Журнал выходит 4 раза в год

## ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

# PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

Том I, № 3, 2011

Учредитель: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (КБГУ)

Главный редактор Б.С. КАРАМУРЗОВ Первый зам. главного редактора А.П. САВИНЦЕВ Зам. главного редактора С.К. БАШИЕВА Зам. главного редактора Х.Б. ХОКОНОВ Зам. главного редактора А.А. ШЕБЗУХОВ Зам. главного редактора Г.Б. ШУСТОВ Зам. главного редактора М.М. ЯХУТЛОВ Ответственный секретарь М.Ч. ШОГЕНОВА

#### Редакционная коллегия:

Волков Ю.Г., Гуфан Ю.М., Дзамихов К.Ф., Карлик А.Е., Матузов Н.И., Радченко В.П., Радченко О.А., Рубаков В.А., Фельдштейн Д.И., Фортов В.Е., Хавинсон В.Ц., Хохлов А.Р., Хуснутдинова Э.К., Гукепшоков М.Х., Жамбекова Р.Л., Кетенчиев Х.А., Кочесоков Р.Х., Мизиев И.А., Шхануков-Лафишев М.Х.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77 - 44485 от 31.03.2011 г.

Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» 43720.

Журнал включен в Перечень российских рецензируемых журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата и доктора наук. Доступ к рефератам статей журнала осуществляется на сайте научной электронной библиотеки «eLIBRARY.RU» (<u>http://elibrary.ru</u>).

ISSN 2221-7789

Адрес редакции: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова 360004. г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

 Телефоны:
 (88662) 722313

 E-mail:
 rio@kbsu.ru, http://izvestia.kbsu.ru

© Авторы, 2011

© Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2011

Founder: Kabardino-Balkarian State University of H.M. Berbekov (KBSU)

Editor in chief **B.S. KARAMURZOV** The 1<sup>st</sup> Deputy Editor **A.P. SAVINTSEV** Deputy Editor **S.K. BASHIEVA** Deputy Editor **H.B. KHOKONOV** Deputy Editor **A.A. SHEBZUHOV** Deputy Editor **G.B. SHUSTOV** Deputy Editor **M.M. YAHUTLOV** Executive sekretary **M.Ch. SHOGENOVA** 

#### Editorial board:

Volkov Yu.G., Gufan Yu.M., Dzamikhov K.F., Karlik A.E., Matuzov N.I., Radchenko O.A., Radchenko V.P., Rubakov V.A., Feldshtein D.I., Fortov V.E., Khavinson V.Ts., Hohlov A.R., Khusnutdinova E.K., Gukepshokov M.Kh., Zhambekova R.L., Ketenchiev Kh.A., Kochesokov R.Kh., Miziev I.A., Shkhanukov-Lafishev M.Kh.

Registration certificate PI № FS 77 - 44485 from 31.03.2011 Subscription index in the catalog «Russian Press» 43720 Access to abstracts of articles of the magazine is carried out on the Scientific Electronic Library Online «eLIBRARY.RU» (<u>http://elibrary.ru</u>).

ISSN 2221-7789

Editorial address: Kabardino-Balkarian State University of H.M. Berbekov, 360004, Nalchik, Chernyshevsky st. 173

Phone number:(88662)722313E-mail:rio@kbsu.rurio@kbsu.ru, http://izvestia.kbsu.ru

© Authors, 2011

- © Kabardino-Balkarian State University
  - of H.M. Berbekov, 2011

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Карамурзов Б.С, Кармоков А.М, Кагазежев А.А, Молоканов О.А. Усаев А.А., Шокаров Х.Б.	
Физические основы перспективных методов генерации энергии	6
Азизов И.К., Белимготов Б.А., Карданова З.И., Ципинова А.Х. Наноразмерные эффекты	
в фоточувствительных кристаллах галогенидов серебра	9
Анфимов И.М., Кобелева С.П., Малинкович М.Л., Шемеров И.В. Влияние условий	
вырашивания на распределение поверхностного электросопротивления нанокомпозитных	
кремний-углеролных пленок	13
Асташенкова О.Н., Корляков А.В. Исспелование усповий возникновения механических	12
напряжений в тонких плёнках хрома	18
Ачеева Э.А. Глинюк В.Н. Хосаев Х.С. Сверхтонкие нанопокрытия фотоэлектронных приборов	21
Бусумихов А А Маргушев З Ч Бусумихов К А Велель Р Трансмиссионные свойства	21
f dotomu concrete transfer a polocon contration $f$ contration $f$ to the first state of the first state $f$ and $f$	25
<b>BOUND A A</b> Canad O E EVIdeo A M Te Bay Roy $\mathcal{K}$ Viceo VIC Capable calcond us occurred	23
изнокрыталлицеских пленок посконда одора с разлици вин аллитирали	20
Гарашани IOO Саришиер А.П. Разнат итирай фазарала рариаразия на тистрация составлия	29
<b>Гавашели Ю.О., Савинцев</b> А.П. Расчет кривой фазового равновесия на диаграмме состояния	22
хлорида натрия по уравнению Ван-дер-Ваальса и Бертело	33
Калажоков З.Х., Зихова К.В., Дзакуреев М. А., Калажоков Заур.Х., Карамурзов Б.С.,	
Калажоков А.А., Хоконов А.Ь. Методика прогнозирования поверхностных своиств сплавов,	20
используемых в электронной технике в качестве основы фотокатодов	38
Касумов Ю.Н., Сочилина И.Н., Фетисова В.М. Исследования фотопроводимости твердых	
растворов AL <sub>X</sub> GA <sub>1-X</sub> SB	44
Кулов С.К., Бестфатер Д.В. Оценка временных шумов микроканальной пластины	
по коэффициенту вариации усиления выходного распределения импульсов	47
Кулов С.К., Попугаев А.Б. Исследование угла закручивания многожильных световодов	
в процессе вытяжки	52
Кяров А.Х., Савинцев А.П. Статическая поляризуемость атомов	54
Мальсургенова Ф.М. Расчет адсорбций компонентов и состава поверхностного слоя	
трехкомпонентных сплавов системы натрий-калий-цезий	60
Мустафаев Г.А., Панченко Д.В., Панченко В.А., Ефимов М.Ю., Уянаева М.М., Тешев Р.Ш.	
Расчет и моделирование уровней размерного квантования в структуре GaN-GaSb-GaN	66
Рембеза С.И., Шматова Ю.В., Свистова Т.В., Рембеза Е.С., Кошелева Н.Н.	
Физические свойства нанокомпозитов SnO <sub>2</sub> с углеродными нанотрубками	72
Сергеев И.Н., Макаева Л.М., Шокаров Х.Б. Интерпретация особенностей спектра	
характеристических потерь энергии электронов, отраженных от поверхности сплава Cu-Mn	76
Хамдохов А.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов З.М. Исследование морфологии пленок TiN, полученных в магнит-	
ном поле	83
Шебзухова М.А., Шебзухов З.А., Шебзухов А.А. Межфазное натяжение на границе твердое –	
жидкость в однокомпонентных макро- и наносистемах	85
Шомахов З.В., Молоканов О.А., Кармоков А.М., Лосанов Х.Х., Нагоев Б.Н.	
Электропроводность боратно-бариевого стекла в процессе образования и роста нанокристаллов	107
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал	
«Известия Кабарлино-Балкарского государственного университета»	109

## CONTENT

Foreword	5
Karamyrzov B.S., Karmokov A.M., Kagazegtv A.A., Molokanov O.A., Ysaev A.A., Shokarov H.B.	
Physical bases of perspective methods of generation of energy	6
Azizov I.K., Belimgotov B.A., Kardanova Z.I., Cipinova A.Kh.	
Nanosized effects in photo-sensitive crystals of silver halogenides	9
Anfimov I.M., Kobeleva C.P., Malinkovich M.D., Shemerov I.V.	
Conditions of impact on the distribution of surface electroresistance silicon-carbon nanocomposite films	13
Astashenkova O.N., Korlyakov A.V.	
Research of conditions of occurrence of mechanical pressure in thin films of chrome	18
Acheeva E.A., Grinyk V.N., Chosaev H.C.	
Criteria of selection superthin nanocoverings for application in the construction microchannel	
structures of photoelectron devices	21
Bzheumikhov A.A., Margushev Z.Ch., Bzheumikhov K.A., Wedell R.	
Transmission properties of photonic crystal fiber with hollow core from a LFG (Tecnolux) glass	25
Vanin A.A., Sarach O.B., Gylyaev A.M., Le Van Van, Kykoev I.U.	
Gas sensor controls on the basis of nanokristallichesky films dioxide of tin with various additives	29
Gavasheli Yu.O, Savintsev A.P.	
Calculation of phase equilibrium curve in the phase diagram of sodium chloride from equation Van der	
Waals and Berthelot	33
Kalazhokov Z. Kh., Zikhova K.V., Dzakureev M.A., Kalazhokov Zaur Kh.,	
Karamurzov B.S., Kalazhokov Kh.Kh., Khokonov Kh.B.	
Prediction technique of surface properties of alloys used in electronics as the basis of photocathodes	38
Kasumov Y.N., Sochilina I.N., Fetisova V.M.	
The investigated of photoconductivity of solid solutions Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> Sb	44
Kylov C.K., Bestfater D.V. Estimation of microchannel plate temporal noises by gain variation	
of output pulse height distribution	47
Kylov C.K., Popygaev A.B. The study of the angle of twist multifibers during the drawing process	52
Kyarov A.Kh., Savintsev A.P. Static polarizability of atoms	54
Mal'surgenova F.M. Colculation of adsorption of the components and surface layer	
composition in ternary sodium-potessium-cesimum alloys	60
Mystafaev G.A., Panchenko D.V., Panchenko V.A., Efimov M.U., Yanaeva M.M., Teshev R.Sh.	
Calculation and modelling of levels of dimensional quantization in structure GaN–GaSb–GaN	66
Rembeza S.I., Shmatova J.V., Svistova T.V., Rembeza E.S., Kosheleva N.N.	72
Sources IN Makeeve I M	12
Sergeev I.N., Makaeva L.M.	76
Handahay A 7 Tashty D Sh. Handahay 7 M	70
Hamuonov A.Z., Tesniv K.Sh., Hamuonov Z.NI. Morphology films of TiN, which were got in a magnetic field	02
Shahzukhaya M A Shahzukhay 7 A Shahzukhay A A	03
Shebzukhova M.A., Shebzukhov Z.A., Shebzukhov A.A.	05
Shomekhov 7 V Molekanov O A Karmekov A M Lesenev Kh Kh Negeov D N	05
Electrical conductivity of horate harium glass in the formation and growth nanograstals	107
Requirements for registration of a scientific paper submitted to the journal	107
"Proceedings of the Kabardino Balkar State University"	100
we roccountings of the Kabardino-Darkar State Oniversity?	109

## предисловие

Настоящий выпуск журнала «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета» содержит доклады, представленные на IV Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», проходившей в Нальчике с 22 по 26 сентября 2011 года.

IV Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике», состоявшаяся в КБГУ, была организована Министерством образования и науки Российской Федерации; Российским фондом фундаментальных исследований и Кабардино-Балкарским государственным университетом.

