечения. Очевидно, что при этом массы компонентов A и C не меняются и справедливы следующие соотношения концентрации компонентов бинарных x'_A и x'_C , и тройных x_A , x_B и x_C сплавов:

$$\frac{x'_A}{x'_C} = \frac{x_A}{x_C} = b_1, \quad (1)$$

$$x'_A + x'_C = 1, \quad (2)$$

$$x_A + x_B + x_C = 1. \quad (3)$$

Заметим, что составы трехкомпонентных сплавов, образованных вышеописанным способом будут меняться по прямой b_1-B (рис.1). Далее добавляемые в бинарный или в трехкомпонентный сплавы компоненты x_B и x_C , соответственно, обозначим через x .

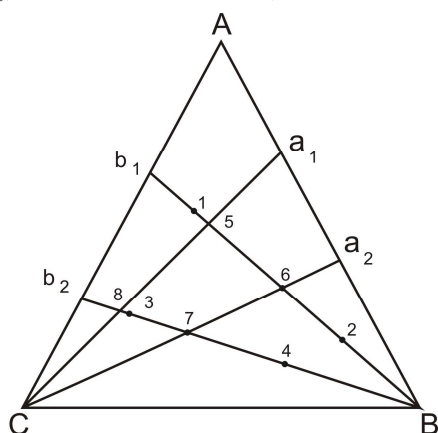


Рис. 1. К расчету изотерм ПН трехкомпонентных сплавов выбранных сечений

1.2. Расчет изотерм поверхностного натяжения сплавов бинарных систем, образованных компонентами трехкомпонентного сплава

Пусть A , B и C — компоненты трехкомпонентного сплава (см. рис. 1). Для решения поставленной выше задачи сначала измерим значения ПН чистых компонентов $\sigma_1 = \sigma_A$, $\sigma_2 = \sigma_B$ и $\sigma_3 = \sigma_C$. Далее возьмем по два сплава произвольных концентраций x_1 и x_2 добавляемых компонентов каждой из следующих трех бинарных систем $A-C$, $A-B$ и $B-C$, и измерим ПН этих сплавов $\sigma_{AB}(x_1)$, $\sigma_{AC}(x_1)$, $\sigma_{BC}(x_1)$, $\sigma_{AB}(x_2)$, $\sigma_{AC}(x_2)$ и $\sigma_{BC}(x_2)$, соответствующих концентрациям x_{1AB} , x_{1AC} , x_{1BC} , x_{2AB} , x_{2AC} и x_{2BC} . С использованием значений ПН чистых компонентов σ_A , σ_B , σ_C и ПН выбранных нами бинарных сплавов и их составов (см. выше) вычислим значения β_i и F_i по методике [4] для каждой бинарной системы. Тогда можем составить для описания изотермы каждой бинарной системы, например для $A-B$, рассматриваемого трехкомпонентного сплава уравнение

$$\sigma_i(x) = \beta_i \frac{(F_i - 1)(1 - x)x}{1 + (F_i - 1)x} + \sigma_1(1 - x) + \sigma_2x, \quad (4)$$

где β_i и F_i — параметры каждой бинарной системы $i=A-C$, $A-B$ и $B-C$ рассматриваемой трехкомпонентной системы [5]. В [4] было показано, что формула (1) передает ход изотермы ПН бинарных металлических систем в

зависимости от концентрации добавляемого компонента с достаточной точностью.

1.3. Расчет изотерм ПН трехкомпонентных сплавов выбранного сечения

Рассмотрим концентрационный треугольник тройной системы А-В-С (рис.1). В [5] показано, что изотерму ПН трехкомпонентных сплавов можно описать уравнением типа (1) при соответствующих значениях β_1 , F_1 , σ_m , и σ_n , $\sigma_m = \sigma(b_i)$, $\sigma(a_i)$, $\sigma(c_i)$, $\sigma_n = \sigma_A, \sigma_B, \sigma_C$. Поэтому для описания изотермы ПН сплавов сечения b_1 -В приготовим два трехкомпонентных сплава произвольных концентраций x_{B_1} и x_{B_2} , соответствующих произвольным точкам 1 и 2. Измерим ПН каждого сплава $\sigma(x_{B_1})$ и $\sigma(x_{B_2})$. С использованием формулы (1) вычислим значение ПН для системы А-С в точке b_1 , подставив значение x_C , найденное из (2), в формулу (1). Теперь, имея значения $\sigma(b_1)$, $\sigma(x_{B_1})$, $\sigma(x_{B_2})$, x_{B_1} , x_{B_2} и σ_B , по методике [5], вычислим параметры $\beta(b_1$ -В) и $F(b_1$ -В) для данного сечения b_1 -В и составим уравнение изотермы ПН:

$$\sigma(b_1 - B) = \beta(b_1 - B) \frac{F(b_1 - B) - 1(1-x)x}{1 + (F(b_1 - B) - 1)x} + \sigma(b_1)(1-x) + \sigma_B \cdot x, \quad (5)$$

где обозначено $x_B = x$.

По описанной выше схеме можно составить уравнение изотермы ПН для второго произвольного сечения b_2 -В*.

$$\sigma(b_2 - B) = \beta(b_2 - B) \frac{F(b_2 - B) - 1(1-x)x}{1 + (F(b_2 - B) - 1)x} + \sigma(b_2)(1-x) + \sigma_B \cdot x, \quad (6)$$

где также принято $x_B = x$.

Выражения (5) и (6) описывают изотермы ПН трехкомпонентных сплавов системы А-В-С, соответствующих разрезам b_1 -В и b_2 -В.

Далее, на стороне АВ треугольника составов А-В-С возьмем произвольную точку a_1 . Из формул

$$\begin{aligned} x_A + x_B &= 1, \\ x_A &= a_1 x_B, \end{aligned} \quad (7)$$

следует, что

$$x_B = 1/(1+a_1). \quad (9)$$

Подставляя (9) в формулу типа (1), записанную для бинарной системы А-В, вычислим $\sigma(a_1)$. Точно также вычислим $\sigma(a_2)$ для разреза a_2 -С. Соединив точки a_1 и a_2 с вершиной треугольника С, получим две линии разрезов a_1 -С и a_2 -С. Эти линии пересекаются с линиями разрезов b_1 -В и b_2 -В в точках 5, 6, 7 и 8. Составы сплавов в точках 5-8 определим из очевидных соотношений [3]:

Например, для точки 5:

$$\left. \begin{aligned} x_A + x_B + x_C &= 1 \\ x_A / x_B &= b_1 \\ x_A / x_C &= a_1 \end{aligned} \right\}. \quad (10)$$

Разрешив (10) относительно x_A , x_B и x_C , получим для точки 5:

$$\left. \begin{aligned} x_{A_5} &= \frac{a_1 b_1}{a_1 + b_1 + a_1 b_1}; \\ x_{B_5} &= \frac{b_1}{a_1 + b_1 + a_1 b_1}; \\ x_{C_5} &= \frac{a_1}{a_1 + b_1 + a_1 b_1} \end{aligned} \right\}. \quad (11)$$

По такой же схеме вычислим концентраций компонентов в точке 8:

$$\left. \begin{aligned} x_{A_8} &= \frac{a_1 b_2}{a_1 + b_2 + a_1 b_2}; \\ x_{B_8} &= \frac{b_2}{a_1 + b_2 + a_1 b_2}; \\ x_{C_8} &= \frac{a_1}{a_1 + b_2 + a_1 b_2} \end{aligned} \right\}. \quad (12)$$

Подставляя найденные значения концентраций x_{B_5} и x_{B_8} в (5) и в (6), вычислим величины ПН $\sigma(x_{B_5})$ и $\sigma(x_{B_8})$ в точках 5 и 6. Из (1) и (9), заменив индекс C на B , найдем $\sigma(a_1)$. Теперь, имея значения $\sigma(a_1)$, $\sigma(x_{B_5})$, $\sigma(x_{C_6})$, x_{C_5} , x_{C_6} и σ_C и, имея в виду, что $\sigma(x_{B_5}) = \sigma(x_{C_5})$ и $\sigma(x_{B_8}) = \sigma(x_{C_8})$, по [4, 5] вычислим параметры $\beta(a_1 - C)$ и $F(a_1 - C)$. Наконец, имея значения ПН в точках a_1 , 5, 8: $\sigma(a_1)$, $\sigma(x_{C_5})$, $\sigma(x_{C_8})$ и σ_C , а также x_{C_5} и x_{C_8} можем составить уравнение изотермы ПН для направления $a_1 - C$:

$$\sigma(x) = \beta(a_1 - C) \frac{(F(a_1 - C) - 1)(1 - x)x}{1 + (F(a_1 - C) - 1)x} + \sigma(a_1)(1 - x) + \sigma_C x. \quad (13)$$

Здесь принято $x_C = x$.

По такой же схеме вычислим значения $\beta(a_2 - C)$, $F(a_2 - C)$, $\sigma(C_6)$ и $\sigma(C_7)$, которые позволят нам составить уравнение изотермы ПН для на-

правления разреза a_2-C :

$$\sigma(x) = \beta(a-C) \frac{(F(a-C)-1)(1-x)x}{1+(F(a-C)-1)x} + \sigma(a_2)(1-x) + \sigma_c x. \quad (14)$$

Так как направления a_1-C и a_2-C нами выбраны произвольно, то очевидно, что данная методика позволяет построить изотермы любого разреза не только в направлениях $b_i - B$, $a_i - C$, но и в направлениях $c_i - A$ системы $A-B-C$.

Выводы

1. Разработана методика расчета изотерм поверхностного натяжения сплавов трехкомпонентных металлических систем выбранного направления сечения.
2. Для расчета изотерм ПН сплавов любых направлений разрезов достаточно знать значения ПН чистых компонентов трехкомпонентного сплава, двух бинарных сплавов произвольных концентраций каждой бинарной системы, образованной компонентами данной трехкомпонентной системы и всего лишь четырех сплавов трехкомпонентной системы, составы которых выбираются в соответствии с выбранными направлениями произвольно.
3. Разработанная методика значительно облегчает изучение трехкомпонентных систем: существенно сокращает объем экспериментальных работ и время, затрачиваемое на проведение экспериментов, экономит дорогостоящие чистые металлы.

Литература

1. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М: Металлургия, 1994. 440 с.
2. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. М: Физматлит, 2007. 280 с.
3. Таова Т.М. // Расплавы, 2007, № 1, С. 68—75.
4. Барсокова К.В., Калажоков З.Х., Калажоков Заур Х., Калажоков Х.Х. / Труды второго международного междисциплинарного симпозиума «Физика низкоразмерных систем и поверхностей». Ростов-на-Дону — п. Лоо. 2010. С. 108—110.
5. Калажоков З.Х., Барсокова К.В., Калажоков Заур Х., Калажоков Х.Х., Таова Т.М. / Труды второго международного междисциплинарного симпозиума. «Физика низкоразмерных систем и поверхностей». Ростов-на-Дону — п. Лоо. 2010. С. 104—107.

О МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО ПЕРЕХОДА В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Соцков В.А., Забавин А.Н., Денисенко В.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Математические перколяционные модели существенно отличаются от перехода в реальных экспериментальных системах. Однако теоретическое моделирование получило весьма широкое распространение, что и заставляет искать точки соприкосновения между параметрами математических моделей и экспериментальных систем. Температурно-концентрационные зависимости удельного сопротивления являются одними из основополагающих в электрофизике композитов. Зависимость $\lg \rho = f(x)$ для модельной системы изображена на рис. 1, кривая 2 [1, 2].

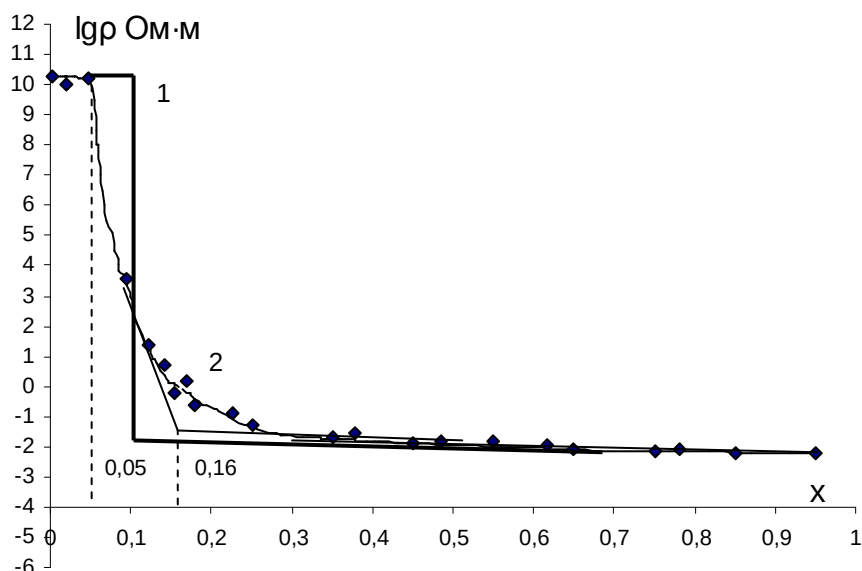


Рис 1. Зависимость логарифма удельного сопротивления ρ (Ом·м) композита парафин — графит от концентрации графита x : 1 — идеализированный геометрический переход, 2 — экспериментальный переход парафин-графит

Как видно из рис. 1, кривая 2, происходит переход от свойств матрицы (парафин, $\rho = 1 \cdot 10^{10,5}$ Ом·м [3]) к свойствам наполнителя (графит, $\rho \approx 4 \cdot 10^{-2}$ Ом·м). Перколяционный переход значительно отличается от идеализированного (геометрического) перколяционного перехода (рис.1, кривая 1), который рассматривается при компьютерном моделировании, когда переход из одного состояния в другое происходит в точке перколяционного перехода. Вопрос о роде экспериментального перколяционного перехода является одним из важнейших как для теории, так и для практики композитных материалов, однако, до сих пор остается в значительной мере дискуссионным. Использование теории фазовых переходов из физики по-

зволяет существенно упростить проблему. Формально геометрический переход имеет самый характерный признак фазового перехода первого рода: это разрыв свойств в точке перехода. Экспериментально во многих работах [1, 2] показано, что свойства композитов в зависимости от концентрации изменяются непрерывно. Классическим определением фазового перехода второго рода является изменение симметрии объекта при фазовом переходе [4]. Но фазовые переходы второго рода не обязательно должны быть связаны с изменением симметрии именно расположения атомов в решетке. Путем перехода второго рода может осуществляться также и взаимное превращение двух фаз, отличающихся каким-либо иным свойством симметрии [4]. Таковы точки Кюри ферромагнитных или антиферромагнитных веществ. В рассматриваемом случае это проводящее и не проводящее состояние вещества. Таким образом, фазовый переход второго рода в противоположность фазовым переходам первого рода является непрерывным в том смысле, что состояние тела или его характеристики меняется непрерывным образом. Вторым общепринятым признаком рода фазового перехода является разрыв производной термодинамического потенциала в точке фазового перехода [4]. Если разрыв претерпевает первая производная термодинамического потенциала, то переход первого рода, если вторая то второго рода. Э. Шелль [5], рассматривая проблему порядка переходов для процессов самоорганизации, к которым можно отнести и процессы перколяции, считает, что, если «переменные, характеризующие состояние, претерпевают разрыв в точке перехода, то имеет место переход первого рода. При переходах второго рода параметры состояния изменяются непрерывно, а их производная по управляющему параметру терпит разрыв. Наиболее общепринятыми параметрами порядка в подобных макросистемах являются концентрация примеси x и температура T [5]. Весьма важным вопросом является определение конкретной величины концентрации, при которой происходит перколяционный переход. На рис. 2 изображена зависимость температурного коэффициента сопротивления (ТКС) $\alpha_{\text{ТКС}} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$ от

концентрации углерода в композите парафин — графит в области $T=313$ К. Температурный коэффициент сопротивления является первой производной удельного объемного сопротивления по температуре и претерпевает разрыв в точке $x_c=0,108$. По утверждениям Э. Шелля эта точка и является точкой перколяционного перехода. При объемной концентрации углерода $x=0,108$ получены аномально большие значения $\alpha_{\text{ТКС}}$ (до $2,6 \text{ K}^{-1}$), которые никак не могут быть объяснены коэффициентами линейного расширения графита ($7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и парафина ($130 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [3]. Как известно, при рассмотрении динамики образования проводящих фрактальных цепей рассматриваются два вида контактов: «синие» (контакты с малыми сопротивлениями между разными фракталами) концов и «красные» (контакты с большими сопротивлениями между различными фракталами) [6]. Можно

предположить, что в окрестностях точки $x=0,108$ образуется структура, в которой при изменении температуры скорость образования красных максимальна, а скорость образования синих контактов минимальна во всей области изменения концентрации углерода в композите.

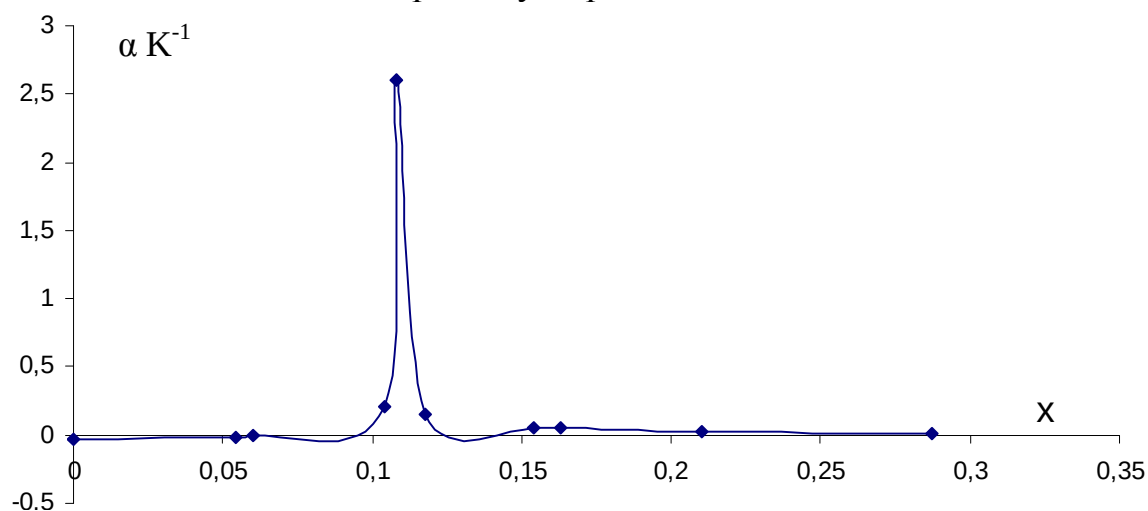


Рис. 2. Зависимость ТКС композита парафин — графит от концентрации графита при $T=313$ К [1]

α K⁻¹

Литература

1. Соцков В.А., Карпенко С.В. Общие закономерности процессов электропроводности в бинарных макросистемах. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 1. С. 107—109.
2. В.А. Соцков. Экспериментальные электрофизические концентрационные характеристики макросистем диэлектрик — проводник, диэлектрик — полупроводник. // ФТП. 2005. Т. 39. Вып. 2. С. 270—275.
3. Таблицы физических величин. Справочник. / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат. 1976. 1005 с.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. М. С. 488.
5. Шель Э. Самоорганизация в полупроводниках неравновесные фазовые переходы в полупроводниках, обусловленные генерационно-рекомбинационными процессами. М.: Мир. 1991. 464 с.
6. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 248 с.

РАСЧЕТ АДСОРБЦИЙ И ПОВЕРХНОСТНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ
КОМПОНЕНТОВ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ СЕЧЕНИЙ, ИДУЩИХ К
ВЕРШИНАМ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ТРЕУГОЛЬНИКА
СИСТЕМЫ НАТИЙ-КАЛИЙ-ЦЕЗИЙ

Мальсургенова Ф.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

E-mail: ftt@kbsu.ru

Определены поверхностные натяжения (ПН) тройных сплавов сечений, идущих к вершинам Na, K и Cs концентрационного треугольника системы Na-K-Cs с использованием полуэмпирической формулы и расчетно-графического метода. Результаты расчетов согласуются между собой удовлетворительно.

Вычислены адсорбции $\Gamma_i^{(N)}$ и поверхностные концентрации X_i^ω всех трех компонентов системы Na-K-Cs. Получено, что адсорбция Cs положительная, а адсорбция Na отрицательная для всех тройных сплавов сечений, идущих к вершинам Cs и Na треугольника составов. Адсорбция калия положительная $\Gamma_K^{(N)} > 0$ в тройных сплавах сечений, когда в исходных двойных сплавах Na-Cs концентрация цезия $X_{Cs} < 6,5$ ат. %. Когда содержание цезия в исходных двойных сплавах сечений $X_{Cs} > 6,5$ ат. %, адсорбция калия переходит в отрицательную величину $\Gamma_K^{(N)} < 0$ в тройных сплавах этих сечений. Если в исходном двойном сплаве сечения $X_{Na}:X_{Cs}$ концентрация $X_{Cs} = 6,5$ ат. %, то адсорбция калия $\Gamma_K^{(N)} = 0$.

Показано, что в тройных сплавах системы Na-K-Cs условия $\sum \Gamma_i^{(N)}(X_i) = 0$ и $\sum X_i^\omega = 100$ ат. %, где $i = \text{Na, K, Cs}$, выполняются удовлетворительно; средняя относительная погрешность составляет около 3 %.

Введение

Щелочные металлы и их сплавы находят широкое применение в науке, технике и технологии благодаря их уникальным для металлических систем физическим свойствам — малой плотности и вязкости, высокой электро- и теплопроводности, рекордно низкой температуре плавления и широкой области жидкого состояния, низким значениям работы выхода электрона и др. Эти свойства самые благоприятные для практического применения делают щелочные металлы и сплавы с их участием перспективными материалами XXI века. Они широко используются в ядерной энергетике, новых мощных химических источниках тока, эмиссионной электронике, аэрокосмическом материаловедении, медицине и др. Многокомпонентные жидкометаллические системы на основе щелочных металлов являются высокотемпературными теплоносителями принципиально

нового типа и рассматриваются в качестве перспективных теплоносителей для ядерных реакторов на быстрых нейтронах. Однако щелочные металлы и их сплавы представляют объекты, экспериментальное исследование физико-химических свойств которых сопряжено с большими трудностями. К настоящему времени достаточно подробно изучены свойства щелочных металлов и их двойных сплавов. Что касается исследования свойств тройных систем щелочных металлов, то в литературе кроме наших данных имеются результаты экспериментального определения плотности только для трех тройных сплавов системы Na-K-Cs [1, 2]. Между тем самую низкую температуру плавления среди металлических систем имеет эвтектический сплав системы Na-K-Cs, равную 195 К (–78 °С), который остается в жидком состоянии в любых земных условиях.

Изотермы поверхностного натяжения тройных сплавов сечений, идущих к вершинам цезия, калия и натрия треугольника составов Na-K-Cs

Щелочные металлы и их сплавы представляют объекты, экспериментальное исследование физико-химических свойств которых сопряжено с большими трудностями. В работе [3] предложен расчетно-графический метод определения поверхностного натяжения многокомпонентных сплавов щелочных металлов, который значительно сокращает объем экспериментальных работ при сохранении точности получаемых результатов. Предложенный в работе [4] аналитический способ расчета ПН для бинарных систем основан на использовании экспериментальных значений ПН чистых компонентов и двух сплавов произвольных составов. В случае определения ПН тройных сплавов сечений, идущих к одной из вершин треугольника составов, в качестве одного из «чистых» компонентов следует использовать исходный двойной сплав рассматриваемого сечения, а вторым чистым компонентом является добавляемый компонент.

Для расчета изотерм поверхностного натяжения $\sigma(x)$ сплавов трехкомпонентных щелочных систем используем формулу [4]

$$\sigma(x) = \beta_3 \frac{(F_3 - 1)(1 - x)x}{1 + (F_3 - 1)x} + \sigma_{ab}(1 - x) + \sigma_3 x, \quad (1)$$

где β_3 и F_3 — постоянные параметры для рассматриваемой системы, σ_{ab} — ПН исходного бинарного сплава, к которому добавляется третий компонент, концентрация которого x , σ_3 — ПН добавляемого третьего компонента. Смысл параметров β_3 и F_3 дается в работе [5].

Для расчета $\sigma(x)$ по (1) необходимо иметь значения β_3 и F_3 для данной системы. Чтобы определить их, запишем (1) для двух произвольных концентраций $x = x_1$ и $x = x_2$ добавляемого компонента:

$$\sigma(x_1) = \beta_3 \frac{(F_3 - 1)(1 - x_1)x_1}{1 + (F_3 - 1)x_1} + \sigma_{ab}(1 - x_1) + \sigma_3 x_1, \quad (2)$$

$$\sigma(x_2) = \beta_3 \frac{(F_3 - 1)(1 - x_2)x_2}{1 + (F_3 - 1)x_2} + \sigma_{ab}(1 - x_2) + \sigma_3 x_2. \quad (3)$$

Разрешая (2) и (3) относительно β_3 и F_3 , получим:

$$\beta_3 = \frac{\Delta\sigma(x_1)\Delta\sigma(x_2)(x_2 - x_1)}{\Delta\sigma(x_1)f(x_2) - \Delta\sigma(x_2)f(x_1)}, \quad (4)$$

$$F_3 = 1 + \frac{\Delta\sigma(x_1)}{\beta_3 f(x_1) - \Delta\sigma(x_1)x_1} = 1 + \frac{\Delta\sigma(x_2)}{\beta_3 f(x_2) - \Delta\sigma(x_2)x_2}, \quad (5)$$

где введены обозначения:

$$\Delta\sigma(x_1) = \sigma(x_1) - \sigma_a(1 - x_1) - \sigma_b x_1, \quad (6)$$

$$\Delta\sigma(x_2) = \sigma(x_2) - \sigma_a(1 - x_2) - \sigma_b x_2, \quad (7)$$

$$f(x_1) = (1 - x_1)x_1, \quad (8)$$

$$f(x_2) = (1 - x_2)x_2. \quad (9)$$

Таким образом, измерив в эксперименте $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$ для двух произвольных составов $x = x_1$ и $x = x_2$, определим значения β_3 и F_3 для уравнения (1) данной системы. Тогда $\sigma(x)$ можно рассчитать по (1) для всей концентрационной области $0 \leq x \leq 100$ ат. %.

Следует отметить, что рассматриваемая задача для трехкомпонентной системы решается при постоянном отношении концентраций компонентов исходного двухкомпонентного сплава $x_a/x_b = a$, к которому добавляется третий компонент для образования трехкомпонентного сплава.

На рис. 1—3 приводятся изотермы ПН тройных сплавов сечений, идущих к вершинам цезия, калия и натрия треугольника составов. Как видно из рис. 1—3, расчеты по формуле (1) согласуются с данными [6] (точки), полученными расчетно-графическим методом, что говорит о возможности использования (1) для построения изотерм ПН во всем интервале концентраций добавляемого компонента.

На рис. 2 приводятся изотермы ПН калия в сплавах трех сечений, идущих к вершине калия треугольника составов, при $X_{Na}:X_{Cs} = 98,3:1,7; 93,5:6,5; 30:70$. Точки на кривых 1 и 2 — это экспериментально полученные данные для тройных сплавов сечений 1 и 2, а точки на кривой 3 — данные расчетно-графического метода. Как видно из рис. 2, калий является *поверхностно-активной добавкой* к тройным сплавам Na-Cs-K (кривая 1), когда в составах сплавов отношение концентраций $X_{Na}:X_{Cs} > 14,4$; в тройных сплавах, в которых $X_{Na}:X_{Cs} < 14,4$, калий уже *поверхностно-инактивная добавка* (кривая 3). Увеличение содержания цезия в тройной системе приводит к изменению знака поверхностной активности калия.

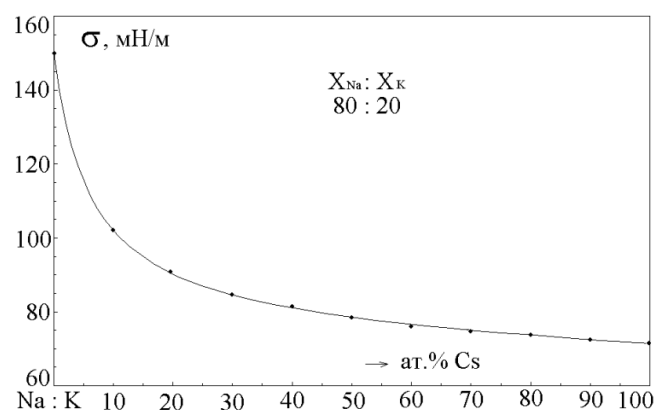


Рис. 1. Изотерма ПН тройных сплавов сечения $X_{Na}:X_K=80:20$, идущего к вершине Cs треугольника составов. Линия — расчет по формуле (1), точки — данные расчетно-графического метода

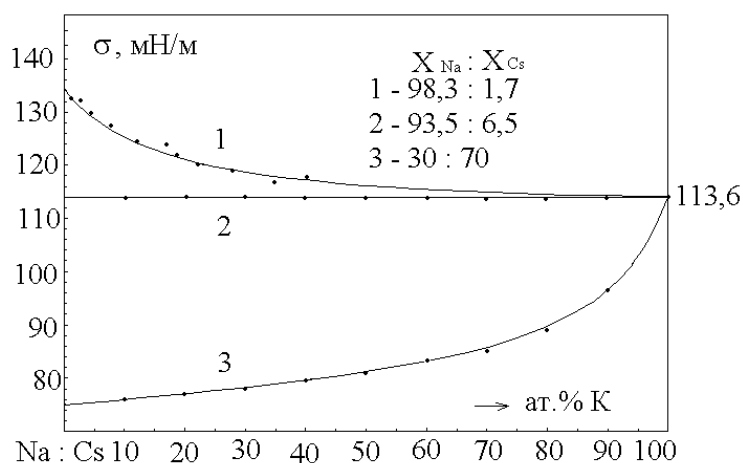


Рис. 2. Изотермы ПН сплавов системы Na-Cs-K при 373 К. Линия — расчет по формуле (1), точки на изотермах 1 и 2 — эксперимент [7], точки на изотерме 3 — данные расчетно-графического метода

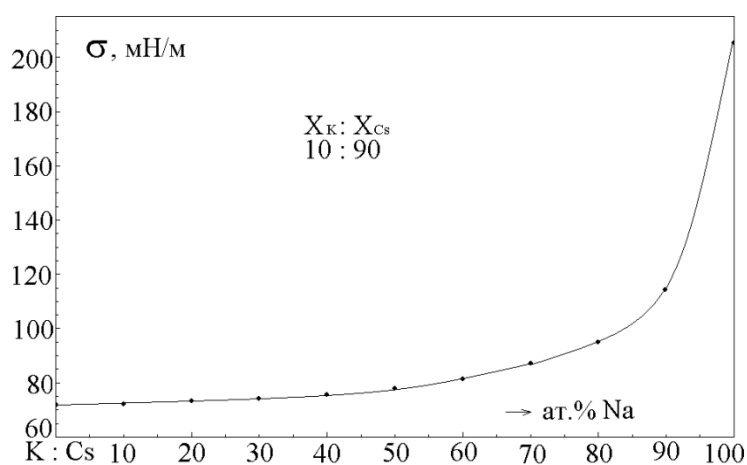


Рис. 3. Изотерма ПН тройных сплавов сечения $X_K:X_{Cs}=10:90$, идущего к вершине Na треугольника составов. Линия — расчет по формуле (1), точки — данные расчетно-графического метода

Такое явление мы называли эффектом *концентрационной инверсии* поверхностной активности компонента. При $X_{Na}:X_{Cs}=14,4$ (кривая 2). Поверхностная активность калия в тройных сплавах равна нулю, т.е. *добавление калия к тройным сплавам этого сечения не приводит к изменению поверхностного натяжения*: все тройные сплавы этого сечения имеют равные значения ПН $\sigma(X_K)=113,6$ мН/м при 373 К. Это явление называется *концентрационной буферностью* ПН. Оно означает, что при изменении состава многокомпонентного раствора его свойство остается постоянным.

Проявление концентрационной буферности ПН различно в зависимости от способа изменения состава многокомпонентной системы. Явление концентрационной буферности свойств может иметь место для различных свойств многокомпонентных растворов, проявляться по-разному и обусловлено разными факторами от многообразия концентрационной зависимости свойств растворов [8].

Как видно из рис. 1—3 результаты расчетов изотерм ПН по формуле (1) (сплошные линии) удовлетворительно согласуются с данными расчетов расчетно-графическим способом [6] (точки) и экспериментальными данными [7] (точки), что говорит о возможности использования (1) для построения изотерм поверхностного натяжения трехкомпонентных систем во всем концентрационном интервале добавляемого компонента, если на изотермах ПН не имеются экстремальных точек.

Расчет адсорбции компонентов тройных сплавов трех сечений, идущих к вершинам концентрационного треугольника системы Na-K-Cs

В поверхностном слое многокомпонентной системы может наблюдаться избыток (или недостаток) одного из компонентов по сравнению с его концентрацией в объеме. Это явление называется адсорбцией компонента. Адсорбция оказывает большое влияние на межфазные свойства материалов — поверхностное натяжение (ПН) и смачиваемость, электронную эмиссию и катализ, межфазную энергию и адгезию, поверхностную коррозию и др. Адсорбционные процессы протекают спонтанно, понижая поверхностную энергию и энтропию системы.

Для расчета адсорбции в многокомпонентных системах по N -варианту Гуггенгейма — Адама выбирается такая разделяющая поверхность, на которой сумма адсорбций всех компонентов равна нулю $\sum \Gamma_i^{(N)} = 0$ [5]. В случае трехкомпонентной системы, например Na-K-Cs, с концентрациями компонентов X_1 , X_2 и X_3 адсорбция 2-го компонента $\Gamma_2^{(N)}$ вычисляется по формуле

$$\Gamma_2^{(N)} = \frac{X_2(1-X_2)}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial X_2} \right)_{X_1: X_3}, \quad (10)$$

где $X_1:X_3=\text{const.}$

Необходимая для расчетов адсорбций частная производная от $\sigma(X_i)$ определяется либо методом графического дифференцирования кривых изотерм ПН $\sigma(X_i)$, либо дифференцирование уравнений типа (1), если оно удовлетворительно описывает изотермы ПН.

На рис. 4—6 приводятся изотермы адсорбций Cs, Na и K для тройных сплавов.

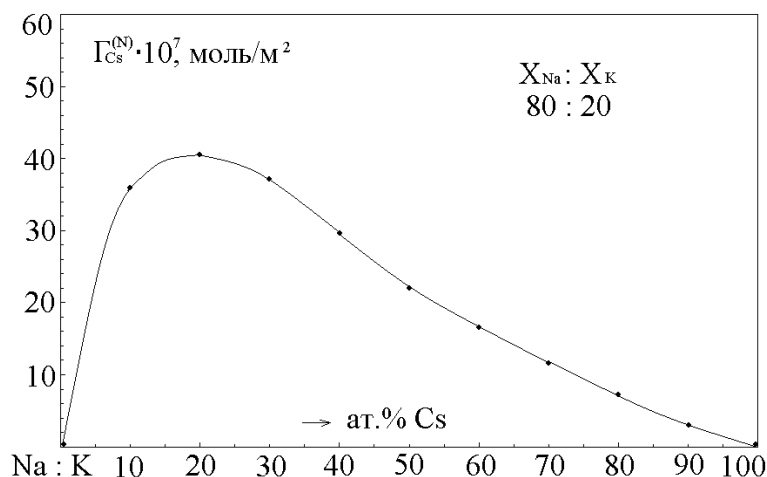


Рис. 4. Адсорбция Cs в сплавах сечения $X_{Na}:X_K = 80:20$, идущего к вершине Cs треугольника составов

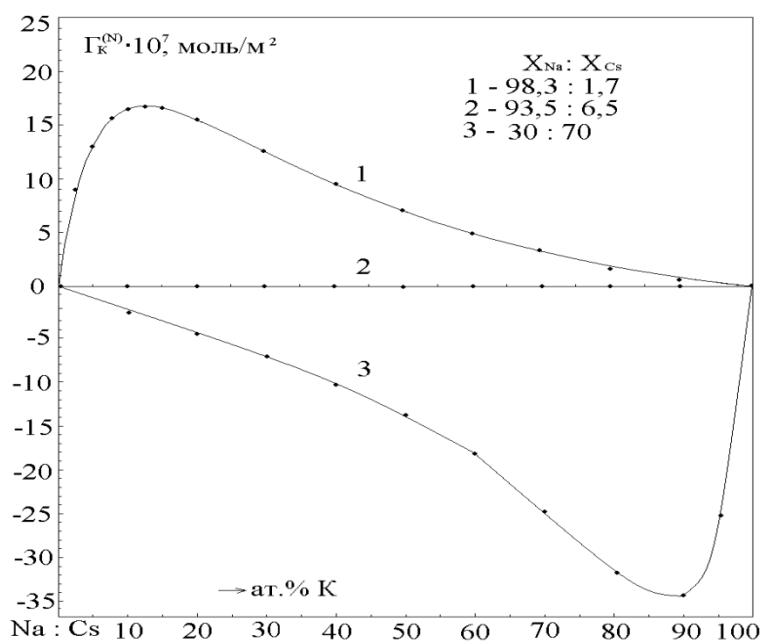


Рис. 5. Адсорбции K в сплавах сечений $X_{Na}:X_{Cs} = 98,3:1,7$; $93,5:6,5$; $30:70$, идущих к вершине K треугольника составов

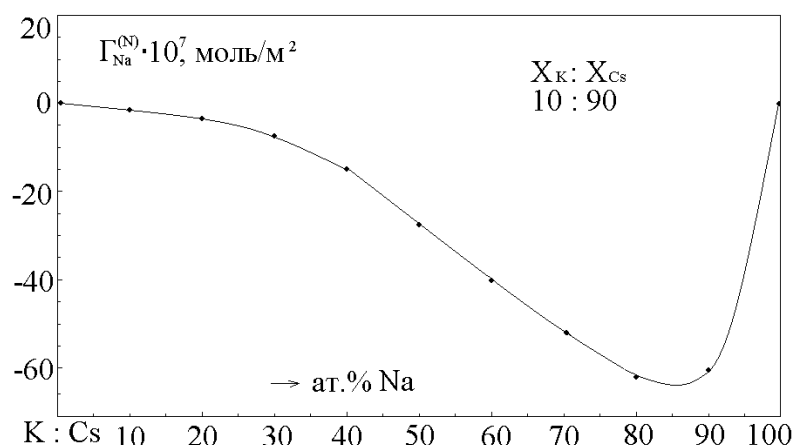


Рис. 6. Адсорбция Na в сплавах сечения $X_K:X_{Cs} = 10:90$, идущего к вершине Na треугольника составов

Как видно из рис. 4 и 6, адсорбция цезия положительная, а адсорбция натрия отрицательная для всех тройных сплавов сечений, идущих к вершинам Cs и Na. Адсорбция калия (рис. 5) испытывает инверсию — переходит от положительной адсорбции для сплавов сечений $X_{Na}:X_{Cs}=\text{const}$, идущих к вершине K, когда в исходных двойных сплавах сечений содержания цезия $X_{Cs} < 6,5$ ат. %, к отрицательной адсорбции, когда в исходных двойных сплавах сечений $X_{Na}:X_{Cs}=\text{const}$ $X_{Cs} > 6,5$ ат. %. Если в исходном двойном сплаве сечения $X_{Na}:X_{Cs}=93,5:6,5$, т.е., когда $X_{Cs}=6,5$ ат. %, то адсорбция калия в сплавах сечений $\Gamma_K^{(N)} = 0$ во всем интервале 0—100 ат. % концентрации калия. Последнее означает, что все тройные сплавы сечения с $X_{Na}:X_{Cs}=93,5:6,5=14,38$ во всем интервале концентрации K имеют одинаковое значение ПН $\sigma(X_i)=113,6$ мН/м при $T = 373$ К (концентрационная буферность ПН).

Поверхностная концентрация компонентов тройных сплавов трех сечений, идущих к вершинам концентрационного треугольника системы Na-K-Cs

По значениям адсорбций компонентов K, Cs и Na рассчитаны их поверхностные концентрации по формуле [5]

$$X_i^\omega = X_i - \omega \frac{X_i(1 - X_i)}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial X_i} \right)_{X_j: X_l}, \quad (11)$$

где $\omega = \sum \bar{\omega}_i X_i^\omega$ — молярная площадь поверхности сплава, $\bar{\omega}_i$ — парциально-молярная площадь поверхности i -го компонента. Для идеальной системы

$$\omega_i = \frac{1}{n} N_0^{1/3} V_i^{2/3}, \quad (12)$$

где V_1 и V_i^ω — молярные объемы i -го компонента в объеме и поверхност-

ном слое, n — число атомарных слоев на поверхности раздела фаз, N_0 — число Авогадро. В случае трехкомпонентной системы формулу (11) с учетом (12) запишем

$$X_2^\omega = \frac{X_2 + \frac{\omega_{13}}{n} \Gamma_2^{(N)}}{1 - \frac{(\omega_{13} - \omega_2)}{n} \Gamma_2^{(N)}}, \quad (13)$$

где $\omega_{13} = (\omega_1 + \omega_3)/2$.

Расчет поверхностных концентраций компонентов X_i^ω проводился по формуле (13). Значения мольно-парциальных площадей определялись по экспериментально измеренным и вычисленным расчетно-графическим способом плотностям исследуемых тройных сплавов [9].

На рис. 7 приводятся результаты расчетов поверхностной концентрации цезия X_{Cs}^ω в тройных сплавах сечения $X_{Na}:X_K = 80:20$, системы Na-K-Cs для различного числа атомных слоев n . Требование выполнения условия симбатности изменения концентраций компонента в поверхностном слое X_2^ω и объеме X_2 раствора $\gamma = dX_2^\omega/dX_2 > 0$ показало, что поверхностная концентрация Cs распределяется в поверхностном слое в виде $n=1,2$ монослоев (рис. 7, кривая 2). Это означает, что избыток концентрации цезия в поверхностном слое достаточен, чтобы образовать 1,2 монослоя, но этот избыток распределяется по толщине поверхностного слоя в 5—6 атомных слоях сплава.

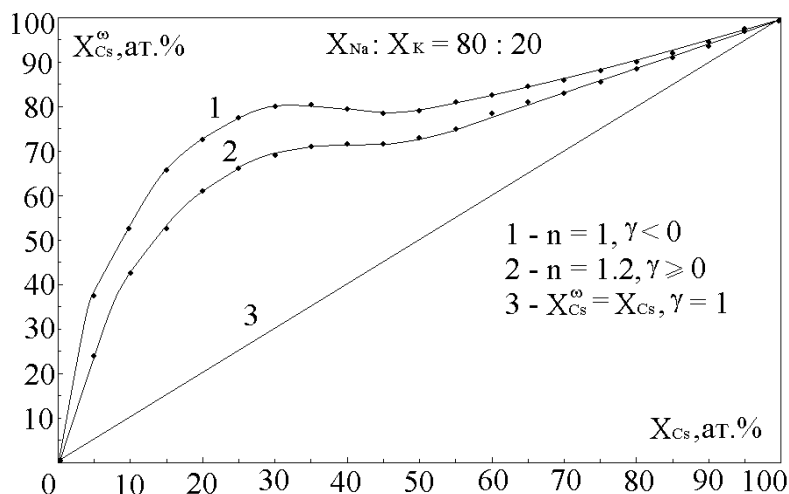


Рис.7. Зависимость концентрации цезия в поверхностном слое X_{Cs}^ω от объемных концентраций X_{Cs} для сплавов сечения $X_{Na}:X_K = 80:20$ при $T=373$ К

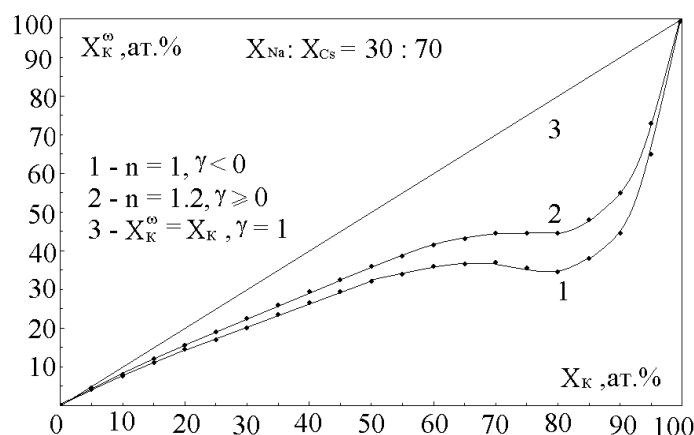


Рис.8. Зависимость концентрации калия в поверхностном слое X_K^{ω} от объемных концентраций X_K для сплавов сечения $X_{Na}:X_{Cs} = 30:70$ при $T=373$ К

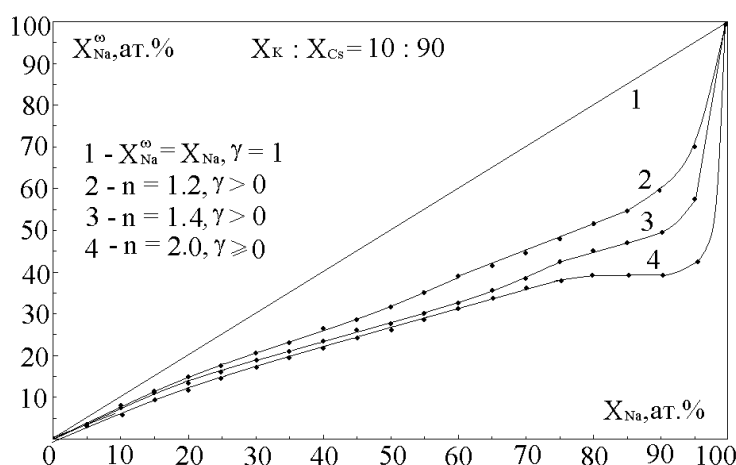


Рис.9. Зависимость концентрации натрия в поверхностном слое X_{Na}^{ω} от объемных концентраций X_{Na} для сплавов сечения $X_K:X_{Cs} = 10:90$ при $T=373$ К

Как видно из рис. 8 и 9 поверхностные концентрации компонента калия в сплавах сечения $X_{Na}:X_{Cs}=30:70$ и компонента натрия в сплавах сечения сечения $X_K:X_{Cs}=10:90$ обнаруживают в поверхностном слое отрицательный избыток.

Выводы и заключение

Рассчитаны изотермы поверхностных натяжений (ПН) тройных сплавов пяти сечений, идущих к вершинам Na, K и Cs концентрационного треугольника системы Na-K-Cs с использованием полуэмпирической формулы и расчетно-графического метода.

Приводятся результаты расчетов адсорбций компонентов K, Cs и Na тройной системы Na-K-Cs и поверхностных концентраций цезия, калия и натрия для сплавов сечения $X_{Na}:X_K = 80:20$, $X_{Na}:X_{Cs} = 30:70$, $X_K:X_{Cs} = 10:90$ при температуре 373 К, выполненных на основе изотерм поверхностного натяжения тройных сплавов сечений, идущих к вершинам K, Cs и Na концентрационного треугольника системы. Оказалось, что адсорбция цезия $\Gamma_{Cs}^{(N)} > 0$ для всех тройных сплавов сечений, идущих к вершине Cs концен-

традиционного треугольника системы Na-K-Cs; адсорбция натрия $\Gamma_{Na}^{(N)} < 0$ для тройных сплавов сечений, идущих к вершине Na. Адсорбция калия $\Gamma_K^{(N)} > 0$ для тройных сплавов, заключенных между идущим к вершине K сечением с $X_{Na}:X_{Cs}=93,5:6,5$ и стороной концентрационного треугольника Na-K, а для всех остальных тройных сплавов $\Gamma_K^{(N)} < 0$, т.е адсорбция K испытывает инверсию при переходе через сечение $X_{Na}:X_{Cs}=93,5:6,5$, для тройных сплавов которого $\Gamma_K^{(N)} = 0$ и $\sigma(X_K)=const$.

Используя изотермы адсорбций $\Gamma_i^{(N)}$, рассчитаны поверхностные концентрации X_i^ω всех трех компонентов. Получено, что в трехкомпонентных сплавах соотношения $\Gamma_{Cs}^{(N)} + \Gamma_{Na}^{(N)} + \Gamma_K^{(N)} \approx 0$ и $X_{Na}^\omega + X_K^\omega + X_{Cs}^\omega \approx 100$ ат. % выполняются удовлетворительно.

Литература

1. Tepper F., King J., Greer J. Multicomponent alkali alloys. / Alkali Metals. Spec. Publ. 22. London: Chem. Soc. 1967. – P.23-31.
2. Новиков И.И., Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А. и др. Исследование плотности жидких натрий-калий-цезиевых сплавов при высоких температурах. // Перспективные материалы. 2001. №5. С. 37—41.
3. Таова Т.М. К расчету поверхностного натяжения системы Na-K-Cs с использованием данных для сплавов, лежащих на линиях разрезов, идущих к одной из вершин треугольника составов. // Расплавы. 2007. № 1. С.68—75.
4. Калажоков З.Х., Барсокова К.В., Калажоков Заур Х., Калажоков Х.Х., Таова Т.М. К расчету концентрационной зависимости поверхностного натяжения сплавов металлических систем. / Труды Второго международного междисциплинарного симпозиума «Физика низкоразмерных систем и поверхностей» (LDS-2). Ростов-на-Дону — п. Лоо. 2010. С. 104—107.
5. Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б. / Физика межфазных явлений. Адсорбция. Нальчик: КБГУ. 1982. 45 с.
6. Таова Т.М., Карамурзов Б.С., Алчагиров Б.Б., Архестов Р.Х., Хоконов Х.Б. Жидкометаллические теплоносители для ядерных реакторов на быстрых нейтронах. Поверхностное натяжение в жидкой фазе. // Перспективные материалы. 2009. № 2. С. 25—31.
7. Архестов Р.Х. Диссертация кандидата ф.-м.н., Нальчик, КБГУ. 2001. 140 с.
8. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. / Под ред. Х.Б. Хоконова. М.: Физматлит. 2007. 280 с.
9. Таова Т.М., Мальсургенова Ф.М., Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Л. Плотность и молярные объемы тройных сплавов сечений системы натрий-калий-цезий при технически важных температурах. // ТВТ. 2009. № 6. С. 850—855.

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$

Касумов Ю.Н., Сочилина И.Н., Фетисова В.М.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ), Владикавказ
kasumov60@mail.ru

Фоточувствительность твердых растворов $\text{AlSb} - \text{GaSb}$ была обнаружена в области длин волн $0,6 - 2$ мкм. Согласно программе проводилось исследование спектральной фоточувствительности представленного материала при температуре 80 и 300 К. На рисунке представлены типичные кривые спектрального распределения фотопроводимости для образцов n -типа $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ($x=20\%$).

Кривые пересчитаны на равные энергии падающего излучения. Измерение спектрального распределения фотопроводимости осуществлялось на линейном участке зависимости фотопроводимости от электрического поля. Кривые спектрального распределения фотопроводимости при комнатной температуре (300 К) были двух типов. На одном типе кривых обнаруживался один максимум при $0,89$ мкм (рис. 1). Энергия, соответствующая $\lambda/2$, для этого максимума составляет $\Delta E_1 = 1,28$ эВ.

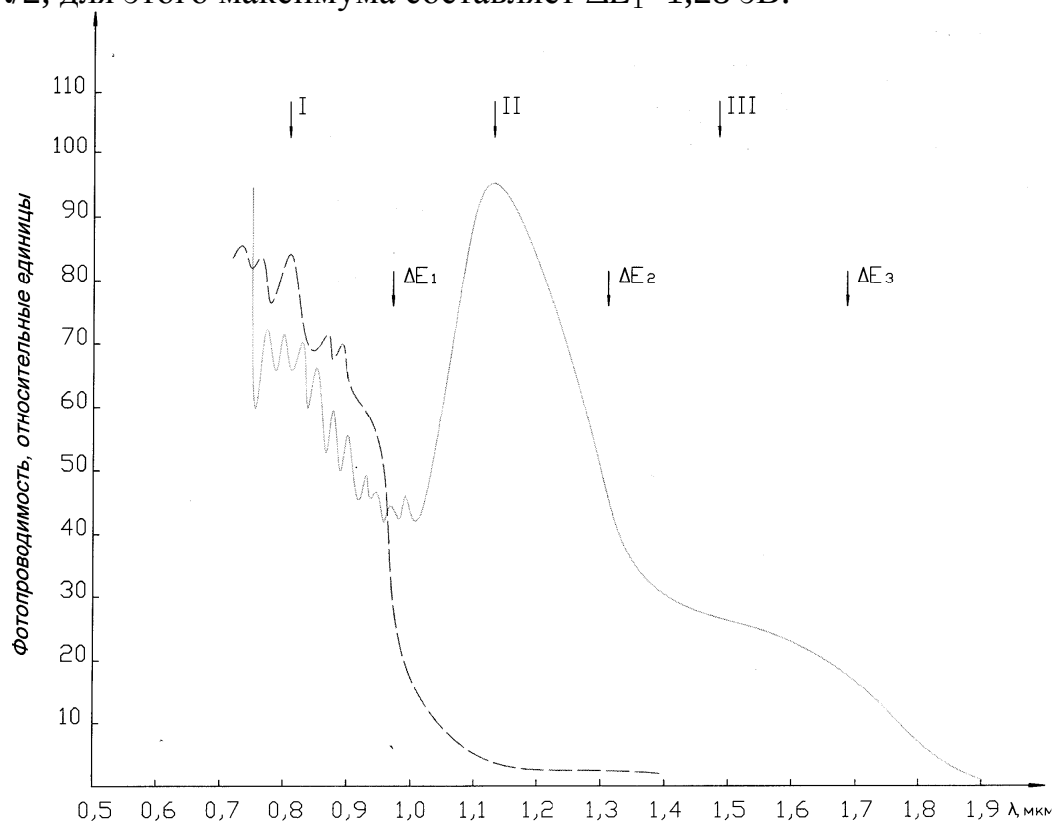


Рис. 1. Спектральное распределение фотопроводимости $\text{Al}_{0,2}\text{Sb}_{0,8}$, $T=300$ К

Кривые другого типа имели два ярко выраженных максимума на кривой спектрального распределения фотопроводимости. Один максимум имеет энергию, соответствующую $\lambda_{1/2}$, близкую к ΔE_1 . Второй максимум обнаружен при $\lambda = 1,13$ мкм и имел энергию, соответствующую $\lambda_{1/2}$,

$\Delta E_2=0,95$ эВ. В области более длинных волн фоточувствительность регистрируется до 1,7 мкм. В этой части некоторые кривые имели максимум III, для которого энергия, соответствующая полуспаду, составляла $\Delta E_3=0,72$ эВ.

При температурах 80 К (рис.2) на всех кривых наблюдалось два типа фоточувствительных переходов, энергия полуспада которых 1,05 эВ и 0,74 эВ.

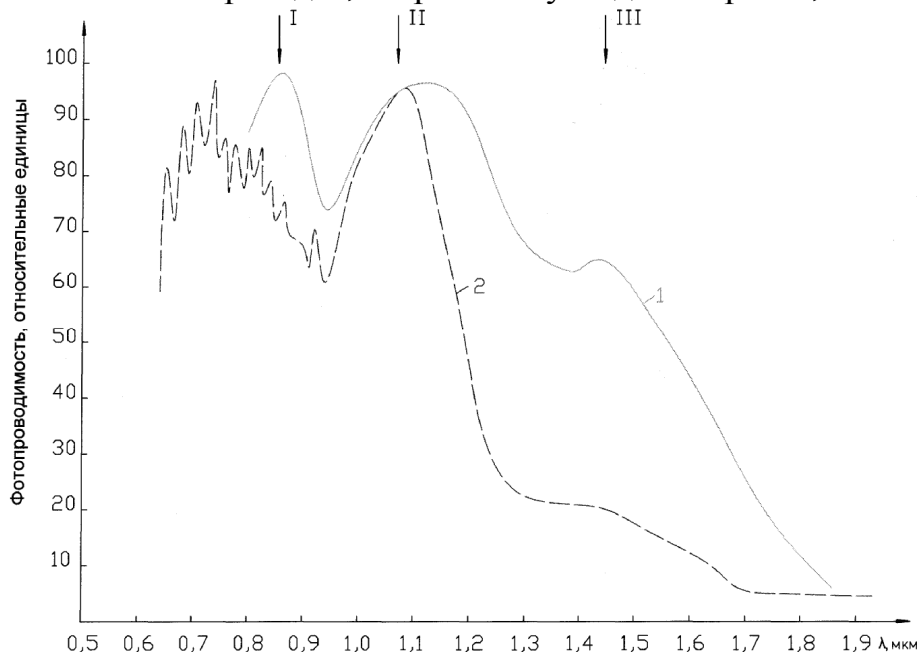


Рис. 2. Спектральное распределение фотопроводимости $\text{Al}_{0,2}\text{Sb}_{0,8}$ ($T=80$ К) после: 1 — механической полировки; 2 — химической обработки

В области сравнительно коротких длин волн (меньших 0,95 мкм) при обеих температурах наблюдается ряд периодически повторяющихся максимумов, для которых энергетическое расстояние при комнатной температуре составляло $\Delta E'=0,036$ эВ при температуре 80 К — $\Delta E'=0,039$ эВ. Эти максимумы проявляются на образцах для которых удавалось добиться значительного по абсолютной величине фотоответа в рассматриваемой области.

Именно на этих образцах при комнатной температуре наблюдались максимумы ΔE_1 и ΔE_2 одновременно. Причем расстояние между максимумами можно определить более четко при $T=80$ К.

Мы имели возможность убедиться в том, что положение максимумов ΔE_1 и ΔE_2 не зависит от наличия вакуума в кристаллодержателе, а от обработки поверхности зависимость оказалась только качественной. Сопоставление энергии этих максимумов с критическими точками зонной структуры $\text{AlSb} - \text{GaSb}$ и концентрационной зависимостью ширины запрещенной зоны твердых растворов этих соединений дает возможность сделать предположение о природе наблюдаемых максимумов фотоответа.

Как видно из рисунка ширина запрещенной зоны для состава, содержащего 20 % AlSb и 80 % GaSb при $T=300$ К составляет 0,9—0,95 эВ, причем, при таком составе наинизшими переходами являются прямые переходы.

Видимо, максимум $\Delta E_2=0,94$ эВ надо связать именно с прямыми переходами через запрещенную зону вблизи $K(000)$. Положение этого пика

фоточувствительности с понижением температуры до 80 К смещается в область более коротких волн так, что энергия полуспада становится равной 1,02 эВ. Оценка температурного коэффициента изменения ширины запрещенной зоны по этим результатам дает $3,6 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, что близко к значению этого коэффициента обоих компонент ($3,5 \cdot 10^{-4}$ эВ/К).

Максимум ΔE_2 наблюдается только в материале с концентрацией $n < 10^{18}$ см⁻³. Такое поведение возможно связано с малой эффективной массой электронов. Плотность состояния в Г-минимуме зоны проводимости невелика и при 300 К уровень Ферми оказывается на несколько десятых электронвольта выше дна зоны проводимости. Кванты света с энергией 0,93 эВ не вызывают фотоответа, поскольку состояния в зоне проводимости, куда такой квант света может забросить электрон, уже заняты.

Однако это предположение нуждается в более тщательной проверке, для которой нужны комплексные измерения электрических и фотоэлектрических свойств на сериях образцов каждого возможного состава x , но каждая серия x должна включать в себя возможно больший набор образцов с различной концентрацией основных носителей.

Так, увеличение фоточувствительности в более коротковолновой области (I энергия полуспада $\Delta E_1 = 1,27$ эВ, видимо, связана с наличием в этом материале и непрямых переходов в более высокую подзону зоны проводимости, отстоящую от дна зоны проводимости на 0,34 эВ. По всей вероятности, переходы с этой энергией совершаются в минимум, соответствующей данной структуре AlSb. При 80 К этот переход осуществляется при энергиях (определенных по $\lambda/2$) $\Delta E_2 = 1,35$ эВ.

На максимум I в ряде случаев накладываются более менее периодические осцилляции фотопроводимости, зависящие от λ . Разность энергий для этих осцилляций колеблется от 0,037 до 0,044 эВ. Средняя энергия при $T_{\text{жидкого азота}}$ составляет 0,039 эВ, что довольно близко к энергиям продольного оптического фонона. При комнатной температуре на некоторых образцах тоже удалось наблюдать некоторые подобия осцилляций, но с несколько меньшим шагом — 0,036 эВ. Однако описанное явление наблюдается далеко не на всех измеренных образцах. Причина либо в качестве обработки поверхности, либо в других факторах, которые пока не выяснены.

Третий наблюдавшийся максимум соответствует энергии (по $\lambda_{1/2}$) при 300 К равной 0,72 эВ, а при 80 К — 0,75 эВ и обусловлен наличием фазы GaSb в исследуемом растворе.

Возможность плавного регулирования свойств твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ путем изменения концентрации компонентов позволяет считать исследуемый материал перспективным для создания на его основе фоточувствительных приемников в видимой и близкой ИК-области спектра.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (код проекта № 16.552.11.7030).

ИНФРАКРАСНОЕ СВЕЧЕНИЕ, НАНОРАЗМЕРНЫХ,
СУЛЬФИДОСЕРЕБРЯНЫХ ЦЕНТРОВ НА
МИКРОКРИСТАЛЛАХ БРОМИСТОГО СЕРЕБРА

Азизов И.К., Белимготов Б.А., Карданова З.И.

Кабардино- Балкарский государственный университет, Нальчик

В ходе сернистой сенсibilизации микрокристаллов AgBr-фотоэмульсий [1, 2], можно наблюдать появление и рост в близкой ИК инфракрасной широкой полосы низкотемпературной фотолуминесценции, отсутствующей до начала сенсibilизации. Это свечение, связанное с формированием центров Ag_2S на поверхности AgBr и обусловлено, согласно [1], формированием с начала смешанных кластеров типа $\text{Ag}_2(\text{Ag}_2\text{S})_m$, а затем после распада кластеров на две составляющие с выделением фрагментов $(\text{Ag}_2\text{S})_m$. Поскольку речь идет о частицах кластерной дисперсности, число m не может быть большим, и следует ожидать, что положение максимума ИК-полосы должно быть чувствительным к изменению m . Нечто подобное наблюдалось в [2, 3], но из параллельных электронномикроскопических наблюдений в [3] следует, что там частицы Ag_2S были достаточно велики, и их свечение едва ли должно было реагировать на малые изменения m .

Нами была поставлена цель создать такую систему и такие условия, в которых бы заведомо возникли только размерно одинаковые малые Ag_2S -центры, и на этой системе проследить спектральный сдвиг максимума сообразно изменению m , т.е. не более чем на несколько единиц. Если бы это удалось, то общая полоса свечения всех частиц Ag_2S , обычно наблюдаемая на опыте, должна будет предстать как результат суперпозиции ряда элементарных полос. Заметим, такое разложение полосы на компоненты трудно осуществимо в случае роста Ag_2S на поверхности AgBr вследствие полидисперсности образующегося Ag_2S .

Нами было изучено низкотемпературное свечение продуктов взаимодействия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и AgNO_3 в замороженных водных растворах. Спектр люминесценции при 77°C возбуждался интенсивным излучением с $\lambda=365$ нм ртутной лампы ДРШ-100. В качестве диспергирующего устройства использовался двойной монохроматор ДМР-4 с фотоумножителем ФЭУ-83 в качестве приемника. Темновой ток гасился компенсационно с учетом спектральной чувствительности ФЭУ.

Если в реакционной среде температура была неравномерной, возникла широкая полоса ИК свечения с максимумом 800 нм без каких-либо признаков структуры, обусловленная образованием частиц Ag_2S с широким размерным распределением соответственно широкому разнообразию температурных условий и скоростей их образования.

Если же во всей реакционной среде поддерживалась одна и та же низкая температура, то возникли значительно более узкие полосы, положение максимумов которых закономерно смещалось в длинноволновую сторону с увеличением времени взаимодействия (рис. 1). Следовательно, наблюдаемый в [3], а также [4] сдвиг максимума ИК-свечения действительно отражает эволюцию $(\text{Ag}_2\text{S})_m$ -центров, причем на таком уровне дисперсности, когда $\Delta m/m$ составляет величину отнюдь не пренебрежимую.

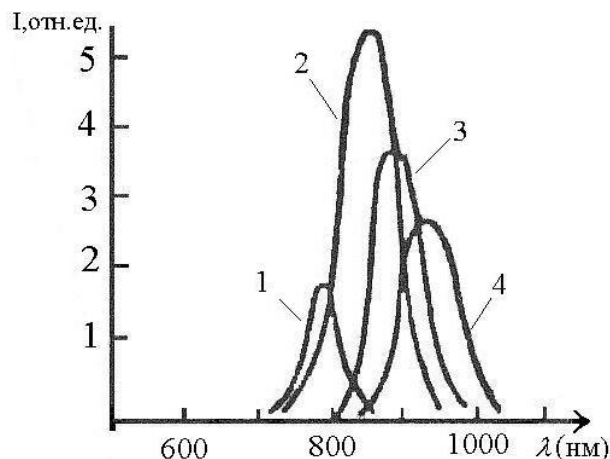


Рис. 1. Спектры свечения замороженных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и AgNO_3 , с однородной температурой в реакционной среде через 5 (1), 20 (2), 40 (3) и 60 (4) секунд от начала кристаллизации Ag_2S

Перенесем те же соображения на центры Ag_2S , формируемые на поверхности AgBr . Известно [5], что AgBr -фотоэмульсионные МК октаэдрической формы с огранкой $\{111\}$ гораздо более способны к реакциям с адсорбируемыми на поверхности веществами, чем кубические МК с огранкой $\{100\}$; в частности, высокая реакционная способность граней $\{111\}$ приводит к образованию, на них гораздо большего числа и гораздо меньших по размерам частиц Ag_2S , чем на гранях $\{100\}$.

В специально поставленных нами опытных по сернистой сенсibilизации монодисперсной AgBr -эмульсии (путем созревания ее с тиосульфатом) получены спектры свечения, представленные на рис. 2.

Можно видеть постепенное формирование ИК полосы свечения Ag_2S -центров и увеличение ее ширины. Последнее означает постоянное расширение размерного распределения центров, вероятно, вследствие того, что в течение всего времени созревания идёт рост центров, возникающих в начале созревания, так и продолжающееся, возникновение новых центров; не исключён и рост более крупных центров за счёт более мелких (аналог оставальдовской перекристаллизации в растворах). В конце созревания полуширина ИК полосы доходит почти до 200 нм., причём она не симметрична, а значит, и неэлементарна. Для сравнения укажем, что в аналогичных опытах на эмульсиях с кубическими МК полуширина соответствующей полосы была существенно меньшей.

Проведя исследования сканирующим микроскопом поверхности МК октаэдрической формы с гранью {111}, после созревания ее с тиосульфатом, обнаружили бесформенные образования, возможно, они и есть крупные Ag_2S -соединения (рис. 3).

Логн.ед.

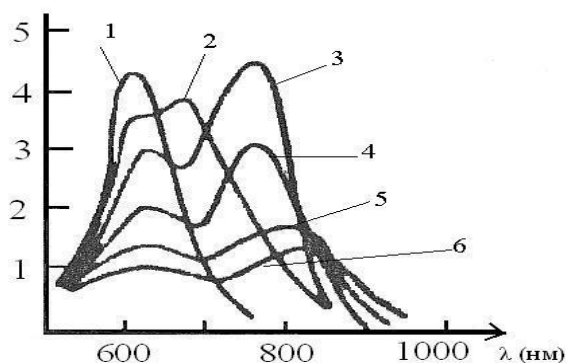


Рис. 2. Спектры свечения монодисперсной AgBr -фотоэмульсии с октаэдрическими монокристаллами после созревания с $2 \cdot 10^{-5}$ тиосульфата AgBr в течение 0 (1), 10 (2), 30 (3), 60 (4), 120 (5) и 180 (6) с

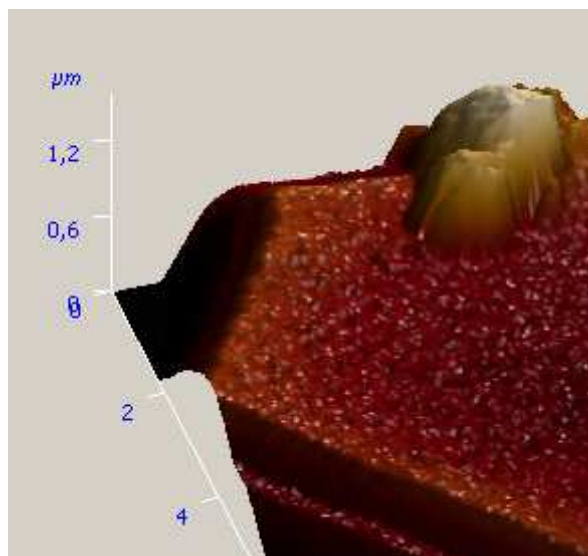


Рис. 3. Фрагмент микрокристалла бромида серебра с Ag_2S -соединениями

Литература

1. Белоус В.М., Тостобров В.И., Чибисов К.В. // ДАН СССР, 1979, т. 246, с. 632.
2. Mumav C.T. // Phot. Sci. a., Eng., 1980. v. 24. p. 77.
3. Белоус В.М., Тостобров В.И., Свиридова О.И., Чибисов К.В., // ДАН СССР, 1982, т. 262, с. 207.
4. Картужанский А.Л., Абазехов М.М., Лиев А.Х. // Оптика и спектроскопия, 1982, т. 52, в. 1. с. 170.
5. Moisar E. // J. Phot. Sci. 1966, v. 14. p. 181; 1968, v. 16.p. 102.

О РАБОТЕ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ ОЛОВО — СВИНЕЦ

Шебзухов М.Д.

Кабардино-Балкарский госуниверситет, Нальчик

Как указано в работе [1], анализ литературных данных о концентрационных зависимостях работы выхода электрона (РВЭ) $\phi(x)$ бинарной системы олово — свинец показывает, что они не согласуются не только количественно, но и качественно. Например, изотерма РВЭ $\phi(x)$ системы Sn — Pb, полученная в работе [2] методом контактной разности потенциалов (КРП) в атмосфере инертного газа, имеет пологий максимум в области эквиатомных составов, тогда как на изотерме $\phi(x)$, полученной в [3] фотоэлектрическим методом Фаулера, наблюдается заметный минимум. В то же время, различия результатов по $\phi(x)$, полученные в работах [3, 6, 7] (рис. 1), являются, в основном, количественными. В работах [3, 6, 7] изотермы работы выхода электрона сплавов на основе свинца и олова имеют достаточно ярко выраженные по концентрации минимумы, тогда как в [1, 4, 5] на изотерме $\phi(x)$ сплавов свинца на основе олова наблюдается лишь небольшой пологий минимум.

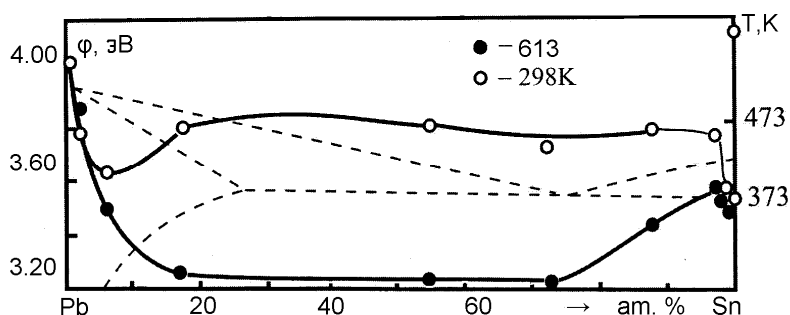


Рис. 1. Изотермы работы выхода электрона сплавов системы олово — свинец в твердом (○) при 298 К и в жидком (●) состоянии при 613 К по [3, 6, 7]

В работе [3] для чистых свинца и олова в твердом состоянии получены величины РВЭ равные, соответственно, 4,11 и 4,22 эВ. Ими получено, что РВЭ для этих металлов при переходе температуры плавления испытывают скачок [3] и получено, что значение РВЭ всех исследованных ими сплавов лежат ниже (меньше) работы выхода электрона исходных чистых металлов (см. рис. 1). Изотермы $\phi(x)$ в [6] (см. рис. 1) для комнатной температуры и 340 °С проходят через минимумы. В [6] использовался цельнопаяный прибор из молибденового стекла, но не приводится условия термовакуумной обработки. Как нами обнаружено [8], достоверное измерения фотоэлектронной эмиссии в стеклянных приборах ограничено по температуре в связи с резким уменьшением электросопротивления молибденового

стекла при повышении температуры [9] в пределах 10^7 раз, в температурном интервале $20 \div 200$ °С. Об этом указано и в работе [10]. Для проведения нормальных измерений при изучении температурной зависимости фотоэмиссии нужно работать при относительно низких температурах ($T \leq 400$ К), указывается в [10], когда те же авторы в работе [6] приводят изотерму РВЭ для системы олово — свинец при 613 К (см. рис. 1).

В данной работе приводятся концентрационные зависимости РВЭ сплавов бинарной системы олово — свинец. Использовались металлы высокой чистоты, с содержанием 99,999 % основного металла. Измерительная ячейка представляла собой стеклянный прибор с молибденовыми электродами и окном из кварцевого оптического стекла. Исследования проводились, как и в [1, 6, 7], методом изотермических кривых Фаулера. Термовакуумная обработка при заправке измерительной ячейки проводилась при температуре порядка 450 °С и вакууме 10^{-6} Па. Результаты измерения концентрационной зависимости РВЭ для некоторых температур представлены на рис. 2. Величины значений РВЭ полученные нами значительно больше литературных данных. Это связано с очищением при длительной термовакуумной обработке измерительной ячейки с образцом от паров воды и других примесей и получением чистой поверхности образца.

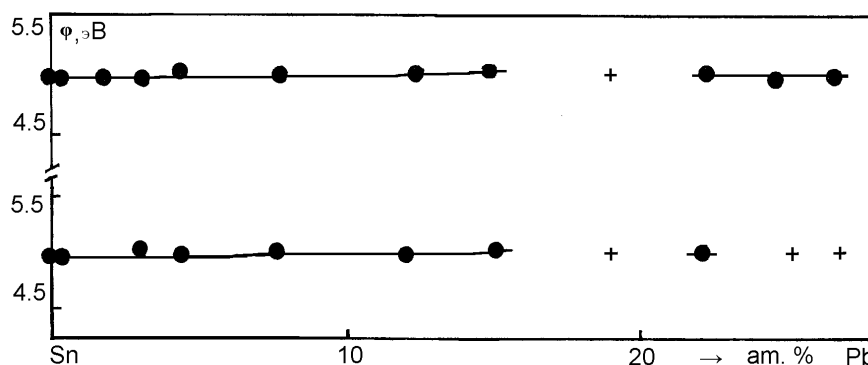


Рис. 2. Концентрационная зависимость РВЭ двойной металлической системы олово — свинец в твердом состоянии. Нижний график — 30 °С, верхний — 110 °С. “+” соответствуют составам, с которых авторы не могли достоверно измерить фотоэмиссию

А постоянство величины РВЭ для каждой изотермы связано с спецификой кристаллизации эвтектических сплавов. Сначала выпадают кристаллики чистых элементов Pb или Sn, а потом они «закрываются» эвтектическим составом сплава. Так, что концентрация на поверхности сплава по границам зерен — эвтектическая. Этот состав по границам зерен кристаллизуется при эвтектической температуре. Мозаичное строение образующейся в вакууме поверхности сплавов легкоплавких эвтектических двойных систем формируется сегрегацией компонентов эвтектического состава в межкристаллитной зоне.

Невозможность измерения фотоэмиссии с некоторых составов сплавов, видимо, связана с кристаллохимическими процессами в этих сплавах, с фазовыми переходами в них. Например, для кристалла кварца, известно, что при фазовом переходе рассеяние света увеличивается в 10^4 раз, наступает так называемое отрицательное поглощение света Рамана.

Выводы. 1. Изотермы РВЭ бинарной системы олово — свинец представляют собой линейный — (постоянный) характер и не имеют экстремумов, ранее отмеченных в литературе [6, 7]. Это, видимо, связано со спецификой кристаллизации сплавов эвтектических систем. 2. Величины значений РВЭ, полученные нами, значительно больше литературных данных. Это связано с очищением при длительной термовакуумной обработке внутренней поверхности измерительной ячейки с образцом от паров воды и других примесей и получении чистой поверхности образца.

Литература

1. Б.Б. Алчагиров, О.И. Куршев, Т. М. Таова, Х.Б. Хоконов. // Журнал технической физики. Т. 76, В. 12, 86. (2006).
2. Ю.И. Малов, В.А. Корольков, А.А. Марков. // Электрохимия. Т. 12, № 4, 595. (1976).
3. Б.Б. Алчагиров, Х.Х. Калажоков, Х.Б. Хоконов. // Поверхность. Физика, химия, механика. № 7.49 (1982).
4. Х.Н. Коков, С.Н. Задумкин. / Сб. Физика межфазных явлений. Нальчик, КБГУ. В. 1. 53. (1976).
5. Х.Н. Коков, С.Н. Задумкин, Х.Б. Хоконов. / Сб. Физика межфазных явлений. Нальчик, КБГУ. В. 2, 44. (1977).
6. Б.Б. Алчагиров, Х.Х. Калажоков, А.Н. Керев, Х.Б. Хоконов. / Физика межфазных явлений, Нальчик, КБГУ, 56 (1980).
7. Х.Х. Калажоков. Автореферат докторской дисс. на соиск. уч. степ. докт. физ.-мат. наук. Нальчик, КБГУ. 43. (2009).
8. О.И. Куршев, М.Д. Шебзухов. Нальчик. // Вестник, серия физическая. КБГУ. Выпуск, 5. 10. (2000).
9. И.К. Кикоин. Таблицы физических величин. М.: 1006. (1976).
10. З.Х. Калажоков, З.Х. Калажоков (мл), Х.Х. Калажоков, Х.Б. Хоконов. Определение работы выхода электрона методом Фаулера. Нальчик, КБГУ. 23. (2007).

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ РАБОТЫ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ ОЛОВО — ИНДИЙ

Шебзухов М.Д.

Кабардино-Балкарский госуниверситет, Нальчик

Изучение фотоэмиссионных свойств металлических сплавов и расплавов имеет важное теоретическое и прикладное значение. И измерение работы выхода электрона (РВЭ) стало одним из методов физико-химического анализа [1].

Недостаточное внимание к изменениям свойств веществ при фазовых переходах приводили и приводят к принципиальным ошибкам при разработке теории, к грубейшим просчетам при экстраполяции экспериментальных зависимостей и появлению в справочниках сильно расходящихся данных, характеризующих зависимости свойств полиморфных веществ от температуры.

Исследование РВЭ двойных сплавов индий-олово проводились в вакууме методом изотермических кривых Фаулера в работах [2, 3]. В работе [3] для чистых металлов индий и олово в твердом состоянии получены величины РВЭ равные соответственно 3.96, 4.22 эВ. Ими получено, что РВЭ для этих металлов при переходе температуры плавления испытывают скачок. В [2, 3] получено, что значение РВЭ всех исследованных ими сплавов лежат ниже (меньше) работы выхода электрона исходных чистых металлов (рис. 1).

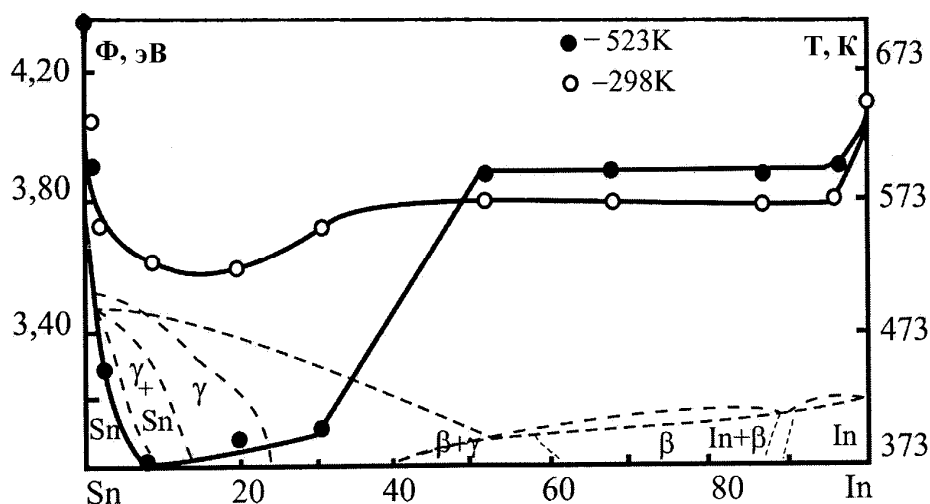


Рис. 1. Концентрационная зависимость работы выхода электрона двойных сплавов системы олово — индий в твердом при 298 К и в жидком при 523 К состояниях [2]

Оказалось, что политерма РВЭ сплава с содержанием 1.5 ат. % индия в области 210 °С проходит через глубокий минимум. При этой температуре значение РВЭ этого сплава порядка 3.25 эВ. Изотермы $\phi(x)$ в [2] (см. рис.1) для комнатной температуры и 250 °С проходят через минимумы в области концентрации с содержанием в сплаве около 15 ат. % индия. В [2] использовался цельно паяный прибор из молибденового стекла, но не приводится условия термовакуумной обработки. Как нами обнаружено [4], достоверное измерения фотоэлектронной эмиссии в стеклянных приборах ограничено по температуре в связи с резким уменьшением электросопротивление молибденового стекла при повышении температуры [5] в пределах 10^7 раз, в температурном интервале 20÷200 °С. Об этом указано и в работе [6]. В ней указывается, что для проведения нормальных измерений при изучении температурной зависимости фотоэмиссии нужно работать при относительно низких температурах ($T \leq 400$ К). В работе [3] использовался металлический прибор. В литературе известно, что конструкции металлических вакуумных камер используемых в работах по изучению РВЭ не позволяют производить обезгаживание прибора (оболочки вакуумной камеры) при достаточно высокой (порядка 450 °С) температуре. В этом случае, как известно, стенки и детали внутри металлической камеры являются постоянными источниками газов, содержащихся в твердых телах [7]. В работах по изучению РВЭ бинарных систем с участием индий и олово Ю. И. Малова с сотрудниками работы проводились в инертной среде, без предварительного обезгаживания образцов и, поэтому можно предположить о содержании в образцах газов.

В данной работе приводятся концентрационные зависимости РВЭ полученные нами при изучении влияние длительности времени термовакуумной обработки на величину РВЭ сплавов бинарной системы индий-олово. Использовались металлы высокой чистоты, с содержанием 99,999 % основного металла. Измерительная ячейка представляла собой стеклянный прибор с молибденовыми электродами и окном из кварцевого оптического стекла.

Исследования проводились, как и в [2, 3], методом изотермических кривых Фаулера. Термовакуумная обработка при заправке измерительной ячейки проводилась при температуре порядка 450 °С и вакууме 10^{-6} Па.

Мы проводили четыре эксперимента при разных продолжительностях термовакуумной обработки, чтобы выяснить влияние времени на величину РВЭ образца. Результаты измерения концентрационной зависимости РВЭ для некоторых температур представлены на рис. 2.

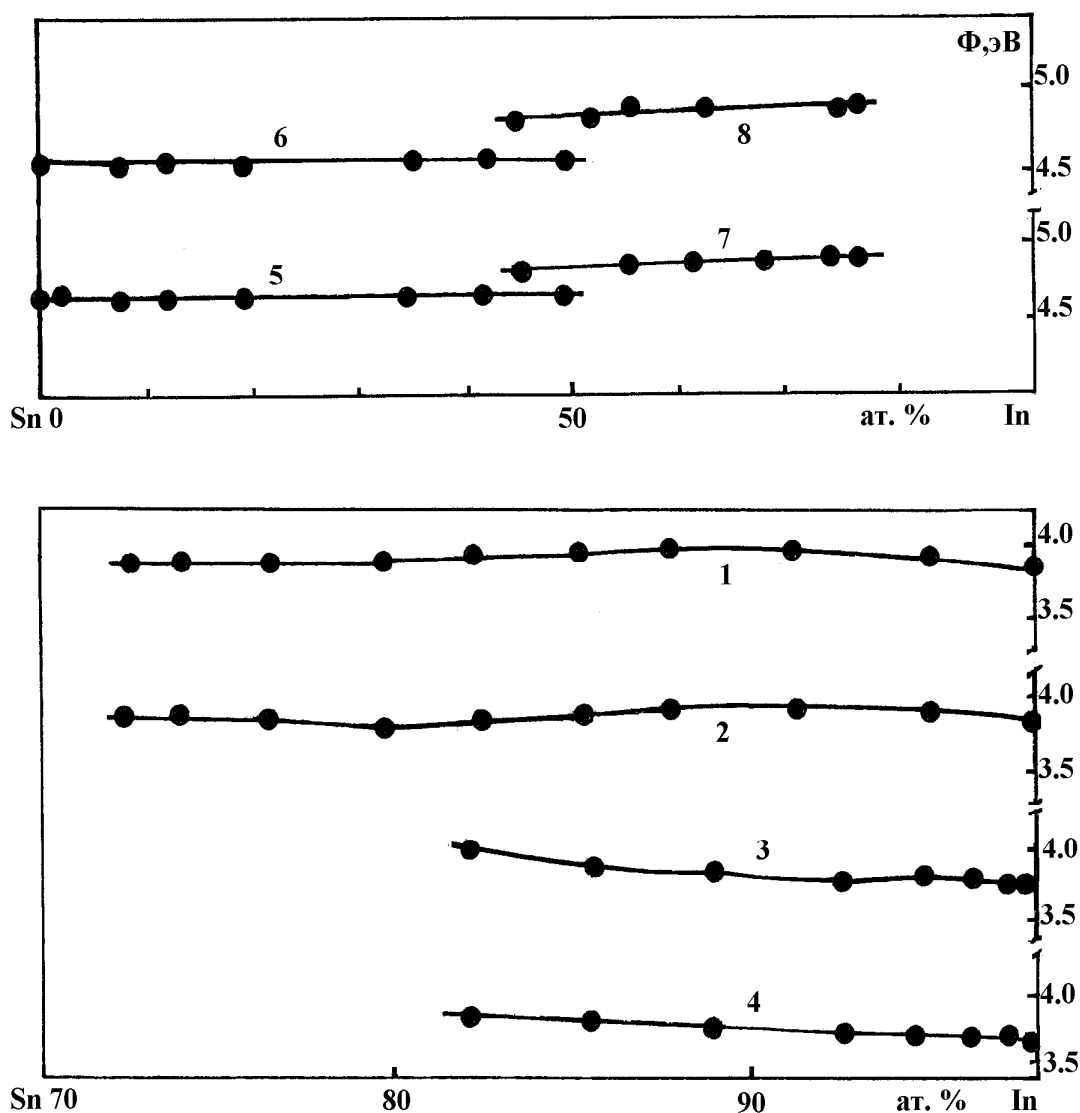


Рис. 2. Изотермы 1, 3, 5 и 7 получены при температуре 40 °С; 6 и 8 — при 80 °С; 2 и 4 — при 140 °С

Эксперимент 1: термовакуумную обработку проводили при температуре порядка 450 °С в течение одного часа (кривые 1 и 2). Из рисунка видно, что изотерма работа выхода электрона представляет собой почти горизонтальную линию. Изотермы РВЭ, полученные в эксперименте 2 (кривые 3 и 4), также представляют собой прямые линии. Термовакуумная обработка во втором эксперименте проводилась при температуре порядка 450 °С в течение тридцати минут.

Числовые значения РВЭ полученные в этих двух экспериментах такого же порядка, как и литературные данные, например [2, 3].

На рис. 2. приведены также некоторые результаты изучения изотермы РВЭ при трехчасовой (эксперимент 3, кривые 5 и 6) и четырехчасовой термовакуумной обработке (эксперимент 4, кривые 7 и 8). Величины значений РВЭ полученные в экспериментах 3 и 4 значительно больше литера-

турных данных. Это связано с очищением при длительной термовакуумной обработке измерительной ячейки с образцом от паров воды и других примесей и получении чистой поверхности. А постоянство величины РВЭ для каждой изотермы для одного эксперимента, видимо, связано с кристаллизацией эвтектических сплавов.

Сначала происходит кристаллизация чистых элементов In или Sn, а потом эти кристаллики «закрываются» эвтектическим составом сплава. Так, что концентрация на поверхности сплава одно и то же, оно по границам зерен - эвтектическое. Этот состав по границам зерен кристаллизуется при эвтектической температуре. Мозаичное строение образующейся в вакууме поверхности сплавов легкоплавких эвтектических двойных систем образуется сегрегацией компонентов эвтектического состава в межкристаллитной зоне.

Выводы. 1. С увеличением времени термовакуумной обработки увеличивается величина работы выхода электрона за счет очистки сплава от примесей в нем и образование чистой поверхности. 2. Изотермы РВЭ бинарной системы олово — индий представляют собой линейный — постоянный характер и не имеют экстремумов, ранее отмеченной в литературе [2, 3]. Это, видимо, связано со спецификой кристаллизации сплавов эвтектических систем.

Литература

1. В.С.Фоменко. Справочник. Фотоэмиссионные свойства материалов. Киев. Наукова думка. 1981. 338 с.
2. Б.Б.Алчагиров, Х.Х.Калажоков, А.Н.Керефов, Х.Б.Хоконов. / Физика межфазных явлений, Нальчик, КБГУ, 56 (1980).
3. Б.Б.Алчагиров, Х.Х.Калажоков, Х.Б.Хоконов. // Поверхность. Физика, химия, механика, № 7. 49 (1982).
4. О.И.Куршев, М.Д.Шебзухов. Нальчик. // Вестник КБГУ, серия физическая. КБГУ. Выпуск, 5. 10. (2000).
5. И.К.Кикоин. Таблицы физических величин. М.: 1976. 1006 с.
6. З.Х.Калажоков, З.Х.Калажоков (мл.), Х.Х.Калажоков, Х.Б.Хоконов. Определение работы выхода электрона методом Фаулера. Нальчик, КБГУ. 23. 2007.
7. Р.Бэррер. Диффузия в твердых телах. М.: 1948. 504 с.

ВЛИЯНИЕ СЛЕДОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЩЕЛОЧНЫХ
МЕТАЛЛОВ НА ВЕЛИЧИНУ ПОВЕРХНОСТНОГО
НАТЯЖЕНИЯ ЧИСТОГО ЖИДКОГО ИНДИЯ

Шебзухов М.Д.

Кабардино-Балкарский госуниверситет, Нальчик

Индий является компонентов многих сплавов, используемых в качестве припоев в электронике. Для улучшения смачиваемости паяемых материалов припоями, в ряде случаев, применяются пары щелочных металлов. Сплавы щелочных металлов обладают уникальным сочетанием ряда физико-химических свойств, обуславливающих широкие возможности для их использования в различных областях новой техники и технологии [1], что и обуславливает необходимость подробного изучения их свойств. Количество работ имеющих в литературе исследований, посвященных сплавам щелочных металлов невелико, и не отвечают требованиям практического использования этих материалов [2].

Настоящая работа посвящена исследованию влияние следовых концентрации (паров) щелочных металлов на поверхностное натяжение (ПН) чистого индия.

Как известно [3-6], малые добавки щелочных металлов значительно уменьшают ПН жидких растворов легкоплавких металлов.

В работе [7] нами показано, что малые добавки щелочного металла к индию приводят также к резкому снижению работы выхода электрона. В этой работе приводятся результаты исследования влияния паров и малых добавок щелочных металлов на ПН жидкого индия. Приготовление растворов проводили в вакууме порядка 10^{-6} Па. Сначала готовили сплав, содержащий несколько процентов щелочного металла, затем этот сплав-раствор использовался в комбинированном приборе для получения разбавленных растворов. К чистому индию добавляли готовый раствор с известной концентрацией щелочного металла.

Исходные металлы: индий высокой чистоты марки In – 00, а щелочные металлы с содержанием 99,99 % основного металла.

Измерения проводили методом большой капли в цельнопаянных стеклянных ячейках в атмосфере собственных насыщенных паров. Сплавы готовили в приборе без нарушения вакуума. Термовакuumную обработку (обезгаживание) стеклянных приборов проводились в вакууме при температуре порядка 500 °С.

Результаты измерений влияния следовых концентрации (пары щелочного металла) на ПН индия приведены на рис. 1.

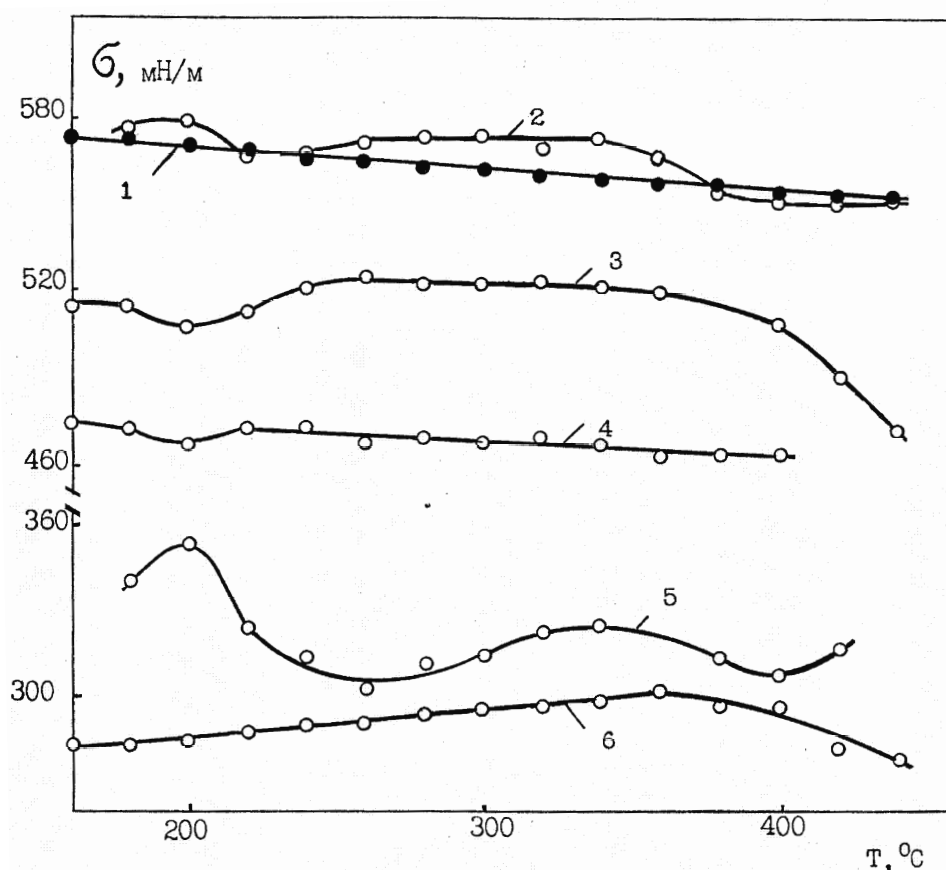


Рис. 1. Политермы поверхностного натяжения чистого индия (1) и индия в насыщенных парах лития (2), калия (3), натрия (4), рубидия (5) и цезия (6)

Из рисунка видно, что уже само присутствие в приборе сплава с добавками щелочного металла (кроме случая с литием) приводит к резкому уменьшению ПН жидкого индия.

Например, в атмосферной среде — пары цезия ПН чистого индия уменьшается больше чем в два раза. Этим самым не подтверждается результаты работы [6], в которой утверждается, что присутствие лигатуры в приборе не влияет на величину ПН чистого металла — растворителя.

Сложный ход политермы индия в парах щелочных металлов (см. рис.1) объясняется адсорбцией щелочного металла на поверхности расплава индия с последующим образованием и растворением (при повышении температуры) интерметаллидов. То, что ПН индия в атмосферной среде пары калия при соответствующих температурах больше чем в парах натрия, видимо, объясняется образованием наиболее термостойких интерметаллидов в системе индий — калий, чем индий — натрий.

На рис. 2 и 3 приведены изотермы ПН индия со щелочными металлами. Уменьшение ПН индия (рис. 2, кривая 1) с увеличением концентрации лития объясняется адсорбцией последнего из объема на поверхность расплава. Образование монослоя лития сопровождается диффузией лития в объем

расплава и в процессе адсорбции и диффузии в приповерхностном слое при установлении равновесного состояния образуется определенная концентрация, которая соответствует минимуму на кривой 1 рис. 2. В работе [8] нами указано на сложном характере температурной зависимости ПН в бинарных системах индий- литий, индий — калий.