На конференции было представлено 53 устных и стендовых доклада от 17 организаций из 9 городов России и зарубежных стран. Конференция привлекла внимание специалистов многих отраслей знаний представляющих: высшие учебные заведения; конструкторские организации; научно-исследовательские институты и промышленные предприятия.

Тематика докладов конференции охватывала следующие направления:

- структурные и фазовые превращения на поверхности и в объеме материалов электронной техники;

- технологии создания материалов и структур и их применение в электронике;

– приборы и устройства микро- и наноэлектроники. Микросистемная техника.

Доклады конференции затрагивали как фундаментальные исследования структуры и свойств наноматериалов и наносистем, так и область их практического использования.

Особо был отмечен положительный опыт привлечения научных коллективов высших учебных заведений к исследованиям физико-химических, электрофизических, эмиссионных, оптических и других свойств материалов, применяемых в производстве приборов твердотельной, вакуумной и эмиссионной электроники, а также микросистемной техники.

Представленные на конференции доклады показали, что имеющийся научно-технический задел позволяет создавать новые технологии для микро- и наноэлектроники и микросистемной техники.

Участники конференции решили обратить внимание научной общественности и органов управления на:

– необходимость стимулирования научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, ориентированных на разработку новых нанотехнологий для изделий микро- и наноэлектроники и микро- системной техники;

– необходимость создания условий для привлечения студентов, аспирантов и молодых специалистов к работам в области исследований перспективных материалов и по разработке новых технологий для микро- и наноэлектроники и микросистемной техники;

 – целесообразность развития существующих методик структурных, фазовых исследований и адаптации их к специфическим задачам нанодиагностики материалов и изделий электронной техники;

– необходимость сохранения и развития научных связей между научными организациями разных стран и взаимовыгодных контактов между ними.

Все статьи, представленные в журнале, были одобрены программным комитетом конференции, прошли предусмотренное правилами рецензирование и были рекомендованы к публикации. Рецензентами статей выступили члены редколлегии журнала «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета», профессора: Б.С. Карамурзов, А.П. Савинцев и А.А. Шебзухов, а также рецензенты, профессора: А.Г. Дедегкаев, Х.Х. Калажоков, Е.Н. Козырев, Гас.А. Мустафаев, Гус.А. Мустафаев, С.Ш. Рехвиашвили, В.А. Созаев, Б.Д. Хасцаев и Х.Б. Шокаров.

Мы выражаем искреннюю благодарность всем, кто принял участие в подготовке, организации и проведении конференции, а также всем участникам конференции, сделавшим интересные доклады.

Также мы благодарны Российскому Фонду Фундаментальных Исследований. Конференция была поддержана грантом РФФИ 11-08-06070.

Сопредседатель IV Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», ректор КБГУ, профессор Б.С. Карамурзов

## УДК 621.3

## ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ ГЕНЕРАЦИИ ЭНЕРГИИ

## Карамурзов Б.С., Кармоков А.М., Кагазежев А.А., Молоканов О.А., Усаев А.А., Шокаров Х.Б.

#### Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

#### bsk@kbsu.ru

Рассмотрены существующие и перспективные методы генерации дешевой электрической энергии. Сделаны выводы о возможности применения новых методов генерации электрической энергии в природно-климатических условиях Северного Кавказа.

Ключевые слова: кинетическая энергия, нанотехнология, пироэлектрик, тепловая энергия, электрическая энергия.

## PHYSICAL BASES OF PERSPECTIVE METHODS OF GENERATION OF ENERGY

## Karamyrzov B.S., Karmokov A.M., Kagazegtv A.A., Molokanov O.A., Ysaev A.A., Shokarov H.B.

#### Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University

Existing and perspective methods of generation of cheap electric energy are considered. Conclusions are drawn on possibility of application of new methods of generation of electric energy in prirodno-environmental conditions of the North Caucasus.

Keywords: kinetic energy, nanotechnology, pyroelectricity, thermal energy, electric energy.

Во многих станах мира ведутся интенсивные работы по разработке способов генерирования дешевой электрической энергии. Кабардино-Балкарский госуниверситет также проводит работу по анализу 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 на фотоэлектрических преобразователях и к классическим ветряным электрогенераторам.

Существующие 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 Северного Кавказа с учетом природных и климатических условий его 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 вертикальную составляющую кинетической энергии течений рек или морей с помощью цилиндров, приводимых в колебание движением. Такие гидроэлектростанции являются бесплотинными и могут устанавливаться на больших и малых реках, в прибрежных зонах морей, где имеются течения с продольными скоростями от 0,5 до 3 м/с и выше. Если правильно организовать систему съема механической энергии колебаний цилиндра, то ее можно преобразовать в электрическую. Оценки показывают, что установочная стоимость составит ~ 500 kBT, а стоимость электроэнергии – ~ 0,3 руб./kBT час.

### 2. Бесплотинные ГЭС нового поколения

Конструкция 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 во-

круг своей оси и, следовательно, наименьшие турбулентные завихрения. Лопасти располагаются под углом 45 градусов к направлению течения воды, и этим самым приводится во движение. К вращающемуся лопастями валу присоединяется электрогенератор, который вырабатывает электрический ток.

#### 3. Солнечные электростанции башенного типа с центральным приемником

В этих системах 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 двуосная 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 достигает от значений от 538 до 1482 °C. Такие башенные электростанции в настоящее время работают в Калифорнии мощностью 10 MBT, в Португалии 60 MBT и в Норвегии. Успешное завершение проекта «Solar Two» должно способствовать строительству таких башен на промышленной основе в пределах мощности от 30 до 200 MBT.

## 4. Вихреколебательная электростанция

Общие принципы работы солнечной аэровоздушной (вихреколебательной) электростанции заключаются в следующем [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. Высота башни солнечной аэровоздушной электростанции до 50 метров, однако, возможны безбашенные варианты. Такая электростанция может работать круглосуточно, вообще, без наличия солнца.

## 5. Ветроэлектростанция, экстрагирующая энергию ветра

Американская фирма Atelier DNA [7] разрабатывает ветроэлектростацию, экстрагирующую энергию ветра с помощью вертикальных цилиндров, приводимых в колебание ветром. В такой ветроэлектростанции 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.

## 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, способные превращать энергию давления проезжающего транспорта в электрическую. Запасаемая в компактных накопителях, она будет напрямую поставляться близлежащим потребителям.

К настоящему времени разрабатываются 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.

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, позволяют 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.

## 8. Пироэлектрический генератор электрической энергии

Многократным нагреванием и охлаждением пироэлектрика накапливается полезная электрическая мощность. Устройство представляет собой конденсатор с диэлектрической прокладкой из пироэлектрика. В предлагаемом устройстве нагрев и охлаждение осуществляется попеременным обдувом пироэлектрика естественными потоками холодного и теплого воздуха. Расчеты некоторых авторов показали, что КПД таких станций 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 теплопотери.

## 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, 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.

#### 10. Термоэлектрические генераторы

Термоэлектрические генераторы (батареи) – полупроводниковые термогенераторные модули, работающие по известному эффекту Зеебека (вырабатываемая электрическая мощность зависит от разности температур) [11]. В настоящее время интенсивно разрабатываются эффективные полупроводниковые материалы на основе нанотехнологий, позволяющие увеличить добротность термоэлектрогенерации. Термогенераторы бывают низкотемпературные, среднетемпературные и высокотемпературные. Максимальная рабочая температура самых распространённых термоэлектрических генераторов – 200–250 °C (они относятся к классу низкотемпературных).

В Кабардино-Балкарском госуниверситете ведутся разработки новых материалов и конструкций для генерации дешевой электрической энергии с применением пироэлектрических кристаллов и полупроводниковых материалов для пироэлектрогенераторов и термоэлектрогенераторов. Разрабатываются технологии получения материалов с высоким пироэлектрическим коэффициентом и полупроводниковых материалов с большим коэффициентом термоэлектродвижущей силы и проводимости и низкой теплопроводностью.

## 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=17
- 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=14
- 7. http://www.vortexosc.com/modules.php?name=Content&pa=showpage&pid=17
- 8. http://venture-biz.ru/energetika-energosberezhenie/44-pezoelektricheskiy-generator-innowattech
- 9. http://www.ntpo.com/invention/invention2/45.shtml
  - http://www.nanonewsnet.ru/news/2011/solnechnye-paneli-na-nanoantennakh-sobirayut-90-sveta

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ КРИСТАЛЛАХ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

#### Азизов И.К., Белимготов Б.А., Карданова З.И., Ципинова А.Х.

#### Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

#### kocev.isuf@mail.ru

С помощью низкотемпературной люминесценции прослеживается возникновение и рост светочувствительных наноразмерных центров  $Ag_2S$ , возникающих на поверхности галогенидов серебра. Используя механизм образования центров скрытого изображения, рассчитаны наиболее эффективные размеры кристаллов галогенидов серебра, применяемых для регистрации информации, исходя из наличия в них фотохимического размерного эффекта.

Ключевые слова: сернистая сенсибилизация, фотоэмульсия фотолюминесценция, наноразмеры, полидисперсность, мотодисперсный, светочувствительность, фотохимический размерный эффект, излучения, кластер, скрытое изображение, тиосульфат.

## NANOSIZED EFFECTS IN PHOTO-SENSITIVE CRYSTALS OF SILVER HALOGENIDES

Azizov I.K., Belimgotov B.A., Kardanova Z.I. and Cipinova A.Kh.

#### Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University

The birth and growth of photo-sensitive nanosized centers of  $Ag_2S$  emerging on the surface of silver halogenides have been observed with the help of the method of low-temperature luminescence. Using the mechanism of formation of the centres of latent image the most effective sizes of the silver halogenide crystals have been determined, which are involved to information assessment proceeding from the presence of photochemical nanosized effect within that crystals.

Key words: sulphurous a sensitisation, photo-emulsion, photo- luminescence, nanosized, polydispersities, monodisperse, light sensitivities, photochemical size effect, Radiations, cluster, the latent image, thiosulphate.

## Инфракрасное свечение наноразмерных сульфид серебряных центров на микрокристаллах бромистого серебра

В ходе сернистой сенсибилизации микрокристаллов AgBr-фотоэмульсий [1, 2] можно наблюдать появление и рост в близкой инфракрасной (ИК) области широкой полосы низкотемпературной фотолюминесценции, отсутствующей до начала сенсибилизации. Это свечение, связанное с формированием центров  $Ag_2S$ , на поверхности AgBr, обусловлено, согласно [1], формированием сначала смешанных кластеров типа  $Ag_n(Ag_2S)_m$ , а затем, после распада кластеров на две составляющие, выделением фрагментов  $(Ag_2S)_m$ . 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 электронно-микроскопических 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 возникали только размерно одинаковые малые  $AgS_2$ -центры, и на этой системе проследить спектральный сдвиг максимума сообразно изменению m, то есть 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  $Na_2S_2O_3$  и  $AgNO_3$  в замороженных водных растворах. Спектр люминесценции при 77 °С 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, возникала широкая полоса ИКсвечения 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 возникали значительно более узкие полосы, положение максимумов которых закономерно смещалось в длинноволновую область с увеличением времени взаимодействия (рис. 1). Следовательно, наблюдаемый в [3], а также в [4] сдвиг максимума ИК-свечения действительно отражает эволюцию  $(Ag_2S)_m$ -центров, причем

на таком уровне дисперсности, когда  $\frac{\Delta m}{m}$  составляет величину, отнюдь не пренебрежимую.