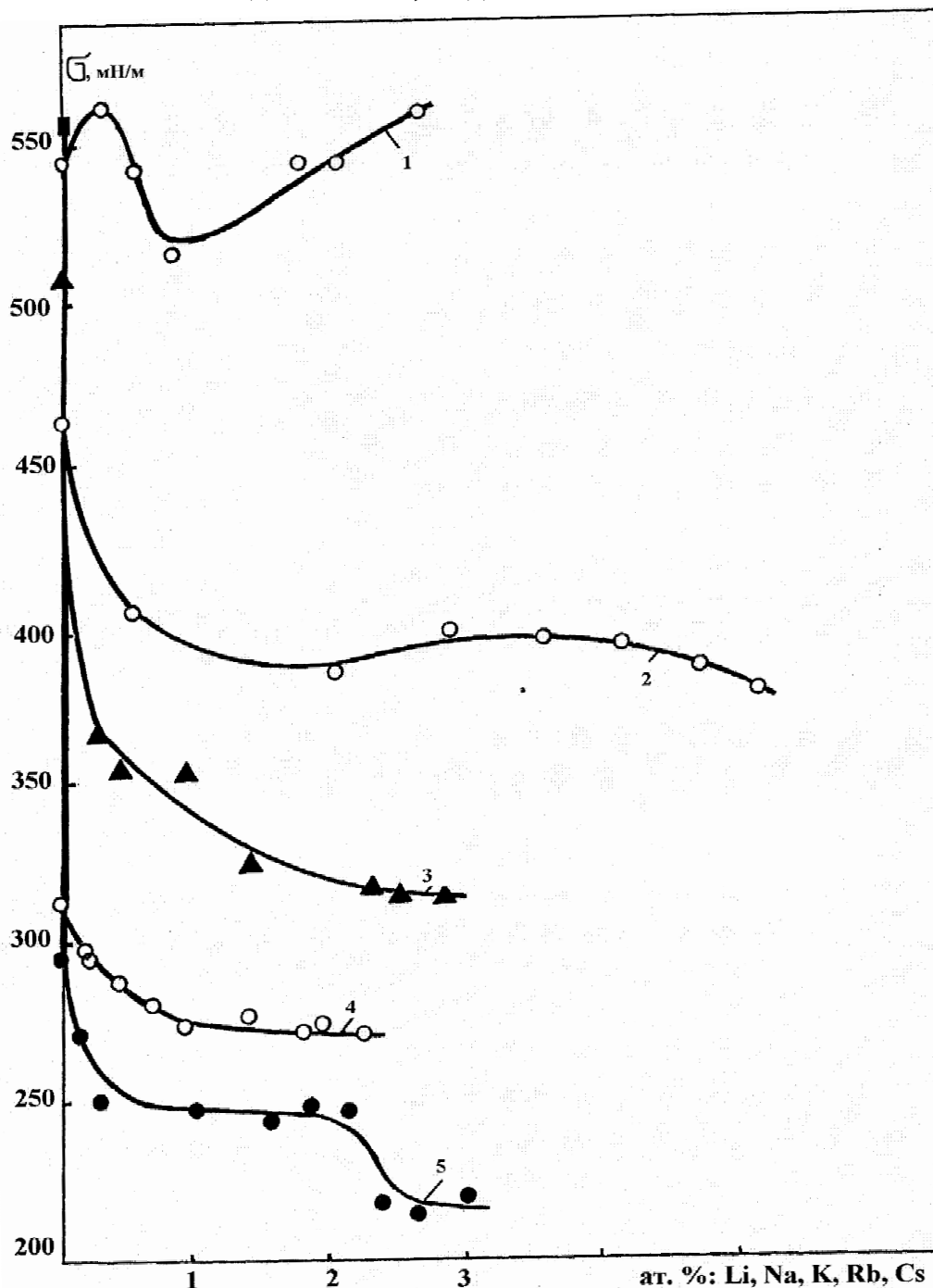


Рис. 2. Изотермы ПН при 400 °С двойных сплавов индия с щелочными металлами: 1 — с литием; 2 — с натрием; 3 — с калием; 4 — с рубидием; 5 — с цезием; ■ на оси σ — ПН чистого индия при 400 °С

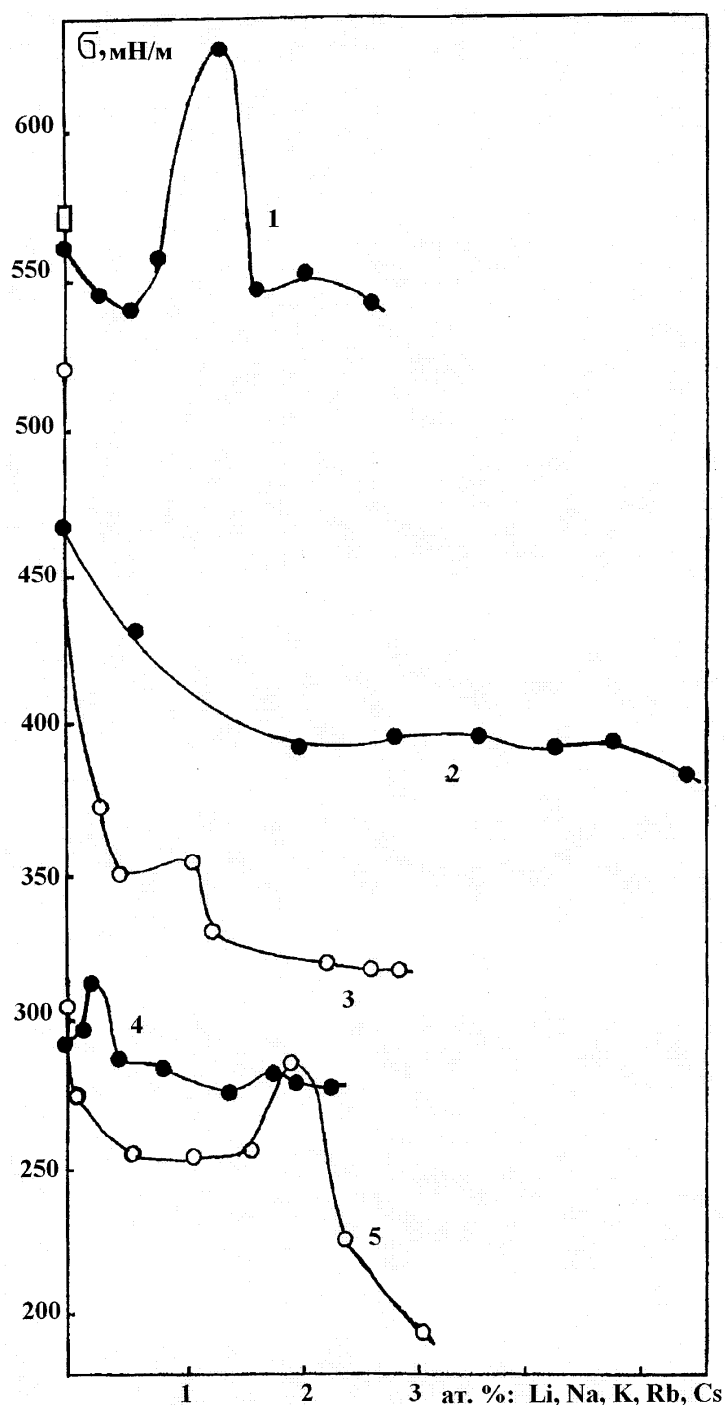


Рис. 3. Изотермы ПН при 360 °С двойных сплавов индия с щелочными металлами: 1 — с литием; 2 — с натрием; 3 — с калием; 4 — с рубидием; 5 — с цезием; □ на оси σ — ПН расплава чистого индия при 360 °С в среде собственного насыщенного пара

Как показано в работе [9], объем интерметаллидов системы индий — щелочной металл меньше аддитивного атомного объема. Поэтому можно предположить, что образование на поверхности расплава интерметаллидов всегда приводит к «оголению» участка «островок» — поверхности, на ко-

торой происходит адсорбция щелочного металла и может продолжаться процесс образования интерметаллидов.

Обогащение приповерхностного слоя щелочным металлом приводит к образованию интерметаллидов, которые и определяют изменение ПН (кривые 1, 3, 4 и 5 на рис. 3). Резкое уменьшение ПН на в этих случаях, видимо, связано с эвтектическим контактным плавлением компонентов расплава (образование интерметаллидов разного состава и чистых веществ) соответствующего состава расплава.

Как видно на рис. 1, 2 и 3: Политермы и изотермы с участием лития имеют сложный характер, который можно объяснить образованием в бинарной системе индий – литий высокотемпературных химических соединений. Величина ПН всех расплавов изученных систем индий – натрий, калий, рубидий, цезий значительно меньше, чем для чистого индия. Это показывает, что натрий, калий, рубидий и цезий являются поверхностноактивными к индию.

Выводы. Резкое уменьшение ПН чистого расплава индия уже при следовых концентрациях (пары) щелочного (кроме лития) металла на графиках температурной и концентрационной зависимости объясняется большой поверхностной активностью последних, а экстремумы связаны с их уникальной химической активностью, образованием на поверхности высокотемпературных интерметаллидов и контактным плавлением компонентов на поверхности расплава.

Литература

1. Э.Э. Шпильрайн, К.А. Якимович, Е.Е. Тоцкий, Д.А. Тиморт, В.А. Фомин. Теплофизические свойства щелочных металлов. / Под ред. Кирилина В.А. Стандарты, М.:793, (1970).
2. М. Е. Дриц, Л.Л. Зусман. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов. Металлургия. 248. (1986).
3. З. В.Б. Лазарев, Ю.И. Малов, Г.А. Шарпатая. // ДАН СССР. Т. 178, № 2, 355. (1968).
4. В.Б. Лазарев, Ю.И. Малов, Г.А. Шарпатая. В кн. Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах. Киев: 57, (1971).
5. А.М. Сухман. / Сб.: Физико-химические исследования металлов и сплавов. Свердловск: Выпуск 29. 47, (1974).
6. В.Ф. Каливердов, Н.К. Голубев. // Сб. Физика поверхностных явлений в расплавах. Грозный: Ч. 1. 184, (1977).
7. С.Н. Задумкин, Ю.И. Малов, М.Д. Шебзухов. В Сб.: К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах. Орджоникидзе. 48, (1974).
8. Б.Б. Алчагиров, Х.Б.Хоконов, М.Д. Шебзухов. Расплавы. № 5. 102, (1989).
9. R. Thummel und W. Klemm. Z. anorg, Chem. B. 376, № 1. 44. (1970).

СЕКЦИЯ 2

ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ МАТЕРИАЛОВ И СТРУКТУР И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ПЛЕНОК НАНОРАЗМЕРНОЙ ТОЛЩИНЫ
Тешев Р.Ш.¹, Хамдохов Э.З.¹, Куликаускас В.С.²,
Черных П.Н.², Ильичев Э.А.³

¹Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

²НИИ ядерной физики МГУ, Москва

³ФГУП «НИИ Физических проблем им. Ф.В. Лукина», Зеленоград

В настоящее время возрос интерес к металлическим пленкам наноразмерной толщины для микроэлектронных применений [1]. Вместе с тем в литературе нет достаточной информации о методах их получения.

В настоящей работе приведены результаты получения пленок никеля и титана наноразмерной толщины для автоэмиссионных катодов на основе углеродных материалов. Выбор объектов для исследования обусловлен тем, что Ti улучшает адгезию углеродной пленки к подложке, а Ni является катализатором при росте углеродных нанотрубок.

Последовательное нанесение пленки Ti, а затем пленки Ni на поликоровую подложку осуществлялось на установке УВНИПА-1-001. Пленка Ti была получена методом вакуумно-дугового распыления титановой мишени, а пленка никеля — методом термического испарения. В процессе напыления образец находился на вращающейся карусели. При достижении заданной толщины пленки процесс осаждения прекращался с помощью заслонки.

Анализ структуры полученных пленок был проведен методом обратного рассеяния ионов гелия на ускорителе НИИЯФ МГУ.

На рис. приведен спектр обратного рассеяния ионов гелия с энергией 1500 кэВ, рассеянных от поликоровой подложки с пленками никеля и титана.

На спектре видны пики обратного рассеяния ионов гелия на атомах никеля и титана.

Расчет, проведенный на основании полученных экспериментальных данных, показал, что двухслойная металлическая пленка Ti — Ni имеет толщину 15 нм.

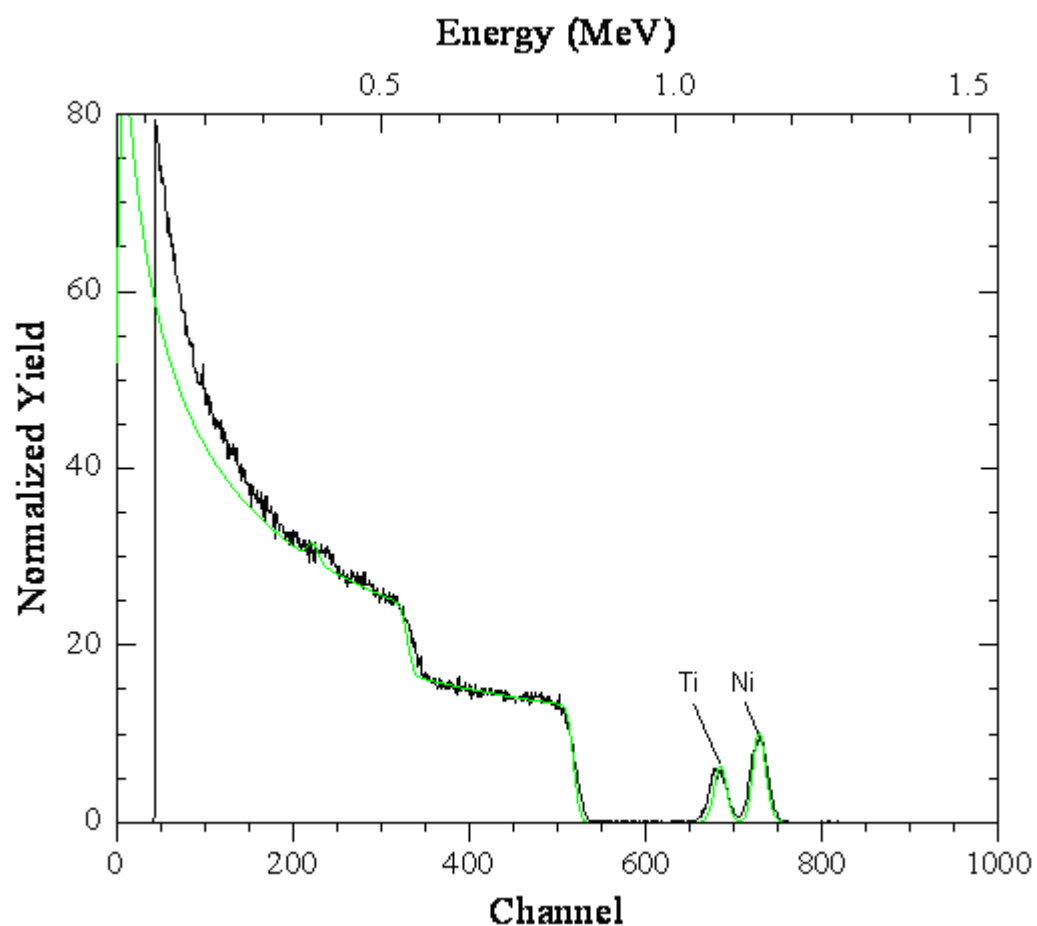


Рис. Спектр обратного рассеяния ионов гелия от поликорровой подложки с пленками Ti и Ni

Литература

1. Нанонаука и нанотехнологии. Энциклопедия систем жизнеобеспечения, Москва, 2010.

КАПСУЛИРОВАНИЕ ПОРОШКОВ ДВОЙНЫХ КАРБИДОВ
МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННЫХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ ИЗ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ
В ОБОЛОЧКУ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Аппаева Е.Ю., Кучмезова Ф.Ю.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Одно из наиболее актуальных направлений в современном химическом материаловедении является получение материалов на основе карбидов вольфрама в матрице из металлов триады железа. Известно, что карбиды вольфрама и молибдена обладают значительной твердостью, и, в то же время, материалы из них получаются весьма хрупкими. Поэтому в химическом материаловедении используют металлический кобальт и никель, как материал-связку.

Отсюда вытекает необходимость получения материалов на основе карбидов вольфрама (молибдена) в (кобальтовой) никелевой матрице.

Для достижения поставленной цели мы решали следующие задачи:

1. Провести исследование электрохимического поведения вольфраматно-молибдатно-карбонатного расплава.
2. Провести исследование электрохимического поведения вольфраматно-молибдатно-карбонатного расплава с ионами металлов триады железа и исследовать процессы легирования двойных карбидов молибдена и вольфрама металлами триады железа в оксидных расплавах.
3. Исследовать возможность химического капсулирования порошков карбидов вольфрама и молибдена в кобальтовой (никелевой) «оболочке».

Техника и методика проведение экспериментов

Для исследования механизма электровосстановления тугоплавких металлов (W, Mo), а также для анализа катодных продуктов использовали следующие методы:

- вольтамперометрия, при различных скоростях поляризации (стационарный и нестационарный режим);
- циклическая вольтамперометрия с быстрым изменением потенциала;
- потенциостатический и гальваностатический электролиз;
- рентгенофазовый метод изучения фазового состава продуктов;
- рентгенофлуоресцентный элементный анализ;
- анализ на содержание углерода.

Вольтамперометрические методы изучения электрохимических процессов являются наиболее распространенными и информативными для изучения последовательных и параллельных электрохимических процессов.

Методом исследования электродных процессов протекающих при электрохимическом синтезе двойных карбидов вольфрама и молибдена нами выбрана одиночная и циклическая вольтамперометрия. В вольтамперометрии с линейной разверткой напряжение изменяется между двумя предельными значениями с постоянной скоростью. Это изменение может быть однократным или циклическим в виде треугольных волн, причем проводятся измерения соответствующего тока. Этот метод часто используется для получения количественных или полуколичественных представлений об электродной системе. По вольтамперометрическим кривым можно приблизительно проверить обратимость электродной системы, выяснить, имеет ли место многостадийность, распознать фарадеевский и нефарадеевский адсорбционно-десорбционный процессы и с помощью циклической вольтамперометрии определить электроактивные промежуточные соединения.

В наших исследованиях вольтамперные зависимости получали с помощью электрохимического комплекса PAR 2273 (США, фирма Princeton Applied Research) согласованного с компьютерной системой управления.

Рентгенофазовый анализ образцов синтезированных соединений проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6.0. Съемка велась в интервале углов θ $10 \div 90^\circ$ с заданным шагом 1° в минуту при точности измерения углов дифракции 0,005 градуса. Для уточнения параметров решетки отдельные отражения были пересняты при скорости $0,5^\circ/\text{мин}$. Время экспозиции 1 с.

Элементный анализ, полученных образцов проводили на элементном рентгенофлуоресцентном анализаторе Спектроскан МАКС-GV.

Экспериментальная часть

Электрохимическое поведение вольфраматно-молибдатно-карбонатного расплава

Карбонат лития в вольфраматном расплаве восстанавливается при потенциале $-(1,0 \div 1,3)$ В. Следовательно для совмещения потенциалов выделения углерода, молибдена и вольфрама которое необходимо для реализации электрохимического синтеза двойного карбида молибдена и вольфрама, требуется управление факторами, влияющими на скорость восстановления углерода. В исследуемой системе этим условием является концентрация Li_2CO_3 . При добавлении в вольфраматно-молибдатный расплав Na_2WO_4 — Li_2WO_4 (20,0 моль. %) — Li_2MoO_4 (20,0 моль. %) карбоната лития (рис. 1, кривая 2) перед волной совместного электровосстановления ионов MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} координированных катионом лития (рис. 1, кривая 1) появляется в области более положительных потенциалов $-(1,1 \div 1,3)$ В волна восстановления карбонат-ионов, координированных катионом лития. С увеличением концентраций карбоната лития (рис. 1, кривая 3). Эти волны сливаются в одну растянутую по оси потенциалов волну совместного выделения углерода, молибдена и вольфрама.

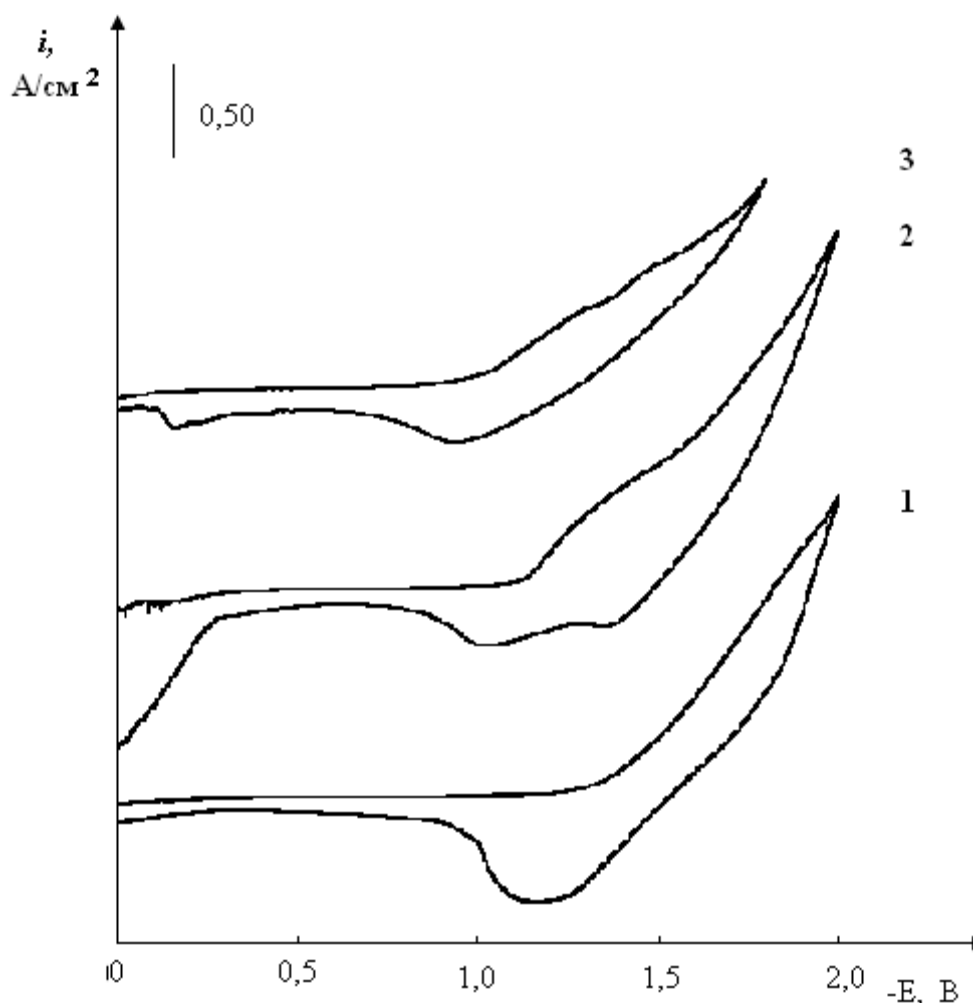
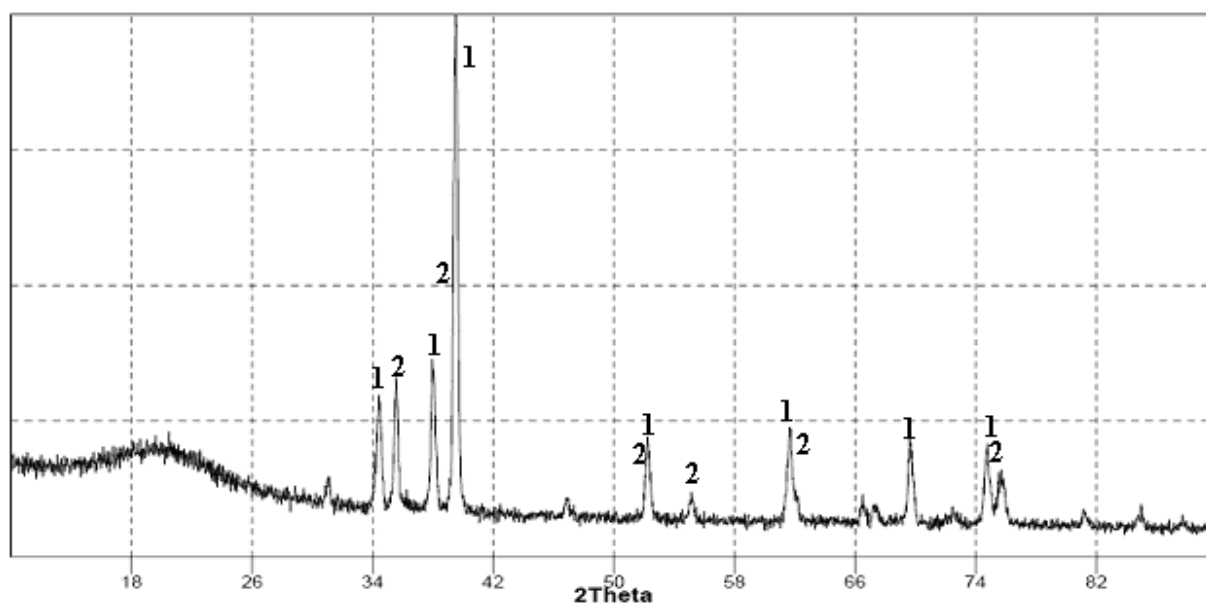


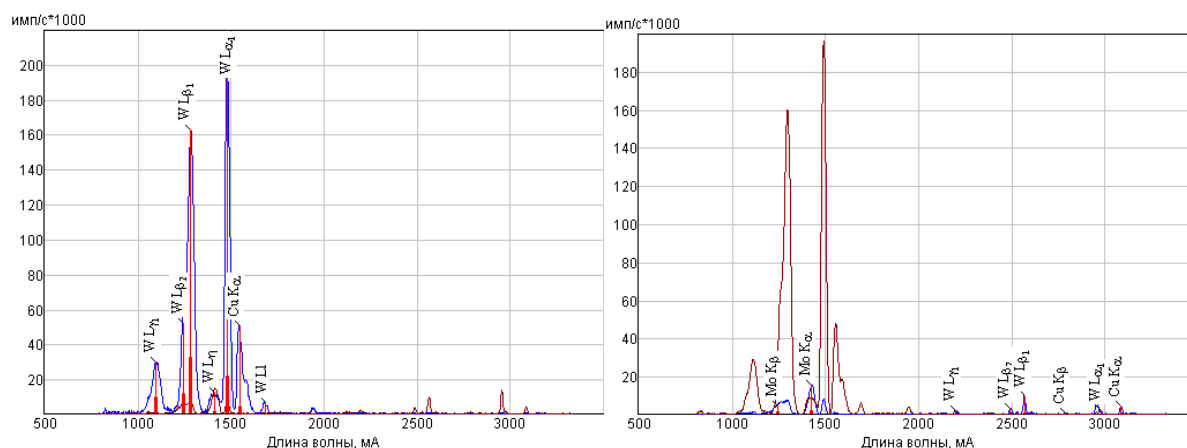
Рис. 1. Вольтамперные зависимости расплава Na_2WO_4 — Li_2WO_4 (20,0 моль. %) — Li_2MoO_4 (20,0 моль. %) при последовательном добавлении Li_2CO_3 , моль. %: 1 — 0; 2 — 5,0; 3 — 20,0. $T=1123$ К. Катод — Pt; электрод сравнения — Pt, O_2 ; анод — Pt

При добавлении карбоната лития в вольфраматно-молибдатный расплав изменяется также форма волны анодного растворения катодного продукта. На анодной части наблюдается волна растворения металлической фазы карбида, а при потенциалах $-(0,250 \div 0)$ В появляется волна растворения углерода.

Рентгенофазовый анализ гальваностатического электролиза расплавленной системы Na_2WO_4 — Li_2WO_4 (10,0÷20,0 моль. %) — Li_2MoO_4 (5,0÷20,0 моль. %) — Li_2CO_3 (5,0÷10,0 моль. %) в интервале плотностей тока $0,050 \div 1,0$ А/см² показал наличие в катодном осадке фазы двойного карбида $(\text{Mo,W})_2\text{C}$. (рис. 2). При плотностях катодного тока до $0,1 \div 0,15$ А/см² образуются двойные карбиды в виде сплошного осадка, а при более высоких плотностях тока получают порошки двойных карбидов.



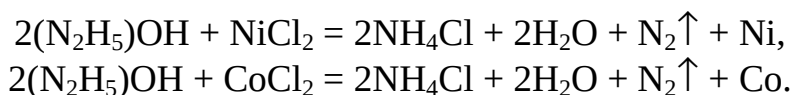
Рентгенофлуоресцентный анализ катодных осадков карбидов вольфрама и молибдена подтвердил наличие элементов вольфрама и молибдена (рис.3).



Химическое капсулирование порошков двойных карбидов молибдена и вольфрама в оболочку из металлического никеля и кобальта

Восстановление солей никеля (кобальта) гидразином при обычных условиях протекает очень медленно.

Однако при добавлении к щелочным растворам тартрата или аммиаката никеля незначительных количеств таких катализаторов как платина или палладий, образование металлического никеля происходит легко. Для объяснения этого факта было высказано предложение, согласно которому каталитическое действие таких благородных металлов как платина или палладий, состоит в том, что они обуславливают диссоциацию гидразина на азот; аммиак и «активный» водород, который восстанавливает затем соли никеля. Каталитическое действие таких благородных металлов было использовано в процессе приготовления металлического никеля. Однако известно, что карбиды вольфрама и молибдена также являются соединениями, проявляющими каталитическую активность во многих реакциях окисления спиртов и так далее, и используются в замен дорогостоящих катализаторов на основе благородных металлов. В проведенных нами исследованиях мы не использовали катализаторы на основе благородных металлов. И, так как задача наша состояла в капсулировании наночастиц карбида вольфрама и молибдена никелем и кобальтом, то исключалась необходимость использования катализаторов реакций восстановления солей никеля и кобальта, то есть сами частицы карбидов вольфрама способны катализировать эту реакцию. Реакцию восстановления солей никеля и кобальта гидразином (гидратом гидразина) можно описать в упрощенном виде следующей схемой:



Для обеспечения максимально равномерного покрытия (капсулирование) частиц карбидов металлическими никелем и кобальтом, а также для ускорения окислительно-восстановительного процесса, реакцию проводили при непрерывном перемешивании реакционной смеси в течение двух часов.

После окончания реакции осадок карбидов вольфрама и молибдена, покрытые соответствующими металлами (Ni, Co) тщательно отмывали горячей дистиллированной водой.

Результаты элементного рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов показали возможность успешного капсулирования частиц карбидов вольфрама и молибдена восстановлением солей никеля (кобальта) гидразином.

На рис. 4 и 5 представлены результаты рентгенофлуоресцентного анализа образцов двойного карбид вольфрама и молибдена W-Mo-C, капсулированного Co и Ni.

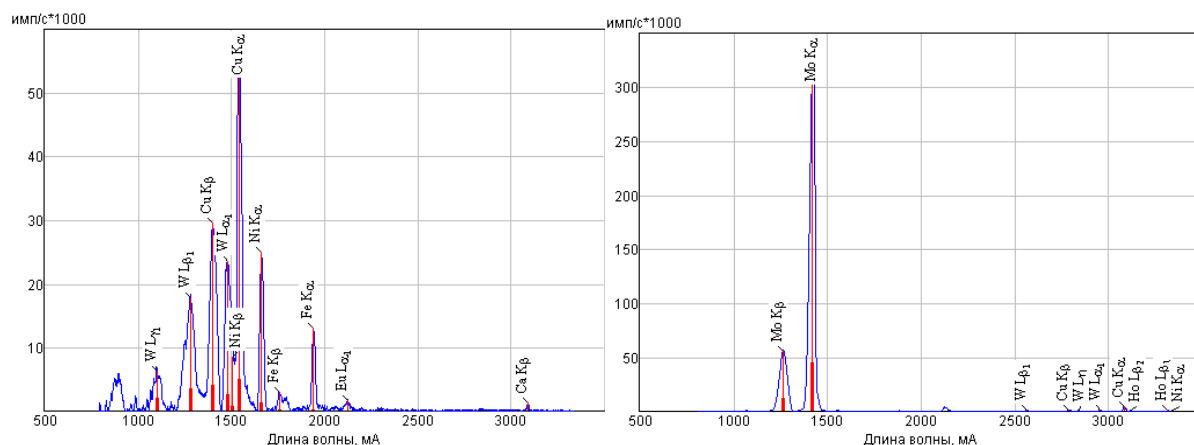


Рис. 4. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ образцов двойного карбида и молибдена, капсулированного Ni

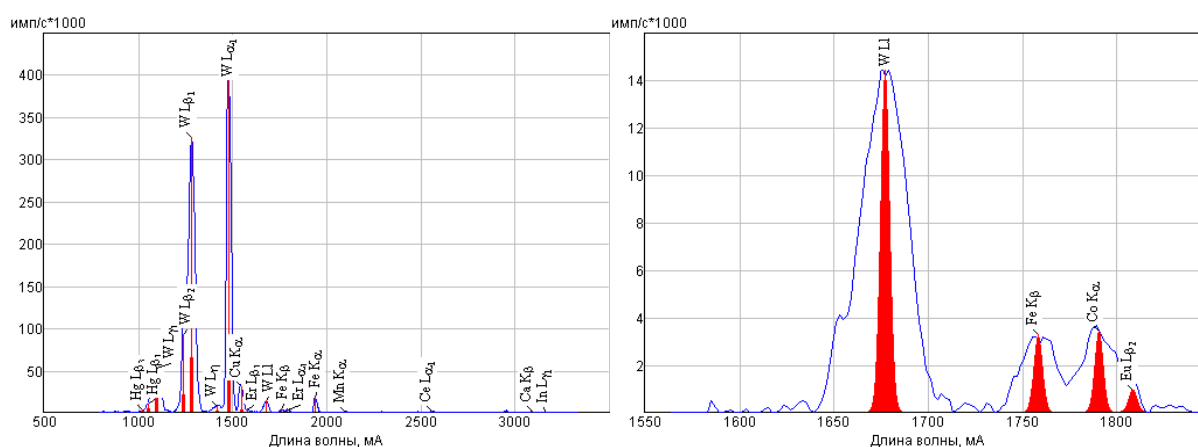


Рис. 5. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ образцов полукарбида молибдена, капсулированного Co

Выводы

1. Проведено исследование электрохимического поведение вольфраматно-молибдатно-карбонатного расплава и установлены оптимальные потенциалы совместного электровыделения вольфрама, молибдена, углерода и металлов триады железа в данном расплаве.
2. Исследованы процессы легирования двойных карбидов молибдена и вольфрама металлами триады железа в оксидных расплавах совместным электровосстановлением вольфрама, углерода и кобальта (никеля).
3. В результате химического капсулирования получены порошки карбидов вольфрама и молибдена в кобальтовой (никелевой) «оболочке».

Работа выполнена в рамках выполнения государственного контракта № 16.740.11.0523 в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (мероприятие 1.2.1 — II очередь).

Экспериментальные данные получены с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» в рамках государственного контракта № 16.552.11.7045.

МЕХАНИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ХРОМА
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ И ОТЖИГА

Асташенкова О.Н., Корляков А.В., Дубровин А.С.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург

Высокие внутренние механические напряжения в пленках являются одной из причин их растрескивания и отслаивания от подложек. Существенное влияние механические напряжения оказывают на характеристики микромеханических приборов, выполненных на основе тонких пленок. Формирование остаточных механических напряжений в пленках, в первую очередь, определяется твердофазными процессами, изменяющими параметры структуры и состав пленки, при ее получении и дальнейшей обработки [1].

В данной работе исследовались условия формирования механических напряжений в тонких пленках хрома (100 нм) при изменении параметров магнетронного нанесения и отжига. Структура поверхности пленки контролировалась с помощью оптического микроскопа высокого разрешения и атомно-силового микроскопа. Состав пленок определяли методом РСМА. Внутренние механические напряжения пленок определялись по методике, разработанной в Центре микротехнологии и диагностики СПбГЭТУ, основанной на получении зависимости прогиба мембраны, сформированной на основе тонкой пленки от подаваемого на нее статического давления [2].

Проведено исследование влияния давления рабочего газа (Ar), температуры осаждения и длительности процесса на величину остаточных механических напряжений в пленках. По результатам экспериментальных исследований для пленок хрома толщиной 100 нм прослеживается зависимость механических напряжений от температуры подложки при нанесении (рис.), которая имеет максимум при температурах около 200 °С. При этом заметна корреляция механических напряжений пленки и ее проводимости. Анализ состава пленки показал заметное наличие кислорода, который сказывается на изменении сопротивления пленки. Полученная зависимость напряжений от температуры может быть связана с процессами обратной диффузии кислорода из объема пленки при цикличном характере ее нанесения, а также процессами адсорбции и десорбции газа на поверхности пленки в процессе роста.

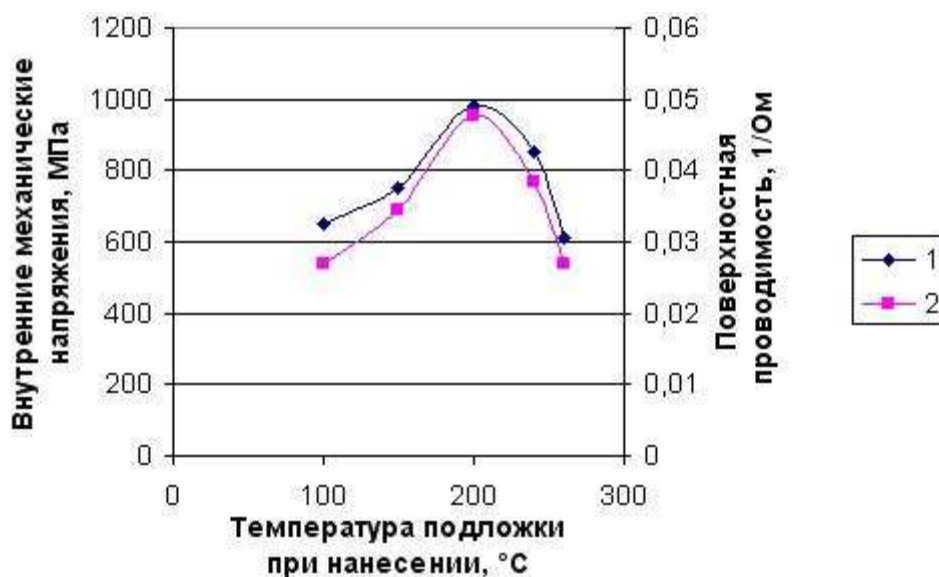


Рис. Экспериментальная зависимость внутренних механических напряжений (1) и поверхностной проводимости (2) пленки хрома толщиной 100 нм от температуры подложки при нанесении пленки

Полученные пленки отжигались в вакууме до температуры 900 °C. При этом структура пленки из мелкокристаллической становилась крупнокристаллической. Внутренние механические напряжения и электрическая проводимость отожженных пленок значительно возрастали. После термического отжига в вакууме зафиксировано снижение содержания кислорода в пленках хрома.

В результате проведенных исследований влияния технологических параметров роста и термической обработки металлических пленок на величину остаточных механических напряжений на примере тонких пленок хрома, показана значительная роль процессов диффузии и «ухода» примеси (кислорода) из объема металлической пленки.

Литература

1. Tamulevičius, S. Stress and strain in the vacuum deposited thin films. // Vacuum. – 1998. – v. 51, n. 2. – p. 127—139.
2. Корляков А. В. Сверхтонкие мембраны в микросистемной технике. / Нано- и микросистемная техника. № 8 (85) 2007 г. с. 17—26.

УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ АВТОЭМИССИОННЫХ ТОКОВ

Тешев Р.Ш.¹, Хамдохов З.М.¹, Хамдохов Э.З.¹,
Ильичев Э.А.², Петрухин Г.Н.²

¹Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

²ФГУП «НИИ Физических проблем им. Ф.В. Лукина», Зеленоград

В настоящее время существует потребность в автоэмиссионных катодах на основе углеродных материалов с плотностью тока не менее 10 А/см^2 при выходной мощности в несколько киловатт.

Для проведения поисковых исследований, направленных на решение этой задачи, нами изготовлена высоковакуумная установка для измерения автоэмиссионных токов (рис. 1).

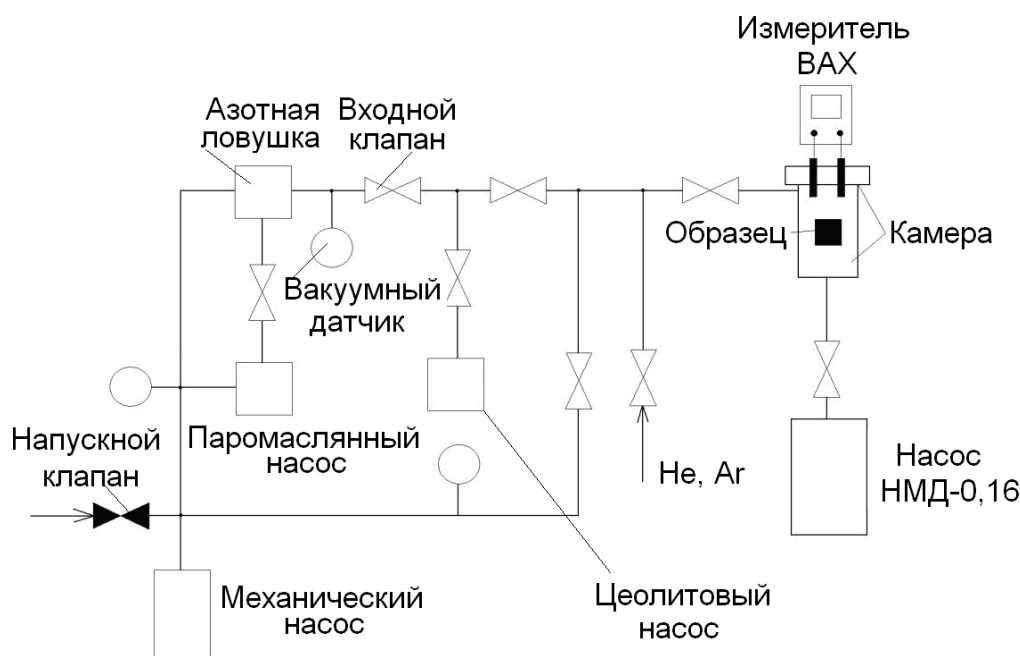


Рис. 1. Схема установки для исследования автоэлектронной эмиссии

Вакуумная система установки, оснащенная магнеторазрядным насосом, обеспечивает внутри камеры вакуум $10^{-6} \div 10^{-7}$ Па.

В настоящей работе исследовалась вольтамперная характеристика диодной структуры, где катодом являлась углеродная пленка, а анодом — металлический электрод, расположенный перпендикулярно катоду. Принцип действия диода на основе углеродной пленки следующий: если на углеродную пленку подается отрицательное напряжение, то из пленки на анод излучается пучок электронов, следовательно, ток в системе идет. При другой полярности углеродная пленка заряжается положительно, электронная эмиссия из нее невозможна, и ток в системе не идет.

На рис. 2 показана ВАХ диодной структуры с тонкопленочным углеродным эмиттером, полученным в ФГУП «НИИ Физических проблем им. Ф.В. Лукина». Площадь излучающей поверхности пленки равна $0,8 \text{ мм}^2$, расстояние от анода до катода равно 100 мкм . Измерение ВАХ проводилось с помощью измерителя характеристик полупроводниковых приборов Л2-56.

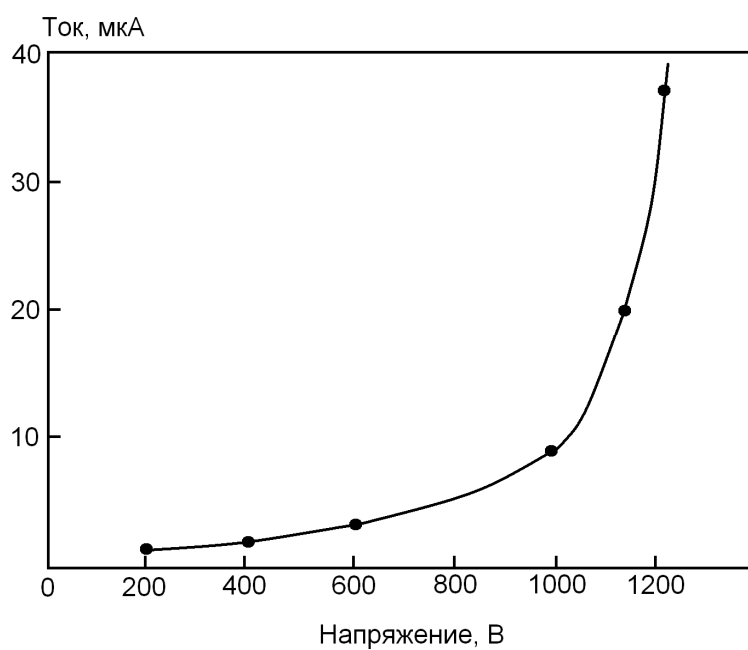


Рис. 2 ВАХ диода с тонкопленочным углеродным катодом

Из рисунка видно, что автоэлектронная эмиссия зависит от напряжения по экспоненциальному закону, т.е. автоэмиссионный ток следует закону Фаулера — Нордгейма.

Литература

1. Ильичев Э.А. и др. Особенности транспорта и накопления атомов углерода в каталитических наноразмерных объектах с радиальной симметрией. / Материалы III международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», Нальчик, 2010, с. 14—18.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ 20 В
ДЕМЕРКУРИЗИРУЮЩИХ РАСТВОРАХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ
В ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Успажиев Р.Т., Шапиев С.Т., Маглаев Д.З.,
Матиев А.Х., Мокаева Н.И., Шапиев Т.С.

Комплексный НИИ РАН, Грозный
Грозненский государственный нефтяной
Технический университет, Грозный
Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
e-mail: shapiev@rambler.ru

Изделия из железа и его сплавов являются, как известно, основным материалом оборудования, которое широко применяется в современной технике. При проведении демеркуризационных работ (работы по очистке от ртути) поверхность металлов подвергается коррозионному воздействию.

Цель работы заключалась в сравнении коррозионной активности демеркуризаторов и растворении в них стали марки 20, используя электрохимический метод.

Для измерений использовали потенциостат ПИ-50-1 в комплекте с трехэлектродной ячейкой. Электрод сравнения — платиновый. Температура в опытах 295 К. В ячейку заливали растворы исследуемых составов: водный раствор, содержащий бихромат калия, азотную кислоту и тиосульфат натрия, а также водный 10 % раствор хлорного железа.

Рассмотрим процессы анодного поведения стали в средах.

Анодная поляризационная кривая для анода в данной среде представляет собой прямую. На скорости процессов растворения, которые лимитируются электрохимическими стадиями, влияет, видимо, не только электродный потенциал, но и, возможно, состав раствора, т.е. анионы хлора. Подобные явления нашли объяснения, благодаря теории Я.М. Колотыркина, согласно которой электрохимические реакции ионизации атомов металла, как правило, включают стадии химического или адсорбционно-химического взаимодействия поверхностных атомов металла с анионами хлора. При этом не исключено образование промежуточных или устойчивых комплексов железа с компонентами состава в электрохимической стадии [4]. Сталь анодно активизируется, и ионы металла покидают кристаллическую решетку, переходя в раствор электролита. Скорость анодного растворения растет из-за присутствия в растворе аниона хлора. Ионы хлора содержащиеся в растворе электролита активируют и облегчают процесс растворения.

Стандартный потенциал железа равен $-0,44$ В. В исследуемой среде потенциал коррозии стали равен $-0,850$ В, плотность тока коррозии равна 40 мА/см^2 .

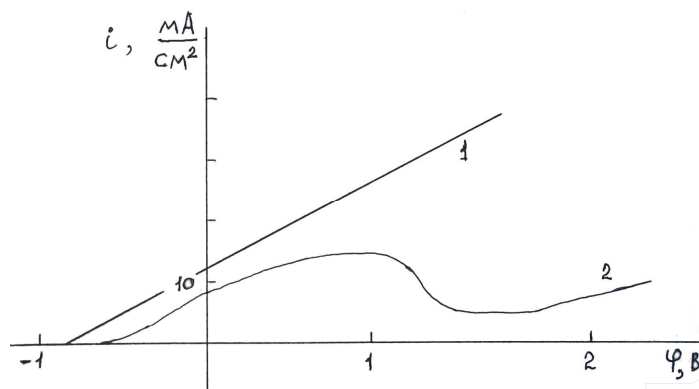
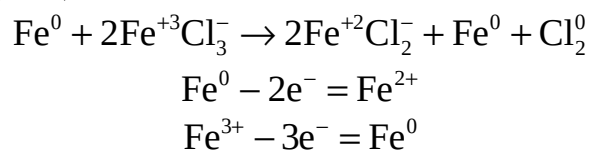


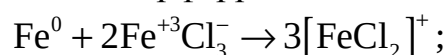
Рис. Поляризационные кривые стали в демеркуризирующих средах: 1 — 10 %-й раствор хлорида железа; 2 — раствор 304

Растворение анода в 10 %-м растворе хлорного железа может быть представлено следующей схемой:

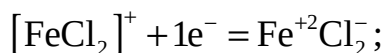


путем последовательного отщепления электронов, т.е в несколько последовательных стадий:

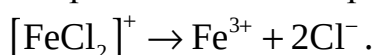
1) адсорбция анионов хлора на поверхности железа с образованием поверхностного комплекса дихлорферрата



2) электрохимическая стадия, определяющая скорость процесса перехода комплекса в раствор с восстановлением железа



3) распад комплекса на простые ионы с образованием очага коррозии

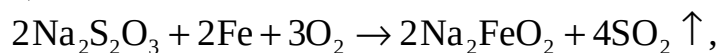


Потенциал коррозии анода в среде раствора 304 равен $-0,600$ В. По виду кривой поляризации сталь склонна к пассивности — состояние электрода, при котором не происходит заметного разрушения металла в исследуемой среде.

Явлению пассивации посвящено немало работ, но до сих пор среди исследователей существуют противоречия в вопросах механизма данного явления.

С точки зрения термодинамики смещение потенциала электрода в положительную область должно приводить к увеличению термодинамической вероятности протекания электрохимической реакции растворения металла. Судя по виду поляризационной кривой, этого не происходит. Как видно, при анодной поляризации первоначально на участке, который характеризует область активного растворения стали, наблюдается рост плотности тока коррозии. При этом на поверхности металла протекают анодные процессы ионизации и переход в раствор ионов железа. При более положительных потенциалах происходит отклонение от прямолинейной зависимости и появляется область, где значения тока мало зависят от потен-

циала. Это явление можно связывать с образованием солевой пленки. На поверхности электрода, возможно, начинается образование защитного слоя, при плотности тока 14 мА/см^2 и потенциале $0,7 \text{ В}$. Этот процесс определяется реакцией:

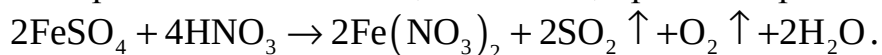


т.е. на поверхности образуется солевая пленка, скорее всего, из-за недостаточно быстрого отвода от поверхности ионов металла. Вблизи электрода создается определенная концентрация ионов Fe^{2+} , так что произведение активности ионов Fe^{2+} и SO_4^{2-} , превышает величину произведения растворимости соли и образуется осадок. При этом процесс активного растворения стали, видимо, тормозится за счет того, что площадь анода все более блокируется пассивной адсорбционной пленкой.

При $i=14 \text{ мА/см}^2$ и потенциале $1,02 \text{ В}$ скорость процесса достигает максимума и торможение анодного процесса превалирует над анодным растворением.

На участке, где происходит падение плотности тока, скорость роста защитной пленки превышает скорость ее химического растворения, что приводит к снижению плотности тока до 5 мА/см^2 , и сталь переходит в область пассивного состояния, несмотря на смещения потенциала в положительную область. Это явление называется самопассивацией. В области, где потенциал анода равен $1,4 \text{ В}$, большая часть поверхности стали оказывается блокированной оксидной пленкой, защитные свойства которой максимальны.

Область, где устанавливается минимальный анодный ток, не зависящий от значения потенциала анода, является участком пассивности. В области потенциалов отрицательнее 1 В , сталь растворяется в виде Fe^{2+} . При потенциалах от 1 до $1,4 \text{ В}$ в раствор, возможно, одновременно переходят ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . На участке пассивации толщина пленки может не изменяться, а скорость ее роста минимальна и почти равна скорости ее растворения в электролите. Начиная с точки С при $\varphi=1,9 \text{ В}$, анодный ток растет, но растворение стали не происходит, т.к. в анодном процессе окисляется не металл, а гидроксид - иона. Здесь, возможно, протекает реакция вида:



Таким образом, сравнительные испытания показали, что в разрабатываемом составе 304 сталь склонна к пассивности, а в растворе хлорного железа подвергается растворению.

Литература

1. Реформатская И.И. Фрейман Л.И. // Защита металлов, 2001, том 37, №5. С. 512—516.
2. Медведева М.Л. Коррозия и защита оборудования при переработке нефти и газа. М.: ФГУП, 2005. 312 с.
3. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. Москва, Мир, 1969. 459 с.
4. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита металлов. Москва, Физматлит, 2002. 336 с.

ПРОБЛЕМА РТУТНОГО ПОРАЖЕНИЯ В РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ И В СНГ И СПОСОБЫ ЕЕ РЕШЕНИЯ
Шапиев С.Т., Хоконов Х.Б., Успажиев Р.Т., Мокаева Н.И., Шапиев Т.С.

Комплексный НИИ РАН, Грозный
Кабардино-Балкарский госуниверситет, Нальчик
НИИВП «Антиртутный центр», Нальчик
shapiev@rambler.ru

Для большинства индустриальных городов России (и других стран СНГ) характерно чрезмерное сосредоточение технологически несовершенных производств различных отраслей промышленности с малоэффективными или плохо функционирующими очистными сооружениями и устаревшими системами контроля. К тому же, не всегда оправданное, в предыдущие десятилетия, наращивание промышленного потенциала привело к заметному ухудшению экологической обстановки в этих городах.

Исходя из анализа статистики МЧС, санитарных служб, а также собственного многолетнего опыта проведения исследовательских и практических демеркуризационных работ, можно констатировать, что среди экологических задач проблема ртутного загрязнения стоит и в РФ, и в СНГ на одном из первых мест. Особенно это касается крупных мегаполисов, где сосредоточено огромное количество потенциально опасных источников и очагов ртутной интоксикации даже вековой давности.

Достаточно привести несколько примеров.

В различных районах Москвы, в течение ряда лет при проведении строительных работ и реконструкции старых зданий, систематически обнаруживается немалое количество ртути [1].

В последние годы, на Павлодарском химическом заводе (Казахстан), производившем, с применением ртути, хлор и каустическую соду, в бетонных полах и окружающем грунте было обнаружено 970 тонн ртути; примерно 10 тонн ее содержалось в подземных водах. В городе была объявлена чрезвычайная ситуация, завод остановлен, а очистные работы продолжаются по сей день [2].

На Украине, точнее, в Киеве, на одном из химических заводов также обнаружено более 900 тонн ртути [3].

Это лишь отдельные случаи, связанные с производственным применением ртути, где речь идет о больших ее количествах. Еще более внушительна статистика в непромышленной сфере — медицинских, школьных и дошкольных учреждениях, в научных лабораториях вузов, где систематически происходят проливы ртути, когда бьются приборы ртутного заполнения, особенно термометры — подобных случаев десятки тысяч.

На фоне такой тревожной картины, сразу надо указать на недостаточность усилий профилактического характера со стороны администраций

и санитарно-медицинских служб регионов и городов. Речь идет о готовности к ликвидации этого опаснейшего техногенного явления — наличия в регионах и городах хоть какого-то запаса эффективных демеркуризирующих средств, планов профилактических мероприятий или просветительской работы среди населения об особой опасности ртути и ее соединений.

Традиционно используемые средства обнаружения и ликвидации ртутных загрязнений (аппаратура контроля и демеркуризирующие препараты) оказались неэффективными: чувствительность к измеряемому параметру (как правило, к концентрации ртути на поверхностях объектов или ее пара в воздухе) и воспроизводимость этих параметров контролирующей аппаратурой оставляют желать лучшего.

Так, в странах СНГ, помимо очень дорогостоящей импортной аппаратуры, используется, практически, только один тип прибора, позволяющий фиксировать пары ртути в концентрациях менее, чем $0,0003 \text{ мг/м}^3$, что укладывается в принятые в СССР, а затем и в РФ, предельно-допустимые концентрации (ПДК) для 3-х уровневой системы ПДК ртути. Однако, для такого количества очагов ртутной интоксикации, какие находятся в СНГ, одного типа прибора явно недостаточно, тем более, что в последние годы его стоимость возросла в несколько раз. Таким образом, становится вопрос о разработке доступного и дешевого ртутного анализатора; рынок сбыта для такого прибора обеспечен «пространствами» СНГ.

Есть проблема и в определении концентрации ртути непосредственно на **поверхностях** объектов, загрязненных ртутью и подлежащих демеркуризации. Дело в том, что в Санитарных законодательствах многих стран СНГ, в т. ч. и РФ, не прописаны нормативные цифры на этот счет, хотя на практике возникает такая необходимость и приходится выполнять сложные перерасчеты, чтобы получить величину массы ртути на единицу площади поверхности [4]. Здесь есть и другая сторона: наиболее известный и применяемый химический способ определения ртути — колориметрический анализ — позволяет определить ртуть в смывах с поверхности лишь до предела, равного $0,2 \text{ мкг}$ ртути в пробе. Отсюда выводы:

- а) необходима разработка новых типов ртутных анализаторов;
- б) в директивных документах должны быть приведены величины ПДК для поверхностей различных материалов, наиболее часто подвергающихся ртутному загрязнению;
- в) необходимо усовершенствовать существующие химические методы определения ртути или разработать новые, более чувствительные методики, соответствующие требованиям нормативных документов Роспотребнадзора к концентрациям ртути на поверхностях различных материалов.

К слову сказать, нами разработан метод, позволяющий в 2 раза увеличить чувствительность колориметрического анализа (до $0,1 \text{ мкг}$ и менее в пробе) [5].

Что касается препаратов для демеркуризации (очистки от ртути), традиционно используемых различными госслужбами, то они, как показывает их многолетнее применение, имеют ряд весьма негативных сторон. Главный их недостаток — препараты, хотя частично и ликвидирует ртуть, но подвергают чрезвычайно сильной коррозии все металлические конструкции и их фрагменты, находящиеся вблизи от обрабатываемого объекта, и наоборот. Примерами этого служат растворы хлорного железа, сульфиды и полисульфиды натрия, перманганаты, хлорная известь, соли йода и др.

Так, как мы сообщали в предыдущих публикациях, в 90-х годах, в Подмосковье, на некоторых предприятиях электронной промышленности были зафиксированы случаи ртутных аварий и проливов, причем уровень концентрации паров ртути в цехах предприятий доходил до 50—70 ПДК (в РФ — 0,0003 мг/м³) [1].

В других случаях, в 2004—2005 гг., также в системе электронной промышленности грубо нарушались правила техники безопасности при работе с ртутью, в результате чего персонал ИТР и рабочие цехов, выпускающих электронную аппаратуру, систематически подвергались хроническому ртутному отравлению.

Кроме того, несколько лет назад на одном из крупных предприятий электронной промышленности России был случай ртутного поражения, а затем — самостоятельная, неквалифицированная обработка пораженного ртутью помещения лаборатории, где размещалась сложная электронная аппаратура. В результате такой «демеркуризации» помещение и дорогостоящее оборудование были приведены в полную негодность.

Предложенный же нами «Состав № 102», использовавшийся в последние годы на самых разнообразных объектах, рекомендован МЧС РФ для применения на всей территории Российской Федерации. Состав сертифицирован и может быть применен для демеркуризации производственных и жилых помещений, транспортных средств, технологических участков заводов, научных лабораторий, медицинских, школьных и дошкольных учреждений [6].

Состав нашел широкое применение на ряде больших и малых объектов, пораженных ртутью, в самых различных регионах России, начиная от Кавказского региона до Дальнего Востока, а за пределами РФ — на Украине, в Казахстане, Узбекистане. Результат везде однозначный — полное удаление ртути после однократного применения.

Запатентованы также «Состав № 103», предназначенный для демеркуризации неметаллических материалов (бетона, кирпича, резины, дерева, пластмасс и др.) и «Состав 102-А» — для объектов, сильно загрязненных ртутью, например, подвалов. Эти составы также применяются в различных регионах России и СНГ [7, 8].

Данная работа продолжается: разрабатываются, с применением нанотехнологий, составы, предназначенные для специфических объектов

электронной промышленности, а также и универсальные, пригодные для очистки сложных объектов, состоящих из разнородных конструкционных материалов, которые, с точки зрения коррозионной поражаемости по-разному ведут себя в отношении ртути.

Однако необходимо подчеркнуть, какими бы жесткими ни были санитарные нормативы, чувствительными методы контроля ртути, и эффективными средства демеркуризации, это не решает проблему **по существу**. Необходимо выйти на цивилизованный подход к разрешению проблемы ртутного загрязнения стран. Таким способом может быть только путь **профилактики** ртутного загрязнения — создание системы ртутного мониторинга, охватывающей всю производственную (от момента добычи ртутной руды до современного применения ртути и ее соединений) инфраструктуру производства ртути, ее учета, применения и хранения.

Разрабатываемая нами «Автоматизированная компьютерная система мониторинга ртути» (АКСМР) для больших и малых объектов должна позволить в значительной степени решить эту задачу: система должна учитывать не только указанные выше особенности, но и позволить через компьютерную сеть выйти в Интернет и принимать непосредственные профилактические и технологические меры в режиме реального времени. Демеркуризационные же мероприятия должны стать при этом лишь частным случаем, и даже ЧП, имеющим место лишь в единичных случаях, — ртутных авариях и проливах [9].

В последние годы в РФ появились фирмы, пытающиеся специализироваться на создании систем экологического мониторинга. Однако, во-первых, это не относится непосредственно к ртути; во-вторых, эти наблюдения носят разрозненный характер, и, в-третьих, все операции выполняются, в основном, в «ручном» режиме, что не позволяет получить и использовать результаты в реальном масштабе времени. Более того, данные подобных наблюдений за экологическим состоянием не интегрированы с системой борьбы, которая также не организована в виде системы, имеющей оперативные связи, нормативные методы и эффективные средства. Получение, обработка, распределение подобной информации по заинтересованным организациям и разработка рекомендаций для принятия неотложных или долговременных мер как раз входят в задачу предлагаемой интегрированной системы активного экологического мониторинга ртути и ее соединений — контроль, системный анализ, оповещение, предупреждение и организационное управление.

В заключение необходимо отметить 2 положения:

— элементы разрабатываемой системы АКСМР могут найти широкое применение и в других отраслях, например, в химической, металлургической и пищевой промышленности, в технологических лабораториях предприятий и различных НИИ;

— выполнение проекта позволит реализовать наполнение компьютерной сети интернет информационно-интеллектуальными услугами в области мониторинга окружающей среды, к которым получают доступ все заинтересованные отрасли, предприятия, учреждения и лица.

Такая система общегосударственных мероприятий по наблюдению, контролю и ликвидации ртутных загрязнений позволит, по нашему мнению, свести, в конечном итоге, эту проблему к минимуму.

Литература

1. Шапиев С.Т., Муртазов З.М., Литвиненко Н.А. и др. Проблема ртутного загрязнения в больших городах и способы ее решения. // Сб. материалов Всероссийской конференции «Безопасность больших городов». Москва, изд. МЧС РФ. 1997.
2. Марин В.Г., Кутепов С.А., Абаев Х.И. О ситуации с очисткой от ртути и ее утилизации в Павлодаре. // Экологический вестник, № 3. С. 41—44. Алма-Ата. 2007.
3. Загорулько В.П., Нечаев Н.А. Ртутные загрязнения на территории некоторых стран СНГ. // Экологический журнал, 2008. С. 7—11.
4. Санитарные правила при работе со ртутью, ее соединениями и приборами с ртутным заполнением. М., изд. Минздрава СССР, 1988.
5. Шапиев С.Т., Успажиев Р.Т., Мокаева Н.И. Способ определения концентрации ртути на поверхностях. Заявка на изобретение (патент) № 324996778/06-32 от 16.01.2011 г.
6. Шапиев С.Т., Ибрагимов Х.И., Никитин С.В. Методические рекомендации по организации и проведению демеркуризации. М., изд. «Центр» ГОЧС, 1998.
7. Шапиев С.Т., Хоконов Х.Б., Ибрагимов Х.И., Успажиев Р.Т. Патент РФ № 2185413 «Состав 103 для демеркуризации объектов, пораженных ртутью, и способ его применения».
8. Шапиев С.Т., Ибрагимов Х.И., Успажиев Р.Т. Патент РФ № 2185413 «Состав 102-А для демеркуризации объектов, пораженных ртутью, и способ его применения».
9. Шапиев С.Т., Успажиев Р.Т., Шапиев Т.С., Мокаева Н.И. Автоматизированная компьютерная система мониторинга ртути (АСМР) для больших и малых объектов. / Сборник научных трудов 5-й Всероссийской конференции «Физические свойства металлов и сплавов» Ч. 2. Екатеринбург, 2009.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ
ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ,
ПРИМЕНЯЕМЫХ В ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
Шапиев С.Т., Успажиев Р.Т., Литвиненко Н.А., Мокаева Н.И., Шапиев Т.С.

Комплексный НИИ РАН, Грозный
Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
НИИВП «Антиртутный центр», Нальчик

Ртуть, ее пары и соединения, согласно Международной классификации особо токсичных химических веществ, относятся к веществам 1-й категории опасности и представляют реальную угрозу. Несмотря на сокращение использования в промышленности, сельском хозяйстве, военном деле и др. сферах жизнедеятельности, ртуть и ее соединения все еще остаются фактором, серьезно угрожающим окружающей среде и, в первую очередь, человеку. Не зря Всемирная Организация Здравоохранения (ВОЗ) определила ртуть как «Супертоксикант XXI века».

Исходя из анализа статистики МЧС, санитарных служб, а также из собственного многолетнего опыта проведения исследовательских и демеркуризационных работ, можно констатировать, что среди экологических задач проблема ртутного загрязнения стоит в РФ на одном из первых мест. Особенно это касается мегаполисов, где сосредоточено огромное количество потенциально опасных источников и очагов ртутной интоксикации даже вековой давности.

Так, как мы сообщали в предыдущих публикациях, в 90-х годах, в Подмосковье, на некоторых предприятиях электронной промышленности были зафиксированы случаи ртутных аварий и проливов, причем уровень концентрации паров ртути в цехах предприятий доходил до 5—70 ПДК (предельно допустимая концентрация, в РФ равная 0,0003 мг/м³) [1].

В других случаях, в 2004—2005 гг., также в системе электронной промышленности грубо нарушались правила техники безопасности при работе с ртутью, в результате чего персонал ИТР и рабочие цехов, выпускающих электронную аппаратуру, систематически подвергались хроническому ртутному отравлению.

Кроме того, несколько лет назад на одном из крупных предприятий электронной промышленности России был случай ртутного поражения, а затем — самостоятельная, неквалифицированная обработка пораженного ртутью помещения лаборатории, где размещалась сложная электронная аппаратура. В результате такой «демеркуризации» помещение и дорогостоящее оборудование были приведены в полную негодность.

Между тем, достаточно разбить в помещении один ртутный термометр, как ПДК, т.е. санитарная норма, превышает в 15—20 раз и держится на этом уровне в течение года и более, если не принять экстренных

профессиональных мер. При этом не помогает ни проветривание, ни влажные уборки, даже если проводить их по несколько раз ежедневно.

Часто, в подобных случаях, пытаются бороться с Hg и ее парами подручными средствами — хлорным железом, мыльно-содовым раствором, «марганцовкой», серой и другими абсолютно устаревшими способами. Такая обработка, как показывает практика, дает лишь кратковременный эффект: образующая при этом на ртутных каплях пленка («шуба») в течение короткого времени (2—4 недели) распадается, и ртуть начинает вновь испаряться. [2]. Кроме того, испарившаяся до обработки ртуть уже успевает оседать (адсорбироваться) на стенах, потолке, на поверхности оборудования и инвентаря. Это особенно опасно на тех объектах, где есть цветные металлы и их соединения (проводка, пайка и т.п.) с которыми ртуть, как известно, легко вступает во взаимодействие даже при комнатной температуре. А на предприятиях электронной промышленности, как известно, изделий и коммуникаций из цветных металлов, более чем достаточно. Так, мы сталкивались со случаями, когда ртуть, пролившаяся в хвосте крупных пассажирских самолетов, в считанные минуты обнаруживалась в пилотской кабине, а еще через некоторое время влияла уже на работу электронных приборов лайнера. В нашей практике также были случаи, когда целые компьютерные классы в образовательных учреждениях выходили из строя из-за проливов в них ртути.

Нельзя не упомянуть и о другом, массовом источнике ртутных поражений — люминесцентных и «энергосберегающих» лампах, в которых содержится ртуть или амальгама. Бой этих ламп также может вызвать у человека ртутное отравление.

У многих возникают вопросы: как действует ртуть на человека, каковы симптомы отравления, чем это чревато, как лечиться?

По современным представлениям, ртуть и, особенно, ртутно-органические соединения, относятся к ферментным ядам, которые, попадая в кровь и ткани даже в ничтожных количествах, проявляют там свое отравляющее действие. Токсичность ферментных ядов обусловлена их взаимодействием с тиоловыми сульфгидрильными группами SH — клеточных протеинов. В результате такого взаимодействия нарушается активность основных ферментов, для нормального функционирования которых необходимо наличие свободных SH-групп. Пары ртути, попадая в кровь, циркулируют в начале в виде атомной ртути, но затем она подвергается ферментативному окислению и вступает в соединение с молекулами белка, взаимодействуя, прежде всего, с SH-группами. Если концентрация ионов ртути в организме оказывается сравнительно большой, то ртуть вступает также в реакцию с аминными и карбоксильными группами белков ткани. Это приводит к образованию относительно прочных металлопротеидов, представляющих собою комплексные соединения ртути с белковыми молекулами. Ионы ртути поражают в первую очередь многочисленные фер-

менты, и, прежде всего, тиоловые ферменты, играющие в живом организме основную роль в обмене веществ, вследствие чего нарушаются многие функции, особенно центральной нервной системы (ЦНС).

Сдвиги в таких жизненно важных органах, как ЦНС, связаны с нарушением тканевого обмена, что в свою очередь приводит к нарушению функционирования многих органов и систем, проявляющемуся в разных клинических формах интоксикации.

Необходимо отметить, что диагностика поражения ртутью достаточно сложна, особенно, если достоверно неизвестно, что причиной той или иной болезни является ртуть или ее пары. И хотя в медицине существуют препараты, нейтрализующие ртуть в организме человека, выведение ртути и ее соединений из организма занимает длительное время.

Нами разработан и запатентован ряд демеркуризирующих средств (способы и химические составы — *d*-составы), хорошо зарекомендовавших себя на самых различных объектах, пораженных ртутью, в т.ч. на предприятиях авиационной, оборонной и электронной промышленности, а также в быту. Некоторые из этих средств директивно рекомендованы в последние годы МЧС РФ для применения на всей территории Российской Федерации [3].

В последнее время разработан специальный универсальный химический состав № 304, предназначенный для обработки помещений (лабораторий и цехов), где эксплуатируется или производится электронная аппаратура, в которых содержится обилие различных цветных металлов и их сплавов. На этот состав получен патент на изобретение [4].

Вкратце, методика исследований состояла в следующем.

Вначале исследовались особенности взаимодействия ртути со всеми отобранными видами металлов и сплавов: механическое воздействие ртути, возможность образования интерметаллидов, смачивание [5, 6]. При этом использовались следующие методы: металлографический анализ, РСА, ДТА, электронно-микроскопический анализ и др. Этот материал был необходим для выбора направления следующего этапа работ, т.е. для оценки возможной степени эффективности удаления ртути.

Как известно, контакт и взаимодействие жидкостей с твердыми материалами, в первую очередь, происходит на поверхности фаз и в пределах границы их раздела. Поэтому на одно из первых мест при таком контакте выходят межфазные процессы, характеризующиеся поверхностным натяжением σ , смачиванием θ и адгезией W_a . Кроме того, определение и интерпретация этих параметров, особенно для случая, когда одним из объектов исследования является ртуть, представляют и самостоятельный научный интерес.

Что касается непосредственно прикладного аспекта вопроса, а именно взаимосвязи ртути, характеристик конструкционных материалов и демеркуризирующих составов, то он возник уже при разработке и исследовании свойств демеркуризаторов: как оказалось, степень демеркуризации коррелирует с видом конструкционных материалов, состоянием их по-

верхности, а также степенью их смачивания ртутью:

$$C_{Hg} \sim k \cos \theta,$$

где C_{Hg} — концентрация остаточной ртути на поверхности металла или сплава; k — коэффициент, зависящий от вида материала, его свойств и температуры; θ — угол смачивания ртутью данного материала.

Последнее обнаружено нами впервые, хотя с теоретической точки зрения это почти очевидно.

Выбор составов для удаления ртути основывался, с одной стороны, на выводах об их химической активности по отношению к ртути, т.е. эффективности демеркуризации, а с другой - на результатах исследования их коррозионного влияния на очищаемые от ртути материалы.

Объектами для испытаний были выбраны образцы из следующих материалов: Cu, Al, сплав Д16, сплав В95, Ст20, 30ХГСА, латунь, Pb, припой, Ag, ОТ4-0, Ni, Sn, Zn. Образцы по специальной методике обрабатывали ртутью от 5 до 45 и более суток. Далее проводился химический анализ на содержание ртути в образцах колориметрическим методом, чувствительность которого 0,2 мкг в пробе.

Образцы выдерживались в разрабатываемом d-составе и, для сравнения, — в традиционно применяемых составах: 0,1% р-р KMnO_4 , 20% р-р FeCl_3 , 10% р-р Na_2S , ЭДТА+ТН, р-р $\text{KI}+\text{I}_2$. Затем вновь проводился анализ на содержание ртути, и далее — «отбраковка» составов.

Следующим этапом в разработке d-состава являлось исследование коррозионной активности тех демеркуризаторов, которые успешно прошли испытания на эффективность удаления ртути.

В качестве испытательных сред использовали растворы различных d-составов. Образцы заданных размеров готовили для воспроизведения условий, соответствующих или приближенных к условиям эксплуатации. Испытания проводились методами налива, переменного погружения и орошения. По ГОСТ 17.332-71 производили оценку коррозионной активности составов через 1, 5, 15 и 30 циклов. Если на поверхности образцов, до соответствующего времени, обнаруживались явные коррозионные поражения, то испытания прекращались.

Образец схемы, по которой проводились коррозионные испытания с каждым раствором, приведены в табл. 1. Полученные результаты были подтверждены также электрохимическим анализом, где выявлялась зависимость коррозионной устойчивости металлов и сплавов по анодной плотности тока (скорость коррозии) и потенциалу коррозии.

Все разработанные нами демеркурирующие средства, в отличие от известных [7,8], не корродируют, нетоксичны и имеют высокую эффективность — их уже однократное применение позволяет довести концентрацию ртути до нормативных пределов [9—12].

Таблица 1. Коррозионные испытания в одном из растворов

Метод испытания	Продолжитель- ность в циклах	Марка металла или сплава					
		В95	Д16	Ст 20	30ХГСА	ВТ1-0	Сu
Наливом	1	—	—	—	—	—	—
	5	—	—	+	—	—	—
	15	—	—	+	—	—	—
	30	+	—	+	+	—	+
Перемен- ное по- гружение	1	—	—	—	—	—	—
	5	—	—	—	—	—	—
	15	—	—	—	—	—	—
	30	+	+	+	—	—	+
Ороше- нием	1	—	—	+	—	—	—
	5	—	—	+	—	—	—
	15	—	—	+	—	—	—
	30	—	—	+	—	—	+

Примечание: «+» — изменение состояния поверхности;
«—» — без изменения состояния поверхности.

В заключение приведем таблицу сравнительного анализа эффективности и коррозионной активности различных демеркуризаторов, в т.ч. и вновь разработанного.

Таблица 2. Эффективность удаления ртути различными *d*-составами

Вид <i>d</i> -состава	Процент демеркуризации	Степень коррозионного поражения
0,1 % р-р КМnO ₄	36	Сильное
20% р-р FeCl ₃	78	Очень сильное
10 % р-р Na ₂ S	44	Слабое
ЭДТА+ТН	66	Среднее
Р-р KJ+J ₂	72	Сильное
№102 (запатентован)	98	Очень слабое
№103 (запатентован)	95	Слабое
№102а (запатентов.)	90	Слабое
№304 (запатетов.)	97	Очень слабое

С применением названных средств, за последние несколько лет, в Кабардино-Балкарской Республике и других регионах РФ, обследовано и ликвидировано более сотни ртутных очагов на самых различных объектах, начиная от частных домовладений и заканчивая крупными заводами и научными лабораториями. В настоящее время эти работы продолжаются в г. Нальчике во всех образовательных и дошкольных учреждениях.

Литература

1. Шапиев С.Т., Успажиев Р.Т., Мокаева Н.И., Шапиев Т.С. Проблема ртутных загрязнений на предприятиях электронной промышленности. Материалы Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», Нальчик, 2009. С. 218—220.
2. Пугачевич П.П. Работа со ртутью в лабораторных и производственных условиях. Москва, изд. «Химия», 1972. 320 с.
3. Шапиев С.Т., Ибрагимов Х.И., Никитин С.В. Методические рекомендации по организации и проведению демеркуризации. Москва, изд. МЧС РФ. 46 с.
4. Патент № 78633412 «Состав №304 для демеркуризации объектов, пораженных ртутью, и способ его применения». / Шапиев С.Т., Успажиев Р.Т., Мокаева Н.И. и др. 2010.
5. Гавзе М.Н. Взаимодействие ртути с металлами и сплавами. М.: Наука. 1969. 209 с.
6. Гавзе М.Н. Коррозия и смачиваемость металлов ртутью. М.: Наука. 1969. 206 с.
7. Санитарные правила при работе со ртутью. Москва, Минздрав СССР, 1988. 37 с.
8. Методические рекомендации по контролю за организацией текущей и заключительной демеркуризацией и оценке ее эффективности. Москва, Минздрав СССР, 1989. 16 с.
9. Патент № 51051108 (РФ). Состав 102 для демеркуризации объектов, пораженных ртутью. / Шапиев С.Т., Ибрагимов Х.И. и др. 2004.
10. Патент № 2185413 (РФ). Состав 103 для демеркуризации объектов, пораженных ртутью. / Шапиев С.Т., Успажиев Р.Т. и др. 2003.
11. Патент № 2276197 (РФ) Состав 102-а для демеркуризации объектов, пораженных ртутью. / Шапиев С.Т., Успажиев Р.Т. и др. 2006.
12. Заявка № 22432446/07 на патент «Состав №102-Б для демеркуризации объектов, пораженных ртутью, и способ его применения». / Шапиев С.Т., Успажиев Р.Т., Мокаева Н.И. и др. 2010.

ПЛЕНКИ SiBN ДЛЯ МНОГОУРОВНЕВЫХ МЕЖСОЕДИНЕНИЙ

Мустафаев Г.А., Уянаева М.М., Мустафаев А.Г.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Уменьшение емкости разводки многоуровневых межсоединений, приводящее к снижению времени задержки БИС, может быть достигнуто использованием в качестве межслойного диэлектрика материала, обладающего низкой диэлектрической проницаемостью. Таким диэлектриком может служить пленка SiBN, нанесенная методом парофазного химического осаждения. Зависимость диэлектрической постоянной пленок SiBN от атомного отношения В приведена на рис. 1. Меньшая величина диэлектрической проницаемости SiBN по сравнению с SiO₂ ($\epsilon=4\epsilon_0$) реализуется при содержании атомов В в тройном соединении более 0,3. Наименьшая величина диэлектрической постоянной ($2,9\epsilon_0$) соответствует близкому к стехиометрическому BN-составу пленок.

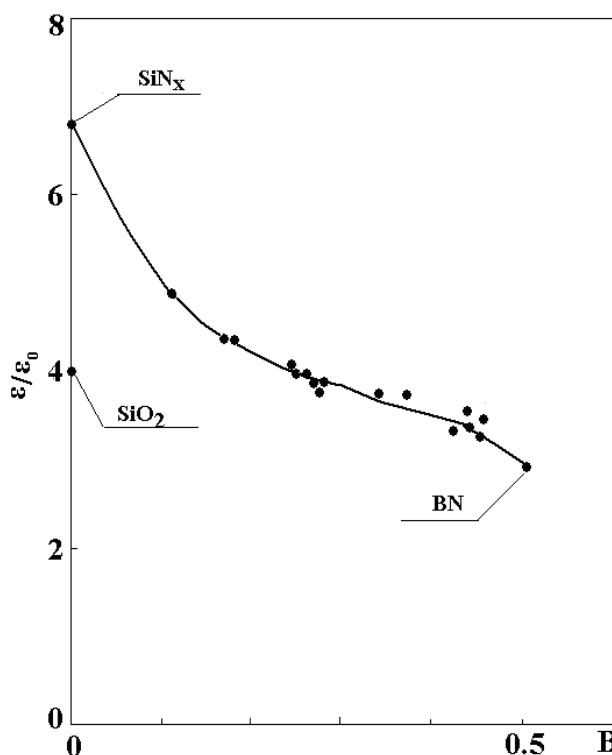


Рис. 1. Зависимость диэлектрической постоянной пленок SiBN от атомного отношения бора

Изменение интенсивности поглощения колебаний валентных связей Si — N, В — N и Si — Н в результате воздействия на пленки атмосферной влаги показано на рис. 2. Как видно из рисунка, после экспонирования на атмосферном воздухе заметное уменьшение интенсивности В — N и В — Н связей в результате воздействия влаги обнаружено в В — N пленках. С другой стороны, SiBN-пленки не претерпевали структурных изменений вплоть до экспонирования в течение 3-х месяцев.

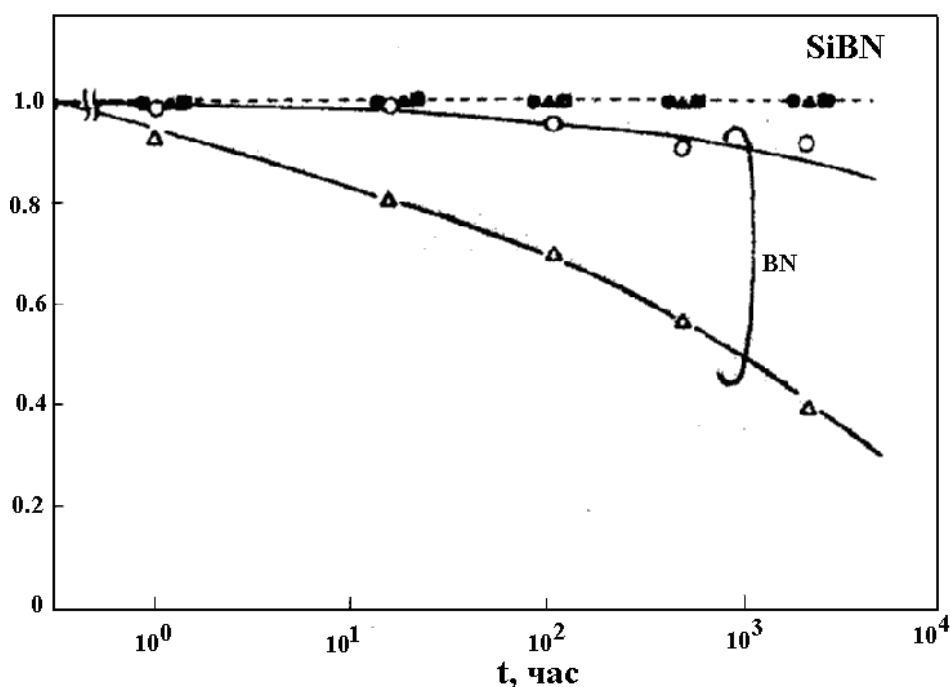


Рис.2. Изменение интенсивности поглощения колебаний валентных связей Si — N, B — N и B — H от времени экспонирования. По оси ординат — отношение диэлектрической проницаемости после и до воздействия влаги

Важным фактором, характеризующим возможность применения межслойного диэлектрика, является величина напряжений в пленках. На рис. 3 приведена зависимость напряжений сжатия от атомного отношения В в пленках SiBN. При толщине пленок 2 мкм в них не обнаружено трещин, а напряжения находились в диапазоне $3,2 \cdot 10^8$ — $2,8 \cdot 10^9$ дин/см². Величина напряжений в SiBN-пленках сильно зависит от условий осаждения и может быть уменьшена в результате снижения давления в реакторе в процессе осаждения пленок.

Процесс формирования двухуровневых межсоединений включает следующие операции: создание 1-го металлического (Al — 2 % Si) слоя разводки толщиной 0,8 мкм с шириной дорожек и расстоянием между ними 2,5 мкм и 1,5 мкм, соответственно; осаждение $\text{Si}_{0,1}\text{B}_{0,39}\text{N}_{0,51}$ -слоя с диэлектрической постоянной $3,6\epsilon_0$ толщиной 1 мкм; планаризацию поверхности пластины; формирование контактных окон; создание 2-го Al-слоя разводки толщиной $1^{+0,2}$ мкм с шириной дорожек и расстоянием между ними 3,5 мкм и 1,5 мкм? Соответственно; осаждение пассивирующей пленки SiN_x толщиной 0,3 мкм. Нанесение межслойной изолирующей пленки и металлических слоев осуществляли методами плазменного парофазного химического осаждения и магнетронного распыления соответственно. Травление диэлектрических и металлических слоев проводили методом реактивного ионного травления с использованием газов CF_4/H_2 и SiCl_4 , соответственно. На рис. 4 представлены характеристики сквозных контактных окон в межслойной изолирующей пленке SiN и в пленке SiBN.

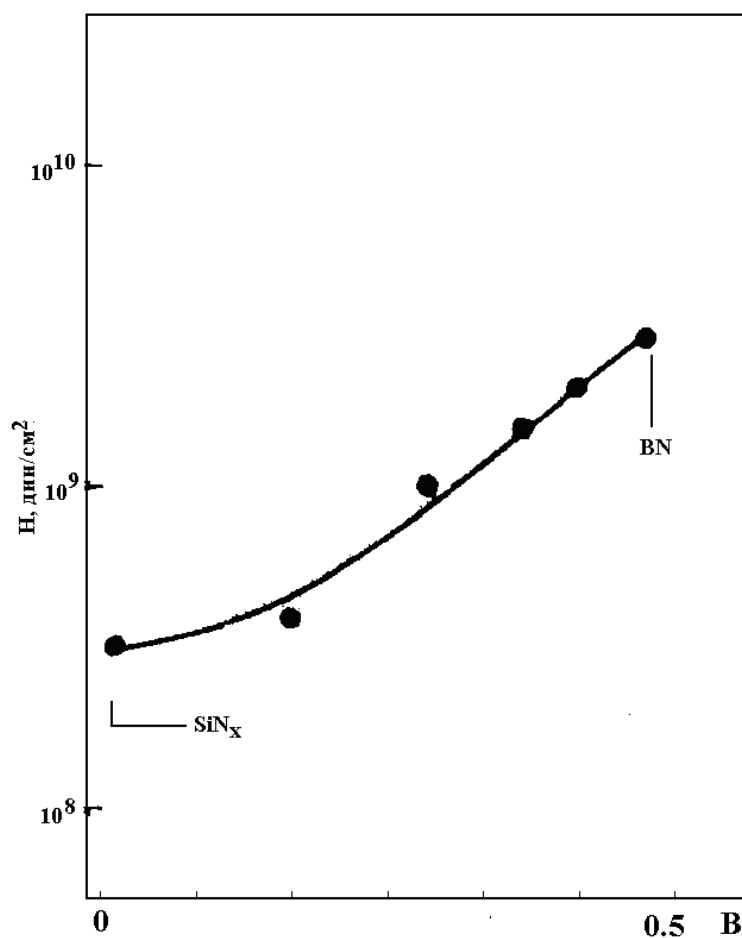


Рис. 3. Зависимость напряжений сжатия от атомного отношения бора в пленках SiBN

Увеличение сопротивления при уменьшении размеров сквозных окон вызвано проблемами покрытия ступеньки, образованной окном малого размера и 2-м металлическим слоем. Таким образом, с точки зрения формирования контактных окон существенного различия между пленками SiN_x и SiBN не наблюдается.

Для определения влияния диэлектрической проницаемости пленок SiBN на характеристики схем эмиттерного повторителя было измерено время задержки распространения сигнала вторым металлическим слоем межсоединений. Зависимости времени задержки t от тока эмиттерного повторителя для тока переключения показана на рис. 5. Использование в качестве материала межслойной изолирующей пленки SiBN позволяет уменьшить время задержки на 20—30 % вследствие уменьшения емкости между вторым металлическим слоем и подложкой. Величины емкости второго металлического слоя разводки, рассчитанные на основании двумерного моделирования, составили 0,09 пФ для SiBN пленки и 0,13 пФ для SiN_x пленки, что находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

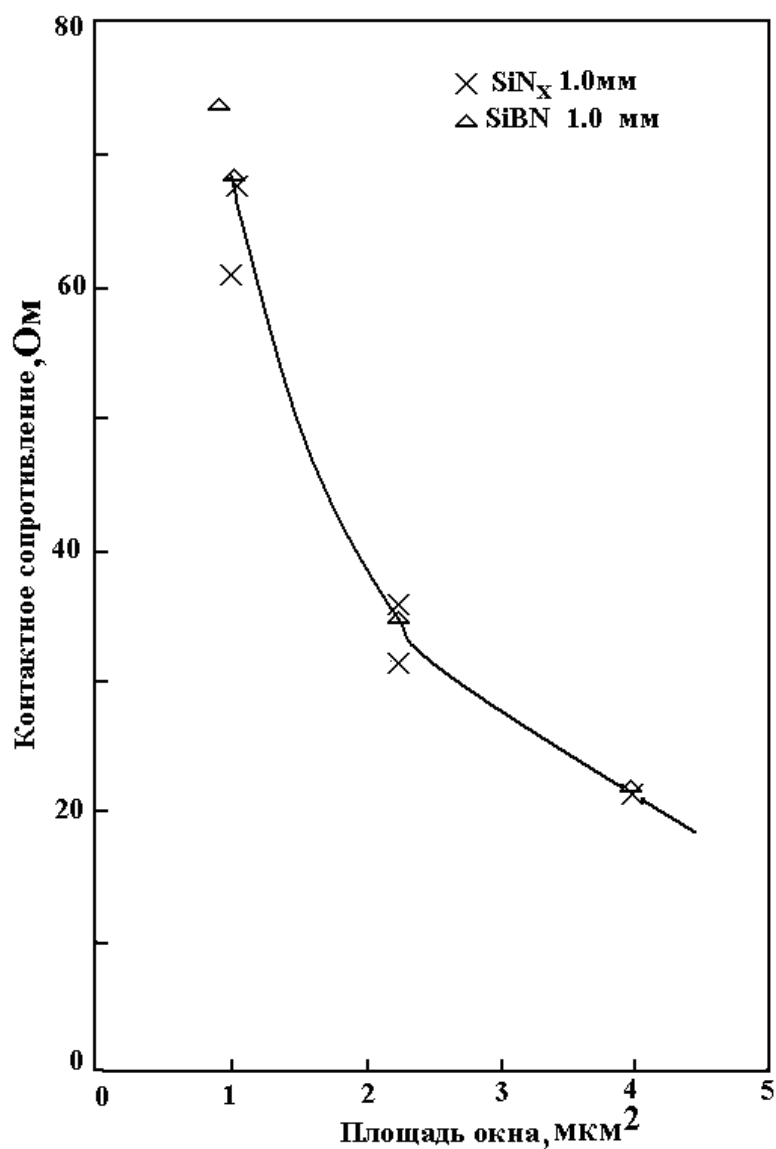


Рис. 4. Характеристики контактных окон в межслойной изолирующей пленке SiNx и в пленке SiBN

Результаты исследований показали, что использование межслойной изолирующей пленки SiBN с низкой диэлектрической проницаемостью при формировании многоуровневых межсоединений позволяет эффективно уменьшить емкость второго слоя разводки.

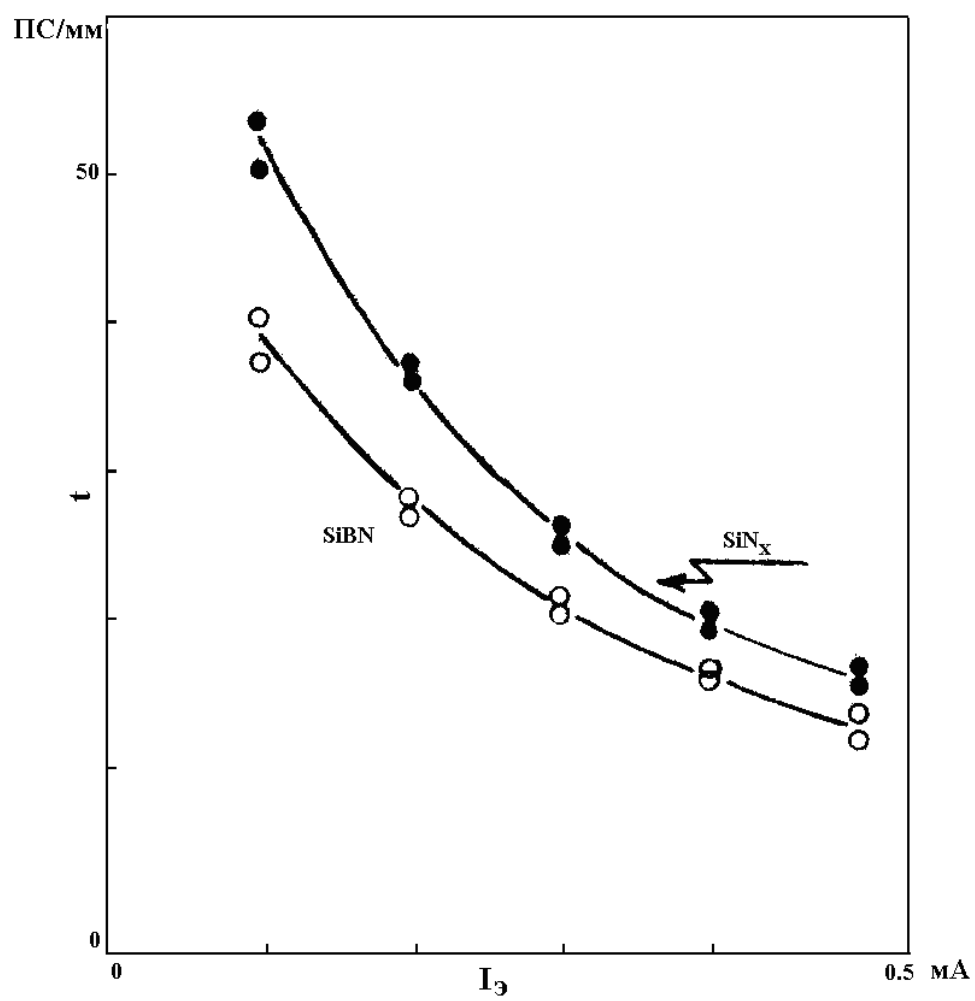


Рис. 5. Зависимость времени задержки от тока эмиттера

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК TiN,
ПОЛУЧЕННЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ

Тешев Р.Ш.¹, Хамдохов А.З.¹, Кушхов Х.Б.¹,
Адамокова М.Н.¹, Казадаева Е.В.¹, Куликаускас В.С.²

¹Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

²НИИ ядерной физики МГУ, Москва

В настоящее время возрос интерес к методам получения на приборных структурах химически чистых пленок TiN [1].

В данной работе представлены результаты исследования структуры пленок TiN, полученных методом вакуумно-дугового распыления титановой мишени в атмосфере азота. Нанесение тонких пленок осуществлялось при помощи установки УВНИПА-1-001 с магнитной сепарацией плазменного потока при давлении азота в рабочей камере $4 \cdot 10^{-2}$ Па и температуре осаждения ~ 80 °С. Использовались монокристаллические подложки кремния КДБ-20. Исследование структуры пленок проводилось с помощью метода обратного рассеяния ионов гелия с энергией 1,5 МэВ и метода рентгенофазового анализа.

Рентгенофазовый анализ образцов покрытий нитрида титана проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6.0 на медном K_{α} -излучении с длиной волны 1,54056 Å. Съемка велась в интервале углов θ $35 \div 60^\circ$ с заданным шагом 0,01 градуса в минуту при точности измерения углов дифракции 0,005 градуса. Для уточнения параметров решетки отдельные отражения были пересняты при скорости 0,5°/мин. Время экспозиции 1 с.

Рентгенограммы идентифицировались с использованием справочных данных рентгенографической картотеки. Выявление фаз осуществлялось сравнением полученного ряда межплоскостных расстояний с табличными значениями.

На рис. 1 показана рентгенограмма образца полученной нами пленки TiN.

Сопоставление полученных нами экспериментальных данных и табличных значений межплоскостных расстояний и относительной интенсивности линий позволили однозначно идентифицировать фазу полученной пленки, как поликристаллический TiN.

На рис. 2 приведен спектр обратного рассеяния ионов гелия, рассеянных от образца кремния с пленкой TiN. Видны пики обратного рассеяния ионов гелия на атомах N и Ti.

Анализ спектра, который проводился посредством программного обеспечения SIMNRA, показал, что в исследуемой пленке TiN толщиной 160 нм присутствует титановая фаза. При этом содержание чистого титана в осажденном слое составляет 18 %.