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 опытах по сернистой сенсибилизации монодисперсной AgBrэмульсии (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 идет как рост центров, возникающих в начале созревания, так и продолжающееся возникновение новых центров; не исключен и рост более крупных центров за счет более мелких (аналог оставальдовской перекристаллизации в растворах).



Рис. 2. Спектры свечения монодисперсной *AgBr* -фотоэмульсии с октаэдрическими монокристаллами после созревания с 2·10<sup>-5</sup>

тиосульфата *AgBr* в течение 0 (1), 10 (2), 30 (3), 60 (4), 120 (5), 180 (6) с

В конце созревания полуширина ИК-полосы доходит почти до 200 нм, причем 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.

### Фотохимический размерный эффект в нанокристаллах галогенида серебра

Исследование процессов, происходящих в светочувствительных материалах, в частности галогенидах серебра (*AgHal*), является актуальным в связи с разработкой новых технологий наноструктурных элементов. При уменьшении размеров кристалла наблюдается фотохимический размерный эффект в нанокристаллах *AgHal*, приводящий к потере чувствительности при достижении кристаллом некоторого порогового размера [6]. Каждый нанокристалл (НК) фотоэмульсии при экспонировании ведет себя как отдельная фотографически независимая единица. Освещение вызывает в НК внутренний фотоэффект, то есть появление свободных электронов в зоне проводимости с последующим быстрым захватом их дефектами решетки и примесными центрами [7]. Его продуктами являются фотоэлектроны, захваченные ловушками определенных типов, например, ионами серебра, образованными при химической сенсибилизации, которые являются «предцентрами» скрытого изображения.

Таким образом, наличие свободных фотоэлектронов способствует росту количества атомов серебра до устойчивой частицы, причем это возможно только при условии, что электроны генерируются внутри сферы с радиусом, определяемым длиной пробега электрона и началом отсчета в центре светочувствительности.

Для оценки оптимального размера нанокристаллов, способных к формированию центров скрытого изображения, рассмотрим движение фотоэлектронов в кристалле AgHal. Если предположить, что центр чувствительности, образованный при химической сенсибилизации, расположен на положительном ионе серебра  $Ag^+$ , то этот центр притягивает фотоэлектрон, который движется со скоростью

$$\upsilon = \frac{j}{e \cdot n}$$

где  $j = \sigma \cdot E$  – плотность тока,  $\sigma$  – электропроводимость *AgHaI*,  $E = \frac{Z \cdot e}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon \cdot r^2}$  – напряженность

электрического поля, создаваемого ионами  $Ag^+$  на расстоянии r от него.

Так как  $\sigma = en\mu$ ;  $\mu$  – подвижность электрона, n – концентрация,

$$\upsilon = \frac{\sigma E}{en} = \frac{en\mu E}{en} = \mu E = \frac{\mu Ze}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^2}$$

За время dt, электрон проходит расстояние dr = v(r)dt; тогда

$$t = \int_{0}^{L} \frac{dr}{v(r)} = \int_{0}^{L} \frac{4\pi\varepsilon_{0}\varepsilon r^{2}}{\mu \cdot z \cdot e} dL = \frac{4\pi\varepsilon_{0}\varepsilon L^{3}}{3\mu Z e}.$$

Откуда  $L = \sqrt[3]{\frac{3\mu Zet}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}}$  – есть длина свободного пробега фотоэлектрона.

Время жизни свободного электрона с использованием импульса излучения наносекундного диапазона длительностей (электронный эффект Гершеля) применительно к нанокристаллам составляет порядка  $t \cong 10^{-10}$  с [8].

Подвижность электронов в AgBr и AgCI  $\mu = 50 \div 100$  см<sup>2</sup>/В; диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon(AgCI) = 12,2$ ;  $\varepsilon(AgBr) = 13$  [7].

Таким образом, наши расчеты показали, что длина пробега электрона в этих кристаллах составляет примерно 30 ÷ 50 нм.

Из полученных результатов следует, что при размерах нанокристаллов *AgHal* меньше 30 нм проявляется фотохимический размерный эффект.

Следовательно, невозможно увеличить чувствительность фотоэмульсий, уменьшая размеры кристалла *AgHal*.

#### Библиография

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. – Вып. 1. – С. 170.

5. Moisar E.J. // Phot. Sci. - 1966. - V. 14. - P. 181; 1968. - V. 16. - P. 102.

6. Бугаев А.А., Михайлов В.Н., Стаселько Д.И., Тихомиров С.А. Оптическое детектирование пикосекундных процессов образования свободных носителей и первичных продуктов фотолиза в нанокристаллах AgBr(I) // Оптика и спектроскопия. – 2005. – Т. 98. № 2. – С. 274–281.

7. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. – М.: Наука, 1972. – 400 с.

8. Михайлов В.Н., Стаселько Д.И. // Оптика и спектроскопия. – 1993. – Т. 75. – Вып. 5. – С. 1001–1008.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

#### Анфимов И.М., Кобелева С.П., Малинкович М.Д., Щемеров И.В.

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

#### kob@misis.ru

Показано, что бесконтактным СВЧ-методом можно измерять поверхностное электросопротивление (ПЭ) кремний-углеродных плёнок со структурой нанокомпозита (КУП НК) в интервале от 50 до 100 000 Ом на квадрат. Проведён анализ однородности распределения поверхностного электросопротивления КУП НК. Матрица КУП получена методом плазмохимического осаждения. Наноразмерные кластеры металла вводили в матрицу с использованием магнетронного распыления. Было показано, что можно получить практически однородное распределение величины ПЭ.

**Ключевые слова**: бесконтактные измерения, поверхностное электросопротивление, кремнийуглеродные плёнки со структурой нанокомпозита/

## CONDITIONS OF IMPACT ON THE DISTRIBUTION OF SURFACE ELECTRORESISTANCE SILICON-CARBON NANOCOMPOSITE FILMS

### Anfimov I.M., Kobeleva C.P., Malinkovich M.D., Shemerov I.V.

#### National University of Science and Technology «MISiS», Moscow

It is shown that contactless microwave ovens can measure by a method superficial electroresistance (ER) silicon-carbon of films with structure nanokompozit (SCF NK) in the range from 50 to 100 000 Ohm on a square. The analysis of uniformity of distribution of superficial electroresistance of SCF NK is carried out. Matrix SCF is received by a method плазмохимического sedimentation. Наноразмерные кластеры metal entered into a matrix with use магнетронного dispersions. It has been shown that it is possible to receive almost homogeneous distribution of size ER.

Keywords: non-contact measurements, surface resistivity, silicon-carbon films with the nanocomposite structure.

#### Цели исследования

Кремний-углеродные плёнки со структурой нанокомпозита (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<sup>14</sup>–10<sup>-4</sup> Ом·см), высокой химической стойкостью. Подобный набор свойств позволяет прогнозировать широкую востребованность КУП в реальных объектах техники и особенно микро- и наноэлектроники.

Обычно КУП НК представляют собой 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 объёме КУП НК имеют место две различные проводимости: проводимость диэлектрического материала матрицы и прыжковая проводимость электронов между металлическими включениями. При этом величина поверхностного электросопротивления (ПЭ) для образцов КУП НК зависит 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 в процессе осаждения. 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 введённых 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 микроэлектронике 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 нового метода измерения величины ПЭ и анализа равномерности распределения ПЭ 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 меньше загрязнений и дефектов в процессе измерения. Данным требованиям удовлетворяет разработанный бесконтактный СВЧ-метод измерения величины удельного и поверхностного электросопротивления. Метод заключается в облучении образца СВЧ-излучением с частотой 2,5 ГГц и регистрации поглощённой доли излучения [2]. В качестве детектора СВЧ излучения была использована конструкция, описанная в [3].

#### Результаты исследований

Для измерения величины ПЭ 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 ПЭ 50, 120, 750, 5000 и 16000 Ом. Результаты калибровочных измерений представлены на рис. 1 и в табл. 1. Выходной сигнал, получаемый с АЦП, представлен в условных единицах.





Рис. 1. Калибровочная зависимость для КУП НК на ситалле

#### Таблица 1

Случайная погрешность измерений в интервале значений ПЭ 50 – 16000 Ом. СКО – среднеквадратичное отклонение

ПЭ, Ом	16000	5500	750	120	50
СКО, %	1.19	1.16	0.85	1.34	0.85

По результатам измерений можно заключить, что бесконтактный СВЧ-метод применим для анализа равномерности распределения величины ПЭ по поверхности тонких плёнок со структурой КУП НК. Наибольшую чувствительность при толщине слоя, равной 1 мкм, установка имеет при измерении ПЭ с величиной более 1000 Ом. Использование как контактных методов, так и метода вихревых токов при измерении сопротивлений выше 10 кОм крайне затруднено, поэтому данная методика может быть использована при определении однородности нанесения пленок, экспресс-анализа ПЭ.

Для анализа равномерности распределения величины ПЭ были проведены измерения четырех серий образцов с различными значениями ПЭ. Образцы имели форму вытянутых прямоугольников, длинная сторона которых составляла 48 мм, а короткая – 5 мм. Толщина плёнок КУП на ситалле составляла 1 мкм. В ходе работы были измерены значения величины ПЭ каждого образца в трёх точках: у краёв и в центре. Данные измерений набора образцов со средним значением величины ПЭ 16 кОм представлены в табл. 2 и на рис. 2. Данные измерений наборов образцов со значениями величин ПЭ 5000, 750, и 50 Ом представлены в табл. 3–5 соответственно. В таблицах мишень под номером 3 обладает такой формой, чтобы наибольший поток частиц металла был направлен к центру пластины. Под номером 4 – плоская мишень. Буквой «В» обозначены мишени с высоким уровнем износа, буквой «Н» – с низким. L – расстояние от подложки до мишени магнетрона.

Таблица 2

№ образца	L, мм	Мишень	Износ	Отклонение от среднего, %		Размах	
№ точки			Мишени	1	2	3	Отклонения
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

# Параметры технологического процесса напыления и результаты измерения однородности КУП НК со средним ПЭ 16 кОм



Рис. 2. Данные измерения равномерности распределения для образцов с величиной ПЭ 16 кОм

Таблица 3

№ образца	L, mm	Мишень	Износ	Отклонение от среднего, %		Размах	
№ точки			Мишени	1	2	3	Отклонения
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

Параметры технологического процесса напыления и результаты измерения однородности КУП НК со средним ПЭ 5,5 кОм

Таблица 4

Параметры технологического процесса напыления и результаты измерения однородности КУП НК со средним ПЭ 750 Ом

№ образца	L, мм	Мишень	Износ	Отклонение от среднего, %		Размах	
№ точки			Мишени	1	2	3	Отклонения
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	H	-0.37	-0.37	0.74	1.1
9	280	4	Н	1.47	-0.74	-0.74	2.2

Таблица 5

Параметры технологического процесса напыления и результаты измерения однородности КУП НК со средним ПЭ 50 Ом

№ образца	L,мм	Мишень	Износ	Отклонение от среднего, %		Размах	
№ точки			Мишени	1	2	3	Отклонения
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

Как следует из приведенных результатов, степень однородности зависит от режима напыления плёнок. В процессе напыления плёнки № 7 подложка магнетрона не вращалась, из-за чего одна часть образца оказалась более насыщенной нанокластерами металла, чем другая. Образец № 6 показал боль-

шое отклонение от среднего значения ПЭ к центру пластины из-за особой формы используемой мишени, которая имела такую форму, чтобы максимум потока частиц металла приходилась на центр образца. Образец № 9 был установлен в магнетроне неподвижно, что привело к равномерному падению ПЭ от одного края к другому. Для остальных образцов разброс находится в пределах 4 %, что сопоставимо со случайной погрешностью измерения.