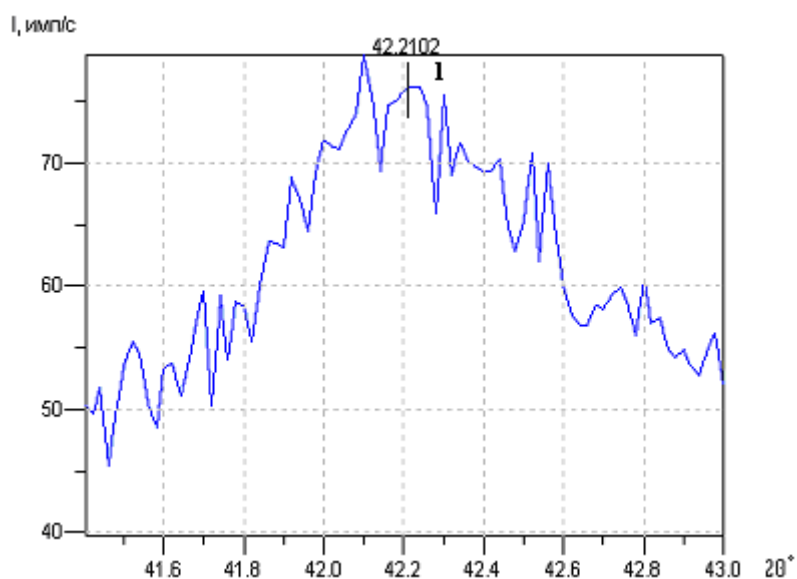


Рис. 1. Рентгенограмма образца кремния с пленкой TiN, полученной газо-фазным синтезом на кремниевой подложке; 1 — стандартные линии TiN

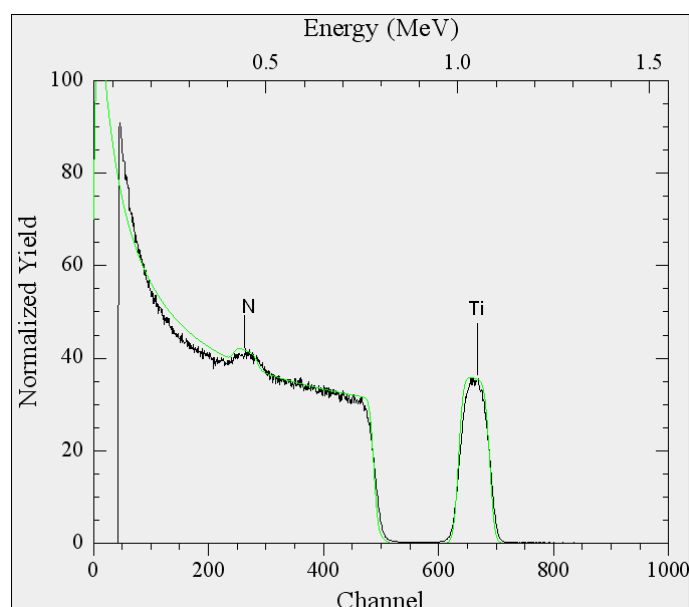


Рис. 2. Спектр обратного рассеяния ионов гелия от кремниевой подложки с пленкой TiN

Таким образом, с помощью вакуумно-дугового метода напыления при невысокой температуре осаждения ($\sim 80^\circ\text{C}$) удалось синтезировать поликристаллическую пленку нитрида титана с включениями чистого титана.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» в рамках государственного контракта № 16.552.11.7045.

Литература

1. Фролова В.А. и др. Исследование однородности пленки TiN, полученной вакуумно-дуговым методом. / Материалы III Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», Нальчик, 2010, с. 221—222.

АНАЛИЗ ОДНОРОДНОСТИ СЛОЕВ КРЕМНИЙ-
УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК СО СТРУКТУРОЙ
НАНОКОМПОЗИТА БЕСКОНТАКТНЫМ СВЧ-МЕТОДОМ
Анфимов И.М., Щемеров И.В., Кобелева С.П., Малинкович М.Д.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Национальный
исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

Кремний-углеродные пленки со структурой нанокompозита (КУП НК) представляют собой новый, широкий и постоянно растущий класс материалов. Данные материалы обладают высокой адгезией к широкому ряду материалов, высокой твердостью (10—40 ГПа) низким уровнем остаточных упругих напряжений (0,1—0,5 ГПа), низким коэффициентом трения (0,15—0,02), удельным электросопротивлением (УЭС), управляемо изменяемым на 18 порядков (10^{14} — 10^{-4} Ом·см), высокой химической стойкостью. Подобный набор свойств позволяет прогнозировать широкую востребованность КУП в реальных объектах техники и особенно микро- и нанoeлектроники.

Обычно КУП НК представляет из себя матрицу, в состав которой входят включения нанокластеров из отличного от матрицы материала. Наиболее хорошо изученными на данный момент являются кремний-углеродные плёнки с включениями наночастиц металлов.

Как было показано в [1], в объеме КУП НК имеют место две различных проводимости: проводимость диэлектрического материала матрицы и прыжковая проводимость электронов между металлическими включениями. При этом, величина поверхностного электросопротивления КУП НК зависят от нескольких параметров, в числе которых материал, входящий в состав нанокластеров, концентрация нанокластеров металла, а также средний размер кластеров.

Для создания КУП НК применяется метод магнетронного напыления. Данный метод состоит в плазмохимическом напылении кремний-углеродной матрицы с добавлением наночастиц металла, распыляемых при помощи магнетрона. При этом равномерность напыления плёнки, то есть концентрация и средний радиус введенных в матрицу нанокластеров, зависит от рабочего режима магнетрона, от концентрации газовой фазы в рабочей камере магнетрона, от степени изношенности используемых в процессе напыления мишеней и подложек магнетрона, а также параметров рабочего процесса напыления.

Для использования КУП НК в электронике и микroeлектронике необходимо иметь возможность производства данных материалов с высокой степенью равномерности распределения свойств по поверхности образцов. Для этого необходимо выяснить корреляцию равномерности распределения с параметрами создания образцов КУП НК, что требует создания ново-

го метода измерения величины поверхностного ЭС и анализа равномерности распределения ЭС по поверхности образца с малой областью анализа и высокой точностью. Также исходя из требований минимального нарушения поверхностного слоя образцов в связи с их малой толщиной метод измерения должен вносить по возможности меньшие загрязнения и дефекты при измерении.

Данным требованиям удовлетворяет разработанный бесконтактный СВЧ метод измерения величины удельного и поверхностного ЭС. Данный метод состоит в облучении образца СВЧ излучением с частотой порядка нескольких ГГц и регистрации поглощённой доли излучения.

Как показано в [2], для измерения величины поверхностного ЭС бесконтактным СВЧ методом необходимо провести калибровку установки по набору заранее известных сопротивлений. Для этих целей использовался набор образцов КУП НК, созданных по технологии, описанной в [1] и измеренных при помощи четырёхзондового метода. Для калибровки использовались наборы с величинами поверхностного ЭС 50, 750, 5000 и 16000 Ом. Процесс калибровки описан в [3]. Показано, что случайная погрешность измерений не превышает 2 %.

Для анализа равномерности распределения величины поверхностного ЭС были проведены измерения 4-х серий образцов (по 9 образцов в серии) с различными значениями поверхностного ЭС. Образцы имели форму вытянутых прямоугольников, длинная сторона которых составляла 48 мм, а короткая — 5 мм. Толщина пленок КУП на ситале составляла 1 мкм. В ходе работы были измерены значения величины поверхностного ЭС каждого образца в трех точках: у краев и в центре. Данные измерений набора образцов со средним значением величины поверхностного ЭС 16 кОм представлены в табл. 1 и на рис. Данные измерений наборов образцов со значениями величин поверхностного ЭС 5000, 750, и 50 Ом представлены в табл. 2—4, соответственно.

Большой разброс значений равномерности распределения поверхностного ЭС по поверхности образца обусловлен различными режимами напыления плёнок. В процессе напыления пленки № 7 подложка магнетрона не вращалась, из-за чего одна часть образца оказалась более насыщенная нанокластерами металла, чем другая. Образец № 6 показал большое отклонение от среднего значения поверхностного ЭС к центру пластины из-за особой формы используемой мишени, которая имела такую форму, чтобы максимум потока частиц металла приходилась на центр образца. Для остальных образцов разброс находится в пределах 4 %, что сопоставимо со случайной погрешностью измерения.

Таблица 1. Параметры технологического процесса напыления и результаты измерения однородности КУП НК со средним ЭС 16 кОм

№ обр. № точки	L, мм	Ми- шень	Износ мишени	Отклон. от среднего, %			Размах отклонения
				1	2	3	
1	255	4	Н	2,02	-1,01	-1,01	3,0
2	255	4	Н	-0,19	0,37	-0,19	0,6
3	280	4	Н	0,00	0,00	0,00	0,0
4	280	3	В	0,97	-1,94	0,97	2,9
5	280	3	Н	0,00	0,00	0,00	0,0
6	255	3	В	-1,42	5,69	-4,27	10,0
7	255	3	В	5,38	5,38	-10,77	16,2
8	255	4	Н	1,01	-2,01	1,01	3,0
9	280	4	Н	3,08	0,00	-3,08	6,2

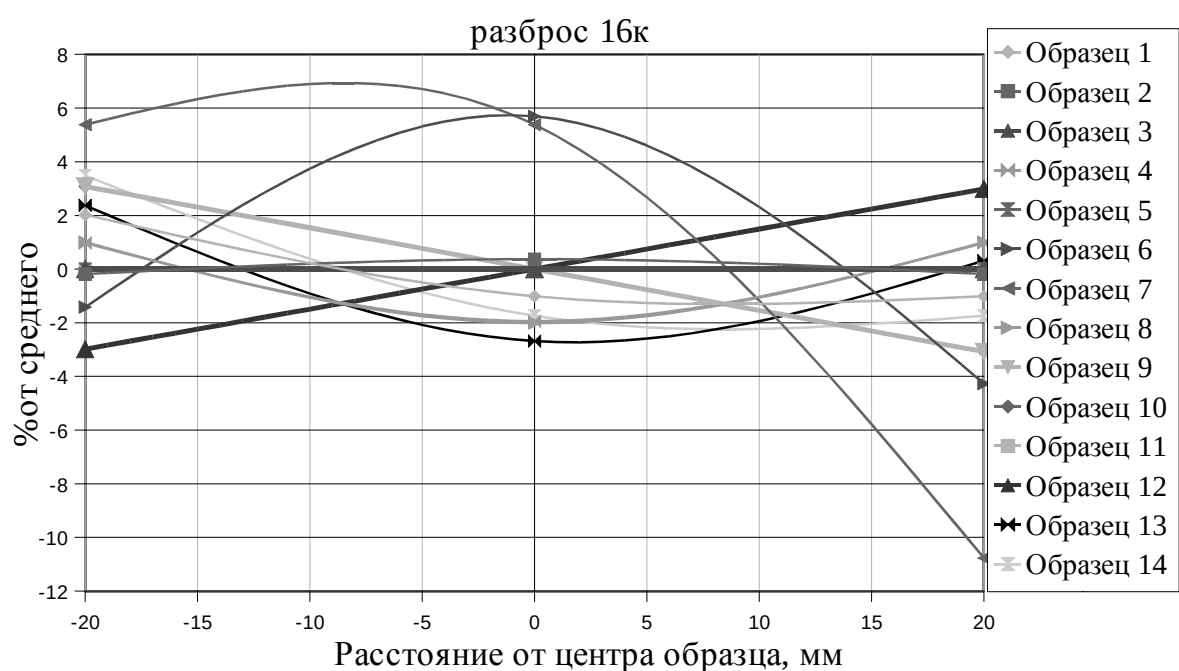


Рис. Данные измерения равномерности распределения для образцов с величиной поверхностного ЭС 16 кОм

Таблица 2. Параметры технологического процесса напыления и результаты измерения однородности КУП НК со средним ЭС 5,0 кОм

№ обр. № точки	L, мм	Мишень	Износ мишени	Отклон. от среднего, %			Размах отклонения
				1	2	3	
1	255	3	В	6,82	-2,27	-4,55	11,4
2	255	3	Н	0,76	-1,53	0,76	2,3
3	255	3	В	5,22	-1,49	-3,73	9,0
4	255	3	Н	2,27	0,00	-2,27	4,5
5	255	4	Н	0,76	3,05	-3,82	6,9
6	255	4	Н	2,17	0,00	-2,17	4,3
7	255	4	Н	2,22	0,00	-2,22	4,4
8	280	4	Н	1,47	-0,74	-0,74	2,2
9	280	4	Н	2,74	-1,37	-1,37	4,1

Табл. 3. Параметры технологического процесса напыления и результаты измерения однородности КУП НК со средним ЭС 750 Ом

№обр. № точки	L, мм	Мишень	Износ мишени	Отклон. от среднего, %			Размах от- клонения
				1	2	3	
1	255	3	Н	0,73	0,73	-1,46	2,2
2	255	3	В	-2,50	8,21	-5,71	13,9
3	255	3	Н	0,11	1,20	-1,31	2,5
4	255	3	В	-7,22	6,61	0,61	13,8
5	255	3	Н	1,05	1,05	-2,11	3,2
6	255	3	Н	2,49	1,42	-3,91	6,4
7	255	3	Н	2,95	0,74	-3,69	6,6
8	280	4	Н	-0,37	-0,37	0,74	1,1
9	280	4	Н	1,47	-0,74	-0,74	2,2

Таблица 4. Параметры технологического процесса напыления и результаты измерения однородности КУП НК со средним ЭС 50 Ом

№ обр. № точки	L, мм	Мишень	Износ мишени	Отклон. от среднего, %			Размах отклонения
				1	2	3	
1	255	3	В	–8,05	6,81	1,24	14,9
2	255	3	Н	2,63	0,66	–3,29	5,9
3	255	3	В	–1,61	7,07	–5,47	12,5
4	255	3	В	6,12	3,06	–9,18	15,3
5	255	3	Н	–3,70	5,56	–1,85	9,3
6	255	3	Н	–5,79	3,83	1,96	9,6
7	255	4	Н	–1,96	2,94	–0,98	4,9
8	255	4	Н	–0,43	4,30	–3,88	8,2
9	280	4	Н	1,61	2,58	–4,19	6,8

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что при выбранных параметрах — расстоянии от плазмотрона до подложкодержателя 255 и 280 мм основным источником неоднородности распределения поверхностного ЭС является, по-видимому, степень выработанности мишени магнетрона, являющейся источником металлических включений в матрице нанокompозита. На выработанных мишенях разброс поверхностного ЭС достигает 10—15 %, причем увеличение ЭС в центре образца связано, по-видимому, с уменьшением толщины пленки в центре. При прочих равных условиях плоские мишени магнетрона позволяют получать практически однородное распределение (разброс от 0 до 4 %). Вариации разброса скорее всего связаны с различной степенью износа используемой мишени. То, что источником неоднородности ЭС является неоднородность потока металлических включений, подтверждается тем фактом, что разброс ЭС на образцах с минимальным ЭС максимален.

Результаты анализа однородности ЭС слоев нанокompозитов однозначно свидетельствуют о высокой воспроизводимости процесса нанесения слоя и возможности гарантированно получать высокую однородность слоев.

Работа проведена в рамках гранта УМНИК по договору № 13138/22-10 на 2011год.

Литература

1. Малинкович М.А., Пархоменко Ю.Н., Скрылева Е.А., Шупегин М.Л. Технология получения, структура и свойства металлсодержащих нанокompозитов с кремний-углеродной матрицей. // Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники. 2005, № 3, с. 12-16.
2. Анфимов И.М., Кобелева С.П., Щемеров И.В. О возможности измерения поверхностного электросопротивления кремний-углеродных плёнок со структурой нанокompозита бесконтактным СВЧ методом. Материалы 2-й международной конференции/молодежной школы-семинара «Современные нанотехнологии и нанофотоника для науки и производства». Владимир, 2009. с. 101-102.
3. Анфимов И.М., Кобелева С.П., Малых А.А., Щемеров И.В. Пределы чувствительности установки для бесконтактного измерения удельного электросопротивления. Материалы 8-й международной конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, наноразмерных структур и приборов на его основе «Кремний-2011». Москва, 2011. с. 197.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЛОЕВ В СИСТЕМЕ Al-NiSi
ПРИ НАЛИЧИИ ПОДСЛОЯ ВОЛЬФРАМА

Мустафаев Г.А., Уянаева М.М., Мустафаев А.Г.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик.

В последнее время большое внимание уделяется силицидам металлов, в качестве перспективных омических контактов при изготовлении диодов Шоттки и межсоединений ИС. Однако проблему представляет стабильность Al пленки поверх силицида. В этом случае Al реагирует с металлом силицида, образуя интерметаллические соединения. Так, взаимодействие между Al и силицидом при 350—4100 °С в системе Al — NiSi приводит к изменению высоты барьера Шоттки с 0,620 до 0,760 эВ и образованию соединения NiAl₃.

Исследовались образцы Si *n*-типа с удельным сопротивлением 4,5 Ом см и ориентацией (100) с нанесенными слоями Ni, Al и W. Слои Ni, Al и W напылялись электронным лучом через металлическую маску с диаметром отверстий 0,45 см в Si или непосредственно на всю поверхность пластины. Во всех случаях пленки NiSi выращивали при 4000 °С в течение 5—15 мин. При этом давление в рабочей камере в момент испарения находилось на уровне $5,3 \cdot 10^{-5}$ Па при напылении Ni, менее $2,60 \cdot 10^{-5}$ Па при напылении W и $1,30 \cdot 10^{-4}$ Па для Al.

Пластины были покрыты слоями NiSi толщиной 65 нм и Al — 860 нм. Слой NiSi и Al формируется в одном технологическом процессе без разгерметизации рабочей камеры.

До отжига на образцах присутствует однородный слой NiSi. При этом граница раздела Al — NiSi довольно резкая.

После отжига в вакууме при 4000 °С в течении 10 мин количество Si, первоначально присутствовавшего в NiSi значительной степени уменьшается. Форма и величина сигналов соответствующих Al и Ni показывают наличие слоя NiAl₃.

Исследования спектров обратно рассеянных ионов He⁺ показали, что NiAl₃ образуется в непосредственной близости от Si подложки в том месте, где ранее был слой NiSi.

Затем были исследованы образцы с четырехслойной металлизацией I/W/Ni₂Si/NiSi, снятые со стороны слоя NiSi. Последовательность процесса формирования структуры следующая:

- 1 — напыление Ni толщиной 135 нм;
- 2 — формирование силицидов;
- 3 — напыление слоев W и Al.

Присутствие слоя W предотвращает взаимодействие между слоями Al и силицида как на отожженных, так и неотожженных образцах.

Отсутствие Si стабилизирует исследуемый образец и, в результате, атомы Si не могут пройти через слой W. Для проверки этой гипотезы был проведен следующий эксперимент. Были подготовлены два образца: с тонким (200 нм) и толстым (подложка) слоями Si. Анализ спектров показал незначительное различие между толстой и тонкой подложками, а именно, в первом случае весь Ni переходит в силицид, а во втором - ограниченное количество Si предотвращает полный переход Ni_2Si в NiSi. Следует отметить, что в обоих случаях пленки Al сохраняют свою целостность. На спектрах были обнаружены незначительные сигналы, соответствующие соединениям AlW и NiAl_3 . На спектрах исследуемых образцов при низких энергиях присутствие кислорода было незначительное. Верхним пределом его около Al была концентрация 2 ат. %, а около — 1 ат. %. Эти концентрации достаточно малы для появления объемных эффектов в слоях W, вызываемых диффузией кислорода. Даже на образцах с толщиной слоя W 20 нм после отжига при 450 °C в течение 40 мин не была замечена реакция Al с Ni.

В дополнение к экспериментам, описанным выше, исследовались образцы, на которых слой W между Al и Ni наносился до процесса образования силицида. Влияние отжига на барьерные свойства W в такой системе должно быть более заметным, чем для системы NiSi/W/Al.

Испытания двойного слоя Ni/Al на толстой пластине Si без подслоя W показали наличие уже после 5—10 мин термообработки при 3000 °C без заметного образования силицида. При этих условиях растет лишь пленка Ni_2Si толщиной 15—35 нм. По-видимому, скорость роста NiAl_3 намного выше, чем у Ni_2Si , и весь Ni потребляется на их образование. Другим возможным объяснением может быть задержка образования силицида при 300 °C по сравнению с образованием NiAl_3 . В системе с подслоем W реакция заметно меняется.

Анализ спектров неотожженных образцов при энергиях менее 0,7 МэВ показал наличие кислорода в пленке W в концентрации меньшей, чем ошибка измерения (равная 5 ат. %), и полную нетронутость пленки Al, тогда как весь Ni пошел на образование NiSi. Видно, что увеличение времени термообработки улучшает однородность пленки NiSi. Пик, соответствующий W, уменьшился и расширился, вероятно, за счет каких-то неоднородностей, введенных в образец через структурные изменения при образовании силицида.

Слои Al/W/Ni напылялись на тонкую подложку Si без промежуточного отжига, после отжига в течение 5 мин при 4000 °C и после отжига в течение 1 часа при 5000 °C. Из результатов исследования следует, что отжиг при 430 °C в течение 1 часа предотвращает взаимодействие Al с Ni через слой W, слой W толщиной 30 нм служит барьером после вакуумного отжига в течение 1 часа при 430 °C, слой толщиной 20 нм служит барьером после отжига 40 мин при 4500 °C.

СЕКЦИЯ 3

ПРИБОРЫ И УСТРОЙСТВА МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ. МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

GaAs-ДЕТЕКТОРЫ НЕЙТРОНОВ

Диденко С.И., Кольцов Г.И., Черных А.В., Черных С.В.

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы.

Детекторы нейтронного излучения имеют широчайший спектр применений и используются для радиоэкологического мониторинга местности, контроля нейтронного фона, для создания комплексов контроля для таможенных служб, экспериментах физики космоса и т. д. В основном такие детекторы создаются на основе сцинтилляционных материалов [1]. В зависимости от энергии нейтронов для их регистрации используются различные методы [2]. Использование сцинтилляторов позволяет работать приборам на их основе, как в режиме счета нейтронов, так и одновременно гамма-спектрометрии.

Для некоторых применений используют детекторы нейтронов на основе полупроводниковых структур. В качестве детектора нейтронов применяются кремниевые поверхностно-барьерные детекторы, зачастую также с радиаторами из водородсодержащих материалов, содержащих ${}^6\text{Li}$ или ${}^{10}\text{B}$. Регистрация быстрых нейтронов (свыше 0,5 МэВ) осуществляется по протонам отдачи тепловых нейтронов по продуктам реакции на Li или B. Обзор использования полупроводниковых детекторов в качестве спектрометра быстрых нейтронов проведен в работе [3].

В настоящей работе исследуется возможность создания детектора быстрых нейтронов по методу ядер отдачи на основе GaAs детекторных структур для использования в качестве индивидуального дозиметра быстрых нейтронов. В качестве рабочего вещества (мишени) предполагается использование водородсодержащего материала, например полиэтилена $(\text{CH}_2)_n$. Детектирование протонов отдачи будет осуществляться поверхностно-барьерным или *p-i-n*-VPE GaAs-детектором.

Конструкции тестовых образцов детекторов

В качестве исходных образцов использовали высокоомный GaAs, выращенный на n^+ -GaAs подложке с ориентацией $\langle 100 \rangle$, легированной кремнием до концентрации $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Для получения сравнительно толстых (40 мкм и более) высокоомных слабокомпенсированных рабочих слоев арсенида галлия с концентрацией носителей менее $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ использовалась известная хлоридная система, реализованная в установке с вертикальным реактором — ЭТР-100. Параметры слоев представлены в таблице, а принципиальные конструкции детекторов — на рис. 1. Для оценки каче-

ства детекторов измеряли амплитудные спектры от источников α - и γ -излучений [4].

Таблица. Параметры слоев

Выпрямляющий контакт	<i>i</i> -слой	n^+ -буфер	n^{++} -подложка	Омический контакт
БШ: Ti/Pd/Au или Pt/TiN/Au, 0,1 мкм	$<10^{12} \text{ см}^{-3}$ 42 мкм	$7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ 4,5 мкм (легир. S)	$2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ 500 мкм (легир. Si)	Ni/AuGe/Au
p^+ $1,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 0,3 мкм или ионно-имплантированный p^+ -слой, Be 30 кэВ, доза 10^{14} см^{-2}				

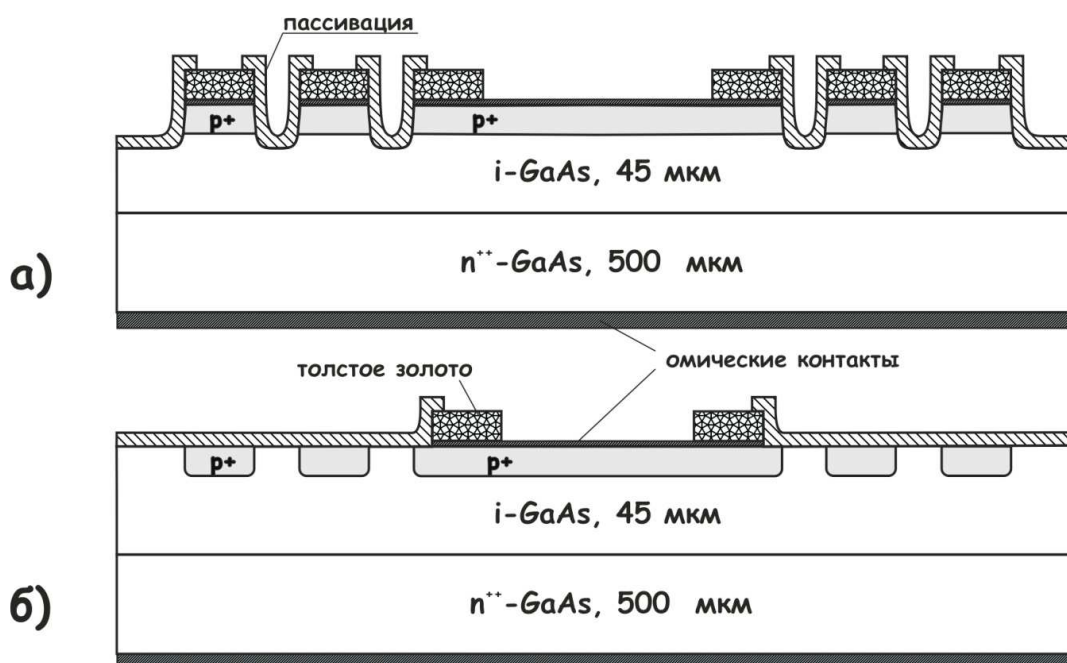


Рис. 1. Принципиальные конструкции детекторов:
а — меза-структура, б — планарная технология

Протоны отдачи

Исследуемые образцы детекторов облучали от источника быстрых нейтронов Pu-Be, через полиэтиленовую пленку толщиной 500 мкм, которую располагали на корпусе детектора. На рис. 2 представлены полученные спектры. Как видно, помимо фона, создаваемого гамма-квантами от источника, в высокоэнергетической части спектра наблюдаются события непосредственно от протонов отдачи (рис. 2, б), без полиэтилена эти события в спектре отсутствуют (рис. 2, а). Спектры набирали в течение 13 мин. без внешнего смещения на детекторе при комнатной температуре.

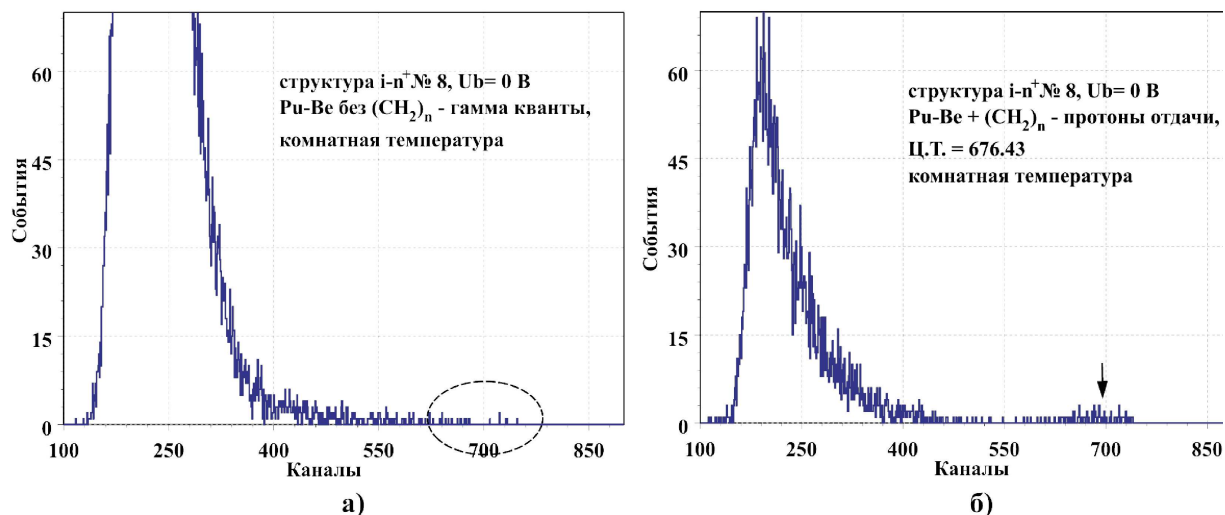


Рис. 2. Спектр Ru-Be, снятый на детекторе с контактом Шоттки при нулевом смещении: *а* — без (CH₂)_n, *б* — с 500 мкм (CH₂)_n

Небольшая интенсивность событий от протонов в спектре в первую очередь связана с малой площадью активной области тестовых детекторов и невысокой интенсивностью выбитых протонов. Поэтому в ближайшее время планируется провести аналогичный эксперимент на структурах с площадью активной области $9 \times 9 \text{ мм}^2$ и различных толщин полиэтилена. Разработанная конструкция детектора представляет собой матрицу пиксел на основе контактов Шоттки или *p-i-n*-диодов на высокоомных слоях GaAs (рис. 3).

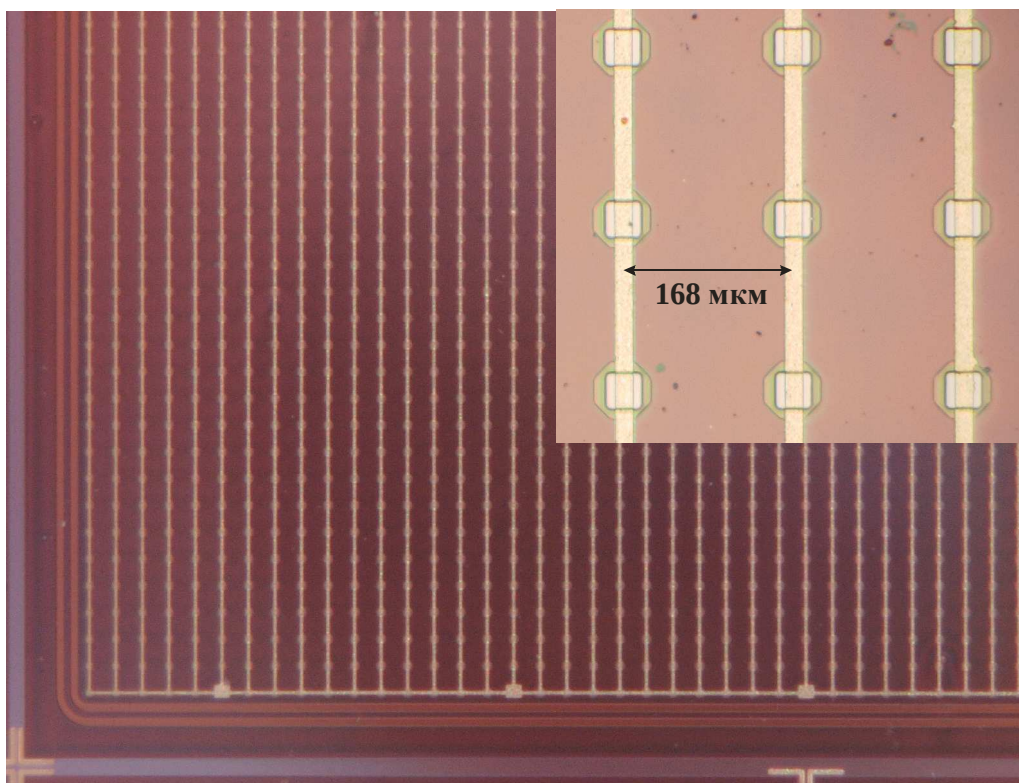


Рис. 3. Внешний вид детектора большой площади, размер $1 \times 1 \text{ см}^2$ (приемная область $0,9 \times 0,9 \text{ см}^2$, 3025 пиксел)

Координатное разрешение матрицы составляет 168 мкм, все пиксели матрицы соединены между собой гальванической разводкой. С целью уменьшения токов утечки использована система охранных колец, темновой ток в среднем составил порядка 40—50 нА при обратном смещении 50 В (не более 16 пА на пиксел).

Проведенная работа показала детекторное качество высокоомных эпитаксиальных слоев VPE GaAs с концентрацией носителей менее 10^{12} см^{-3} и целесообразность дальнейших исследований на пригодность данного материала при создании детекторов для индивидуального дозиметра быстрых нейтронов. Предложения и критические замечания авторы просят направлять на электронный адрес sdi13@mail.ru.

Литература

1. Шульгин Б.В и др. Новые детекторные материалы и устройства / Под ред. А.В. Кружалова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 360 с. – ISBN 978-5-9221-1109-6.
2. Бритвич Г.И. и др. Прототип детектора нейтронов на основе борсодержащего пластического сцинтиллятора: Препринт ИФВЭ 2004-9. – Протвино, 2004. – 22с.
3. Дегтярев Ю.Г. Опыт применения полупроводниковых детекторов для спектрометрии быстрых нейтронов. // Изв. РАН, сер. физ. - 2002.- т. 66, N. 5. - с. 719-722.
4. Исследование спектральных характеристик детекторов ядерных излучений на GaAs, полученном методом хлоридной эпитаксии / Г.И. Кольцов, С.И. Диденко, С.В. Черных и др. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.– 2010.– № 3.– С. 66-71.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МНОГОПЕРЕХОДНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Мурашев В.Н., Леготин С.А., Корольченко А.С., Кузьмина К.А.

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва
e-mail: akorolchenko@mail.ru, тел. 8-926-381-19-31

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы.

Целью данной работы стало исследование спектральных фотоэлектрических характеристик опытных образцов кремниевых многопереходных СЭ.

Для изготовления многопереходных СЭ с вертикальными *p-n*-переходами [1] были использованы пластины кремния *p*-типа диаметром 100 мм, толщиной 300 мкм, на которых путем последовательной диффузии бора и фосфора была изготовлена p^+-p-n^+ -структура. После чего производили составление столбика (стопы) пластин (с учетом ориентации) с прокладками из алюминиевой (силуминовой) фольги (с напыленным слоем алюминия на поверхностях каждой пластины).

Сплавление (спекание) столбика производили в вакуумной печи (с одновременной диффузией алюминия в кремний) под давлением 0,2—2 атм. при 650—750 °С при времени нагревания до этой температуры в течение 15—30 мин., выдержке 5—20 мин. и охлаждении с градиентом в диапазоне 40—80 град./ч. При этом образуется качественный сплавной контакт с мелким *p-n* переходом за счет диффузии алюминия в кремний *p*-типа. Затем производилась резка столбика на структуры. Последним этапом технологии изготовления многопереходных СЭ является специальная обработка поверхности и нанесение антиотражающего, просветляющего покрытия состава SiO_2 и ZnO .

Исследование спектральной фоточувствительности производилось на экспериментальной установке измерения спектральной фоточувствительности (источник света (ленточная вольфрамовая лампа (400÷1200 нм), лампа стирателя LER-121A (254 нм)), зеркальный монохроматор, барабан со шкалой длин волн, крепление для образца, черный ящик) и показало, что максимум кривой спектральной чувствительности соответствует длине волны 1,05 мкм (рис.), в то время как у традиционных планарных СЭ 0,95 мкм.

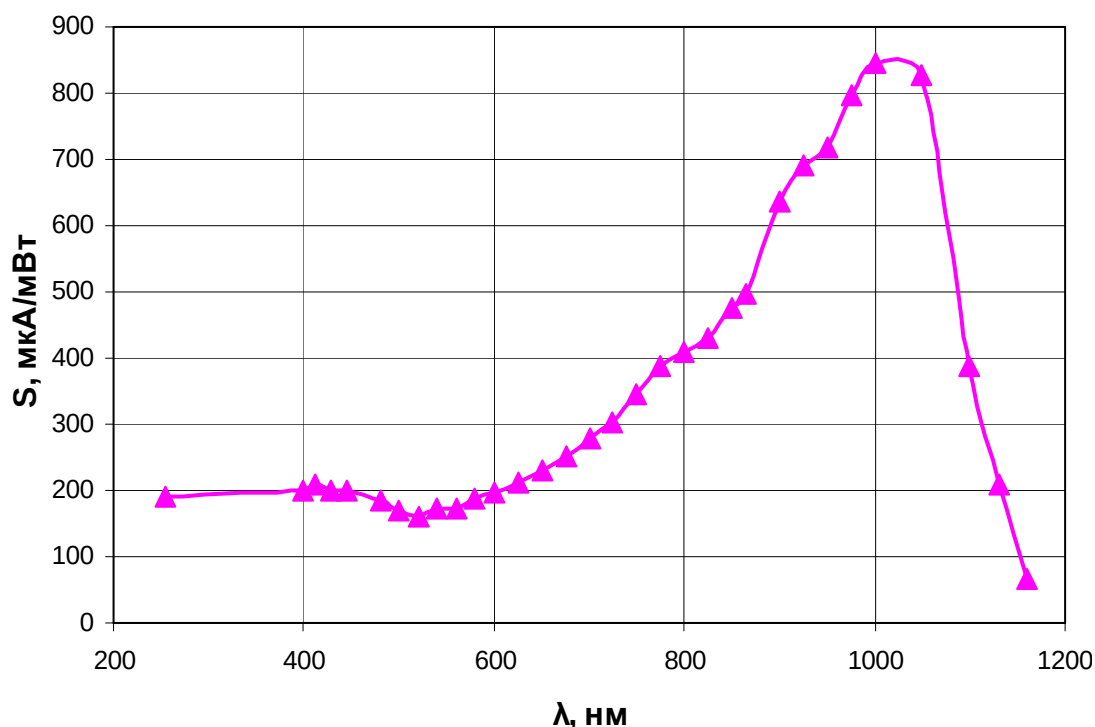


Рис. Спектральная фоточувствительность тестовых образцов многопереходных СЭ

Как видно из приведенных данных, опытные СЭ имеют высокую чувствительность и в инфракрасной (ИК), и достаточную в ультрафиолетовой (УФ) областях спектра. В ИК области высокое собирание неосновных носителей обусловлено уменьшением расстояния (по сравнению с планарной структурой), которое носители проходят до их разделения вертикальными *p-n* переходами. В УФ области спектра наблюдается высокое собирание носителей, связанное с тем, что УФ излучение поглощается не в сильно легированном эмиттере, а непосредственно в слабо легированной базе, имеющей большую диффузионную длину и низкую скорость поверхностной рекомбинации.

Литература

1. Корольченко А.С., Леготин С.А., Мурашев В.Н., Орлова М.Н. Новое поколение солнечных батарей – гибридные солнечные батареи с нанокластерами // *Металлург* – 2010 – № 5 с. 75—77.

КРЕМНИЕВЫЕ КООРДИНАТНЫЕ
ДЕТЕКТОРЫ — НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Мурашев В.Н., Леготин С.А., Корольченко А.С., Кузьмина К.А.

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва
e-mail: serlego@mail.ru, тел. 8-926-276-10-50

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

Аннотация

Одной из важнейших задач современной науки и техники является регистрация и видеоизображение различного типа излучений от видимого света и до частиц высоких энергий. Детекторы для регистрации излучений применяются во многих сферах человеческой деятельности, таких как физика элементарных частиц и астрофизика, ядерная физика и техника, таможенный контроль, медицина и биология, лазерная физика и техника, техника оптической связи. В статье описаны различные конструкции и технологии изготовления координатных полупроводниковых детекторов. Описан оригинальный технологический маршрут и конструкция детектора, которая позволяет получить рекордные параметры качества для координатного детектора, т.е. максимальное временное разрешение 100 нс, координатное разрешение не хуже 10 мкм и спектральную чувствительность не хуже 1 кэВ. Разработанная конструкция интегральной схемы представляет собой новый тип детекторов – детекторов «КМОП СБИС» не требующих внешней электроники.

Введение

Координатные полупроводниковые детекторы излучений являются важной частью приборов научного и промышленного применения в рентгенографии, ПЭТ томографии, ядерной физике, таможенном контроле и др.

По конструктивно-технологическому признаку их можно условно разделить на три типа (дискретные, гибридные и интегральные) [1, 2].

Детекторы первого типа (стриповые, дрейфовые камеры и т.д.) отличаются простотой технологии изготовления (5—7 фотолитографий) [3]. Однако они имеют не лучшие характеристики по координатной точности (более 50 мкм), быстродействию (более 300 мкс) и при их использовании необходима сложная и громоздкая внешняя электроника.

Технология изготовления «гибридного» пиксельного детектора [2] предполагает принцип раздельного изготовления и последующего соединения методом «флип-чип» двух «независимых» частей детектора: прини-

мающей (детектирующей) из кремния [4] или арсенида галлия [5] и обрабатывающей сигнал (информационной). Данный способ реализации конструкции детектора имеет свои достоинства и недостатки, которые заключаются в упрощении технологии изготовления всего детектора и в отсутствии внешней электроники, что позволяет сделать детектор весьма компактным. Однако существенным недостатком «гибридного» детектора, является необходимость соединения каждой соответствующей пиксели «детектирующей» и «обрабатывающей» частей детектора, что технологически трудноосуществимо для размеров пикселей менее 100 мкм. Данное обстоятельство ограничивает возможность дальнейшего увеличения количества пикселей в матрице детектора и соответственно его координатной точности, а также резко увеличивает цену.

Основная часть

Альтернативной является концепция создания координатных детекторов аналогично построению КМОП СБИС микросхем оперативной памяти, которая впервые была рассмотрена в работах [6, 7]. В этом случае детектирующая часть – биполярная пиксельная матрица и обрабатывающая часть детектора, состоящая из КМОП схем (усилителей, дешифраторов, регистров и др.), изготавливаются в едином технологическом маршруте. Такое построение конструкции детектора исключает необходимость соединения (стыковки) отдельных пиксель матрицы и электронных схем, а соединение матрицы и электронных схем осуществляется по строкам и столбцам.

Данный подход позволяет создавать детекторы с координатным разрешением близким к минимальному топологическому размеру.

Однако создание такой конструкции детектора [8–10] представляет собой серьезную технологическую проблему, поскольку технологические процессы необходимые для получения БИ-КМОП схем оказывают негативное влияние на технологию и соответственно на характеристики детектирующей биполярной пиксельной матрицы. Это выражается, прежде всего, в уменьшении пробивного напряжения матриц и соответственно в уменьшении области пространственного заряда, ответственной за сбор носителей заряда. А так же в увеличении темнового тока матрицы, за счет уменьшения времени жизни неосновных носителей заряда, которое связано с использованием высокотемпературных обработок пластин при изготовлении КМОП периферийных схем.

Данная проблема была в значительной степени решена при проведении научно-исследовательской работы в рамках гранта МНТЦ № 3024 «Полупроводниковый координатно-чувствительный детектор радиационных частиц на основе функционально интегрированных пиксельных структур». Топология данного детектора показана на рис. 1.

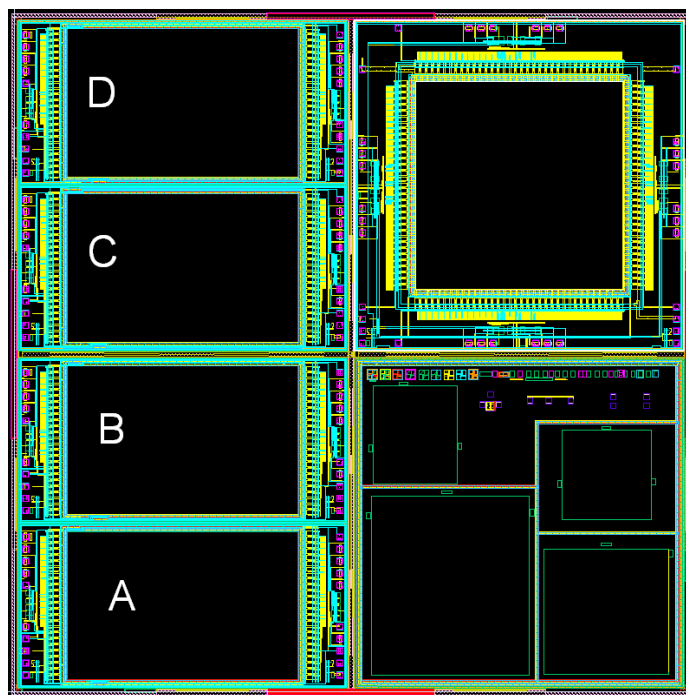


Рис 1. Топология СБИС квантового детектора: *a* — 2-мерная матрица с шагом между пикселями 50 мкм; *б* — одномерная матрица с шагом между пикселями 100 мкм; *в* — одномерная матрица с шагом между пикселями 50 мкм; *г* — одномерная матрица с шагом между пикселями 25 мкм; *д* — 2-мерная матрица с периферийными устройствами; *е* — тестовый модуль, содержащий транзисторные сборки, *p-i-n*-диоды

Положительный результат достигнут за счет оригинального технологического маршрута (рис. 2), минимизирующего термические обработки пластин и применения операции низкотемпературного геттерирования точечных дефектов кремниевых пластин.

Выводы

В результате проведенной НИР была разработана оригинальная БИ-КМОП технология изготовления кремниевых координатных детекторов.

Изготовленные СБИС-детекторы показали хорошие эксплуатационные параметры (пробивные напряжения не хуже 70 В, темновые токи не хуже 200 нА/см²).

Показана возможность дальнейшего совершенствования технологии в направлении уменьшении количества фотолитографий и соответственно в уменьшении привносимой на этих этапах дефектах.

Разработанная конструкция интегральной схемы представляет собой новый тип детекторов – детекторов «КМОП СБИС» не требующих внешней электроники.

Оригинальный технологический маршрут и конструкция детектора позволяет получить рекордные параметры качества для координатного детектора, т.е. максимальное временное разрешение 100 нс, координатное разрешение не хуже 10 мкм и спектральную чувствительность не хуже 1 кэВ.

Литература

1. Lutz G. Semiconductor Radiation Detector. Berlin Heidelberg New York, Springer, 2007.
2. Rossi L., Fischer P., Rohe T., Wermes N. Pixel Detectors From Fundamentals to Applications. Berlin Heidelberg New York, Springer, 2006.
3. V.L. Perevertaylo. Development and characteristics of silicon coordinate-sensitive detectors for high energy physics and nuclear physics. // Nuclear Physics and Atomic Energy, 2008, No. 1, pp 88–95.
4. M.N.T. Volpert, M. Fendler, F. Marion, L. Mathieu, J.-M. Debono, et al. Ultra fine pitch hybridization of large imaging detectors. In: 2003 IEEE Nuclear Science Symposium, Portland, USA, Oct. 2003.
5. Исследование спектральных характеристик детекторов ядерных излучений на GaAs, полученном методом хлоридной эпитаксии. / Г.И. Кольцов, С.И. Диденко, А.В. Черных и др. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2010. № 3. С. 66—71.
6. J. Ulrici et al: Nucl. Instrum. Methods A 547, 2005, pp. 424—436.
7. В.Н. Мурашев, С.А. Леготин, О.М. Орлов, А.С. Корольченко, П.А. Ившин. Кремниевый координатный детектор заряженных частиц и излучений на основе функционально-интегрированных структур с наномикронными активными областями. // Приборы и техника эксперимента. 2010. № 5. С. 41—46.
8. Мурашев В.Н., Волков Д.Л., Леготин С.А., Орлова М.Н. Полупроводниковые радиационно-чувствительные детекторы на основе функционально интегрированных структур. // Известия ВУЗов. Материалы электронной техники, 2009, № 3, с. 47—51.
9. Волков Д.Л., Карманов Д.Е., Мурашев В.Н., Леготин С.А., Мухамедшин Р.А., Чубенко А.П. Новый координатно-чувствительный кремниевый пиксельный детектор на основе биполярных транзисторов. // Приборы и техника эксперимента. 2009. № 5. С. 47—57.
10. Мурашев В.Н., Леготин С.А., Юрчук С.Ю. Координатный полупроводниковый детектор рентгеновского излучения на основе пиксельных матриц. // Датчики и системы, 2011, №1, с. 31–36.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
МНОГОПЕРЕХОДНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Корольченко А.С., Мурашев В.Н., Леготин С.А., Орлова М.Н.

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва
e-mail: akorolchenko@mail.ru, тел. 8-926-381-19-31

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

На сегодняшний день известны различные солнечные элементы (СЭ) [1], среди них особенное место занимают высоковольтные многопереходные солнечные элементы (рис. 1), отличающиеся от традиционных СЭ возможностью получения высоких напряжений и возможностью лучшей работы в условиях концентрированного солнечного излучения [2].

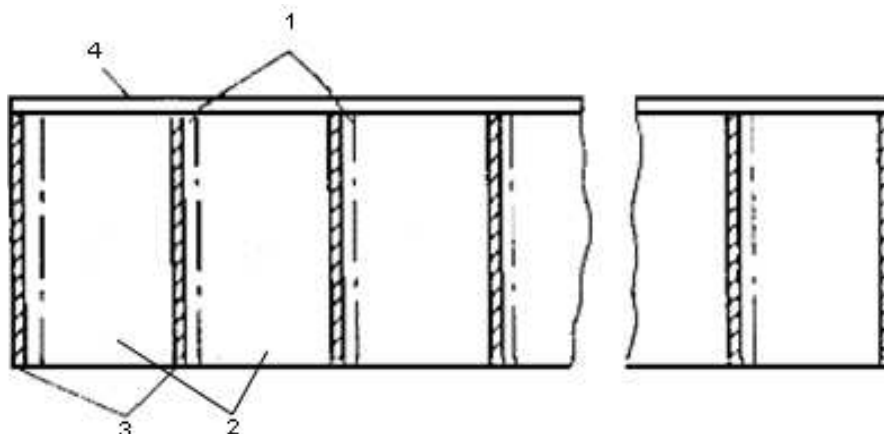


Рис. 1 Структура СЭ с вертикальными *p-n*-переходами: 1 — легированный слой *n*-типа (эмиттер); 2 — легированный слой *p*-типа (база); 3 — металлизированные сплавные контакты; 4 — просветляющее покрытие

В данной работе было проведено математическое и компьютерное моделирование работы кремниевых высоковольтных многопереходных солнечных элементов. Математические методы позволили упорядочить систему информации о данном СЭ, выявить преимущества и недостатки, выработать оптимальные решения, в то время как компьютерное моделирование позволило избавиться от необходимости проведения обширных и дорогостоящих натурных испытаний.

Основными физико-математическими соотношениями для анализа и расчета процессов полупроводниковой структуры СЭ являются уравнения непрерывности для дырок и электронов, уравнение плотности токов для дырок и электронов и уравнение Пуассона.

Важная особенность расчета многопереходных СЭ заключается в существенно неоднородном характере протекания электрофизических процессов в полупроводниковой структуре таких СЭ. Анализ этих процессов, а также расчет электрических характеристик в этом случае необходимо проводить на основе более сложных двухмерных моделей полупроводниковой структуры.

В работе была выбрана упрощенная физико-математическая модель многопереходного СЭ, были введены следующие упрощающие задачу допущения: основной вклад в фототок вносит однороднолегированная базовая область элемента. Вкладом сильнолегированного слоя пренебрегаем. На тыльной неосвещенной стороне последовательного элемента имеет место конечная скорость поверхностной рекомбинации. Рекомбинация неравновесных носителей заряда на рабочей поверхности отсутствует. Рекомбинацией носителей заряда и их генерацией в области пространственного заряда пренебрегаем (рассматривается тонкий p - n -переход). Скорость рекомбинации носителей заряда на контактах равна бесконечно большой величине.

Вышесделанные допущения позволяют для получения выражения теоретической ВАХ многопереходного СЭ перейти от рассмотрения всей системы дифференциальных уравнений в двумерном приближении к решению двумерного уравнения диффузии для неравновесных электронов в базе p -типа.

$$D_n \left(\frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial y^2} \right) - \frac{\Delta n}{\tau_n} = -G(y),$$

где $G(y)$ — однородная функция генерации, $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$;

τ_n — время жизни неравновесных носителей (электронов), с;

Δn — концентрация неравновесных электронов в p -базе, см^{-3} ;

D_n — коэффициент диффузии электронов в p -базе, $\text{см}^2/\text{с}$.

Граничные условия для решения этого уравнения имеют вид:

$$\Delta n|_{x=0} = n_p (e^{qU/kT} - 1) = A;$$

$$I|_{y=0} = qU_s^T \Delta n;$$

$$I|_{x=a} = qD_n \frac{\partial \Delta n}{\partial x} = 0;$$

$$I|_{y=b} = 0,$$

где n_p — равновесная концентрация неосновных носителей заряда в p -базе, см^{-3} ;

q — заряд электрона, Кл;

I — ток, протекающий через заданную границу, А;

U — напряжение на p - n переходе, В.

В результате решения дифференциального уравнения частными производными второго порядка с постоянными коэффициентами и правой частью в виде:

$$G(y) = g_0' \alpha e^{-\alpha y}$$

получается выражение вольт-амперной характеристики СЭ в виде:

$$I|_{x=0} = I_\phi + BI_0,$$

где

$$I_\phi = -q \frac{2g_0'}{d_p} \left[e^{-\alpha d_y} \left(1 - \frac{\theta_s^T}{D_n \alpha} \right) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\frac{1}{k_j^2 - \alpha^2} - \frac{1}{k_j^2}}{1 + \frac{\theta_s^T}{D_n k_j} \operatorname{cth}(k_j d_y)} - \sum_{j=0}^{\infty} \frac{e^{-k_j d_y} \left(1 - \frac{\theta_s^T}{D_n k_j} \right) \left(\frac{1}{k_j^2 - \alpha^2} - \frac{1}{k_j^2} \right)}{1 + \frac{\theta_s^T}{D_n k_j} \operatorname{cth}(k_j d_y)} - \right. \\ \left. - \sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{1}{k_j^2 - \alpha^2} - \frac{1}{k_j^2} \right) \left(1 - e^{-k_j d_y} \right) + \left(1 - e^{-\alpha d_y} \right) + \left(1 - e^{-\alpha d_y} \right) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{k_j^2 - \alpha^2} \right] \text{ — фототок, А;}$$

$$I_0 = q \frac{2D_n}{d_p} \left[\sum_{j=0}^{\infty} \frac{\frac{1}{k_j^4 L_n^2} - \frac{1}{k_j^2}}{\frac{D_n}{\theta_s^T} + \frac{1}{k_j} \operatorname{cth}(k_j d_y)} + d_y \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{k_j^2} \right] \text{ — ток насыщения, А;}$$

$$B = \exp(qU/kT - 1);$$

d_p — ширина базы одного элемента, мкм;

d_y — толщина всего СЭ, мкм;

L_n — диффузионная длина неравновесных носителей (электронов), мкм;

α — коэффициент поглощения полупроводника, см^{-1} ;

g_0' — концентрация фотонов, падающих на единицу поверхности в 1 секунду, $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$;

$$k_j = \sqrt{\frac{(2j+1)^2 2,5 + \frac{d_p^2}{L_n^2}}{d_p^2}},$$

j — порядковый номер ряда.

Решив уравнения непрерывности с учетом поверхностной рекомбинации для данного полупроводникового прибора были рассчитаны генерируемый ток, напряжение холостого хода и эффективность многопереходного СЭ. Были проведены вычисления для реального элемента при различных концентрациях примеси в базе и эмиттере, различных скоростях поверхностной рекомбинации, различной степени освещения СЭ.

С помощью программы SimWindows выполнено компьютерное моделирование эффективности высоковольтного фотопреобразователя на основе вертикально расположенных p - n -переходов. Была численно решена

система уравнений непрерывности токов для электронов и дырок совместно с уравнением Пуассона.

Проведено сравнение полученных результатов с параметрами и характеристиками экспериментальных образцов, а также с параметрами традиционных СЭ. Показано, что при достаточно больших значениях степени концентрации освещения величины эффективности фотопреобразования в многопереходных солнечных элементах с вертикально расположенными *p-n*-переходами и лучших традиционных СЭ сближаются.

На основании полученных результатов разработаны рекомендации по оптимизации структуры и конструкции многопереходного СЭ по таким параметрам как уровни легирования базы и эмиттера, их толщины, поверхностной скорости рекомбинации, число переходов, степень концентрации солнечного света и др.

Литература

1. Фаренбрух А., Вьюб Р. Солнечные элементы. Теория и эксперимент. М.: Энергоатомиздат, 1987. 278 с.
2. А.С. Корольченко, С.А. Леготин, С.И. Диденко, С. П. Кобелева, М.Н. Орлова, В.Н. Мурашев. Исследование спектральных и фотоэлектрических параметров высоковольтных многопереходных батарей. // Материалы электронной техники. № 2. 2010, стр. 48—52.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ФОТОННО-
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛОКОН НА ИХ СПЕКТРАЛЬНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОПУСКАНИЯ

Бжеумихов К.А., Маргушев З.Ч.

Учреждение Российской Академии Наук

Институт информатики и проблем регионального управления

Кабардино-Балкарского научного центра РАН, Нальчик

Предложен способ управления формой спектров пропускания микроструктурированных волокон с полый сердцевиной, суть которой состоит в комбинации двух волокон с незначительными отличиями геометрических параметров оболочки. Способ реализован на волокнах, изготовленных из стекла марки LFG (Technolux) методом перетяжки капилляров, упакованных в гексагональную упаковку, в подобии меньшего размера. Экспериментально доказана возможность эффективного управления формой и положением пиков пропускания на трансмиссионном спектре таких объектов путем варьирования величины разницы в структурных параметрах оболочки комбинируемых волокон в диапазоне единицы микрон.

Интерес к фотонным кристаллам (ФК) за последние годы основан на многочисленных перспективных приложениях в различных областях науки и техники [1]. Одним из разновидностей ФК являются фотонно-кристаллические волокна (ФКВ) со сплошной или полый сердцевиной [2]. Оболочка вокруг сердцевины представляет собой двумерный фотонный кристалл. Наличие запрещенных зон для фотонов определенных энергий в структурированной оболочке лежит в основе механизма удержания и распространения излучения по полый сердцевине. Область приложений ФКВ неуклонно расширяется [3—9], а структура волокон становится все более многообразной адаптивно к конкретным задачам.

В данной работе ставилась цель реализовать способ эффективного управления спектром с помощью ФКВ с полый сердцевиной. В отличие от способа, предложенного в работах [10, 11], вместо одного волокна с заданной характеристикой (спектром пропускания) используется комбинация из двух волокон с разными спектральными характеристиками. С нашей точки зрения решение такой задачи позволит получить дополнительный инструмент для более гибкого управления спектром излучения в системах оптической обработки информации.

На первом этапе нами были изготовлены два образца ФК волокон, которые имели одинаковый профиль поперечного сечения (рис. 1), но незначительные отличия в геометрических параметрах микроструктурированной оболочки (табл. 1). К геометрическим параметрам ФК волокон, ко-

торые определяют его оптические свойства, относятся [11]: диаметр полый сердцевины d_c ; диаметр воздушных отверстий d ; межцентровое расстояние между соседними отверстиями (шаг) Λ ; нормированный диаметр отверстия d/Λ ; количество концентрических периодических слоев N .

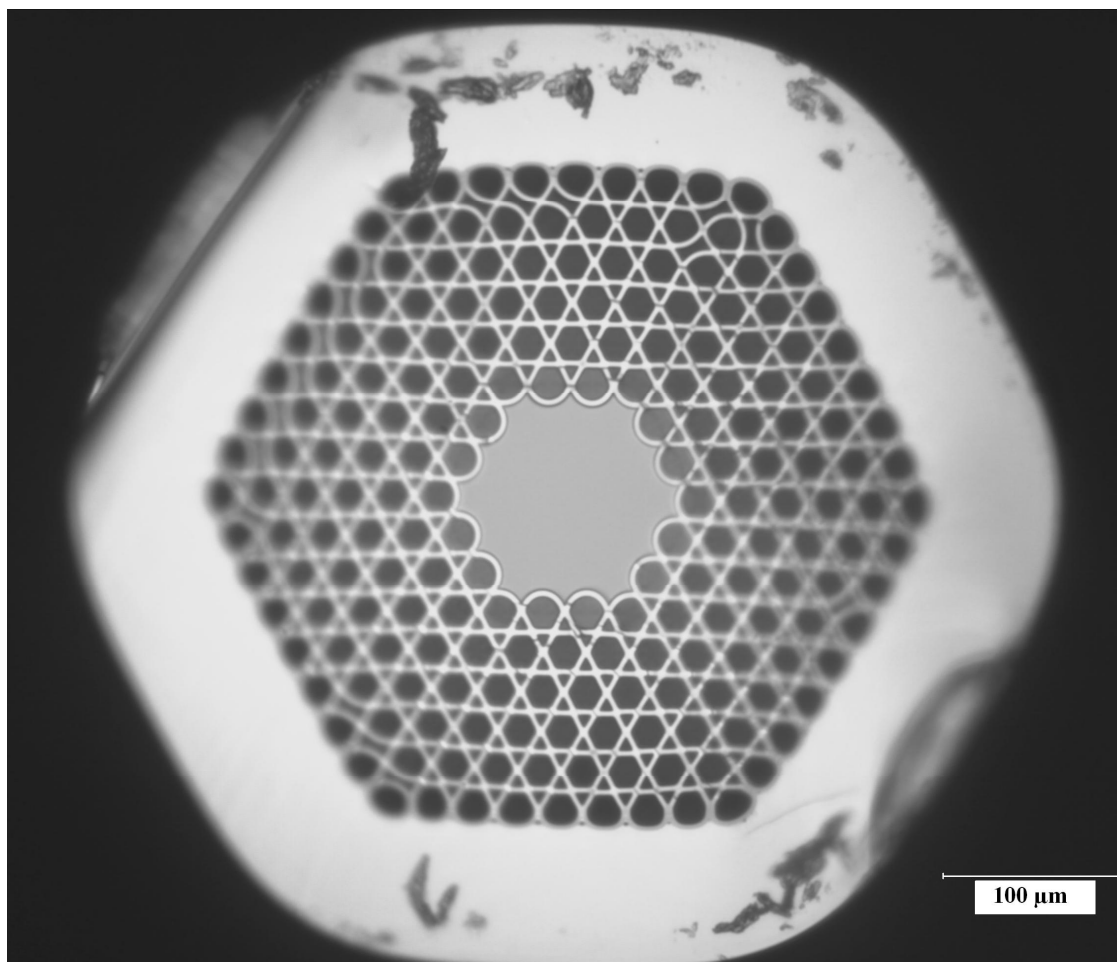


Рис. 1. Микроскопическое изображение поперечного сечения ФК волокон

Таблица 1. Геометрические параметры структуры оболочки образцов, длина ФК волокон $L=220$ мм, количество слоев $N=6$

№ п/п	d_c , мкм	d , мкм	Λ , мкм	d/Λ
1	100	18	25	0.72
2	93	15	21	0.71

В качестве исходного материала были использованы заготовки трубок цилиндрической формы из стекла марки LFG (Technolux). Волокна были изготовлены по классической технологии перетяжки собранных вручную упаковок гексагональной формы из капилляров в подобии меньшего размера в поперечном сечении на технологическом оборудовании перетяжки стеклозаготовок [13].

Следующим этапом работы было исследование оптических свойств экспериментальных образцов методом измерения спектрального распределения интенсивности излучения на выходе волокон при подаче на вход излучения с известным спектром. Полная схема эксперимента представлена на рис. 2. Для измерения спектров пропускания образцов по отдельности применялась часть данной схемы, а именно, излучение от галогеновой лампы 1 мощности 50 Вт с помощью микрообъектива 2 фокусируется на входной торец волокна 3, закрепленный на 3-D столике с микрометрической подачей. Другой конец волокна закреплен на таком же столике, с помощью которого излучение с волокна позиционируется на микрообъектив 4 и диафрагму 5, далее на ослабитель пучка 7 с оптоволоконной приставкой в приемное окно спектрометра USB2000+ (Ocean Optics) 8.

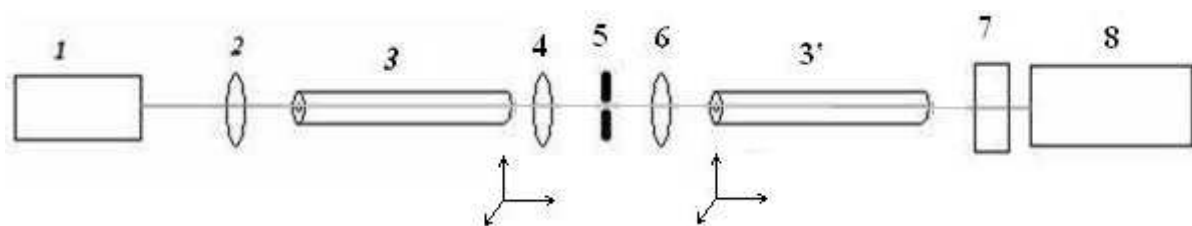


Рис. 2. Схема эксперимента: 1 — галогеновая лампа; 2, 4, 6 — микрообъективы; 3, 3' — образцы ФКВ 1 и 2, соответственно; 5 — диафрагма; 7 — ослабитель пучка с оптоволоконной приставкой; 8 — спектрометр USB2000+

Схема собрана на виброизоляционном оптическом столе Thorlabs.

Трансмиссионные кривые для образцов ФКВ (рис.3а) получены нормированием экспериментальных спектров относительно спектра источника. Форма кривых имеет общую закономерность, что проявляется в чередовании полос пропускания (пики) и запрещенных зон (провалы). С другой стороны, видны заметные различия в положении максимумов и форме пиков пропускания и провалов по шкале длин волн. Полуширина пиков пропускания для образца 1 в среднем на 30 % превышает соответствующие значения пиков от образца 2, в то время как полуширина провалов от образца 2 почти в два раза больше соответствующих запрещенных зон для образца 1. На наш взгляд различия в форме пиков и провалов на кривых может быть обусловлено не только различием в структурных параметрах (см. табл. 1), но и другими факторами, в частности, некоторым технологическим разбросом размеров отдельных ячеек структуры, влиянием треугольных зазоров между ними, наличием неоднородностей в материале волокна. Очевидно, выяснение точной причины требует дополнительных исследований.

Предлагаемая нами концепция управления спектром состоит в том, что два волокна, спектры которых измерены на предыдущем этапе, при-

вести в оптический контакт. Для реализации такого подхода использовалась схема рис. 2 в полной степени. В этом случае, выходящее из первого волокна излучение заводится в сердцевину второго волокна, что в конечном итоге означает осуществление оптического контакта. Для этого входной торец волокна 3' позиционировался относительно выходного торца волокна 3 с помощью 3-D-гониометра с микрометрической подачей. Критерием настройки торцов относительно друг друга было выбрано максимальное значение интенсивности после диафрагмы на выходе волокна для выделения излучения, которое транспортируется по сердцевине.

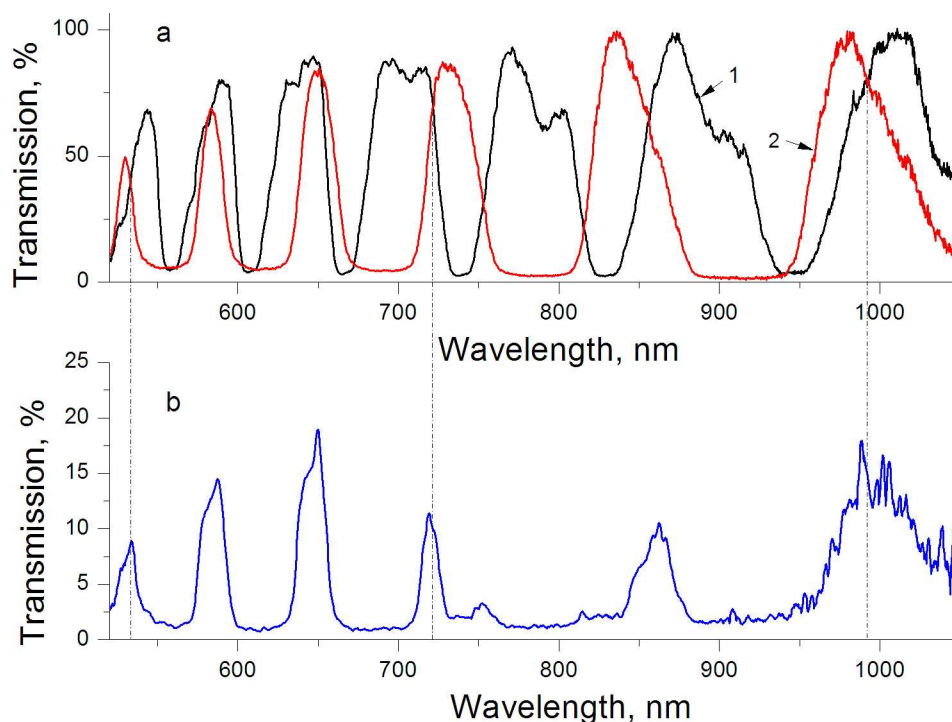


Рис. 3. Спектры пропускания образцов по отдельности (a) и результирующий спектр от комбинации волокон (б)

Очевидно, что форма результирующей трансмиссионной кривой от системы из двух волокон определяется формой спектров каждого волокна по отдельности. Точнее, каждая точка этого спектра при определенной длине волны представляет собой произведение соответствующих коэффициентов пропускания на трансмиссионных кривых по отдельности (см. рис. 3a). Положения пиков пропускания на кривой 3b качественно удовлетворяют данному условию, в то время как значения этих максимумов существенно меньше ожидаемых значений. Такой результат можно объяснить недостаточной настройкой торцов ФК волокон друг относительно друга. С другой стороны, в данной работе ставилась только задача демонстрации принципа управления спектром с помощью комбинации ФК волокон. Проведение точных количественных экспериментов является предметом наших дальнейших исследований.

Таким образом, результатом проведенных исследований является демонстрация возможности управления спектром оптических излучений с помощью ФК волокон с полой сердцевиной с разными спектральными характеристиками путем их комбинации. На наш взгляд, предлагаемый подход может стать дополнительным инструментом для эффективного управления спектром в оптических технологиях, что является предметом наших дальнейших исследований.

Литература

1. Yablonovitch E., Gmitter T. J., and Leung K. M. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 2295–2298.
2. Knight J.C., Birks T.A., Russell P.St.J., Atkin D.M. // Opt. Lett., 21, 1547 (1996).
3. Желтиков А.М. Оптика микроструктурированных волокон. М.: Наука, 2004. 281 с.
4. Желтиков А.М. Микроструктурированные световоды в оптических технологиях. М.: Физматлит, 2009. 192 с.
5. Tanya M. Monro, Stephen Warren-Smith, Erik P. Schartner, Alexandre Francois, Sabrina Heng, Heike Ebendorff-Heiderpriem, Shahram Afha. // Optical Fiber Technology. 16. 2010. 343-356.
6. А.В. Малинин, Ю. С. Скибина, Н.А. Михайлова, И.Ю. Солохин, М.В. Чайников. // Письма в ЖТФ, 2010, т. 36, вып. 8, С. 33-38.
7. Ю. С. Скибина, В.В. Тучин, В.И. Белоглазов, Г. Штейнмайер, Й.Л. Бетге, Р. Ведель, Н. Лангхофф. // Квантовая Электроника, 41, № 4, 2011, С. 284-301.
8. Ю. В. Гуляев, С.А. Никитов, В.Т. Потапов, Ю. К. Чамаровский. // «Фотон экспресс»-наука, № 6, 2005. С. 113-127.
9. Е.Г. Павлова. // Lightwave Russian Edition. 2005. № 3. С.54-56.
10. [10] В.И. Белоглазов, Ю.С. Скибина, В.В. Тучин, М.В. Чайников. // Письма в ЖТФ, 2005, т. 31, вып. 23, С. 55-59.
11. В.И. Белоглазов, Ю.С. Скибина, В.В. Тучин, М.В. Чайников. Н.А. Михайлова, П.М. Жестков, И.Ю. Силохин. // Письма в ЖТФ, 2008, т. 34, вып. 15, С. 63-69.
12. Филиппенко А.И., Пономарева А.В. // Радиотехника. 2008. вып. 154. С. 102-107.
13. Бжеумихов К.А., Маргушев З.Ч. // Компьютерная оптика. 2010. Т. 34. № 4. С. 495-500.

ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ
УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ СВЕТОДИОДОВ НА ОСНОВЕ
ПРЯМОЗОННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$
Сушков В.П.¹, Кузнецов Г.Д.¹, Харламов Н.А.¹, Билалов Б.А.²

¹Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», Москва

²Дагестанский государственный университет, Махачкала

В настоящее время рядом ведущих зарубежных фирм проводятся интенсивные исследования и разработки светодиодов, излучающих в ультрафиолетовой области спектра (УФИД) с длиной волны в максимуме спектра от 400 нм (ближняя УФ-область) до 210 нм (дальняя УФ-область). Конечная цель этих работ — замена газоразрядных источников излучения (к примеру, ртутные и дейтериевые лампы) на твердотельные источники. По сути дела, повторяется хорошо известная ситуация для видимой области спектра — замена ламп накаливания на полупроводниковые светодиоды. При этом будут решены практически важные задачи в спектрофотометрии, медицине, анализе состава газовых и жидких сред, оптической связи в космосе.

Как известно, основными используемыми материалами для УФИД являются гетероструктуры AlGaInN и AlGaN с квантоворазмерной активной областью, а основной технологией их изготовления — газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений.

Вместе с тем, за последние несколько лет, как в отечественных лабораториях, так и за рубежом были получены результаты по созданию нового типа гетероструктур — структур $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$, являющихся прямозонными в области составов $x > 0,25$ и, следовательно, потенциально пригодных для разработок и изготовления УФИД с длиной волны в максимуме спектра от 350 нм до, по крайней мере, 220 нм. Зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов от содержания AlN , построенная на основе известных литературных данных, приведена на рис. 1.

В настоящей работе было проведено компьютерное моделирование характеристик УФИД на основе гетероструктур $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ с помощью программы SimWindows 1.5.0, разработанной Д. Винстоном, и примененной ранее в работе для моделирования AlGaInN -светодиодов.

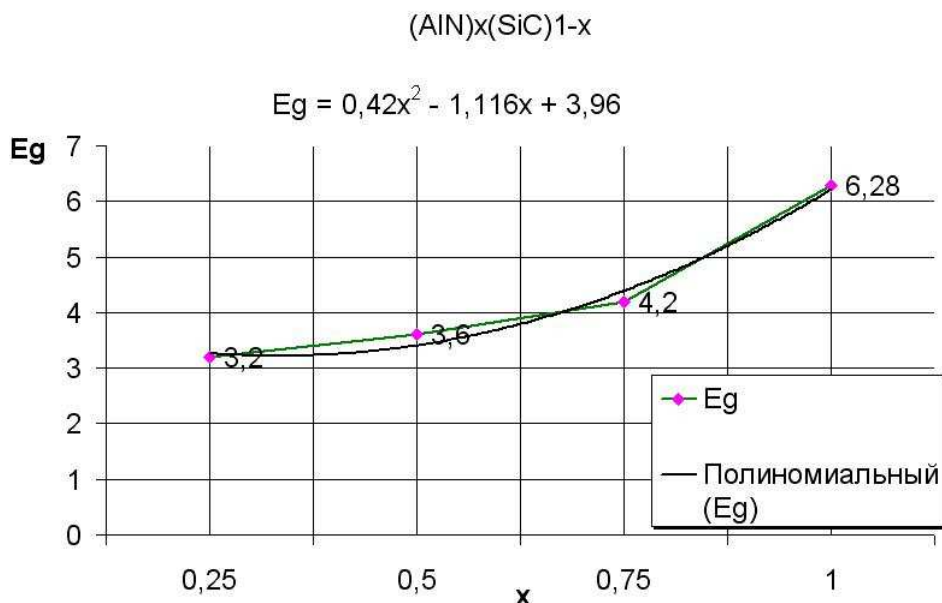


Рис. 1. Зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ от содержания AlN

Эта программа основана на весьма точных физических моделях в одномерном приближении. В очень сжатом виде необходимо отметить:

1) в уравнении Пуассона учитываются заряды ионизированных примесных атомов, свободных носителей заряда и связанных носителей заряда в квантовых ямах. Уравнения для заряда в квантовых ямах используют несколько предположений: есть только одно связанное состояние E_{qwn} , находящееся в середине квантово-размерной ямы и имеющее постоянную величину энергии относительно дна зоны проводимости, положение уровня Ферми в данной яме постоянно относительно дна зоны проводимости;

2) в программе используются выражения для трех видов тока: дрейфово-диффузионного тока в областях прибора, состоящих из объемных материалов, или в областях с плавным изменением состава материала; тока термоэлектронной эмиссии носителей заряда в квантово-размерные ямы и из них в барьеры для контактов квантово-размерных ям с объемными материалами; термоэлектронного и туннельного токов при резких границах между двумя объемными материалами;

3) для процессов рекомбинации носителей заряда в программе учитываются механизмы спонтанной и стимулированной излучательной рекомбинации «зона — зона» и механизмы безызлучательной рекомбинации по моделям Шокли — Рида — Холла и Оже, при этом для областей прибора с квантовыми ямами в выражениях для скоростей рекомбинации учитывается двумерная природа носителей заряда и их волновых функций.

В настоящей работе были созданы необходимые для моделирования файлы физических параметров $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ твердых растворов и файлы, описывающие конструкции УФИД. Типичная конструкция УФИД изображена на рис. 2.

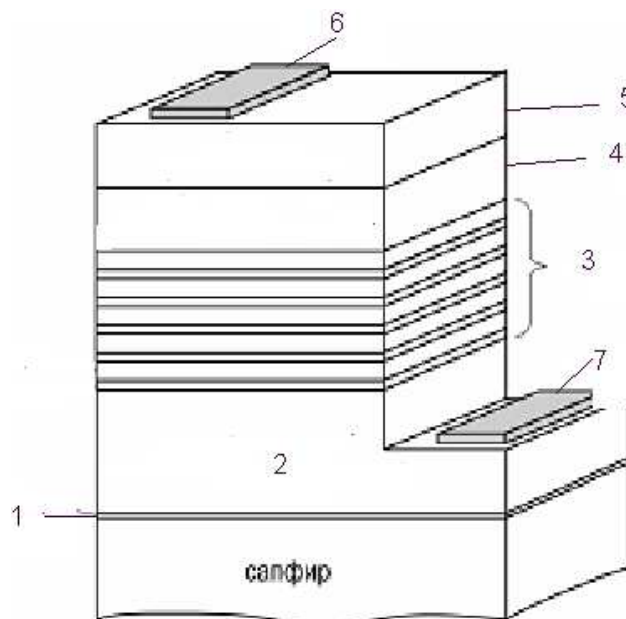


Рис. 2. Кристалл УФВД на основе структур $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$

Для УФВД, излучающего на длине волны в максимуме спектра 270 нм, было проведено моделирование со следующими характеристиками многослойной структуры:

1. Зародышевый слой $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ толщиной 50—100 нм, состав $(\text{AlN})_{0,85}(\text{SiC})_{0,15}$, или AlN *n*-типа;

2. Эмиттер электронов толщиной 3—4 мкм, состав $(\text{AlN})_{0,85}(\text{SiC})_{0,15}$ *n*-типа, концентрация электронов $(1—10) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, легирующие примеси азот, кремний;

3. Активная область из квантовых ям и барьеров. Количество ям и барьеров от 1 до 5, толщина ям от 2 до 5 нм состава $x=0,75$, толщина барьеров от 5 до 20 нм состава $x=0,85$, ямы и барьеры слабого *n*-типа, специально нелегированные;

4. Эмиттер дырок толщиной 80—100 нм, состав $(\text{AlN})_{0,9}(\text{SiC})_{0,1}$ *p*-типа, концентрация дырок $(1—10) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, легирующие примеси алюминий, магний;

5. Контактный слой карбида кремния ($x=0$) толщиной 40—100 нм *p*-типа, концентрация дырок — «как можно больше», легирующие примеси алюминий;

6. Омические контакты типа Ti-Al.

Файлы приборов и файл материала позволили провести моделирование различных полупроводниковых приборов на основе твердого раствора $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$. На рис. 3 показана зонная диаграмма гетероструктуры на основе твердого раствора $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ с тремя квантовыми ямами. Количество квантовых ям задавалось в файле прибора.

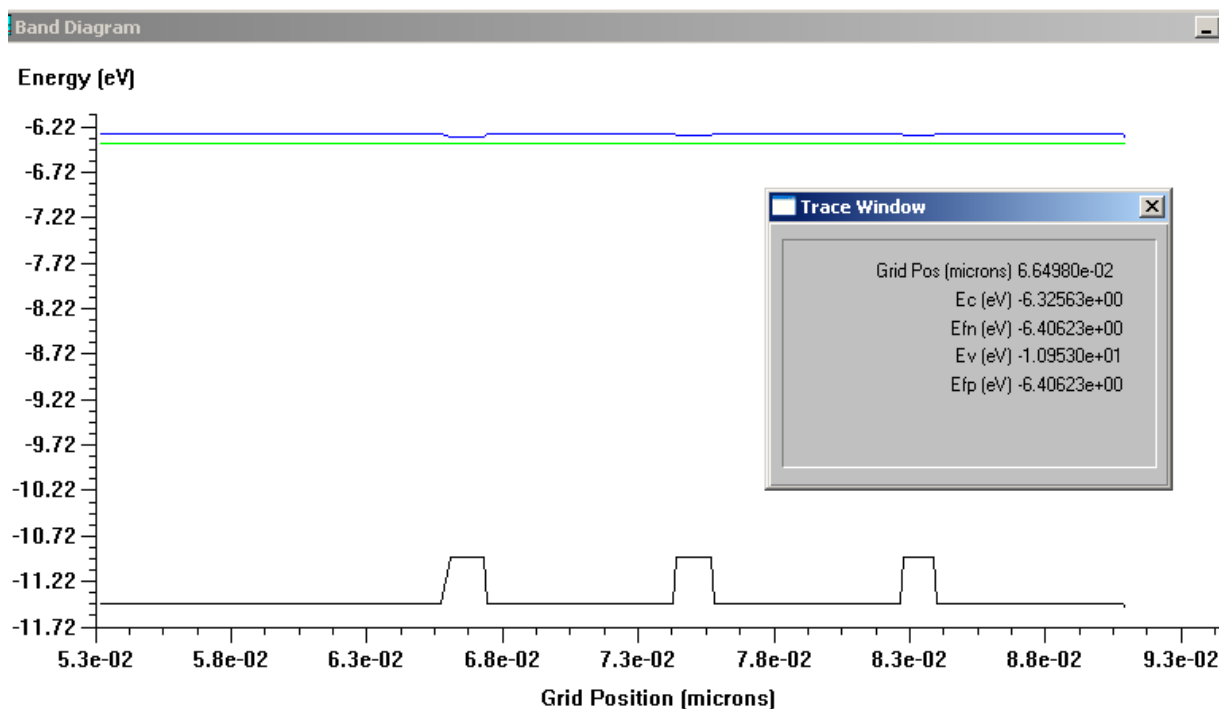


Рис. 3. Зонная диаграмма гетероструктуры ультрафиолетового светодиода на основе твердого раствора $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ с тремя квантовыми ямами

Если бы рекомбинация неравновесных электронов и дырок, вводимых в выпрямляющий электрический переход или в прилегающие к нему области при прохождении прямого тока, происходила только с излучением фотонов, то внутренний квантовый выход (отношение излученных фотонов к числу рекомбинировавших пар носителей) был бы равен 100 %. Однако значительная часть актов рекомбинации может заканчиваться выделением энергии в виде элементарных квантов тепловых колебаний - фононов. Такие переходы электронов между энергетическими уровнями называют безызлучательными. Соотношение между излучательными и безызлучательными переходами зависит от ряда причин, в частности от структуры энергетических зон полупроводника, наличия примесей, которые могут увеличивать или уменьшать вероятность излучательных переходов. Уровни безызлучательной и излучательной рекомбинации, полученные при моделировании, представлены на рис. 4.

Как видно из рис. 4, рекомбинация проходит только в одной квантовой яме.

Наилучшие результаты были получены для УФВД с квантоворазмерной активной областью с тремя квантовыми ямами шириной 2 нм и барьерами шириной 7 нм. При времени жизни безызлучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда в яме 50 нс рассчитанный внутренний квантовый выход излучения составляет 80 % на длине волны в максимуме спектра излучения 270 нм, соответствующей содержанию $x=0,75$ в квантовых ямах.

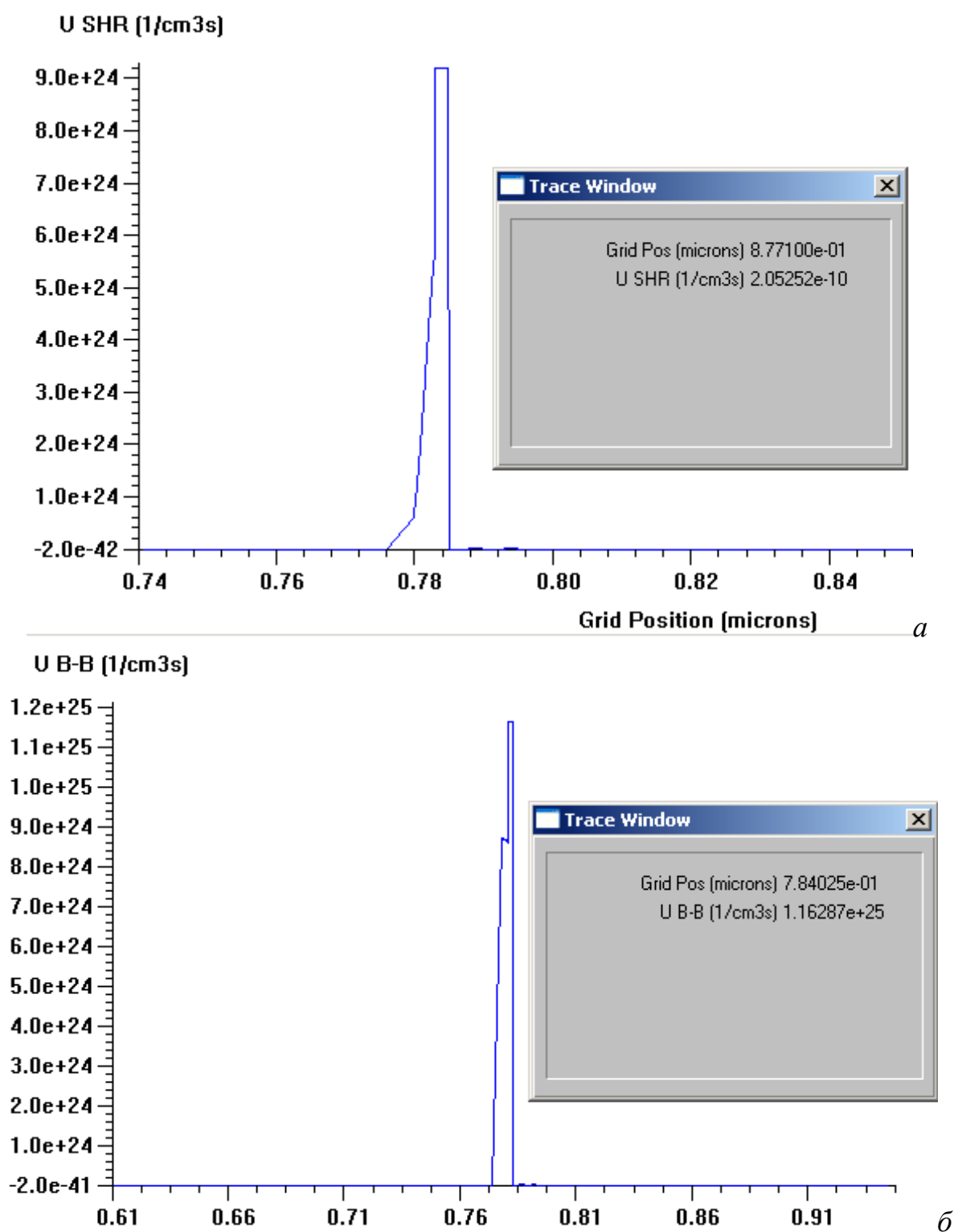


Рис. 4. Уровни безызлучательной (а) и излучательной (б) рекомбинации

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРИЕМНИКА ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
С ДЛИННОЙ ВОЛНЫ 809 нм НА ОСНОВЕ Ge
Борщевский З.В., Диденко С.И., Жалнин Б.В.

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Национальный
исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва

В настоящее время каждый космический аппарат оснащен собственной энергетической установкой. Однако существует альтернативная идея энергоснабжения, предусматривающая использование централизованных электростанций и передачу энергии космическим аппаратам - потребителям при помощи электромагнитного излучения СВЧ или оптического диапазонов. При этом можно реализовать схему централизованного энергоснабжения, как отдельных космических аппаратов, так и их группировок, что расширяет их функциональные возможности и увеличивает их ресурс.

Одним из возможных способов передачи энергии в космосе является лазерное излучение. В этом случае источником энергии является лазер, а в качестве приемника выступает фотоэлектрический преобразователь (ФЭП). КПД современных солнечных батарей составляет 15—20 %, а реальная выходная электрическая мощность составляет 150—250 Вт/м². Использование для передачи энергии монохроматического излучения позволит поднять КПД приемных преобразователей энергии, исключив характерные для обычных солнечных батарей спектральные потери энергии и поднять КПД до 50 % и выше. При этом значительно снижается разогрев панелей ФЭП обусловленный спектральными потерями и можно использовать концентраторы излучения с высокой степенью концентрации, не опасаясь перегрева и, соответственно, снижая стоимость панелей в несколько раз и улучшая их массогабаритные показатели [1].

В ходе работы были проанализированы возможности создания каскадных приемников лазерного излучения с длиной волны 809 нм на основе ФЭП ОАО «НПП «Квант». Был спроектирован приемник лазерного излучения с длиной волны 809 нм на основе германия, легированного фосфором.

На установке Veeco методом МОСГФЭ выращены структуры элементов на Ge подложках, характеристики которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

Материал	Ge
Диаметр, мм	$100 \pm 0,25$
Толщина, мкм	155 ± 15
Ориентация	$(100) + 6^\circ$ в направлении $(111) \pm 1^\circ$
Легирование	[Ga], <i>p</i> -тип, $p > 10^{18} \text{ см}^{-3}$
Удельное сопротивление, мОм см	< 15
Анализ дислокационных выходов, см^{-2}	< 300

В процессе эпитаксиального роста были легированы фосфором 4 образца при различных потоках подаваемого фосфина (600, 800, 1000 и $1200 \text{ см}^3/\text{мин}$) и были выращены структуры [Si]: $\text{In}_{0,01}\text{Ga}_{0,09}\text{As}/\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{P}:\text{[Si]}$. В таблице 2 представлены легирующие элементы и время их подачи в реактор. Из этих структур созданы прототипы ФЭП с нанесением стандартных контактов (Au) и антиотражающего покрытия (АОП) [2].

Таблица 2

Структура/ подложка	Вещество	Время подачи в реактор, мин	Толщина слоя, мкм
Ge	P	3	> 2
	In, Ga, Si, P	1,6	0,024
	In, Ga, As, Si	1	0,24

Из полученных пластин были изготовлены прототипы приемников излучения, согласно топологии ОАО «НПП «Квант» для фотопреобразователей (рис. 1).

Разработан способ регистрации фотоэлектрических характеристик с использованием установки АТС-С4000-500-AOF-808-5. Общий вид измерительной установки представлен на рис. 2. Установка состоит из персонального компьютера со специализированным программным обеспечением, электрического блока и измерительного блока.

Лазерная установка представляет собой оригинальную лазерную головку (рис. 3) и блок управления и питания. Инфракрасный лазерный диод имеет мощность до 4 Вт, длину волны 809 нм (инфракрасное излучение) и работает при токах лазера от 1 до 8 А.

На приемник излучения проецировался пучок лазерного луча прямоугольной формы, площадью 13 см^2 . На установку подавался ток накачки 4 А, что по калибровочной кривой соответствует мощности излучения лазера 2 Вт. Удельная мощность излучения составила $135 \text{ мВт}/\text{см}^2$.

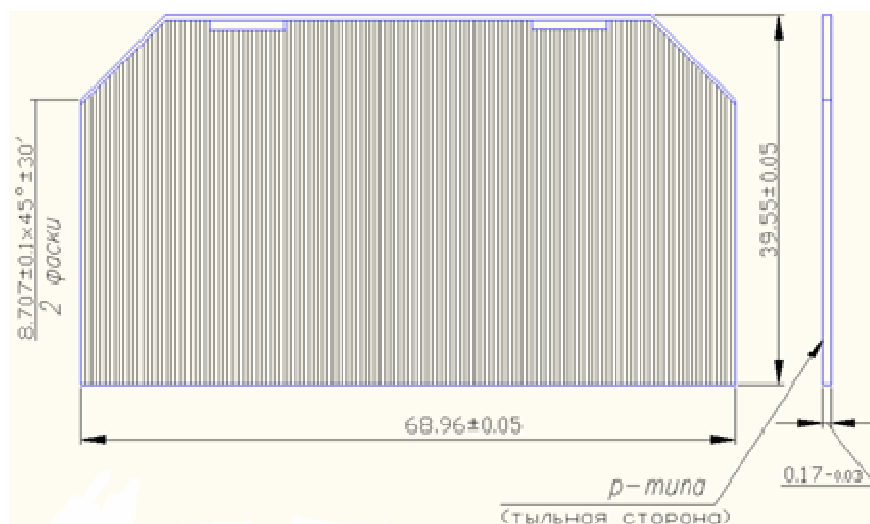


Рис. 1. Приемник лазерного излучения на основе Ge

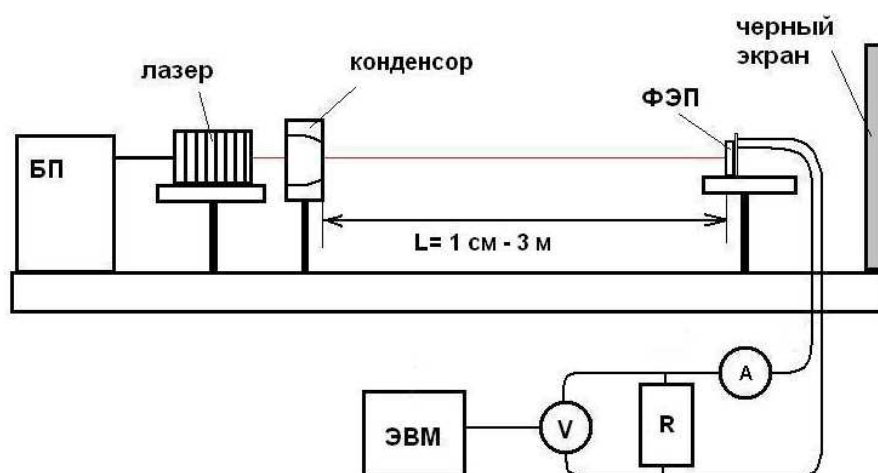


Рис. 2. Схема измерительной установки: БП — блок питания; ФЭП — фотоэлектрический преобразователь (образец); ЭВМ — компьютер

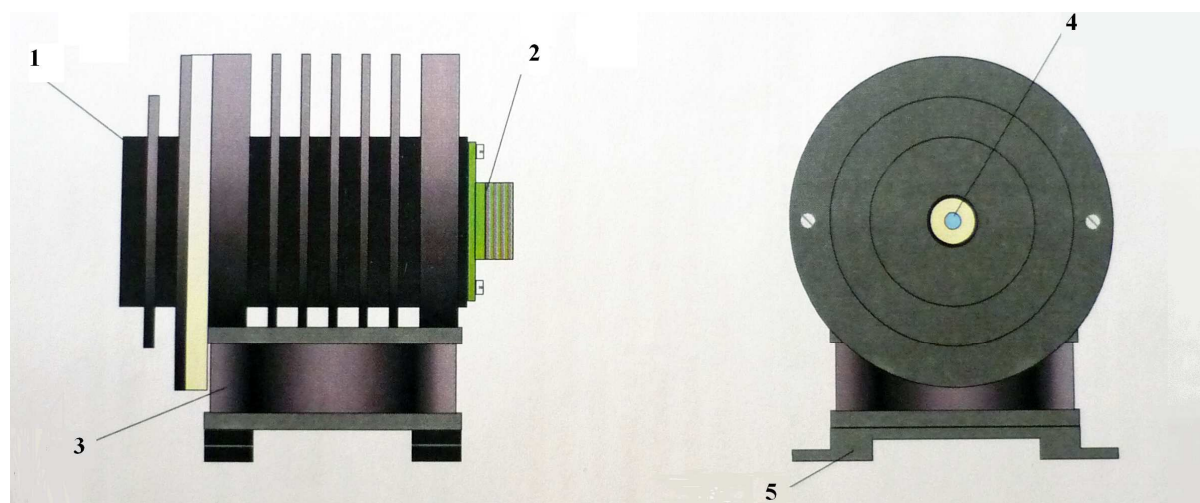


Рис. 3. Оригинальная лазерная головка: 1 — крышка; 2 — разъем; 3 — вентилятор; 4 — лазерная апертура; 5 — опоры

На рис. 4 представлены вольтамперные характеристики, полученные на установке АТС-С4000-500-АOF-808-5.