## Обсуждение результатов

Из табл. 1 можно заключить, что бесконтактный СВЧ-метод измерения применим для анализа равномерности распределения величины ПЭ по поверхности тонких плёнок со структурой КУП НК. Экстраполяция калибровочной кривой на нижнюю границу измеряемого сигнала показывает возможность измерения образцов со значениями ПЭ до 100 000 Ом. Так как использование зондовых методов при измерении тонких плёнок затруднено вследствие большого количества вводимых в образец дефектов, а наиболее часто используемый бесконтактный метод измерения величины электросопротивления, основанный на эффекте возникновения вихревых токов, не позволяет проводить измерения образцов столь малых толщин, СВЧ-метод может оказаться полезным для контроля тонких структур, таких как КУП НК.

Благодаря тому, что ситалл обладает диэлектрическими свойствами, есть возможность измерять параметры плёнок КУП НК сквозь ситалловую подложку, на которую они нанесены. Это позволяет использовать бесконтактный СВЧ-метод для контроля толщины, состава или величины ПЭ плёнок КУП НК на ситалле непосредственно в процессе их осаждения. Для этого следует поместить СВЧ-детектор в камеру магнетрона непосредственно за ситалловой подложкой и измерять величину ПЭ в процессе роста плёнки.

Анализ приведённых в табл. 2–5 экспериментальных данных показывает, что при расстоянии от плазмотрона до подложкодержателя 255 и 280 мм, основным источником неоднородности распределения ПЭ при вращающемся подложкодержателе является, по-видимому, степень выработанности мишени магнетрона, являющейся источником металлических включений в матрице нанокомпозита. На выработанных мишенях разброс ПЭ достигает 10–15 %. Также увеличение ПЭ, наблюдаемое в центре некоторых образцов, связано, повидимому, 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 также связаны с различной степенью износа используемой мишени. То, что источником неоднородности ПЭ является неоднородность потока металлических включений, подтверждается тем фактом, что при прочих равных условиях разброс ПЭ на образцах с наименьшим ПЭ максимален.

## Выводы

Бесконтактный СВЧ-метод измерения величины поверхностного электросопротивления показал свою работоспособность. Доказана возможность его применения для контроля электрофизических параметров КУП НК толщиной 1 мкм в интервале сопротивлений от 50 Ом до 16 кОм.

Показано, что наиболее однородные пленки получаются при использовании вращающегося подложкодержателя. Основной причиной неоднородности распределения величины ПЭ являются старые мишени для магнетрона с выработанным ресурсом. Использование плоских мишеней позволяет получить более равномерное распределение ПЭ по поверхности образца.

В целом результаты анализа однородности ПЭ слоев нанокомпозита на ситалле однозначно свидетельствуют о высокой воспроизводимости процесса нанесения слоя и возможности гарантированно получать высокую однородность слоев.

Работа проведена в рамках гранта У.М.Н.И.К. по договору № 13138/22-10 на 2011 год.

#### Литература

1. Малинкович М.А., Пархоменко Ю.Н., Скрылева Е.А., Шупегин М.Л. Технология получения, структура и свойства металлсодержащих нанокомпозитов с кремний-углеродной матрицей // Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. – 2005. – № 3. – С. 12–16.

2. Лапатин Л.Г., Петров А.С., Киселев И.Л., Даненгирш С.Г., Затолока С.И., Новиков Ю.А. Экспрессное определение электрофизических и рекомбинационных характеристик особо чистого германия бесконтактными методами. – М.: ЦНИИатоминформ, 1986.

3. Горюнов Н.Н., Кобелева С.П., Чарыков Н.А., Лукашов Н.В., Слесарев В.Н. Установка для измерения времени жизни неосновных носителей заряда монокристаллического кремния // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – М., 2004. – Т. 70, № 5. – С. 27–30.

## ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ВОЗНИКНОВЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ТОНКИХ ПЛЁНКАХ ХРОМА

#### Асташенкова О.Н., Корляков А.В.

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

#### novaja.tasamaya@yandex.ru

Исследовано влияние параметров процесса осаждения и отжига на механические напряжения в тонких плёнках хрома, выявлены зависимости механических напряжений в плёнках от давления рабочего газа, температуры процесса магнетронного осаждения и последующего отжига. Рассмотрены возможные механизмы формирования внутренних механических напряжений.

Ключевые слова: внутренние напряжения, тонкие металлические плёнки, отжиг, магнетронное распыление, свойства тонких плёнок.

## **RESEARCH OF CONDITIONS OF OCCURRENCE OF MECHANICAL PRESSURE IN THIN FILMS OF CHROME**

#### Astashenkova O.N., Korlyakov A.V.

## Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI» (ETU)

Influence of parametres of process of sedimentation and отжига on mechanical pressure in thin films of chrome is investigated, dependences of mechanical pressure in films from pressure of working gas, process temperature магнетронного sedimentation and the subsequent отжига are revealed. Possible mechanisms of formation of internal mechanical pressure are considered.

Key words: internal stress, thin metallic films, annealing, magnetron sputtering, properties of thin films.

#### Цель работы

Исследование влияния параметров процесса осаждения и отжига на внутренние механические напряжения плёнок хрома.

### Введение

Высокие внутренние механические напряжения в тонких плёнках являются одной из причин их растрескивания и отслаивания от подложек. Существенное влияние механические напряжения оказывают на характеристики микромеханических приборов, выполненных на основе таких плёнок. Появление остаточных механических напряжений в пленках определяется не только рассогласованием коэффициентов линейного расширения плёнки и подложки, но и твердофазными процессами, изменяющими параметры структуры и состав пленки, при ее получении и дальнейшей обработке [1].

#### Особенности формирования механических напряжений в металлических плёнках

Для металлов, осаждённых магнетронным методом, существует переходное значение давления рабочего газа, ниже которого выращенные пленки обладают сжимающими напряжениями, а выше – растягивающими [1]. Этот переход может сопровождаться изменением микроструктуры.

Структура тонких металлических плёнок проявляет сильную зависимость от температуры осаждения, при этом их внутренние механические напряжения могут значительно изменяться [2, 3].

Отжиг металлических плёнок также изменяет их структуру. Для каждого металла существует температура, называемая температурой превращения, при которой происходит наиболее резкое изменение электрической проводимости [3]. Повышенная температура облегчает скольжение дислокаций, и под действием внутренних напряжений происходит их перераспределение, то есть из мест с повышенным уровнем внутренних напряжений дислокации перемещаются в области с пониженным уровнем. Часть дислокаций может аннигилировать в объеме пленки или выходить на поверхность. Таким образом, может происходить релаксация внутренних механических напряжений.

### Эксперимент

В данной работе исследовались условия формирования механических напряжений в тонких пленках хрома толщиной 100 нм при изменении параметров процесса магнетронного нанесения и отжига. Состав пленок определяли методом рентгено-спектрального микроанализа. Структура поверхности пленки контролировалась с помощью оптического микроскопа высокого разрешения и атомно-силового микроскопа. Внутренние механические напряжения плёнок определялись по методике, разработанной в Центре микротехнологии и диагностики СПбГЭТУ, основанной на получении зависимости прогиба мембраны, сформированной на основе тонкой плёнки, от подаваемого на неё статического давления [4]. Напряжения определялись на линейном участке этой зависимости. Расчёт производился по второму слагаемому приближённого решения уравнения Кармана для мембраны:

$$P = C_0 \frac{Eh^3 W}{a^4 (1 - \mu^2)} + C_1 \frac{\sigma_0 h W}{a^2} + C_2 \frac{Eh}{a^4 (1 - \mu^2)} W^3 , \qquad (1)$$

где a – радиус круглой мембраны или половина стороны квадратной мембраны, W – прогиб центра мембраны, h – толщина мембраны, P – приложенное давление,  $y_0$  – механическое напряжение мембраны, E – модуль Юнга материала мембраны,  $\mu^2$  – коэффициент Пуассона,  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  – коэффициенты, зависящие от формы мембраны.

#### Результаты исследования

Проведено исследование влияния давления рабочего газа (Ar) и температуры осаждения на величину остаточных механических напряжений в пленках. Для плёнок хрома толщиной 100 нм, полученных методом магнетронного нанесения, внутренние напряжения является растягивающими (положительными), а их уровень зависит от параметров процесса осаждения. По результатам экспериментальных исследований, прослеживается зависимость механических напряжений от температуры подложки при осаждении (рис. 1), которая имеет максимум при температурах около 200 °C. При этом заметна корреляция механических напряжений плёнки и её проводимости.

При увеличении давления рабочего газа в камере при осаждении тонких плёнок уровень растягивающих механических напряжений уменьшается (рис. 2).





Рис. 1. Экспериментальная зависимость внутренних механических напряжений (1) и поверхностной проводимости (2) плёнки хрома толщиной 100 нм от температуры подложки при нанесении плёнки

Рис. 2. Зависимость внутренних механических напряжений в плёнках хрома (*h* = 100 нм) от давления рабочего газа (*Ar*) в камере

Важно отметить, что в исследованном диапазоне давлений рабочего газа и в области рабочих температур механические напряжения в плёнках хрома являются растягивающими. Все исследованные плёнки, полученные в различных режимах процесса осаждения, являются мелкокристаллическими.

Плёнки хрома отжигались в вакууме до температуры 900 °С в течение 15 минут. При этом произошло изменение структуры плёнки: из мелкокристаллической она стала крупнокристаллической (рис. 3).



Рис. 3. Сканирование поверхности плёнки хрома, полученной при температуре 100 °C, с помощью атомно-силового микроскопа: а) без отжига; б) отжиг при температуре 900 °C

Величина внутренних механических напряжений после отжига составила приблизительно 980 МПа, тогда как до отжига была около 650 МПа. Электрическая проводимость отожженных пленок также значительно возрастала.

## Обсуждение результатов

Экспериментальные результаты подтверждают, что с изменением параметров процесса осаждения тонких плёнок меняется уровень их внутренних механических напряжений.

На рис. 1 представлена зависимость внутренних механических напряжений в тонких плёнках хрома и проводимости плёнки от температуры подложки в процессе магнетронного осаждения. Анализ состава полученной пленки показал заметное наличие примеси кислорода, которое, вероятнее всего, и сказывается на изменении сопротивления пленки. Возрастание внутренних механических напряжений с увеличением температуры в диапазоне низких температур может быть связано с процессами обратной диффузии кислорода из объема пленки при цикличном характере ее нанесения. По достижении температуры около 200 °С основной вклад в формирование внутренних механических напряжений вносят процессы адсорбции и десорбции с поверхности плёнки в процессе роста, что приводит к их уменьшению.