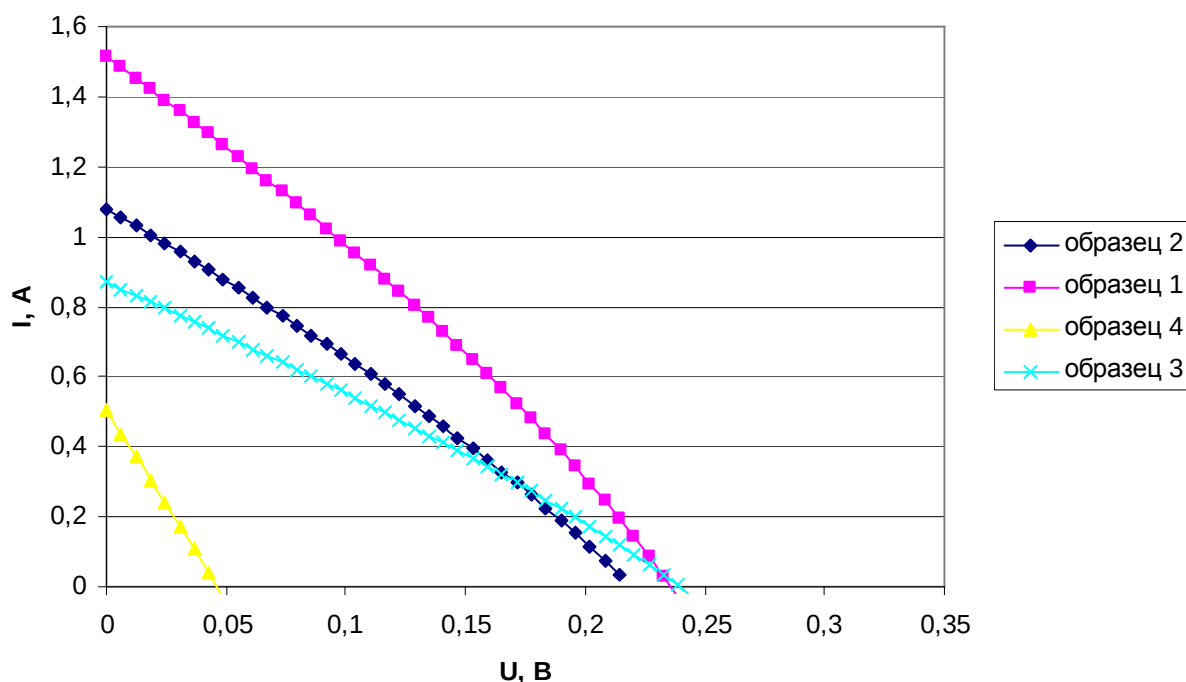


Рис. 4. ВАХ образцов

В табл. 3 приведены значения важнейших электрохимических характеристик образцов.

Таблица 3. Электрофизические характеристики образцов

Номер образца	Поток PH_3 , $\text{см}^3/\text{мин}$	U_{xx} , В	$I_{\text{кз}}$, мА	КПД	FF
1	600	0,238	1526,3	16,0	0,41
2	800	0,232	1083,8	5,2	0,39
3	1000	0,221	869,4	3,3	0,43
4	1200	0,05	521,3	2,9	0,42

Измерения вольтамперных характеристик приемника лазерного излучения на основе германиевого каскада трехкаскадного ФЭП на структуре InGaP/InGaAs/Ge показывают, что наилучшие электрофизические характеристики достигаются при потоке фосфина равной $600 \text{ см}^3/\text{мин}$, дальнейшее увеличение потока до $1200 \text{ см}^3/\text{мин}$ ухудшает характеристики элемента. При этом с потоком в $800 \text{ см}^3/\text{мин}$ достигаются практически те же характеристики, что и при $1000 \text{ см}^3/\text{мин}$. Самые низкие характеристики получены при потоке фосфина равном $1200 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Таким образом, проведенные исследования позволили определить оптимальную рецептуру роста приемника лазерного излучения с длиной волны 809 нм на основе Ge. Использование потока фосфина в $600 \text{ см}^3/\text{мин}$

значительно снижает расход вещества и позволяет получить хорошие электрофизические характеристики производимых структур.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы.

Литераура

1. Ю.К. Васильев, А.Н. Зверьков, Л.А. Квасников, А.П. Смахтин, Р.К. Чужан. Полупроводниковые фотоэлектрические преобразователи в качестве высокоэффективных приемников монохроматического излучения. — М.: Московский авиационный институт (ГТУ), 2007.
2. В.М. Лантратов, Н.А. Калюжный, С.А. Минтаиров, Н.Х. Тимошина, М.З. Шварц, В.М. Андреев. Высокоэффективные двухпереходные GaInP/GaAs солнечные элементы, полученные методом МОС-гидридной эпитаксии. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 41. № 6.

РАЗРАБОТКА РАДИАЦИОННО-СТОЙКИХ
ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ ДЕТЕКТОРНЫХ ДИОДОВ ШОТТКИ

Дренин А.С., Коновалов М.П., Диденко С.И.,
Лагов П.Б., Таперо К.И., Мусалитин А.М.

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Национальный
исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

Проникающая радиация в настоящее время широко используется в различных областях науки и техники. Длительные полеты космических аппаратов, работа оборудования в радиационных полях ядерных установок (атомные электростанции, подводные и надводные корабли с ядерными реакторами), необходимость контроля и управления современной измерительной техникой предъявляют серьезные требования к радиоэлектронной аппаратуре, используемой на указанных объектах. Еще более жесткие требования возникают при конструировании ракетных комплексов стратегического назначения, которые должны преодолевать противоракетную оборону потенциального противника, основанную на использовании ядерного оружия. Наиболее уязвимыми составляющими аппаратуры к воздействию проникающей радиации являются изделия полупроводниковой электроники, без которой невозможно создание современных радиоэлектронных средств обеспечения работоспособности указанной техники. Поэтому вопросы, связанные с воздействием радиации на полупроводниковые материалы являются весьма актуальными.

В настоящее время большинство устройств электроники работает на кремниевых диодах. Объектом данного исследования является диод с барьером Шоттки на основе эпитаксиальной кремниевой структуры, предназначенный для детектирования сигналов диапазона промежуточных и высоких частот в схеме линейного детектора АМ-сигналов с увеличенным динамическим диапазоном входных сигналов. Разработка диодов, обеспечивающих широкий динамический диапазон входных сигналов, позволит осуществить прием слабых сигналов на фоне значительных помех.

При разработке диодов использовали два основных технологических маршрута, позволяющие изготавливать кристаллы конструкций, приведенных на рис. 1.

Для изготовления контактных окон использовали ванадий для внутреннего контакта и вольфрам — для наружного.

нов $5,6 \cdot 10^{11} — 1,12 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Установлено, что в исследуемом диапазоне флюенсов нейтронов по основным параметрам (прямое падение напряжения и напряжение пробоя) разработанные диоды оказались радиационно-стойкими, изменения параметров находятся в пределах погрешности измерений.

Испытания при воздействии ионизирующего облучения на конструкционные материалы проводились с использованием лучевого ускорителя электронов ЭЛУ-6. Диапазон интегральных потоков составил $3 \cdot 10^{15} — 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при плотностях потока быстрых электронов $3 \cdot 10^{12} — 3 \cdot 10^{12}) \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. При измерении прямого падения напряжения $U_{\text{прям}}$ установлено, что с увеличением интегрального потока быстрых электронов вплоть до $\Phi = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ значение $U_{\text{прям}}$ линейно возрастает (при $\Phi = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ рост $U_{\text{прям}}$ составил 80 %). Однако до интегрального потока $\Phi = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ значение $U_{\text{прям}}$ остается в рамках ТУ (0,4 В). Рост прямого падения напряжения связан с ростом сопротивления базы диода вследствие введения при облучении глубоких рекомбинационных центров. Изменения значений напряжения пробоя в исследуемом диапазоне интегральных потоков находятся в пределах погрешности измерений $30 \pm 3 \text{ В}$.

Исходя из проведенных исследований, можно сделать вывод о стойкости разработанных диодов к радиационному воздействию и применимости их в условиях проникающей радиации.

КРИТЕРИИ ВЫБОРА СВЕРХТОНКИХ НАНОПОКРЫТИЙ ДЛЯ
ПРИМЕНЕНИЯ В КОНСТРУКЦИЯХ МИКРОКАНАЛЬНЫХ
СТРУКТУР ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ

Ачеева Э.А., Гринюк В.Н., Хосаев Х.С.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ
uni207@mail.ru

Исследованы факторы, влияющие на оптимальные критерии выбора толщин усилительных покрытий фотоэлектронных конструкций, обсужденные для покрытий из Al_2O_3 и Al . Обоснованы выборы критериев по введенной нормированной толщине покрытия. На построенных диаграммах номеров критериев в зависимости от толщин покрытий видно, что оптимальными для использования есть нанопокрывтия с толщинами $x=3\div 11$ нм. На основе полученных данных возможны более корректная разработка технологии покрытий для фотоэлектронных устройств.

Проведен анализ существующих критериев качества напыленных усилительных нанопокрывтий при толщинах $d\leq 10$ нм и энергиях падающих электронов $E_0=0,6\div 1,4$ кэВ, введено в рассмотрение нормированной толщины $x/\bar{x}$. Показано, что сверхтонкие нанопокрывтия толщиной менее 10 нм позволяют большую оптимизацию для устранения дефектов «электронного изображения» при $d=15\div 20$ нм.

В некоторых электронно-оптических приборах для усиления электронного потока оптического изображения используется тонкое нанопокрывтие на микроканальном входе [1, 2]. Это создает, дополнительную защиту фотокатода прибора от бомбардировки положительными ионами устраняет обратную оптическую связь со светящимся экраном.

В выполненной ранее работе установлены оптимальные критерии толщины усилительного покрытия введением в описание нормализованной величины толщины, что было проверено экспериментально на покрытиях Al_2O_3 и Al в диапазоне толщин $d\geq 10$ нм. При этом отмечено ухудшение некоторых характеристик оптического изображения, в частности, его разрешающей способности.

Настоящее исследование посвящено выбору оптимального сверхтонкого нанопленочного покрытия в соответствии с критериями, рекомендуемыми в при толщинах покрытий $d\leq 10$ нм и начальных энергиях электронов $E_0=0,6\div 1,4$ кэВ, для которых возможен контроль структур и толщин покрытий.

Прохождение электронов через нанопленочное покрытие рассмотрено нами в терминах коэффициента прохождения потока, определяемого как:

$$\eta = \exp \left\{ -A(p) \left(\frac{x}{\lambda E_0^k} \right)^p \right\}, \quad (1)$$

где p — плотность материала покрытия;

E_0 — начальная энергия электронов;

λ, k — некоторые параметры, постоянные для данного материала.

При этом

$$A(p) = \left[\frac{1}{\rho} \Gamma \left(\frac{1}{\rho} \right) \right]^p, \quad (2)$$

где $\Gamma(1/\rho)$ — гамма-функция данного аргумента.

Для установления критерия оптимальной толщины покрытия удобно вести нормирующий параметр

$$\bar{x} = \int_0^\infty x \left(-\frac{\partial \eta}{\partial x} \right) dx = \lambda E_0^k. \quad (3)$$

Приведенные выше соотношения (1-3) позволяют использовать нормализованную зависимость электронной проницаемости нанопокрyтия от параметра $x/\bar{x}$ в виде:

$$\eta = \exp \left\{ -A(p) \left(\frac{x}{\bar{x}} \right)^p \right\}, \quad (4)$$

что позволяет найти не только величину $\eta = \eta(x/\bar{x})$, но и любую функцию, зависящую от этого параметра. В работе [3] был найден полный набор параметров выходного потока электронов в данных нормализованных функциях

$$\eta = \left(\frac{E}{E_0}, \frac{x}{\bar{x}} \right) = \int_{\frac{E}{E_0}}^1 \Sigma f \left(\frac{E}{E_0}, \frac{x}{\bar{x}} \right) d \left(\frac{E}{E_0} \right), \quad (5)$$

где

$$f \left(\frac{E}{E_0}, \frac{x}{\bar{x}} \right) = \frac{-\lambda \eta \left(\frac{E}{E_0}, \frac{x}{\bar{x}} \right)}{-\lambda \left(\frac{E}{E_0} \right)}. \quad (6)$$

Экспериментальные данные, сообщенные в [3], позволили легко найти зависимость $f(E/E_0)$ при $x/\bar{x} = 0,3 \div 1,6$ и относительную среднюю энергию вылетающих из пленки электронов $E/E_0 = f(x/\bar{x})$. Сравнение функций $\eta(x/\bar{x})$ и E/E_0 показало, что средняя величина этих электронов убывает медленнее чем ослабляется их поток.

Так, если поток ослабляется на половину, то его средняя энергия $E \approx 0,6E_0$.

Если же выходящий поток незначителен $\eta \approx 5\%$, то $E \approx 0,4E_0$. Это свидетельствует не только о потере энергии электронами и пленкой, но и о механизме упругого рассеяния их пленкой, что необходимо учитывать при оптимизации выбора нано покрытия:

а) число выходящих из пленки электронов должна быть максимально большим;

б) энергия выходящего пучка электронов должна быть ослаблена до максимума сечения процесса в пленочном устройстве $\delta_m(E_0)$.

Условию (б) можно удовлетворить, введя коэффициент уменьшения полной энергии выходящих электронов:

$$\psi = -\frac{d\left(\frac{E}{E_0}h\right)}{\alpha\left(\frac{x}{\bar{x}}\right)}\eta\left(\frac{x}{\bar{x}}\right) = \alpha\eta\left(\frac{x}{\bar{x}}\right), \quad (7)$$

где α — величина, характеризующая убыль полной энергии выходящего пучка электронов на единицу нормализованной толщины.

Нахождение функции $\Psi(x/\bar{x})$ позволяет найти оптимизированную толщину пленки $\delta_{\text{опт}}$, такой что значение $\delta_{\text{опт}} = x/\bar{x}_{\text{опт}} = 0,2 \div 0,5$.

Пучок электронов, выходящих из пленочного покрытия обычно имеет большую составляющую вторичных электронов, которую нельзя не учитывать при оптимизации толщины $x/\bar{x}$ в критериях выше. Коэффициент выхода вторичных электронов $\eta_{\text{вт}}(E_0)$ достигает максимума при $x/\bar{x} \approx 0,7$. При этом $\delta_{\text{вт}} = x/\bar{x} \approx 0,6 \div 0,8$.

На величину $x/\bar{x}$ в общем случае может влиять угол рассеяния выходящих из пленки электронов. Это можно учесть величиной угла наиболее вероятного рассеяния ϕ . С увеличением толщины покрытия ϕ возрастет, стремясь к постоянному значению ($\approx 45\text{—}47^\circ$), достигая его при $x/\bar{x} \approx 1,8$. Очевидно, что здесь надо выбирать процесс с величиной $x/\bar{x}$ при которой достигает $\phi = \text{const}$. Однако при $x/\bar{x} > 1,8$ величина $\eta \leq 0,1$, т.е. выход электронов из пленки очень мал. Поэтому уместно выбрать значительно меньший параметр $x/\bar{x}$, так что здесь должно быть $x/\bar{x} \approx 0,55$ с гарантией выхода электронов $\approx 78\%$ от начального значения.

Есть еще одно преимущество нанопокрyтия на входной поверхности канального устройства, связанное с барьерностью по отношению к ионам газа, дающих обратный поток на поверхности фотокатода и уменьшает время его службы. Рассмотрение механизмов рассеяния электронов на атомной основе пленки показывает, что оксидные пленки весьма малой толщины $x \leq 5$ нм являются хорошим барьером для положительных потоков газов в сторону фотокатода.

И, наконец, последний фактор, который необходимо учитывать при описании, есть уменьшение выхода электронов из пленки при возникновении в ней объемного заряда, что очень существенно для диэлектрических пленок. Здесь величина должна соответствовать минимальному значению $x/\bar{x} \cong 0,4 \div 0,5$. Причем пленки должны иметь наименее выраженный диэлектрический характер. Очевидны здесь преимущества металлических пленок или пористых, полученных плазменным методом.

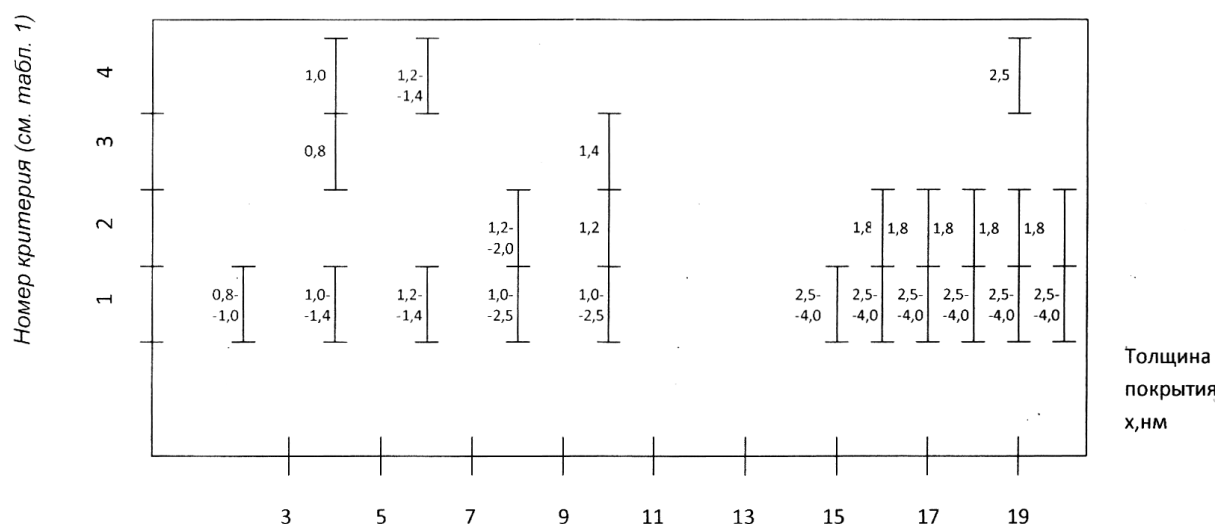


Рис. Диалог 1. Оптимальные параметры нанопокровтий на входных поверхностях микроканальных устройств. Числа на поле диаграммы — допустимые значения входной энергии электронов E_0

Таблица

№ п/п	Обоснование выбора критерия	Критерий по толщине покрытия $x/\bar{x}$
1	Максимум электронной проникаемости нанопокровтия	0,2÷0,5
2	Максимум вторичной электронной эмиссии на выходе покровтия	0,6÷0,8
3	Максимум величины угла рассеяния на выходе покровтия	0,55
4	Минимальный эффект «объемного заряда»	0,4÷0,5

Допустимые значения нормализованных параметров нанопокровтий $x/\bar{x}$ для «диэлектрических» пленок Al_2O_3 приведены в таблице 1 и на диаграмме 1, вместе с обоснованием выбора факторов, отвечающих определенным механизмам, рассмотренным выше. Наиболее существенные здесь

для качества фотоэлектронного устройства первые два критерия, обеспечивающие максимальное усиление потока выходных электронов [3].

Для сверхтонких покрытий возможно значительное понижение ускоряющих напряжений для входных электронов в связи со значительным понижением величины E_0 . Однако качественная оптимизация параметров приборов требует более точной установки этой величины.

Отмеченные выше особенности, на наш взгляд, объясняют некоторые дефекты «электронного изображения» приборов при ранее использованных усилительных прострельных пленках, имеющих место при толщине 15—20 нм [4].

В заключении отметим, что применением технологии сверхтонких нанопокровов можно значительно улучшить параметры изображения фотоэлектронных приборов с использованием микроканальных элементов при условии тщательной разработки технологии нанесения указанных покрытий на поверхность этих устройств.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (грант № 16.552.11.7030).

Литература

1. Фиттинг, Х.И. Исследование прохождения, отражения и поглощения электронов средних энергий в тонких пленках. Дисс., Л.: ЛИТМО, 1972, 177 с.
2. Исследование и оптимизация конструкций и технологии ФЭП и их элементов. Отчет по НИР, СОГУ, Оржоникидзе, 1988. Авт. Н.Р. Жуков, Н.А. Диденко, В.Н. Гринюк
3. Внедрение технологического процесса нанесения прострельной пленки на МКП методом переноса. Авт. В.Г. Романов и др., отчет по НИР ЛИТМО, Л., 1984.
4. Алкацева, Т.Д. Закономерности формирования и минимизация дефектов электронного изображения микроканальных пластин. Автореф. дис. к.т.н. / Алкацева Татьяна Даниловна. Владикавказ: СКГМИ, 1999. 27 с.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПВХ, НАПОЛНЕННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ АЛЮМИНИЯ

Гапова М.А.¹, Пунис В.С.¹, Созаев В.А.², Тхакахов Р.Б.¹

¹Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

²Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Результаты работы [1, 2] показывают, что в случае композиционных полимеров применение теории обобщенной среды [3,4] вполне обосновано как к оценке теплопроводности, так и к оценке электропроводности полимерных нанокомпозиционных материалов. Как жесткие полимеры (винипласт), так и мягкие находят широкое применение на практике, в тоже время ПВХ, наполненные микро и наночастицами металлов, сажи, глины и т.д., представляют интерес как модельные полимерные материалы, на которых проверяется справедливость тех или иных приближений при теоретическом моделировании.

В настоящей работе в рамках теории обобщенной среды оценивается объемное удельное сопротивление полимерной композиции ПВХ+микро(нано)частицы алюминия, которая при больших концентрациях может рассматриваться как структура с взаимопроникающими компонентами, а при малых концентрациях как структуры с изолированными компонентами. Для структур со взаимопроникающим компонентом Г.Н. Дульнев и Ю.П. Заричняком [3, 4] получена формула для оценки удельного сопротивления

$$\rho^{-1} = \rho_1^{-1} [c^2 + y(1-c)^2 + 2yc(1-c) \cdot (yc + 1 - c)^{-1}], \quad (1)$$

где $y = \rho_1/\rho_2$; ρ_1 и ρ_2 — удельные сопротивления ПВХ и алюминия, соответственно; $c = 0,5 + A \cos(\varphi/3)$; $270^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$.

При $0 \leq m_2 \leq 0,5$, $A = -1$, $\varphi = \arccos(1 - 2m_2)$. При $0,5 < m_2 \leq 1$, $A = 1$, $\varphi = \arccos(2m_2 - 1)$. m_2 — объемная доля ПВХ в СКН.

В случае изотропной среды, в которую вкраплены посторонние частицы сферической формы при условии, что расстояние между частицами достаточно большое для того, чтобы можно было пренебречь их взаимодействием (малые концентрации наполнителя) Оделевским для оценки удельного сопротивления была получена формула для хаотически распределенных частиц в рамках матричной модели.

$$\rho^{-1} = \rho_1^{-1} \left(1 + \frac{m_2}{\frac{1-m_2}{3} + \frac{\rho_1^{-1}}{\rho_2^{-1} - \rho_1^{-1}}} \right). \quad (2)$$

Представленные модели основываются на "парциальных" вкладах связующего и хаотически внедренных в него частиц наполнителя.

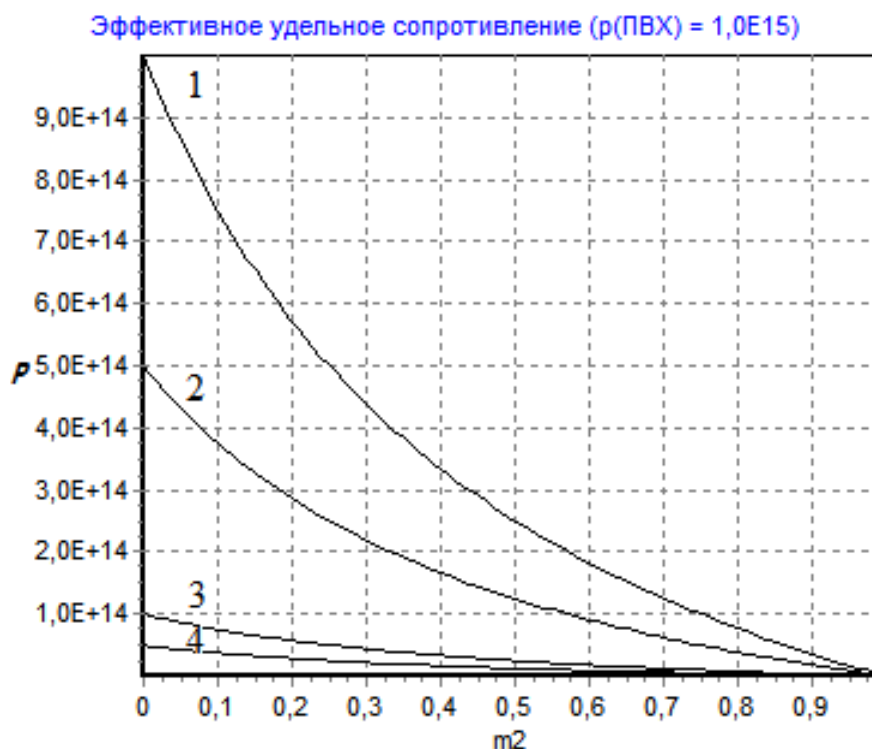


Рис. 1. Зависимость эффективного удельного сопротивления ПВХ от объемной доли наполнителя алюминиевых наночастиц: 1 — для ПВХ с $\rho_1 = 10^{15}$ Ом см; 2 — $\rho_1 = 0,5 \cdot 10^{15}$ Ом см; 3 — $\rho_1 = 10^{14}$ Ом см; 4 — $\rho_1 = 0,5 \cdot 10^{14}$ Ом см

При малых концентрациях наполнителя формулы (2) и (3) могут быть применены к гетерогенным системам: матрица с изолированными включениями наполнителя. Нами по формуле (1, 2) рассчитано эффективное удельное сопротивление ρ ПВХ армированного микрочастицами алюминия (рис.1).

Из рис.1 видно, что добавление микрочастиц алюминия приводит к уменьшению эффективного удельного сопротивления полимерного наноконпозиционного материала ПВХ+Al. Расчеты показывают также, что при переходе от жестких ПВХ-матриц ($\rho \sim 10^{15}$ Ом см) к мягким ($\rho \sim 10^{14}$ Ом см) удельное сопротивление уменьшается.

Следует отметить, что существенную роль в процессе электропереноса в полученных композициях играют не только свойства и относительное содержание индивидуальных компонентов, но и агрегация частиц наполнителя, приводящая, при достижении концентрацией определенного порогового значения, к установлению проводящих «мостиков» между частицами и возникновению эффекта прыжковой проводимости; модификация физических свойств полимера на границе раздела, вследствие взаимодейст-

вия связующего с поверхностью частиц наполнителя; разрыхление связующего, определяющее наличие в композиции третьего компонента — пор.

Учет этих факторов проводят в рамках теории протекания, которая рассматривает хаотическое распределение проводящего компонента в непроводящей среде и дает концентрационную зависимость эффективной электропроводности ($\rho_{эфф}$) в виде:

$$\rho_{эфф}^{-1} = \rho_1^{-1} \left(\frac{m_1 - m_c}{1 - m_c} \right)^k, \quad (3)$$

где ρ_1^{-1} — электропроводность проводящего компонента; m_1 — объемная концентрация проводящей среды, m_c — критическая концентрация проводящей среды, выше которой необходимо учитывать контакт ее частиц.

Предполагают $m_c = 0,15 \pm 0,03$; $k = 1,6 \pm 0,4$. Однако точная оценка этих параметров затруднена.

Работа выполнена при финансовой поддержке министерства образования и науки РФ (код проекта РПН 2.1.2.25)

Литература

1. Компан М.Е., Компан Ф.М., Гладких П.В., Теруков Е.И., Рупышев В.Г., Четаев Ю.В. Теплопроводность композитной среды с дисперсным графеновым наполнителем. // ЖТФ, 2011, Том. 81, Вып. 8, с. 15—19.
2. Гасанли Ш.М. Иманова А.Я. Электрические характеристики композитных нелинейных резисторов на основе полимера и кремния. // ЖТФ, 2011, Т. 81, Вып. 8, С. 150—152.
3. Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Процессы переноса в неоднородных средах. Л.: Энергоатомиздат, 1991. 248 с.
4. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композитных материалов. Л.: Энергия, 1974. 195 с.

ПОЛЕВОЙ КНИ-ТРАНЗИСТОР С ИНДУЦИРОВАННЫМ КАНАЛОМ

Мустафаев Г.А., Уянаева М.М., Мустафаев А.Г.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В тонкопленочном МОП-ПТ на КНИ структуре с индуцированным каналом p -типа. При нулевом смещении на затворе, из-за положительного заряда на границе SiO_2/Si : пленка кремния полностью обеднена. Разность в работах выхода электрона между материалом затвора и кремния можно определить по формуле:

$$\varphi_{NS} = E_g / 2 - \ln(N_a / N_i) kT / e$$

где E_g — ширина запрещенной зоны кремния; N_i — собственная концентрация носителей заряда (НЗ) в кремнии; N_a — концентрация акцепторной примеси; T — температура; e — заряд электрона. При подаче на затвор отрицательного смещения концентрация дырок в пленке кремния увеличивается. Поскольку в приборе нет, p - n -перехода, то проводимость в объеме прибора возникает при частичном обеднении пленки кремния. Дополнительно к объемному току, при приложении к затвору напряжения более отрицательное, чем пороговое напряжение, вблизи границы SiO_2/Si образуется индуцированный канал. В случае достаточно низкой концентрации примеси в пленке и достаточно большой положительной плотности заряда, пленка будет полностью обеднена, тогда как в верхней области пленки образуется индуцированный слой, примыкающий к подзатворному окислу.

Порог индуцирования достигается, когда потенциал полупроводника становится равным 0. Напряжение на затворе, соответствующее порогу индуцирования, определяют по формуле:

$$V_{th,acc} = \varphi_{MSI} - Q_{oxl} / C_{oxl} = V_{fbl},$$

где V_{fbl} — потенциал плоских зон для лицевой области пленки; Q_{oxl} — поверхностная плотность заряда на лицевой поверхности и C_{oxl} — емкость окисла. Если напряжение на затворе V_{gl} , больше по абсолютной величине, чем порог напряжения индуцирования, то индуцированный заряд можно рассчитать, используя соотношение:

$$Q_{acc} = -[V_{gl} - V_{fbl} - V(y)] C_{oxl},$$

где $V(y)$ — потенциал в канале на расстоянии y от стока (величина y изменяется от 0 до L (длина канала)). С использованием приближения плавного канала, ток в индуцированном канале можно представить в виде:

$$I_{acc} = \frac{W}{L} \mu_a C_{oxl} \left[(V_{gl} - V_{fbl}) V_{da} - V_{da}^2 / 2 \right]$$

(в линейной области, где $V_{da} < (V_{gl} - V_{fbl})$) или

$$I_{acc} = \frac{W}{L} \mu_a \frac{C_{oxI}}{2} (V_{gl} - V_{fbI})^2$$

(в области насыщения при $V_{da} < V_{gl} - V_{fbI}$); поверхностная подвижность дырок $\mu_a = \mu_{acc} (1 + Q(V_{fbI} - V_{gl}))$; μ_{acc} — подвижность при отсутствии электрического поля; Q — коэффициент уменьшения подвижности, W и L — ширина и длина канала; V_{da} — напряжения сток-исток.

Проводимость между истоком и стоком имеет место в нейтральной (необедненной) области объема полупроводника. Ширина этой проводящей области модулируется вертикальным расширением обедненных областей, связанных с лицевым и тыльным затворами. Область обеднения, определяемая лицевым или тыльным затвором, (соответственно X_{d1} и X_{d2}), находят из решения уравнения Пуассона $\delta^2 \phi(x) / \delta x^2 = eN_a / (\epsilon Si)$ где $\phi(x)$ — потенциал электрического поля в направлении x . Из этого уравнения получим, что

$$X_{d1} = -\frac{\epsilon Si}{C_{oxI}} + \sqrt{\epsilon^2 Si / C_{oxI}^2 + 2\epsilon Si (V_{gl} - V_{fbI} - V(y)) / eN_a}$$

Заменяя в X_{d1} индекс 1 на индекс 2, можно получить выражение для X_{d2} . Если $X_{d1} + X_{d2} > t$ (t — толщины пленки кремния), то пленка локально полностью обеднена.

Сопротивления тела канала dR можно определить из соотношения:

$$dR = \frac{dy}{W \mu_b e N_a (t_{eff} - X_{d1})},$$

где t_{eff} — эффективная толщина канала, равная $t - X_{d2}$; μ_b — объемная подвижность дырок. Для области плавного канала интегрирование $dV = 1 \cdot dR$ по всей области канала дает значение объемного тока:

$$I_{body} = eN_a v_b \frac{W}{L} A,$$

где A — постоянная интегрирования, зависящая от приложенного смещения и степени обеднения пленки кремния. $A = 0$ при $V_{g1} > V_{fb1} + V_{dep1}$, т.е. когда пленка полностью обеднена, V_{dep1} — напряжение, на лицевом затворе добавляемое к V_{fb1} для достижения условия $X_{d1} = t_{eff}$ вблизи истока ($V(y=0)$). При $A = 0$ индуцированного канала не образуется. При условиях, когда $V_{g1} - V_{fb1} < 0$ и $V_{g1} - V_{fb1} - V_{df} < 0$, т.е. когда на лицевой поверхности между истоком и стоком индуцируется канал $A = t_{eff} V_{ds}$.

Результаты исследования показали, что ток стока не зависит от приложенного к тыльному затвору напряжения, а значение объемного тока I_{body} в области между полным обеднением и отсутствием обеднения зависит как от V_{g1} , так и от V_{g2} .

ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ ПЛЕНКИ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Хуболов Б.М., Подлинов В.П., Мусуков Р.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик.

E-mail: boris_khubolov@rambler.ru

Считается, что из разрабатываемых в настоящее время пассивных формирователей изображения наиболее перспективными являются электрохромные индикаторы (ЭХИ) с электрохромным материалом на основе тонких пленок триоксида вольфрама WO_3 .

Устройства на его основе достаточно хорошо изучены и описаны в публикациях [1—6]. Исследованы природа и механизм окрашивания тонких пленок триоксида вольфрама, рассмотрено влияние различных факторов на центры окраски, устойчивость работы многослойных структур и т.д. В результате накопленного опыта определились наиболее удачные способы и режимы формирования сэндвич-структуры электрохромного элемента, разработаны различные твердые, полимерные, а также жидкие электролиты. Однако, несмотря на достигнутые успехи в создании ЭХИ, промышленное производство их не освоено ни у нас, ни за рубежом. Основная причина такой ситуации обусловлена деградацией электрохромных устройств (ЭХУ) вследствие коррозии пленок триоксида вольфрама как при хранении, так и при работе в режиме окрашивание-обесцвечивание.

Для решения этой проблемы нами был принят новый принципиальный подход, заключающийся в том, что в качестве электрохромного материала вместо триоксида вольфрама был использован широкий класс неорганических веществ — оксидные бронзы, содержащие вольфрам. Оксидные вольфрамовые бронзы (ОВБ) обладают значительной областью гомогенности по щелочному металлу и туннельной структурой, обеспечивающей наряду с электронной и ионной проводимостью. В дополнение, новый электрохромный материал обладает чрезвычайно высокой химической стабильностью. Из большого числа составов и структур оксидных бронз, как было показано нами ранее [4], наиболее подходящими для исследования в ЭХИ являются бронзы с тетра- и гексагональной структурами, содержащими одновалентные металлы внедрения — литий, натрий, калий, цезий, таллий. Многочисленные каналы, вытянутые вдоль осей по длине кристаллов, обеспечивают большую по сравнению с WO_3 скорость внедрения протона в оксидную бронзу. В настоящее время известно, что коэффициент диффузии протона в монокристалле триоксида вольфрама составляет при комнатной температуре $10^{-11} — 10^{-12} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, в аморфных пленках от 10^{-6} до $10^{-12} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. В случае переноса лития в указанном материале коэффициент диффузии на порядок ниже. В то же время известно, что последний для лития в оксидной калий-вольфрамовой бронзе гексагональной структуры составляет величину $10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Причем, несмотря на измене-

ние состава при внедрении в оксидную калий-вольфрамовую бронзу лития, а именно, переходу K_xWO_3 в $K_xLi_yWO_3$ ($0 < y < 0,21$), гексагональная структура бронзы сохраняется. По всей вероятности, именно этим объясняется тот факт, что время цикла окрашивания и обесцвечивания в электрохромных приборах на основе оксидных бронз меньше в сравнении с триоксидом вольфрама. Поэтому целью нашей работы является разработка электрохромных преобразователей изображения на основе тонких пленок оксидных вольфрамовых бронз, отвечающих требованиям потребителей.

Нами измерены некоторые характеристики выбранных оптических преобразователей на основе вольфрамовых бронз калия и натрия. Для реализации поставленной задачи оксидные бронзы электрохимически осадили из расплавленного электролита. Время электролиза 10 часов, плотность тока $0,02 \text{ А см}^{-2}$. Работу вели в кварцевой ячейке, помещенной в шахматную печь. Катод использовали из стеклоуглерода, а анод — вольфрамовый. После окончания электролиза катод с осадком извлекали из расплава и отмывали в 20 %-м растворе едкого натра при 80°C до растворения электролита. Отмывку завершали кипячением в дистиллированной воде.

В качестве жидкого электролита использовали однонормальный раствор серной кислоты в воде и одномолярный раствор перхлората лития $LiClO_4$ в пропиленкарбонате. Пропиленкарбонат предварительно дважды перегоняли под вакуумом, а затем осушали над молекулярными ситами. Перхлорат лития дважды перекристаллизовывали и подвергали сушке в вакуумном сушильном шкафу. Хранению и работу по приготовлению растворов проводили в перчаточном боксе в атмосфере аргона.

Тонкие пленки оксидных вольфрамовых бронз на стеклянных и металлических подложках получали двумя методами: вакуумной конденсацией и электрохимически. В качестве исходного материала при напылении использовали порошки калий- и натрий-вольфрамовых бронз $K_{0,3}WO_3$ и $Na_{0,3}WO_3$. Операцию напыления производили на вакуумном посту УВН-71ПЗ при температурах испарителя $1150\text{—}1200^\circ\text{C}$ и подложки 300°C . В этом режиме на подложке конденсируется тонкая пленка, состав которой соответствует составу исходного вещества. На металлических подложках пленки вольфрамовых бронз получали электрохимически в расплавах системы $Na_2WO_4\text{—}WO_3$ при температурах от 650 до 800°C . Электролиз вели в кварцевых тиглях на воздухе. В качестве электродов использовали пластины 5×10 мм из вольфрама толщиной $1\text{—}2$ мм. После электроискровой резки пластины подвергали механической и электрохимической полировке в водном растворе лимонно-кислого натрия.

Для получения информации о толщине окрашивающего слоя электрохромного материала использовали метод, основанный на каналировании [7]. Измерения проводили на электростатическом ускорителе Ван-де-Граафа. Суть метода в том, что при совпадении направления пучка ускоренных ионов с какой-либо кристаллографической осью объекта резко

уменьшается выход процессов, идущих при малых прицельных параметрах: обратное рассеяние, ядерные реакции, характеристическое рентгеновское излучение. Связь энергии обратно-рассеянных ионов с глубиной рассеяния позволяет анализировать нарушения кристалла по глубине. Так, по величине пика на высокоэнергетической стороне спектра судят о величине поверхностного слоя пленки, отличного по структуре и составу от подложки. В результате измерений получено, что после поляризации как в кислой, так и в щелочной средах в течение 5 минут, в катодном и анодном режимах, толщина поверхностного слоя равна $0,3 \cdot 10^{-8}$ м. При увеличении времени поляризации — катодной до 24, анодной — до 94 минут, толщина поверхностного слоя увеличивается до $2,7 \cdot 10^{-8}$ м.

Нами были проведены измерения электрооптических характеристик полученных тонких пленок — индикатрисы, контраста и времени записи — стирания.

Измерение индикатрисы наблюдаемости по пропусканию в окрашенном и обесцвеченном состояниях при напряжении до 3 В проводили на установке, показанной на рис. 1.

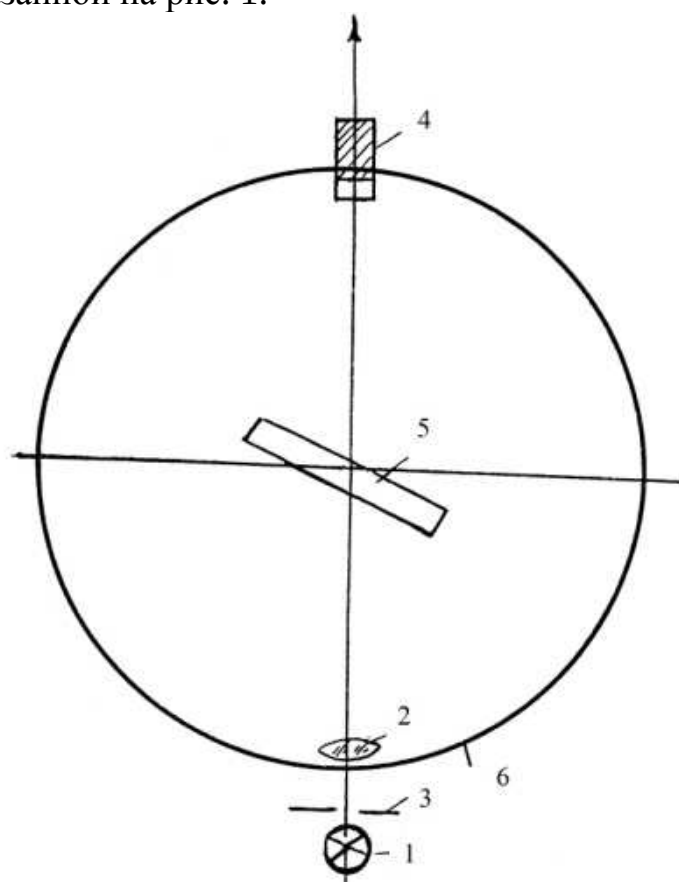


Рис. 1. Схема измерительной установки для снятия индикатрисы наблюдаемости ЭХУ: 1 — источник света; 2 — собирающая линза; 3 — диафрагма; 4 — фоторезистор ФПФ7-1; 5 — образец; 6 — лимб с ценой деления $0,1^\circ$

Порядок измерения был следующим. Первоначально устанавливали плоскость электрохромного элемента (ЭХЭ) перпендикулярно световому лучу, затем поворачивали по лимбу 6 на необходимый угол относительно этой плоскости источник света 1. Последующим поворотом фотоэлемента 4 находили максимальное значение тока. И так для каждого угла поворота. Порядок оценки указанных двух величин был идентичным для разных степеней окрашенного и обесцвеченного состояний ЭХЭ.

Измерение контраста и времени реакции (окрашивания) и релаксации (обесцвечивания) — «запись — стирание» проводили на установке показанной на рис. 2.

Первоначально посредством микроамперметра 6, при помощи которого контролировали накал лампы 8, устанавливали «0» сигнала (без образца). Затем, закрыв черной бумагой фотоэлектронный умножитель 4, записывали по показанию вольтметра сигнал V_1 и после установки образца 1 сигнал V_2 , для обесцвеченного состояния V_3 и сигнал V_2' для окрашенного состояния.

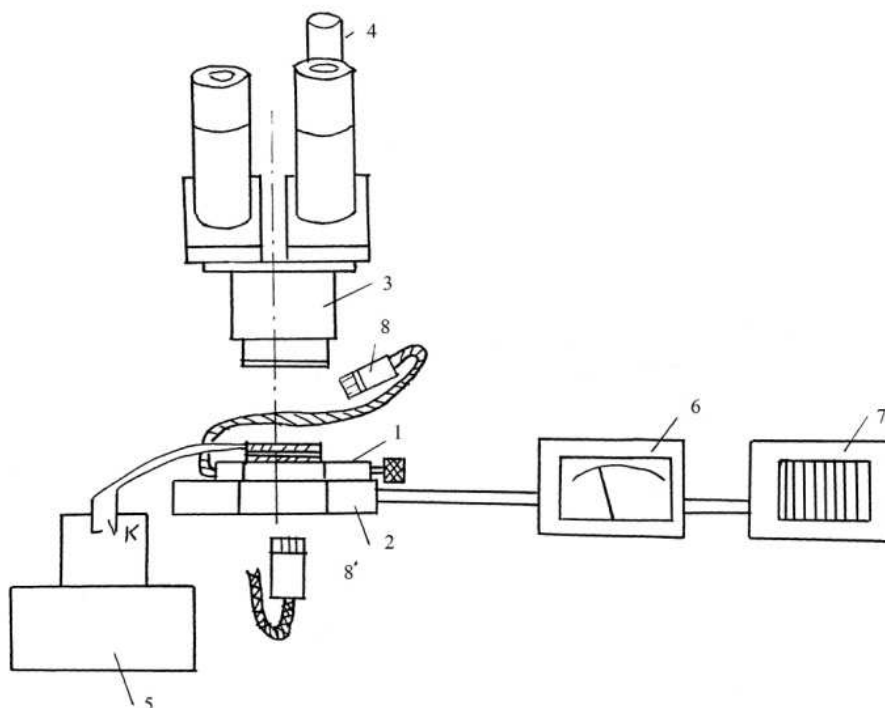


Рис. 2. Блок-схема установки для измерения контраста и времени реакции: 1 — столик с образцами; 2 — контактное устройство; 3 — микроскоп; 4 — ФЭУ-31; 5 — источник питания; 6 — микроамперметр М906; 7 — осциллограф; 8 — лампа накаливания; 8' — положение на просвет

Пропускание образца определяли по формуле

$$\tau = \frac{V_2}{V_1} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

а контраст по формуле

$$K = \frac{\tau_{\text{окр}}}{\tau_{\text{обесцв}}}, \quad (2)$$

где

$$\tau_{\text{окр}} = 100 \% - \frac{V_2}{V_1} \cdot 100 \%, \quad (3)$$

$$\tau_{\text{обесцв}} = 100 \% - \frac{V_3}{V_1} \cdot 100 \%. \quad (4)$$

Время реакции и релаксации электрохромного слоя ЭХУ определяли по переднему и заднему фронтам хронопотенциометрической кривой импульса включения – выключения сигнала, записывающего на экране запоминающего устройства (рис.3). Сигнал задавали генератором импульсов блока питания, предварительно синхронизированным с частотой 1 Гц. Световой луч, отраженный от электрохромного слоя электрохромного устройства, улавливали фотоэлектронным умножителем, из которого после усиления в блоке питания направляли для визуального наблюдения на вольтметр и осциллограф. Подбором скоростей развертки луча на экране последнего точность определения времени реакции и релаксации доводили до параметров ошибки его работы.

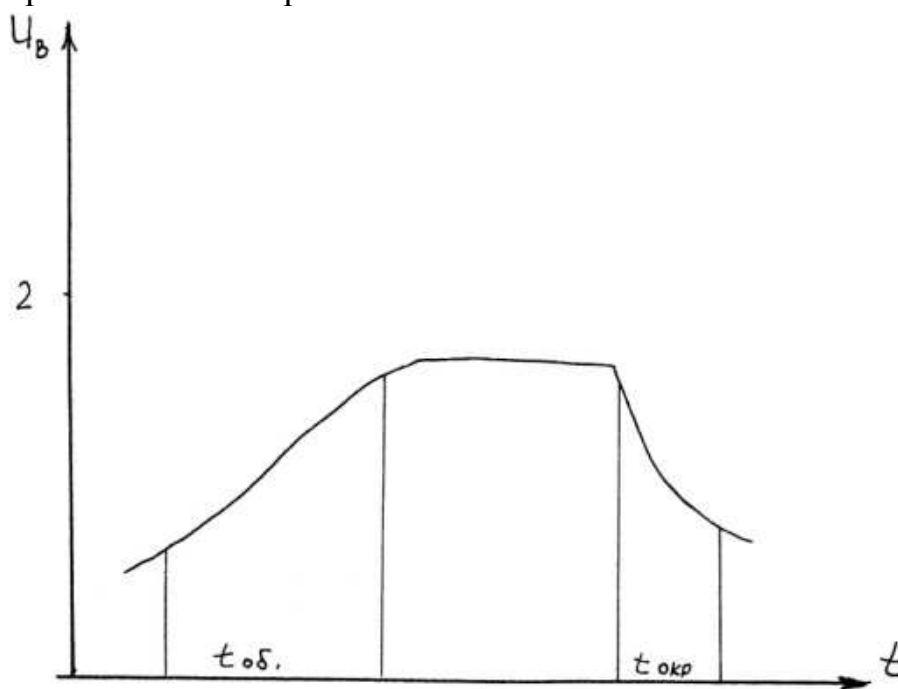


Рис. 3. Форма фронтов записи и стирания отражающих импульсов

Нами были измерены также параметры адсорбции тонких пленок электрохромных оксидных вольфрамовых бронз с помощью ультразвука. Определение адгезионной прочности пленок бронз различного состава с использованием ультразвука является методом, ненарушающим контакта тонких пленок с подложкой. Измерение адсорбционной прочности по это-

му методу основано на корреляции между адгезией и физическими свойствами энергетического состояния границы раздела пленка-подложка. Ультразвуковое возбуждение осуществляли с помощью магнитоскриптора на частоте 20—25 кГц. Указанные колебания мощностью до 1 ватта вводили в исследуемую границу раздела и по изменению фиксировали работу адгезии

$$P_{\text{адг}} = \frac{P}{S}, \quad P = Wt \quad (5)$$

и силу адгезии

$$F_{\text{адг}} = \frac{F}{S}, \quad F = P/l, \quad (6)$$

где P — работа, W — мощность источника, t — время, F — сила, l — расстояние между атомами разнородных слоев при разрыве [8].

Нами показано, что наиболее пригодным методом получения тонких пленок вольфрамовых на стеклянные подложки является метод дискретного электровакуумного напыления. Этот метод позволяет получать сцепленные со стеклом или металлическим подслоем однородные по составу, электрофизическим и оптическим свойствами электрохромные покрытия из оксидных бронз переходных металлов. Вольтамперные и вольтооптические характеристики полученных тонких пленок полностью отвечают известным в литературе и могут успешно использоваться для создания оптических управляемых транспарантов.

Литература

1. Фаунэн Б.В., Крэнделл Р.С. Электрохромные дисплеи на основе WO_3 . / Дисплеи. М.: Мир. 1982. — С. 228—266.
2. Мазур Н.И., Грачев В.Н. Электрохромные индикаторы. М.: Радио и связь. 1985. 127 с.
3. Шерр С. Электронные дисплеи. М.: Мир. 1982. 132 с.
4. Отчет № 02.87.005 26 90. Разработка лабораторной технологии получения тонких пленок электрохромного элемента (ЭХЭ). Промежуточный. / А.Н. Барабошкин, К.А. Калиев, В.П. Ракша, Б.М. Хуболов и др. 1987. 47 с.
5. Отчет № 01.20.00 11994. Изучение ионно-электронных процессов в электрохромных системах на основе оксидных вольфрамовых бронз. Заключительный. / Б.М. Хуболов, В.П. Подлинов, Ж.Х. Хоконова. 1999. 40 с.
6. Bechinger C., Burdis M.S., Chang J.F. // J. Solid State Commun. 1997. № 10. P. 753.
7. Хуболов Б.М., Арбузов В.Я. Исследование приповерхностного слоя монокристаллов натрий-вольфрамовых бронз методами протонографии и ядерных реакций. // Вестник КБГУ. Сер. Физические науки. Нальчик: КБГУ. 2002. Вып. 7. С. 26—28.
8. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. М.: Химия. 1977. 190 с.

КОНЦЕПЦИЯ УНИВЕРСАЛЬНОГО ДИАГНОСТИЧЕСКО МОНИТОРА

Молоканов О.А., Курданов Х.А.

Центр медико-экологических исследований

Института медико-биологических проблем РАН, Нальчик

Медицинские приложения для смартфонов в настоящее время — это огромный массив из тысяч программ. К сожалению, очень немногие из этих программ, пока, оказываются действительно полезны для врачей или для пациентов. Но, ситуация стремительно изменяется: становятся дешевыми (следовательно, доступными) смартфоны; на рынок приходят новые типы высокочувствительных миниатюрных датчиков; в мире и в России, тоже, складываются группы исследователей, разработчиков и программистов, работающих над созданием датчиков и программного обеспечения для медико-ориентированных применений смартфонов [1—5]. Однако, все известные до настоящего времени разработки решают частные задачи.

В настоящей работе ставится задача сформулировать подходы к созданию универсального диагностического комплекса на основе смартфона. Основным компонентом такого монитора должна стать загружаемая в смартфон программа, обеспечивающая.

В качестве аппаратной платформы может выступать смартфон одной из распространенных марок. «Большую тройку» составляют аппараты **Apple iPhone** (США), **Google Android** (США) и **Nokia** (Финляндия).

Предпочтены здесь будут модели, обладающие наиболее развитой и совершенной системой встроенных датчиков. Разные модели смартфонов оснащаются 10÷20 встроенными датчиками универсального назначения. Датчики, как правило, изготавливаются по MEMS-технологии (Micro-Electro Mechanical Systems, микроэлектромеханические системы). Такой датчик представляет собой микросхему, в которой интегрированы собственно датчик и электроника первичной обработки сигнала.

На основе встроенных датчиков можно решать большой круг диагностических задач. Однако встроенных датчиков недостаточно для универсального диагностического комплекса. В настоящее время известны аппаратные разработки для измерения артериального давления (АД), для снятия ЭКГ и ЭЭГ, для дерматологического анализа и, даже, для диагностики рака [6] с использованием ЯМР-датчиков.

Следующий шаг, который необходимо сделать — это разработка единого универсального интерфейса обмена данными между системой датчиков и программным обеспечением смартфона. Здесь можно предложить два варианта связи: проводной — на основе USB и беспроводной — на основе Bluetooth.

Достоинствами USB являются малая стоимость, большая пропускная способность (USB 2.0 — до 480 Мбит/с), отсутствие проблем с опознава-

нием периферии, возможность подавать питание на датчик по USB-кабелю. К недостаткам следует отнести неудобство кабельного подключения для пациента и ограничение его мобильности при подключенных датчиках; ограничение длины кабеля; ограничение количества датчиков, которые одновременно могут быть подсоединены.

Bluetooth версии 2.0 имеет скорость передачи данных до 2,1 Мбит/с, чего хватит для обмена с ~100 датчиками. При стандартной дальности Bluetooth 10 м пациент остается полностью свободен от проводов связи, что, с одной стороны, не ограничивает его мобильности, с другой стороны, очень удобно для лежащих больных. Недостатками Bluetooth-интерфейса являются большая, чем для USB, стоимость адаптера и необходимость в источниках питания для датчиков. Однако эти недостатки компенсируются лучшей помехозащищенностью усилителей с автономным питанием и практически неограниченным количеством датчиков, которые могут быть подключены одновременно.

Сбор данных, как и управление датчиками, осуществляет управляющая программа, загруженная в смартфон. В соответствии с выбранными опциями данные могут накапливаться в смартфоне, непрерывно или по выбранному условию они могут, используя коммуникационные возможности смартфона, сбрасываться на сервер клиники или на домашний компьютер пациента. При непрерывном мониторинге в случае фиксации критических значений контролируемых параметров, смартфон извещает об этом самого пациента (голосовым сообщением), дежурный медперсонал клиники (сообщением на сервер), лечащего врача или родственников пациента (телефонным звонком).

Упрощенная схема универсального диагностического монитора на основе смартфона, соответствующая предложенной концепции использования USB- или Bluetooth-канала связи, показана на рисунке.

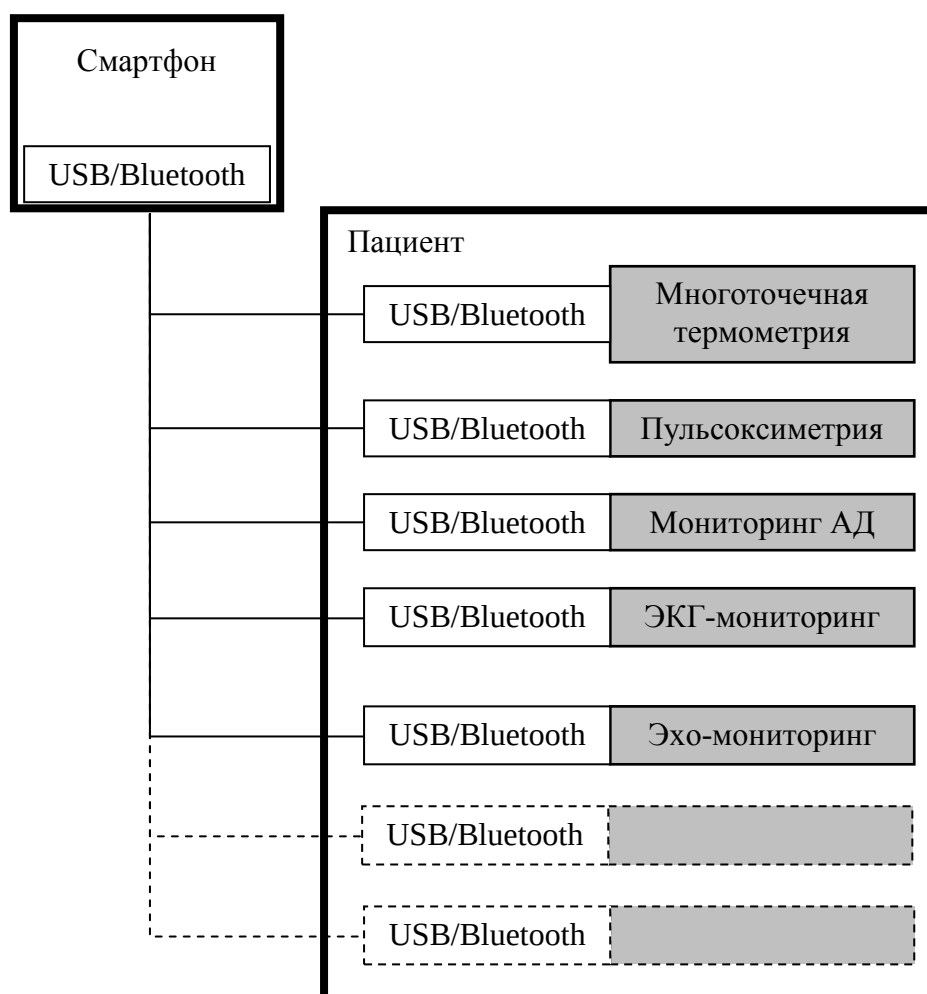


Рис. Упрощенная схема универсального диагностическо монитора

Литература

1. World's first EKG mobile phone. http://news.cnet.com/8301-17938_105-20007953-1.html
2. Smartheart Turns Your Mobile Phone Into A Heart Monitor. <http://techcrunch.com/2011/05/24/smartheart-turns-your-mobile-phone-into-a-heart-monitor>
3. Spiroscout Mobile Diary. Track and manage asthma with your smartphone. <http://asthmapolis.com/spiroscout-diary.php>
4. Дерматологическое приложение для iPhone и iPad. <http://medcrunch.ru/dermatologicheskoe-priloghenie-ipad-iphone/>
5. Звуки сердца на смартфоне. <http://www.pmoney.ru/txt.asp?sec=1530&id=1940522>
6. Jered B. Haun, Cesar M. Castro, Rui Wang, Vanessa M. Peterson, Brett S. Marinelli, Hakho Lee and Ralph Weissleder. Micro-NMR for Rapid Molecular Analysis of Human Tumor Samples. // Sci. Transl. Med. 23 February 2011: Vol. 3, Issue 71, p. 71ra16.

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОЕКТЫ ГЕНЕРАЦИИ ДЕШЕВОЙ
ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ, КОТОРЫЕ МОГУТ БЫТЬ
ИСПОЛЬЗОВАНЫ В ПРИРОДНО-КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ КБР**

Карамурзов Б.С., Кармоков А.М., Кагазежев А.А., Молоканов О.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Во многих странах мира ведутся интенсивные работы по разработке способов генерирования дешевой электрической энергии. Кабардино-Балкарский госуниверситет также проводит работу по разработке возможностей получения малозатратной электрической энергии с применением нанотехнологии и на основе полупроводниковых, пьезоэлектрических, пироэлектрических и других свойств материалов. При этом имеются в виду методы и устройства не относящиеся к классической солнечной энергетике.

Предлагаемые устройства и способы генерации электрической энергии можно классифицировать по источникам первичной энергии: солнечные, ветровые, использующие энергию движущейся воды, либо по физическим принципам преобразования энергии: пьезоэлектрические, пироэлектрические, инфракрасные наносенсоры.

Применительно к территории КБР с учетом природных и климатических условий ее территории могут представлять интерес следующие генераторы электрической энергии.

1. Гидроэлектростанция с колеблющимися цилиндрами

Гидроэлектростанция, использующая технологию Vortex Induced Vibrations Aquatic Clean Energy (VIVACE, VIV) [1—3] экстрагирует кинетическую энергию течений рек или морей с помощью цилиндров, приводимых в поперечное колебание движением (рис. 1). Такие гидроэлектростанции являются бесплотинными и могут устанавливаться на больших и малых реках, в прибрежных зонах морей, где имеются течения от 0,5 до 3 м/с и выше. Принцип экстракции кинетической энергии, не связанной с поступательным движением массы воды, реализуется следующим образом. При обтекании цилиндра за ним образуется Карманова вихревая дорожка — два вихря, которые образуются и отрываются не одновременно. В результате этого на цилиндр будет действовать в поперечном к потоку направлений знакопеременная сила. Эта сила может привести цилиндр в колебательное движение, если он укреплен на подвижных рычагах. Если правильно организовать систему съема механической энергии колебаний цилиндра, то ее можно преобразовать в электрическую. Оценки показывают, что установочная стоимость составит 500 \$/кВт, а стоимость электроэнергии — 0,3 руб./кВт час.

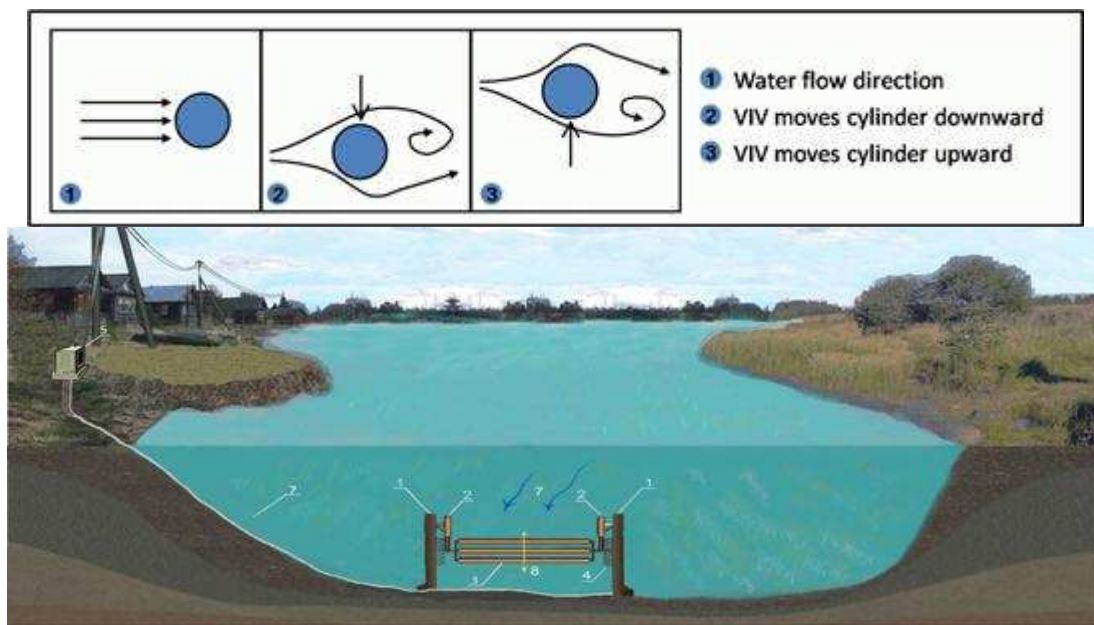


Рис. 1. Карманова вихревая дорожка и вариант установки колеблющегося цилиндра

2. Бесплотинные ГЭС нового поколения

Конструкция (рис.2) представляет собой систему (два ряда) лопастей прямоугольной формы (плоская пластинка), оси которых делят их на две неравные части, большая из которых всегда (за счет действия потока) находится за осью дальше по потоку [4]. Тем самым достигается минимальное ее вращение вокруг своей оси и, следовательно, наименьшие турбулентные завихрения. Оси лопастей, своей верхней и нижней частями закреплены на верхней и нижней, замкнутых в кольца цепях (либо на любом другом гибком элементе). Цепи передают усилие через звездочки (рабочие колеса) на два вертикальных вала, с которых механическая энергия движущейся среды (воды, воздуха и т.п.) через гибкую муфту и промежуточный вал передаётся на валы электрогенераторов. Валы установки через подшипники скольжения (качения) жестко закреплены на каркасе установки, имеющем закрытые на 2/3 боковые и глухую нижнюю стенки, что не препятствует поступлению дополнительной воды из окружающего потока через верх, и 1/3 боковых стенок установки. В одном каркасе рационально размещать минимум три установки. Положение лопастей по отношению к основному потоку регулируется неподвижными направляющими для цепи и подвижными для большей из сторон лопасти, а, меняя расстояние между подвижной направляющей для лопасти и неподвижной для цепи, мы задаем необходимый угол поворота между лопастью и направлением основного потока от 0 до 45°, добиваясь тем самым оптимального режима работы установки либо останавливая ее полностью. Таким образом, поток воздействует на лопасть фактически перпендикулярно, под 90°. Один из валов

установки имеет натяжное устройство, регулирующее натяжение цепей. Лопасты должны иметь свободу вращения на своих осях, а оси так же свободно вращаться в креплениях к цепям. Между лопастью и местом крепления к цепи на осях должны устанавливаться ролики, которые и будут катиться по неподвижным направляющим, удерживая тем самым цепь постоянно в перпендикулярном положении относительно направления основного потока.



Рис.2. К устройству механизма безплотинной ГЭС

3. Солнечные электростанции башенного типа с центральным приемником

В этих системах (рис. 3) используется вращающееся поле отражателей-гелиостатов [5]. Они фокусируют солнечный свет на центральный приемник, сооруженный на верху башни, который поглощает тепловую энергию и приводит в действие турбогенератор. Управляемая компьютером двусосная система слежения устанавливает гелиостаты так, чтобы отраженные солнечные лучи были неподвижны и всегда падали на приемник. Циркулирующая в приемнике жидкость переносит тепло к тепловому аккумулятору в виде пара. Пар вращает турбину для выработки электроэнергии, либо непосредственно используется в промышленных процессах. Температура на приемнике достигают от значений от 538 до 1482 °С.

Башенная электростанция «Solar Two» мощностью 10 МВт в Калифорнии — это прототип крупных промышленных электростанций. Она впервые дала электричество в апреле 1996 г., что явилось началом 3-летнего периода испытаний, оценки и опытной выработки электроэнергии для демонстрации технологии расплавленных солей. Солнечное тепло сохраняется в расплавленной соли при температуре 550 °С, благодаря чему станция может вырабатывать электричество днем и ночью и в любую погоду. Успешное завершение проекта «Solar Two» должно способствовать строительству таких башен на промышленной основе в пределах мощности от 30 до 200 МВт.

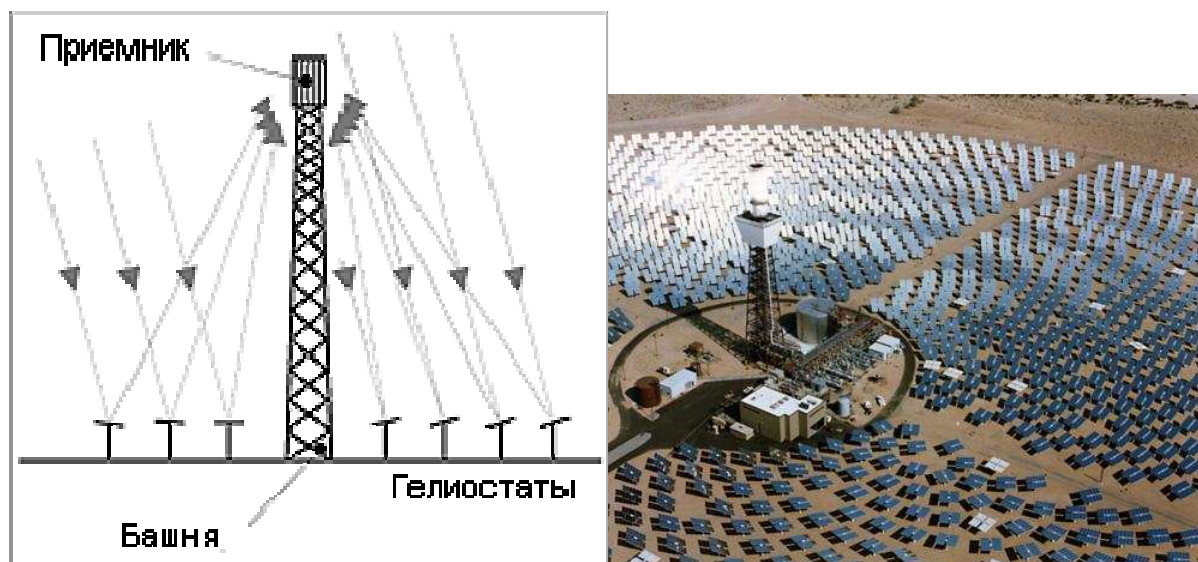


Рис. 3. Солнечная (гелиостатная) электростанция башенного типа с центральным приемником

4. Вихре-колебательная электростанция

Общие принципы работы солнечной аэровоздушной (вихре-колебательной) электростанции (рис. 4) следующий [6]. Воздух, нагретый солнцем, поднимается вверх в центральной части электростанции. Затем воздух захватывается вихрем и направляется вниз (а не вверх как в обычных солнечных электростанциях). В теле вихря от прокачиваемого через вихрь атмосферного воздуха отбирается энергия: – тепловая энергия от солнца; – скрытая тепловая энергия при самоохлаждении струи и перехода тепловой энергии в дополнительную кинетическую энергию (дополнительную скорость струи); – скрытая тепловая энергия при конденсации влаги из атмосферы и перехода тепловой энергии в дополнительную кинетическую энергию (дополнительную скорость струи); – энергия давления атмосферы. Холодный воздух после вихря выбрасывает через четыре трубы, проложенные вдоль земли, за габариты электростанции (см. вид на электростанцию сверху).

Высота башни солнечной аэровоздушной электростанции до 50 метров, однако, возможны безбашенные варианты. Такая электростанция может работать круглосуточно, вообще, без наличия солнца. При этом, ночью будет меньшая мощность, а днем — большая. Электростанция кроме электроэнергии будет производить чистую воду из атмосферы в промышленных масштабах, не расходуя энергию на ее получения.

Такие солнечные воздушные электростанции могут использоваться для обеспечения электроэнергией чистой водой как мелких потребителей-потребителей (индивидуальные потребители, фермы, фирмы), так и крупных (города, транспорт и др.).

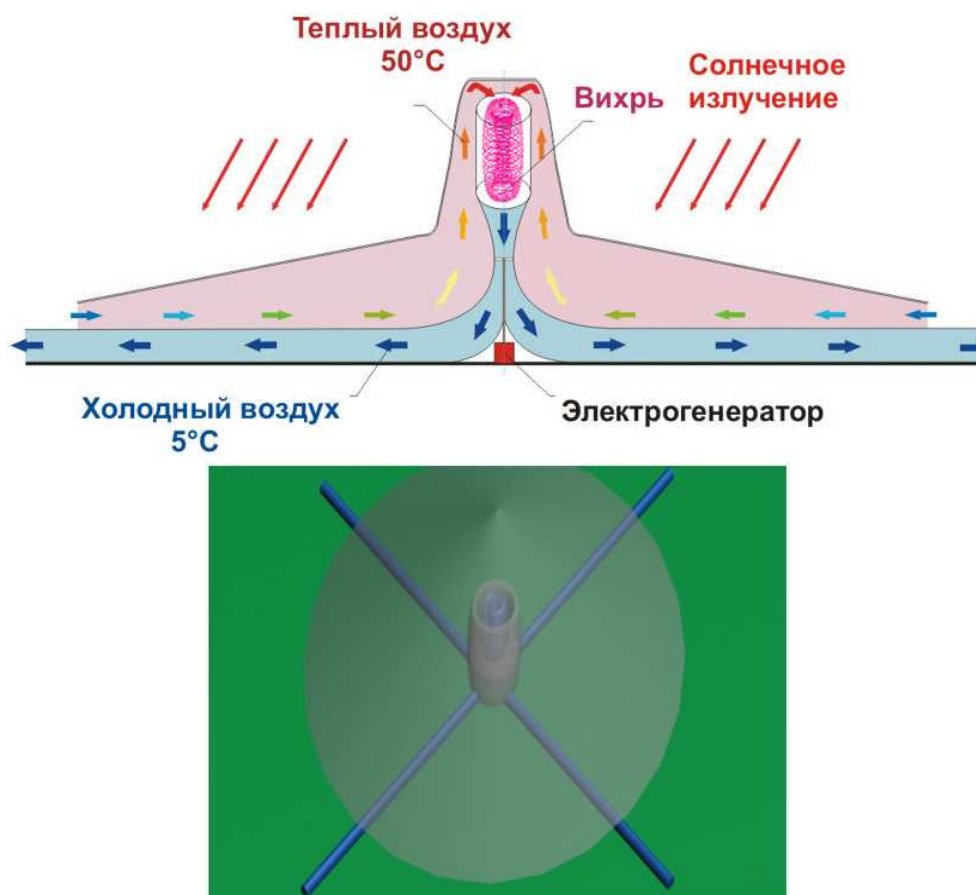


Рис. 4. Схема солнечной аэровоздушной электростанции: вид сбоку и сверху (видны четыре воздуховода, отводящие за пределы крыши электростанции холодный воздух)

5. Ветроэлектростанция, экстрагирующая энергию ветра

Американская фирма Atelier DNA [7] разрабатывает ветроэлектростанцию, экстрагирующую энергию ветра с помощью вертикальных цилиндров, приводимых в колебание ветром. В такой ветроэлектростанции (рис. 5) экстрагирование электрической энергии ветра производится с помощью установленных на бетонном основании вертикальных цилиндров высотой 55 м, отстоящих друг от друга на расстоянии 10—20 м, и приводимых в колебание ветром. Диаметр ветростеблей, выполненных из пропитанного смолой углеволокна, составляет у основания 0,3 м, к вершине конструкция сужается до 0,05 м. Каждый ветростебель содержит электродные слои и керамические диски из пьезоэлектрического материала, генерирующего при деформации электрический ток.

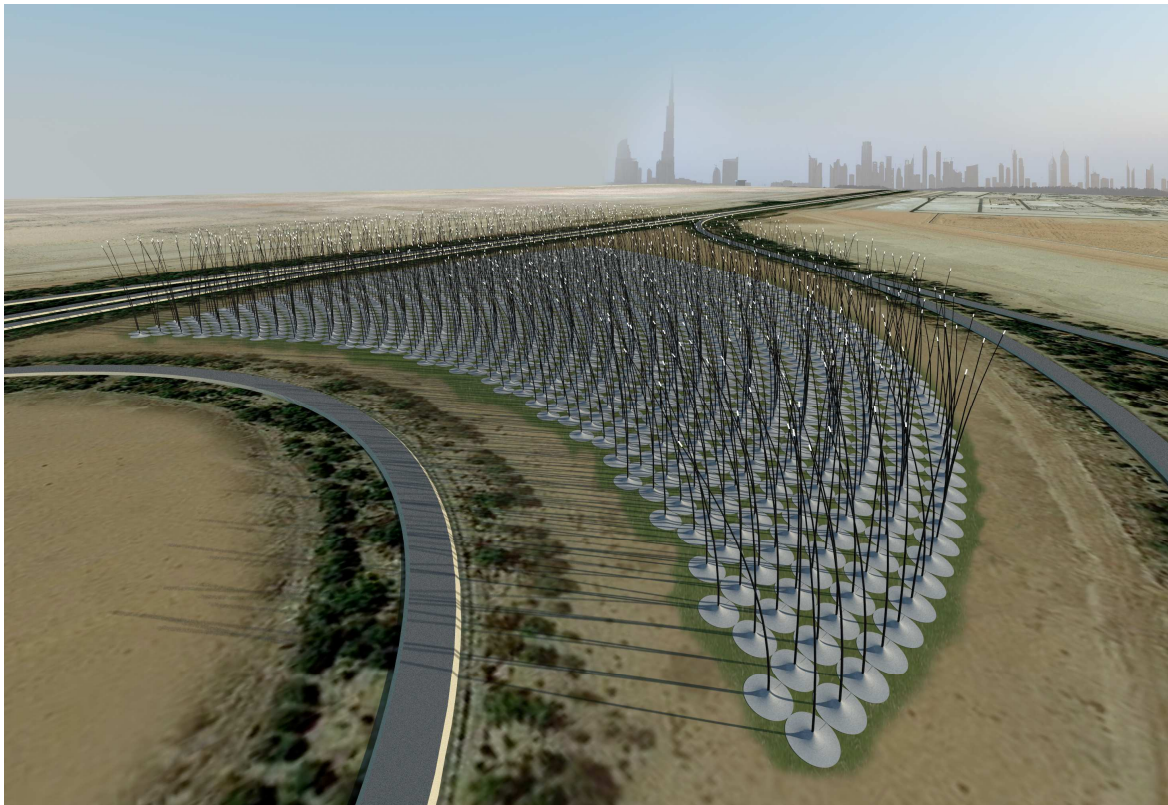


Рис. 5. Ветроэлектростанция, экстрагирующую энергию ветра с помощью вертикальных цилиндров, приводимых в колебание ветром

6. Пьезоэлектрический генератор на дороге

Пьезоэлектрический генератор делает из дороги электростанцию [8]. Под асфальт на шоссе или под рельсы на железной дороге на определенном расстоянии друг от друга устанавливаются пьезоэлектрические генераторы (рис. 6), способные превращать энергию давления проезжающего транспорта в электрическую. Запасаемая в компактных накопителях, она будет напрямую поставляться близлежащим потребителям.

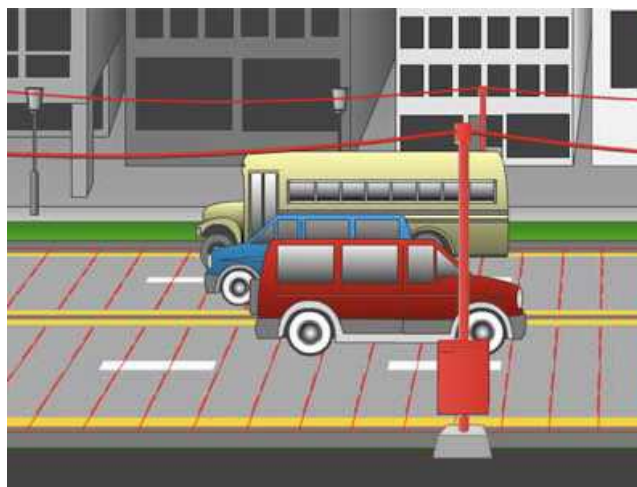


Рис. 6. Пьезоэлектрический генератор на дороге

По утверждению разработчиков, прохождение по этому участку в час 10—20 поездов с десятью вагонами каждый, позволит полностью обеспечить электричеством 150 жилых домов. На автомобильной трассе получаемой альтернативной энергии хватит на гораздо большее, чем требуется для освещения дороги, при этом автомобили необязательно должны ехать быстро — достаточно даже того, чтобы «пробка» двигалась с минимальной скоростью 5—10 км/ч.

По мнению авторов разработки, получаемой энергии будет достаточно для освещения дороги и прилегающих улиц, работы. По предварительным расчетам, 1 км дорожного полотна может дать до 500 кВт·ч электроэнергии. При этом, 1 км такой «умной дороги» двухполосной будет стоить более 1 млн. долл.

К настоящему времени разработаны пьезоэлектрические генераторы для автодорог и железнодорожных полотен, для пешеходных дорожек и тротуаров, для взлетно-посадочных полос.

7. Ветродвигатель вертикального вращения

Ветродвигатель вертикального вращения с конструкцией из диффузоров, расположенных по всей окружности ветроколеса [9]. Предлагается использовать диффузоры прямоугольной формы в виде раструбов (рис. 7).



Рис. 7. Ветродвигатель вертикального вращения

Диффузоры устанавливаются по всей окружности ветроколеса широкой частью (основанием) в сторону воздушного потока, а узкой частью (горловиной) — на рабочую поверхность лопасти ветроколеса и примыкающей к ней вплотную. Диффузоры, расположенные таким образом, по-

зволяют использовать в равной степени воздушный поток с любого направления, по всей окружности ветроколеса, увеличивая в десятки раз саму площадь используемого воздушного потока и соответственно мощность ветроколеса. Данные ветродвигатели обладают мощностью, в десятки раз превышающей мощность аналогичных по размерам ветроколес. Таким образом, удастся устранить основной недостаток ветродвигателей вертикального вращения — небольшую площадь используемого воздушного потока. Диффузоры устанавливаются неподвижно и представляют собой единую конструкцию, что позволяет использовать различные материалы для их изготовления, от легких — алюминия и пластика, до стальных и железобетонных конструкций.

8. Пироэлектрический генератор электрической энергии

Многократным нагреванием и охлаждением пироэлектрика накапливается полезная электрическая мощность. В предлагаемом устройстве нагрев и охлаждение осуществляется попеременным обдувом пироэлектрика естественным потоками холодного и теплого воздуха. Расчеты некоторых авторов показали, что КПД таких станции равен 50 % и, в зависимости от используемого пироэлектрического материала, может достигать 84—92 %. В этих расчетах не учитывались потери энергии на нагревание и охлаждение подложки, на которой размещается пироэлектрик и другие тепловые потери. Преимуществами подобных пироэлектрических генераторов для производства электроэнергии, по сравнению с обычными теплоэлектрогенераторами, является потенциально низкая рабочая температура, менее громоздкое оборудование и меньше количество движущихся частей.

9. Новые солнечные панели на наноантеннах

Современные солнечные панели используют только 10—20 % солнечного излучения в зависимости от используемого материала. Патрик Пинеро из Университета Миссури разработал гибкие панели, которые собирают более 90 % солнечного света [10]. Панель Пинеро, представляющая собой тонкий гибкий лист из наноантенн (рис. 8), способна собирать инфракрасное излучение, в том числе и от промышленных процессов, и преобразовывать его в полезную электроэнергию. Таким образом, солнечная панель получает возможность использовать не только видимый свет, но и ближний инфракрасный спектр, на который приходится львиная доля солнечной энергии. Массив наноантенн печатается на золотой подложке. Гибкая пленка представляет собой большое количество таких массивов, связанных между собой проводом толщиной примерно в тысячу атомов.

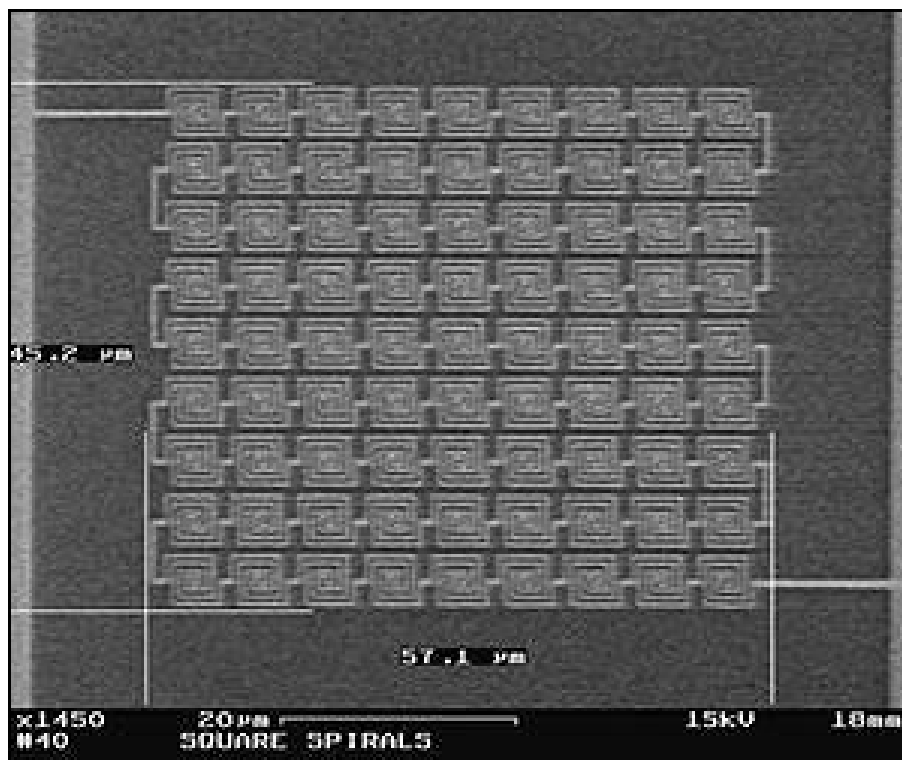


Рис. 8. Снимок массива наноантенн, сделанный с помощью сканирующего электронного микроскопа

Разработчики надеются, что в течение пяти лет им удастся создать готовый коммерческий продукт, который дополнит обычные фотоэлектрические панели. Скорее всего, это будет гибкая пленка, которой можно покрыть крышу дома или кузов автомобиля. Теоретически технология позволяет создать гибкую прочную пленку, которую можно перевозить в рулонах и разворачивать в любом месте, создавая, таким образом, временную электростанцию.

«Побочным» продуктом новой технологии являются несколько других вариантов применений пленки с наноантеннами, в частности, для создания инфракрасных сенсоров, предназначенных для выявления контрабанды и других устройств, полезных в военной и телекоммуникационной сфере.

10. Миниатюрный сборщик энергии на основе пьезоэлектрического эффекта

Устройство поглощает кинетическую энергию от вибрации производственного оборудования [11]. По утверждениям разработчиков, оно в 5—10 раз эффективнее аналогов.

В крошечный (27 мм³) корпус (рис. 9) удалось поместить полноценный прибор, состоящий из пьезоэлектрического компонента и суперконденсатора (ионистора), аккумулирующего энергию.

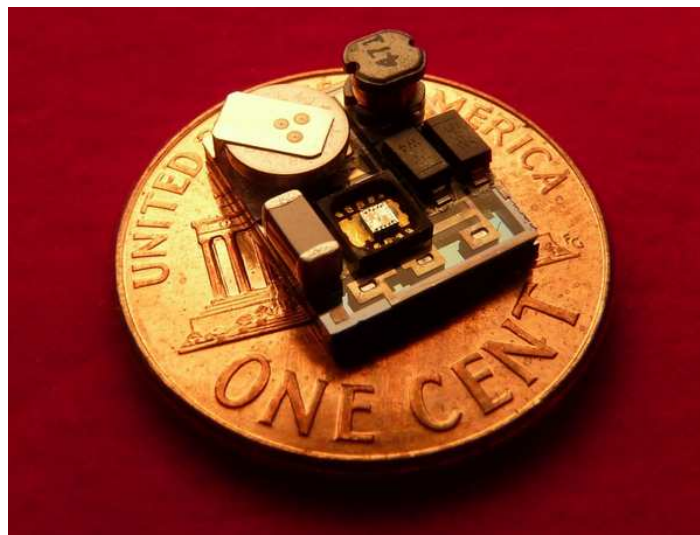


Рис. 9. Миниатюрный сборщик энергии на основе пьезоэлектрического эффекта (диаметр американской одноцентовой монеты — 19 мм)

Изделие предполагается использовать в качестве источника энергии, питающего датчики заводского оборудования. Ранее такие сенсоры черпали энергию из стандартных батарей или электросети, а теперь для их работы понадобится нечто совершенно бесплатное и имеющееся в достаточном количестве — вибрация производственного оборудования.

Устройство действует при частоте колебаний 155 Гц. Большинство аналогичных устройств либо функционирует на очень высоких частотах колебаний, либо имеют слишком маленький диапазон, и оба эти параметра не дают им выйти за пределы исследовательских лабораторий.

Мощность представленного пьезоэлектрического аккумулятора составляет 0,2 Вт. Поскольку он не нуждается во внешнем источнике питания, то может работать без человеческого вмешательства в течение 10—20 лет. Это делает устройство весьма перспективным для использования в медицине, например, для энергопитания имплантатов.

11. Квантовая теплоэлектростанция КТЭС

Процессы превращения внутренней энергии вещества (или его массы) в энергию излучений при ускорении вращения тел, а затем в тепло носят исключительно квантовый характер. Энергия новых связей, возникающих в веществе при его вращении, выделяется порциями — квантами. Величина этих квантов минимальна (менее 1 эВ) при возникновении водородных связей и максимальна (до 10 МэВ) при связывании отдельных нуклонов в ядра атомов. Но во всех случаях это квантовые процессы. Поэтому авторы называли энергетические установки, использующие такие процессы, квантовыми.

Конструкция теплогенератора крайне проста и представляет собой полый цилиндрический сосуд (трубу), на входе которого находится циклон с входным коническим патрубком, а на выходе — тормозное устройство. Через входной патрубок вода попадает в циклон, где формируется вихревой поток, устремляющийся в трубу и тормозящийся на выходе из трубы. Перед тормозным устройством к отверстию в цилиндрической части трубы приварена отводная трубка, соединенная с верхней частью циклона. Вода, подаваемая в теплогенератор насосом, проходя через него, нагревается и может использоваться, например, для отопления или горячего водоснабжения. Кроме теплогенератора, в состав установки входят насос (обычный напорный, с воздушным или водяным охлаждением), система управления и арматура. В ряд установок входит и бойлер. В этом случае теплогенератор и насос находятся внутри бойлера. Такие установки производятся практически серийно и могут быть поставлены заказчику. Мощность производимых установок от 2,8 кВт до 65 кВт. Стоимость — от 1250 до 6500 долларов США.

Литература

1. <http://www.vortexosc.com/modules.php?name=Content&pa=showpage&pid=71>
2. <http://www.vortexosc.com/modules.php?name=Content&pa=showpage&pid=173>
3. <http://www.vortexosc.com/modules.php?name=Content&pa=showpage&pid=72>
4. http://www.ntpo.com/techno/techno2_2/10.shtml
5. <http://aenergy.ru/37>
6. <http://www.vortexosc.com/modules.php?name=Content&pa=showpage&pid=147>
7. <http://www.vortexosc.com/modules.php?name=Content&pa=showpage&pid=173>
8. <http://venture-biz.ru/energetika-energoberezhenie/44-pezoelektricheskiy-generator-innowattech>
9. <http://www.ntpo.com/invention/invention2/45.shtml>
10. <http://www.nanonewsnet.ru/news/2011/solnechnye-paneli-nanoantennakh-sobirayut-90-sveta>
11. <http://www.nanonewsnet.ru/news/2011/predstavlen-miniatyurnyisborshchik-energii-na-osnove-pezoelektricheskogo-effekta>

УКАЗАТЕЛИ

Авторский указатель

Д		И	
Digilov R.M.	28	Ильичев Э.А.	145, 155
А		К	
Адамокова М.Н.	147, 176	Кагазежев А.У.	241
Анфимов И.М.	178	Казадаева Е.В.	176
Аппаева Е.Ю.	147	Калажоков Замир Х.	107
Асташенкова О.Н.	153	Калажоков Заур Х.	107
Атаев А.К.	63	Калажоков Х.Х.	107
Ачеева Э.А.	222	Карамурзов Б.С.	107, 241
Б		Каргин Н.И.	78
Бесланеева З.О.	67	Кармоков А.М.	95, 241
Бжеумихов К.А.	204	Касумов Ю.Н.	125
Бжихатлов К.Ч.	86	Кобелева С.П.	178
Билалов Б.А.	209	Кольцов Г.И.	189
Бондаренко Е.А.	78	Коновалов М.П.	219
Борщевский З.В.	214	Корляков А.В.	153
В		Корольченко А.С.	193, 195, 200
Ванин А.А.	19	Коротков П.К.	99
Г		Кошелева Н.Н.	15
Гавашели Ю.О.	55	Кузнецов Г.Д.	23, 209
Гапова М.А.	227	Кузьмина К.А.	193, 195
Гонов С.Ж.	92	Кукоев И.Ю.	19
Гринюк В.Н.	222	Куликаускас В.С.	145, 176
Гуляев А.М.	19	Курданов Х.А.	238
Гусев А.С.	78	Курочка А.С.	23
Д		Курочка С.П.	23
Денисенко В.А.	112	Кучмезова Ф.Ю.	147
Диденко С.И.	189, 214, 219	Кушхов Х.Б.	147, 176
Дренин А.С.	219	Кяров А.Х.	60
Дубровин А.С.	153	Л	
Е		Лагов П.Б.	219
Елекоева К.М.	99	Ле Ван Ван	19
Ефимов М.Ю.	42	Леготин С.А.	193, 195, 200
Ж		Литвиненко Н.А.	165
Жалнин Б.В.	214	Лосанов Х.Х.	95
З		М	
Забавин А.Н.	112	Маглаев Д.З.	157
Зихова К.В.	107	Макаева Л.М.	79
Зуллиев А.М.	63	Малинкович М.Д.	178

Мальсургенова Ф.М.	115	Соцков В.А.	112
Маргушев З.Ч.	204	Сочилина И.Н.	125
Матиев А.Х.	157	Сушков В.П.	209
Мискарова А.Г.	92	Т	
Мокаева Н.И.	157, 160, 165	Таперо К.И.	219
Молоканов О.А.	92, 95, 238, 241	Тешев Р.Ш.	23, 145, 155, 176
Мощев И.С.	19	Томаев В.В.	51
Мурашев В.Н.	193, 195, 200	Тхакахов Р.Б.	227
Мусалитин А.М.	219	У	
Мустафаев А.Г.	171, 184, 230	Успажиев Р.Т.	157, 160, 165
Мустафаев Г.А.	42, 46, 171, 184, 230	Уянаева М.М.	42, 46, 75, 171, 184, 230
Мусуков Р.А.	99, 232	Ф	
Н		Фетисова В.М.	125
Нагоев Б.Н.	95	Х	
О		Хамдохов А.З.	176
Орлова М.Н.	200	Хамдохов З.М.	155
Осипов Ю.В.	103	Хамдохов Э.З.	145, 155
П		Харламов Н.А.	23, 209
Панов М.Ф.	51	Хоконов Х.Б.	107, 160
Панченко В.А.	42, 46	Хосаев Х.С.	222
Панченко Д.В.	42, 46	Хуболов Б.М.	99, 232
Петрухин Г.Н.	155	Ч	
Подлинов В.П.	232	Черных А.В.	189
Пунис В.С.	227	Черных П.Н.	145
Р		Черных С.В.	189
Рембеза Е.С.	15	Ш	
Рембеза С.И.	15	Шапиев С.Т.	157, 160, 165
Рындя С.М.	78	Шапиев Т.С.	157, 160, 165
С		Шебзухов А.А.	86
Савинцев А.П.	55	Шебзухов М.Д.	131, 134, 138
Свистова Т.В.	15	Шебзухова М.А.	9
Сергеев Е.В.	19	Шматова Ю.В.	15
Сергеев И.Н.	79, 86	Шомахов З.В.	95
Сергиенко А.А.	23	Щ	
Созаев В.А.	99, 227	Щемеров И.В.	178

Указатель организаций

Technion	28	ДГУ	209
ГГНТУ	157	ИИПРУ КБНЦ РАН	204
ДГПУ	63		

КБГУ	9, 23, 42, 46, 55, 60, 67, 75, 79, 86, 92, 95, 99, 107, 112, 115, 131, 134, 138, 145, 147, 155, 157, 160, 165, 171, 176, 184, 227, 230, 232, 241	МИФИ	78
КНИИ РАН	157, 160, 165	МЭИ	19
ЛЭТИ	51, 153	НИИ ФП им. Лукина	145, 155
МИСиС	23, 103, 178, 189, 193, 195, 200, 209, 214, 219	НИИ ЯФ МГУ	145, 176
		НИИВП АРЦ	160, 165
		НИФХИ	78
		СКГМИ	99, 125, 222, 227
		ЦМЭИ ИМБП РАН	238

Указатель городов

Найфа	28	Нальчик	9, 23, 42, 46, 55, 60, 67, 75, 79, 86, 92, 95, 99, 107, 112, 115, 131, 134, 138, 145, 147, 155, 157, 160, 165, 171, 176, 184, 204, 227, 230, 232, 238, 241
Владикавказ	99, 125, 222, 227	Санкт-Петербург	51, 153
Грозный	157, 160, 165		
Зеленоград	145, 155		
Махачкала	63, 209		
Москва	19, 23, 78, 103, 145, 176, 178, 189, 193, 195, 200, 209, 214, 219		

Подписано к печати 19.09.2011г. Тираж 150 экз.

Отпечатано: ЧП «Полиграфия. Лицензия №15 от 22.01.03
КБР, г.Нальчик Ул.Чернышевского 131.