Давление рабочего газа при осаждении оказывает существенное влияние на внутренние механические напряжения в плёнках хрома в связи с увеличением количества примеси, которая может внедряться в плёнку и оставаться между зёрнами.

После термического отжига в вакууме было зафиксировано снижение содержания примеси кислорода в пленках хрома, что свидетельствует об удалении примеси из плёнки при отжиге, что привело к возрастанию внутренних механических напряжений и удельной проводимости.

## Выводы

По методике, разработанной в Центре микротехнологии и диагностики СПбГЭТУ «ЛЭТИ», были определены внутренние механические напряжения тонких плёнок хрома, полученных при различных параметрах процесса магнетронного осаждения.

Выявлен характер зависимости внутренних механических напряжений в тонких плёнках хрома от таких параметров процесса магнетронного осаждения, как:

- температура подложки;

- давление рабочего газа.

Определено влияние термической обработки на структуру и механические напряжения в плёнках хрома.

На примере тонких пленок хрома показана значительная роль процессов диффузии и «ухода» примеси (кислорода) из объема металлической пленки в формировании внутренних механических напряжений в плёнке.

Показано, что определяющим механизмом формирования внутренних механических напряжений в тонких плёнках хрома является обратная диффузия примеси кислорода в процессе циклического нанесения и отжига плёнки.

## Литература

1. Tamulevic Ўius, S. Stress and strain in the vacuum deposited thin films // Vacuum. – 1998. – V. 51, № 2. – P. 127–139.

2. Палатник Л.С., Ильинский А.И. Механические свойства металлических плёнок. – Харьков: УФН. – 1968. – Т. 95. – Вып. 4. – 622 с.

3. Ефимов И.Е., Козырь И.Я., Горбунов Ю.И. Микроэлектроника. Физические и технологические основы и надёжность. – М.: Высшая школа, 1986. – 464 с.

Корляков А.В. Сверхтонкие мембраны в микросистемной технике // Нано- и микросистемная техника. – 2007. – № 8(85). – С. 17–26.

## СВЕРХТОНКИЕ НАНОПОКРЫТИЯ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ

#### Ачеева Э.А., Гринюк В.Н., Хосаев Х.С.

#### Северо-Кавказский горно-металлургический институт, г. 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 являются нанопокрытия с толщинами x = 3-11 нм. На основе полученных данных возможны более корректные разработки технологии покрытий для фотоэлектронных устройств. Проведен анализ существующих критериев качества напыленных усилительных нанопокрытий при толщинах  $d \leq 10$  нм и энергиях па-

дающих электронов  $E_0 \cong 0, 6 \div 1, 4$  кэВ, введено рассмотрение нормированной толщины  $\frac{x}{x}$ . Показано,  $\frac{x}{x}$ 

что сверхтонкие нанопокрытия толщиной менее 10 нм позволяют большую оптимизацию для устранения дефектов «электронного изображения» при  $d \cong 15-20$  нм.

**Ключевые слова:** напыленное усилительное покрытие, оптическое изображение, фотокатод, фотоэлектронная конструкция, электронное изображение, электронно-оптический прибор, энергия электронов.

## CRITERIA OF SELECTION SUPERTHIN NANOCOVERINGS FOR APPLICATION IN THE CONSTRUCTION MICROCHANNEL STRUCTURESOF PHOTOELECTRON DEVICES

#### Acheeva E.A., Grinyk V.N., Chosaev X.C.

#### North-Caucasian Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz

The factors influencing on optimum criteria of a choice of thickness of intensifying coverings of photoelectronic designs, discussed for  $Al_2O_3$  and Al coverings has been investigated. Elections criterion on entered normalize to a thickness of a covering are proved. On constructed for use is nanocovering with thickness x = 3-10 nanometers. On the basis of the received data is possible more correct working out of technology of coverings for photoelectronic devices.

The analysis of existing criteria of quality raised dust intensifying nanocoverings is carried out at thickness  $d \le 10$  nanometers and energy falling of electrons  $E_0 = 0.6 \div 1.4$  KeV, is entered into consideration normalize thickness  $x/\bar{x}$ . It is shown that superthin nanocoverings in the thickness less than 10 nanometers allow the big optimization for elimination of defects of «the electronic image» at d = 15-20 nm.

Keywords: criteria, covering, photocathode, stream, energy.

Исследованы факторы, влияющие на оптимальные критерии выбора толщин усилительных покрытий фотоэлектронных конструкций, обсужденные для покрытий из  $Al_2 O_3$  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 являются нанопокрытия с толщинами x = 3–11 нм. На основе полученных данных возможны более корректные разработки технологии покрытий для фотоэлектронных устройств.

Проведен анализ существующих критериев качества напыленных усилительных нанопокрытий при толщинах d≤10 нм и энергиях падающих электронов  $E_0 \cong 0,6 \div 1,4$ KэB, введено рассмотрение нормированной толщины  $\frac{x}{x}$ . Показано, что сверхтонкие нанопокрытия толщиной менее 10 нм позволяют

большую оптимизацию для устранения дефектов «электронного изображения» при d ≅ 15-20 нм.

В некоторых электронно-оптических приборах для усиления электронного потока оптического изображения используется тонкое нанопокрытие 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 толщины, что было проверено экспериментально на покрытиях  $Al_2O_3$  и Al в диапазоне толщин  $d \ge 10$  нм. При этом отмечено ухудшение некоторых характеристик оптического изображения, в частности, его разрешающей способности.

Настоящее исследование посвящено выбору оптимального сверхтонкого наноплёночного покрытия в соответствии с критериями, рекомендуемыми при толщинах покрытий d≤10 нм и начальных энергиях электронов  $E_0 \cong 0.6 \div 14$  КэВ, для которых возможен контроль структур и толщин покрытий.

Прохождение электронов через нанопленочное покрытие рассмотрено нами в терминах коэффициента прохождения потока, определяемого как:

$$\eta = \exp\left\{-A(p)\left(\frac{x}{\lambda E_0^k}\right)^p\right\},\tag{1}$$

где *p* – плотность материала покрытия;

 $E_0$  – начальная энергия электронов;

λ, *k* – некоторые параметры, постоянные для данного материала.

При этом

$$A(p) = \left[\frac{1}{\rho} \Gamma\left(\frac{1}{\rho}\right)\right]^{\rho}, \qquad (2)$$

где  $\Gamma\left(\frac{1}{\rho}\right)$  – гамма-функция данного аргумента.

Для установления критерия оптимальной толщины покрытия удобно вести нормирующий параметр

$$\overline{x} = \int_{0}^{\infty} x \left( -\frac{\partial \eta}{\partial x} \right) dx = \lambda E_0^{\ k}.$$
(3)

Приведенные выше соотношения (1-3) позволяют использовать нормализованную зависимость электронной проницаемости нанопокрытия от параметра  $\stackrel{x}{=}$  в виде:

$$\eta = \exp\left\{-A(p)\left(\frac{x}{\overline{x}}\right)^p\right\},\tag{4}$$

что позволяет найти не только величину  $\eta = \eta \left(\frac{x}{x}\right)$ , но и любую функцию, зависящую от этого пара-

метра. В работе (3) был найден полный набор параметров выходного потока электронов в данных нормализованных функциях

$$\eta = \left(\frac{E}{E_0}, \frac{x}{x}\right) = \int_{\frac{E}{E_0}}^{1} \Sigma f\left(\frac{E}{E_0}, \frac{x}{x}\right) d\left(\frac{E}{E_0}\right),$$
(5)

где

$$f\left(\frac{E}{E_0}, \frac{x}{x}\right) = \frac{-\lambda \eta \left(\frac{E}{E_0}, \frac{x}{x}\right)}{-\lambda \left(\frac{E}{E_0}\right)}.$$
(6)

Экспериментальные данные, сообщенные в [3], позволили легко найти зависимость  $f\left(\frac{E}{E_0}\right)$  при 0,3÷1,6 и относительную среднюю энергию вылетающих из пленки электронов  $\left(\frac{E}{E_0}\right) = f\left(\frac{x}{x}\right)$ .

Так, если поток ослабляется на половину, то его средняя энергия  $E \cong 0.6E_0$ .

Если же выходящий поток незначителен  $\eta \cong 5\%$ , то  $E \cong 0, 4E_0$ . Это свидетельствует не только о потере энергии электронами на пленке, но и о механизме упругого рассеяния их пленкой, что необходимо учитывать при оптимизации выбора нанопокрытия:

а) число выходящих из пленки электронов должно быть максимально большим;

б) энергия выходящего пучка электронов должна быть ослаблена до минимума сечения процесса в пленочном устройстве  $\delta_{M}(E_{0})$ .

Условию (б) можно удовлетворить, введя коэффициент уменьшения полной энергии выходящих электронов:

$$\psi = -\frac{d\left(\frac{E}{E_0} \cdot h\right)}{\alpha\left(\frac{x}{\overline{x}}\right)} \quad \eta\left(\frac{x}{\overline{x}}\right) = \alpha \ \eta\left(\frac{x}{\overline{x}}\right), \tag{7}$$

где α – величина, характеризующая убыль полной энергии выходящего пучка электронов на единицу нормализованной толщины.

Нахождение функции  $\Psi\left(\frac{x}{x}\right)$  позволяет найти оптимизированную толщину пленки  $\delta_{\text{опт}}$ , такой что значение  $\delta_{\text{опт}} = \left(\frac{x}{z}\right)_{\text{опт}} = 0,2\div0,5.$ 

Пучок электронов, выходящих из пленочного покрытия, обычно имеет большую составляющую вторичных электронов, которую нельзя не учитывать при оптимизации толщины  $\left(\frac{x}{x}\right)$  в вышеуказанных критериях. Коэффициент выхода вторичных электронов  $\eta_{\text{BT}}(E_0)$  достигает максимума при  $\left(\frac{x}{\overline{x}}\right) \cong 0,7.$ При этом  $\delta_{\text{BT}} = \left(\frac{x}{\overline{x}}\right) \cong (0,6\div0,8).$ 

На величину  $\begin{pmatrix} x \\ \overline{x} \end{pmatrix}$  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 ( $\cong 45^{\circ} - 47^{\circ}$ ), достигая его при $\begin{pmatrix} x \\ \overline{x} \end{pmatrix} \cong 1,8$ . Очевидно, что здесь надо выбирать процесс с величиной  $\begin{pmatrix} x \\ \overline{x} \end{pmatrix}$ , при которой достигает *φ* = const. Однако при  $\begin{pmatrix} x \\ \overline{x} \end{pmatrix} > 1,8$  величина  $\eta \le 0,1$ , т.е. выход электронов из пленки очень мал. Поэтому уместно выбрать значительно меньший параметр  $\begin{pmatrix} x \\ \overline{x} \\ \overline{x} \end{pmatrix}$ , так

что здесь должно быть  $\begin{pmatrix} x \\ = \\ x \end{pmatrix} \cong 0,55$  с гарантией выхода электронов  $\cong 78$  % от начального значения.

Есть ещё одно преимущество нанопокрытия на входной поверхности канального устройства, связанное с барьерностью по отношению к ионам газа, дающих обратный поток на поверхность фотокатода, что уменьшает время его службы. Рассмотрение механизмов рассеяния электронов на атомной основе пленки показывает, что оксидные пленки весьма малой толщины  $x \le 5$ нм являются хорошим барьером для положительных потоков газов в сторону фотокатода.

И, наконец, последний фактор, который необходимо учитывать при описании – это уменьшение выхода электронов из пленки при возникновении в ней объемного заряда, что очень существенно для ди-

электрических пленок. Здесь величина должна соответствовать минимальному значению  $\begin{pmatrix} x \\ -x \end{pmatrix} \cong 0,4-0,5.$ 

Причем пленки должны иметь наименее выраженный диэлектрический характер. Очевидны здесь преимущества металлических пленок или пористых, полученных плазменным методом. Допустимые значения нормализованных параметров нанопокрытий  $\begin{pmatrix} x \\ \overline{x} \end{pmatrix}$  для «диэлектрических» пленок

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приведены в таблице и на рисунке, вместе с обоснованием выбора факторов, отвечающих определенным механизмам, рассмотренным выше. Наиболее существенны здесь для качества фотоэлектронного устройства первые два критерия, обеспечивающие максимальное усиление потока выходных электронов [3].

Таблица

№ п/п	Обоснование выбора критерия	Критерий по толщине покрытия X/X
1	Максимум электронной проницаемости нано покрытия	0,2÷0,5
2	Максимум вторичной электронной эмиссии на выходе покрытия	0,6÷0,8
3	Максимум величины угла рассеяния на выходе покрытия	0,55
4	Минимальный эффект «объемного заряда»	0,4÷0,5



Рисунок. Оптимальные параметры нанопокрытий на входных поверхностях микроканальных устройств. Числа на поле диаграммы – допустимые значения входной энергии электронов E<sub>0</sub>

Для сверхтонких покрытий возможно значительное понижение ускоряющих напряжений для входных электронов в связи со значительным понижением величины E<sub>0</sub>. 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 заключение отметим, что применением технологии сверхтонких нанопокрытий 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... к.т.н. – Л.: ЛИТМО, 1972. – 177 с.

2. Жуков Н.Р., Диденко Н.А., Гринюк В.Н. Исследование и оптимизация конструкций и технологии ФЭП и их элементов // Отчет по НИР. – Оржоникидзе: СОГУ, 1988. – 15 с.

3. Романов В.Г. и др. Внедрение технологического процесса нанесения прострельной пленки на МКП методом переноса // Отчет по НИР. – Л.: ЛИТМО, 1984. – 21 с.

4. Алкацева Т.Д. Закономерности формирования и минимизация дефектов электронного изображения микроканальных пластин: автореферат дисс... к.т.н. – Владикавказ: СКГМИ, 1999. – 27 с.

## ТРАНСМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛОКОН С ПОЛОЙ СЕРДЦЕВИНОЙ ИЗ СТЕКЛА LFG (TECNOLUX)

<sup>1, 2</sup>Бжеумихов А.А., <sup>1</sup>Маргушев З.Ч., <sup>1</sup>Бжеумихов К.А., <sup>3</sup>Ведель Р.

<sup>1</sup>Учреждение Российской Академии Наук Институт информатики и проблем регионального управления Кабардино-Балкарского научного центра РАН <sup>2</sup>IFG – Institute for Scientific Instruments GmbH, 12489 Berlin, Rudower Chaussee 29/31 <sup>3</sup>IAP – Institute of Applied Photonics, Germany, 12489 Berlin, Rudower Chaussee 29/31

## iipru@rambler.ru

Изготовлены фотонно-кристаллические волокна с полой сердцевиной методом упаковки и перетяжки капилляров из стекла LFG (Tecnolux). Путем измерения трансмиссионных спектров данных волокон установлены качественные зависимости формы спектров от структурных параметров оболочки волокон, а также среды заполнения сердцевины.

**Ключевые слова:** фотонный кристалл, фотонные запрещённые зоны, микроструктурированное волокно, размягченное стекло, гексагональная упаковка.

## TRANSMISSION PROPERTIES OF PHOTONIC CRYSTAL FIBER WITH HOLLOW CORE FROM A LFG (TECNOLUX) GLASS

## Bzheumikhov A.A., Margushev Z.Ch., Bzheumikhov K.A., Wedell R.

## <sup>1</sup> Institute of Computer Science and Problems of Regional Menegementof the Russian Academy of Science <sup>2</sup>IFG – Institute for Scientific Instruments GmbH, 12489 Berlin, Rudower Chaussee 29/31 <sup>3</sup>IAP – Institute of Applied Photonics, Germany, 12489 Berlin, Rudower Chaussee 29/31

We report the fabrication of photonic crystal fibers (PCF) with hollow core by the stack and draw procedure, which relies on manual assembly of glass capillaries and rods. The qualitative dependences of the form of spectra on structural parameters of an clad PCF are established. The spectra of fibers filled with a liquid are measured.

Keywords: photonic crystal, photonic bandgap, micro structured fiber, the softened glass, hexagonal stack

#### Вводная часть

Фотонный кристалл (ФК) – это материал, структура которого характеризуется периодическим изменением показателя преломления в пространственных направлениях. Интерес к ним за последние годы основан на возможности решения насущных проблем современной оптики, лазерной физики, фотоники и телекоммуникаций [1–2]. Одним из разновидностей ФК являются микроструктурированные волокна со сплошной или полой сердцевиной [3]. Оболочка вокруг сердцевины содержит систему ориентированных вдоль оси волокна цилиндрических воздушных каналов, что представляет двумерный фотонный кристалл.

Фотонно-кристаллические волокна (ФКВ) обычно изготавливаются из стекла, кварца или пластмассы путем перетяжки предварительной плотной упаковки из трубок и стержней, собранной вручную в полном соответствии с поперечным сечением волокна. В зависимости от геометрической структуры ФКВ имеют различные трансмиссионные, спектральные и нелинейные свойства [4–5].

В данной работе ставилась цель изготовления ФКВ с полой сердцевиной из стекла LFG (Tecnolux) методом перетяжки размягченного стекла гексагональной упаковки, изучения формы спектров пропускания данных волокон в зависимости от геометрических размеров полой сердцевины и структуры оболочки, а также среды заполнения сердцевины.

## Эксперимент и результаты

На начальном этапе была поставлена задача изготовления волокна гексагональной формы поперечного сечения, полая сердцевина которой окружена оболочкой из 198 капилляров. Задача решалась на базе собственного технологического комплекса перетяжки стекла [6]. В качестве исходных заготовок были выбраны трубки с внешним диаметром 15 мм и толщиной стенок 1.3 мм из стекла марки LFG (Tecnolux) со следующими характеристиками:  $T_{размягч} - 670 \ ^{\circ}C$ ; KTP – 92; n – 1,5239. Изготовление волокна производится поэтапно. Вначале исходные трубки были перетянуты в капилляры внешнего диаметра 1.58 мм, которые были собраны в пакет гексагональной формы поперечного сечения из 217 капилляров длиной 700 мм. На следующем шаге для образования полой сердцевины из центральной части пакета были удалены 19 капилляров. На этом этапе заканчивается сборка преформы, которая после следующей перетяжки укладывается в трубку из того же типа стекла, что и капилляры. Далее перетяжка производится до конечных размеров с откачкой воздуха из внешней трубки, которая служит в качестве оболочки.

Изображение поперечного сечения полученного волокна представлено на рис. 1.

Оптические свойства ФКВ определяются такими геометрическими параметрами, как: диаметр полой сердцевины, d<sub>c</sub>; диаметр воздушных отверстий, d; межцентровое расстояние между соседними отверстиями (шаг), A; нормированный диаметр отверстия, d/A; количество концентрических периодических слоев, N [4]. Были изготовлены волокна с одинаковым профилем рис. 1, но с разными геометрическими параметрами (таблица).



Рис. 1. Микроскопическое изображение поперечного среза волокон

Таблица Геометрические параметры структуры оболочки волокон, длиной 220 мм каждая, количество слоев вокруг сердцевины N = 6

ФКВ	d <sub>c</sub> , мкм	d, мкм	$\Lambda$ , мкм	d/Λ
1	30	5	8	0.63
2	40	7	12	0.58
3	90	15	21	0.71
4	100	18	25	0.72

Следующим этапом работы было измерение спектрального распределения интенсивности излучения на выходе волокон при подаче на вход излучения с известным спектром (рис. 2). Излучение от галогеновой лампы (1) с помощью микрообъектива (2) фокусируется на входной торец волокна (3), закрепленный на 3-D столике с микрометрической подачей. Другой конец волокна установлен на таком же столике, с помощью которого излучение с выхода позиционируется на микрообъектив (4), диафрагму (5) и ослабитель пучка (6) с оптоволоконной приставкой в приемное окно спектрометра USB2000+ (Ocean Optics) (7). Схема собрана на оптическом столе Thorlabs.



Рис. 2. Схема эксперимента. 1 – галогеновая лампа; 2, 4 – микрообъективы; 3 – волокно; 5 – диафрагма; 6 – ослабитель пучка; 7 – спектрометр USB2000+

Трансмиссионные кривые для образцов 1–4 (см. таблицу) получены нормированием экспериментальных спектров относительно спектра источника (рис. 3).



Рис. 3. Спектры пропускания волокон «1-4»

Форма кривых имеет общую закономерность, что проявляется в чередовании полос пропускания и провалов, обусловленных наличием фотонных запрещённых зон микроструктурированной оболочки ФКВ [2]. С другой стороны, видны заметные различия в положении максимумов и форме пиков пропускания и провалов по шкале длин волн. С ростом величины структурных параметров увеличивается количество полос пропускания, соответственно, уменьшается полуширина запрещенных зон.

Различия в форме пиков и провалов на кривых может быть обусловлено не только различием в структурных параметрах (таблица), но и другими факторами, в частности, разбросом размеров отдельных ячеек структуры, влиянием треугольных зазоров между ними, гексагональной (отличной от круглой) формой сердцевины, наличием неоднородностей в материале волокна. Выяснение точной причины требует дополнительных исследований.

Для демонстрации дополнительных возможностей управления спектром с помощью ФКВ был проведен эксперимент по комбинированию образцов 3 и 4 (см. таблицу). Другими словами, волокна, спектры которых были измерены на предыдущем этапе, привели в оптический контакт таким образом, что излучение на выходе первого волокна завели в сердцевину второго волокна путем позиционирования торцов волокон друг относительно друга 3D-гониометром с микрометрической подачей. Критерием настройки торцов относительно друг друга было выбрано максимальное значение результирующей интенсивности после диафрагмы на выходе второго волокна.

Для наглядности на рис. 4а приведены оба спектра от образцов «3» и «4», а результирующий спектр – на рис. 4b.



Рис. 4. Спектры пропускания ФКВ «3» и «4» по отдельности (а) и результирующий спектр от их комбинации (b)

Очевидно, что форма результирующей трансмиссионной кривой от системы из двух волокон определяется формой спектров каждого волокна по отдельности. Каждая точка этого спектра представляет собой произведение соответствующих коэффициентов пропускания на трансмиссионных кривых по отдельности (см. рис. 4а). Положения пиков пропускания на кривой (см. рис. 4b) качественно удовлетворяют данному условию, в то время как значения этих максимумов существенно меньше ожидаемых значений. Такой результат можно объяснить недостаточной настройкой торцов волокон друг относительно друга. С другой стороны, в данном случае ставилась только задача демонстрации принципа управления спектром с помощью комбинации волокон.

Последний этап эксперимента связан с изучением характера трансформации спектров пропускания ФКВ при заполнении полой сердцевины жидкостями. Актуальность такого рода исследований связана с возможностями создания сенсорных систем на базе ФКВ [7–10].

Эксперимент проводился на волокне со следующими геометрическими параметрами:  $d_c - 120$  мкм, d - 20 мкм,  $\Lambda - 30$  мкм и N = 6. Такой выбор обусловлен в первую очередь большим размером полости сердцевины для заполнения ее жидкостью. В качестве таковых использовались этиловый 95 % спирт (показатель преломления – 1,3610) и дистиллированная вода (показатель преломления – 1,3330).

Измерение спектра излучения на выходе волокон с жидкостью проводилось по схеме рис. 2 с помощью специальной кюветы. На рис. 5 приведены спектры для волокна с пустой сердцевиной (a), заполненные этиловым спиртом (n = 1.361) (b) и дистиллированной водой (n = 1.333) (c). Сравнительный анализ спектров отчетливо показывает, что заполнение сердцевины и спиртом, и водой приводит к довольно сложным трансформациям спектров по сравнению с пустой сердцевиной. Это проявляется в сдвиге положения пиков пропускания, уширению этих пиков и т.д. По результатам эксперимента довольно сложно установить какие-либо закономерности между характером изменения показателя преломления среды заполнения полой сердцевины волокна и формой спектров пропускания.



Рис. 5. Спектры пропускания для волокна с заполнением сердцевины воздухом (а), спиртом (b) и дистиллированной водой (c)

#### Заключение

В результате проведённых исследований:

1. Изготовлены ФКВ гексагональной формы поперечного сечения с полой сердцевиной из стекла LFG (Tecnolux) методом перетяжки размягченного стекла.

2. Экспериментальным способом подтверждена обратно пропорциональная зависимость между шагом периодической структуры оболочки ФКВ и расстоянием между пиками пропускания на соответствующих спектрах пропускания [5].

3. Продемонстрирована возможность управления спектром излучения на основе комбинации двух ФКВ с различиями в геометрических параметрах структурированной оболочки в единицы микрон. Использование таких фильтров на основе ФКВ с полой сердцевиной может иметь преимущества в ряде применений с точки зрения устойчивости к большой оптической мощности.

4. Проведены измерения спектров пропускания ФКВ, полая сердцевина которых заполнена жидкостями. Качественный анализ спектров показал, что трансформация формы спектров в зависимости от показателя преломления среды заполнения сердцевины носит сложный характер.

5. Для количественной оценки диапазона изменения показателя преломления среды заполнения полых каналов ФКВ, которая приводит к смещению пиков и провалов на спектре, необходимо проведение дополнительных исследований со стандартными образцами.

## Библиография

1. Yablonovitch E., Gmitter T.J. and Leung K.M. // Phys. Rev. Lett. - 1991. - V. 67. - P. 2295-2298.

2. Желтиков А.М. Микроструктурированные световоды в оптических технологиях. – М.: Физматлит, 2009. – 192 с.

3. Knight J.C., Birks T.A., Russell P. St. // J., Atkin D.M. Opt.Lett., 21,1547 (1996).

4. Филиппенко А.И., Пономарева А.В.// Радиотехника. - 2008. - Вып. 154. - С. 102-107.

5. Шевандин В.С. Кварцевые волоконные световоды с особыми оптическими и механическими свойствами: дисс... д-ра техн.наук. – СПб., 2006. – 307 с.

6. Бжеумихов К.А., Маргушев З.Ч. // Компьютерная оптика. – 2010. – Т. 34. – № 4. – С. 495–500.

7. Малинин А.В., Скибина Ю.С., Михайлова Н.А., Солохин И.Ю., Чайников М.В. // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36. – Вып. 8. – С. 33–38.

8. Скибина Ю.С., Тучин В.В., Белоглазов В.И., Штейнмайер Г., Бетге Й.Л., Ведель Р., Лангхофф Н. // Квантовая Электроника. – 2011. – Т. 41, № 4. – С. 284–301.

9. Белоглазов В.И., Скибина Ю.С., Тучин В.В., Чайников М.В., Михайлова Н.А., Жестков П.М., Силохин И.Ю. // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 34. – Вып. 15. – С. 63–69.

10. Zheltikov A.M.(RU), Fedotov A.B. (RU). Sensor based on planar and cylindrical hollow licht guides with integrated interferometric system // Πατεμτ ΡΦ RU2432568 C1.

## ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА С РАЗЛИЧНЫМИ АДДИТИВАМИ

## Ванин А.А., Сарач О.Б., Гуляев А.М., Ле Ван Ван, Кукоев И.Ю.

#### Московский энергетический институт (ТУ)

## Guljaev@mpei.ru

Рассмотрен вопрос об использовании кондуктометрических газовых сенсоров на основе нанокристаллических пленок диоксида олова с различными аддитивами для создания «электронного носа». Разработано матричное устройство для стационарного варианта введения реагента.

Ключевые слова: газовый сенсор, диоксид олова, катализатор, кондуктометрический сенсор, матричное устройство, нанокристаллическая пленка, нейронная сеть, электронный нос.

## GAS SENSOR CONTROLS ON THE BASIS OF NANOKRISTALLICHESKY FILMS DIOXIDE OF TIN WITH VARIOUS ADDITIVS

#### Vanin A.A., Sarach O.B., Gylyaev A.M., Le Van Van, Kykoev I.U.

#### National Research University «Moscow Power Engineering Institute»

The question on use conductometers gas sensor controls on a basis nanocrystalline films dioxide tin with various additive for creation of «an electronic nose» is considered. The matrix device is developed for a stationary variant of introduction of a reagent.

**Keywords:** gas sensor control, dioxide tin, the catalyst, conductometers a sensor control, the matrix device, nanocrystalline a film, a neural network, an electronic nose.

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<sub>2-X</sub>, т.к. такие сенсоры имеют наименьшую рабочую температуру. Керамические сенсоры Тагучи выпускаются миллионами для контроля случаев возгорания [2].

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 = (Ro – Rg)/Rg, где Ro сопротивления на воздухе сенсоров и Rg 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 [3].

2. Анализ динамических характеристик сигнала сенсоров при импульсном нагреве [4]. 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<sub>2-х</sub>, технология которых разработана на кафедре полупроводниковой электроники МЭИ. Основные характеристики этой технологии и конструкция сенсоров приведены в [5]. В качестве аддитивов нами использовались Sb, In, Cu, а на данном этапе использовался W[6]. В качестве катализаторов – кластеры Pt, Pd, Au [7].

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 каталитическим покрытиями обрабатывались нами ранее с использованием коэффициента 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 означало его идентификацию.

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.

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». Это означает, что появились кластеры, при активации которых не удается распознать вещество. Число таких кластеров составляет 9 % от общего числа, т.е. в этом случае карта не удовлетворяет исходным требованиям. Необходимо отметить, 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 двуядерным процессором частотой 2,4 ГГц время, затраченное на обучение нейронной сети (получение карты), составило всего 11 секунд.



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

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<sub>п</sub> и до T<sub>и</sub> – 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 температуре до минимума, определяющегося воздействием реагента. Второй связан с изменением сопротивления последующей перезарядки биографических медленных энергетических состояний, которые определяются технологией изготовления, аддитивом и каталитическим покрытием и соответственно индивидуальны для каждого типа сенсоров. Регистрация временных рядов вы-

шеуказанной измерительной системой и последующая обработка на ПК позволяет их использовать как шаблоны для последующего сравнения с неизвестным реагентом с использованием коэффициента корреляции. Во всех случаях без исключения коэффициент автокорреляции лежал в интервале 0,98–1. Наибольшие различия в коэффициентах корреляции наблюдаются в случае изопропилового спирта. При этом результаты измерений хорошо воспроизводимы, как это показывает рис. 3, на котором приведены результаты повторных исследований для данного реагента. Необходимо подчеркнуть, что для сенсоров с указанным аддитивом результаты рассматриваемых исследований для малых доз большинства реагентов уступают ранее полученным результатам для сенсоров с аддитивами Sb, In, In–Sb. Однако увеличение доз приводит к значительно большему различию коэффициентов корреляции, как это показано на рис. 4.



Рис. 2. Временная зависимость относительного изменения сопротивления сенсоров при их периодическом нагреве на воздухе и при содержании в воздухе указанных реагентов и дозы: a – сенсор SnO<sub>2-x</sub>: W/Pt;  $T_{\pi} = 280$  °C;  $T_{\mu} = 340$  °C; b – сенсор SnO<sub>2-x</sub>: W/Au;  $T_{\pi} = 290$  °C  $T_{\mu} = 350$  °C









В дальнейшем планируется перейти к нейронной обработке коэффициента корреляции в случае импульсного нагрева сенсоров, а также сочетания двух вышеуказанных методов с целью повышения идентификации компонентов при наименьшем числе сенсоров с учетом их оптимального подбора из разработанных с различными аддитивами и каталитическими покрытиями.

## Литература

1. Seiama T., Kato A., Fukiishe K., Nagatini M. Detector for Gaseous Components Using Semiconductor Thin Films // Annal. Chem. – 1962. – V. 34. – P. 1502–1503.

2. Figaro. Датчики газов. – М.: Додека, 2003. – С. 110.

3. Ванин А.А., Кукоев И.Ю., Гуляев А.М. Критерии применимости нейронных сетей для устройства «Электронный нос» // Материалы докладов международного научно-технического семинара «Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниковых приборах» – М.: МНТРЭС. МЭИ, 2009. – С. 158–163.

4. Титов А.В., Гуляев А.М., Мухина О.Б. Динамический характер геторогенных взаимодействий и процессы самоорганизации в газовых сенсорах на основе SnO<sub>x</sub>, легированных медью // Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах. – М.: МНТРЭС. МЭИ, 2009. – С. 158–163.

5. Гуляев А.М., Мухина О.Б., Варлашев И.Б., Сарач О.Б., Титов А.В., Бурцев М.С., Прохоров В.В. Особенности технологии и свойства тонкопленочных сенсоров на основе SnO<sub>2</sub>, полученных реактивным магнетронным напылением // Сенсор. – 2001. – № 2. – С. 10–21.

6. Гуляев А.М., Сарач О.Б., Ле Ван Ван, Мухина О.Б., Васильева Н.Д., Николаев Д.Ю., Сергеев Е.В., Рамазанов А.Г. Нанокристаллические пленки SnO<sub>2-х</sub> с аддитивами W и Sb и каталитическими покрытиями для газовых сенсоров устройства «электронный нос» // Материалы XVI Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России» – XXIII Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике». – М.: ЦНИТИ Техномаш, 2010. – С. 411–416.

7. Титов А.В., Гуляев А.М., Мухина О.Б., Варлашев И.Б. Шумовые и генерационные явления в сенсорах на основе тонких пленок SnO<sub>2</sub> с добавками Sb, In и с каталитическим Pt покрытием // Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах. – М.: МНТРЭС МЭИ, 2002. – С. 137–142.

8. Ванин А.А., Кукоев И.Ю., Гуляев А.М. Использование карт Кохонена в устройстве «Электронный нос» // Вестник МЭИ. – 2010. – Вып. 6. – С. 167–170.

## РАСЧЕТ КРИВОЙ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ НА ДИАГРАММЕ СОСТОЯНИЯ ХЛОРИДА НАТРИЯ ПО УРАВНЕНИЮ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА И БЕРТЕЛО

## Гавашели Ю.О., \*Савинцев А.П.

#### Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

## \*pnr@kbsu.ru

В работе различными способами рассчитаны кривые фазового равновесия (бинодаль и спинодаль) для хлорида натрия в интервале температур от 1025 К до 1738 К и давлений от 13.3 Па до 101.3 кПа на основе критических параметров, констант уравнений Ван-дер-Ваальса и Бертело. Полученные результаты сравнивались с данными других авторов.

**Ключевые слова**: хлорид натрия, диаграмма состояния, критические параметры, бинодаль, спинодаль, кривая фазового равновесия.

## CALCULATION OF PHASE EQUILIBRIUM CURVE IN THE PHASE DIAGRAM OF SODIUM CHLORIDE FROM EQUATION VAN DER WAALS AND BERTHELOT

## Gavasheli Yu.O, Savintsev A.P.

#### Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University

In many ways calculated phase equilibrium curves (binodal and spinodal) for sodium chloride at temperatures from 1025 K to 1738 K and pressures from 13.3 Pa to 101.3 kPa for the critical parameters, constants of equations of the van der Waals and Berthelot. The results obtained were compared with those of other authors.

Keywords: sodium chloride, state diagram, critical parameters, binodal, spinodal, phase equilibrium curve.

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 уравнений Ван-дер-Ваальса и Бертело с использованием табличных данных для хлорида натрия [1].

Точки, в которых возможно равновесие фаз, будут лежать на некоторой кривой (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.

Критическое состояние вещества можно рассмотреть в координатах P-V, P-T или  $\rho-T$ . На диаграмме P-V фазового равновесия жидкость–пар точка перегиба К (рис. 1) является критической, а координаты ее ( $T_k$ ,  $p_k$ ,  $V_k$ ) – критическими параметрами 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 [3]:

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

При температурах, меньших  $T_k$ , и при давлениях, меньших  $p_k$ , вещество находится в двухфазном состоянии (рис. 1) [4].



Рис. 1. Диаграмма фазового равновесия жидкость-пар: 1 – бинодаль; 2 – спинодаль; К – критическая точка; p<sub>k</sub> – критическое давление; V<sub>k</sub> – критический объем; OMC – область метастабильных состояний; T<sub>k</sub> – критическая температура; OHC – область абсолютно неустойчивых (недостижимых) состояний вещества

Полное уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля (кмоля) вещества будем рассматривать в виде:

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

где параметры *а* и *b* – константы.

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



Отметим, что  $V_1 = V_{\delta un2}$  и  $V_3 = V_{\delta un1}$  определяют бинодаль, а  $V_4 = V_{cn2}$  и  $V_5 = V_{cn1}$  определяют спинодаль. При этом  $V_{cn1} < V_k < V_{cn2}$ .

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

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

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

Дифференцируем по мольному объему:

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

Рис. 2. Характер изотермы реального газа

В критической точке учтем (1), а V и p заменим на  $V_k$  и  $p_k$ . Решая уравнения (2–4) совместно, получаем [3]:

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

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

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

Параметры Ван-дер-Ваальса *а* и *b*, зная критические параметры, можно вычислить из (5). Это позволяет по уравнению (6) рассчитать  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$ , а потом найти  $\rho_{oun}$  и  $\rho_{cn}$ .

В [5] были получены следующие значения критических параметров хлорида натрия:

$$T_{\kappa} = 4700 \text{ K}, p_{\kappa} = 136 \text{ МПа}, V_{\mu\kappa} = 0.108 \text{ м}^3/\text{кмоль}, \rho_{\kappa} = 540 \text{ кг/м}^3.$$
 (7)

С учетом (5) для (7) будем иметь:  $a = 4.92 \cdot 10^6 \text{ Па} \cdot \text{м}^3/\text{кмоль}^2$ ,  $b = 36.6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кмоль}$ . Рассмотрим для хлорида натрия такие интервалы: 13.3 Па < p < 101.3 кПа, а 1025 К < T < 1738 К.

Поскольку  $V_1 >> V_2 > V_3$ , то для решений уравнения (6) имеем:

$$b + \frac{RT}{p} = V_1 + V_2 + V_3 \approx V_1, \quad \frac{a}{p} = V_1 \cdot V_2 \cdot V_3, \quad \frac{ab}{p} = V_1 \cdot V_2 + V_1 \cdot V_3.$$
(8)

Так как в нашем интервале параметров T и p  $b \ll \frac{RT}{p}$ , то  $V_1 \approx \frac{RT}{p}$ , а

$$V_{2,3} = \frac{ab/p}{2RT/p} \pm \sqrt{\left(\frac{ab/p}{2RT/p}\right)^2 - \frac{a/p}{RT/p}} .$$

$$\tag{9}$$

Перепишем теперь уравнение (6) в виде:

$$V^{3} - AV^{2} + BV - C = 0. (10)$$

Для различных Т и р значения параметров А, В и С уравнения (10) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры уравнения Ван-дер-Ваальса хлорида натрия для различных давлений и температур

<i>T</i> , (K)	1025	1136	1287	1489	1738
<i>p</i> , (кПа)	0.013	0.13	1.33	13.3	101.3
<i>A</i> , (M <sup>3</sup> )	$665 \cdot 10^3$	$71 \cdot 10^{3}$	$80 \cdot 10^2$	930	143
<i>В</i> , (м <sup>6</sup> )	$365.7 \cdot 10^3$	$35.7 \cdot 10^3$	$35.7 \cdot 10^2$	357.4	46.9
$C, (M^9)$	$13.16 \cdot 10^3$	$12.8 \cdot 10^2$	128.6	12.86	1.69

На основе (8) и (9) были найдены решения уравнения Ван-дер-Ваальса для различных *T* и *p*: *V*<sub>1</sub>, *V*<sub>2</sub>, *V*<sub>3</sub>. С учетом правила Максвелла [3] значения *V*<sub>4</sub> можно оценить так:

$$V_4 = V_1 - (V_1 - V_2)/3$$

Затем по  $V_1$  и  $V_3$  были вычислены значения  $\rho_{\delta u \mu}$  хлорида натрия по формуле  $\rho = \mu/V$ , где  $\mu$  – молярная масса.

Определение  $\rho_{cn}$  требует значительно бо́льших расчетов. При этом  $\rho_{cn2}$  найти легче, а  $\rho_{cn1}$  определяется путем длительных расчетов с учетом правила Максвелла по достаточно сложной схеме (рис. 3). Результаты наших вычислений приведены в табл. 2.



Рис. 3. Построение спинодали по решениям уравнения Ван-дер-Ваальса с учетом правила Максвелла

Таблица 2

Расчетные данные для бинодали и спинодали хлорида натрия

<i>T</i> , (K)	1025	1136	1287	1489	1738
р, (кПа)	0.013	0.13	1.33	13.3	101.3
V <sub>1</sub> , (м <sup>3</sup> /кмоль)	$665 \cdot 10^3$	$71 \cdot 10^{3}$	$80.10^{2}$	930	143
V <sub>2</sub> , (м <sup>3</sup> /кмоль)	0.52	0.46	0.41	0.34	0.29
$V_3 \cdot 10^3$ , (м <sup>3</sup> /кмоль)	38.58	38.86	39.49	40.23	41.14
V4, (м <sup>3</sup> /кмоль)	$437 \cdot 10^{3}$	$47 \cdot 10^{3}$	$53 \cdot 10^2$	620	95
$\rho_{{\rm бин}2}$ ·10 <sup>3</sup> , (кг/м <sup>3</sup> )	0.089	0.82	7.3	63	409
$ ho_{\textit{бинl}}, ({ m kf/m}^3)$	1514	1504	1480	1453	1421
$\rho_{cn2} \cdot 10^3$ , (кг/м <sup>3</sup> )	0.134	1.24	11.0	94.3	613

Физические характеристики и тепловые параметры различных фаз хлорида натрия определялись согласно данным, указанным в [1, 6–9].

В качестве опорных точек использовалась, например, плотность кристаллов при нормальном атмосферном давлении  $\rho_r = 2165 \text{ kr/m}^3 [6]$  и плотность жидкого хлорида натрия при температуре плавления для нормального атмосферного давления  $\rho_{\rm m} = 1516 \text{ kr/m}^3 [9]$ . Эти данные позволяют вычертить на фазовой диаграмме кривую плавления и изменения плотности кристалла с температурой (линии 3 и 4 на рис. 4).



Рис. 4. Построение бинодали для различных критических точек (ТК) хлорида натрия: 1 – по Вершинину [10]; 2 – данные авторов; 3 – изменение плотности кристалла с температурой, 4 – кривая плавления

Для бинодали проводилось сравнение по  $\rho_{ounl}$  наших результатов и данных Вершинина [10], у которого

$$T_{\kappa} = 3400 \text{ K}, p_{\kappa} = 35 \text{ МПа}, V_{\mu\kappa} = 0.266 \text{ м}^3/\text{кмоль}, \rho_{\kappa} = 220 \text{ кг/м}^3.$$
 (11)

Для этого набора критических параметров, с учетом (5) можно определить, что  $a = 5.1 \cdot 10^6$  Па·м<sup>3</sup>/кмоль<sup>2</sup>,  $b = 73.3 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кмоль.

Расчет для набора критических параметров (11), когда p = 13.3 кПа, а T = 1489 К приводит к нахождению  $\rho_{5ин1} = 615$  кг/м<sup>3</sup> – значительно ниже, чем  $\rho_{\kappa}$  (кривая 1 на рис. 4).

Однако, расчет по (5) и (8) для набора критических параметров (7) в случае p = 13.3 кПа и T = 1489 К дает  $\rho_{\text{бин1}} = 1470$  кг/м<sup>3</sup>, что значительно ближе к реальности (кривая 2 на рис. 4), поскольку  $\rho_{\text{бин1}} \cong \rho_{\text{ж}}$ .

Для набора критических параметров (11) расчет по уравнению (6) дает результаты, приведенные в табл. 4.

Таблица 4

Результаты расчетов для бинодали хлорида натрия по данным [10]

Т, (кК)	1025	1489	1738
р, (кПа)	0.013	13.3	101.3
V <sub>1</sub> , (м <sup>3</sup> /кмоль)	$665 \cdot 10^3$	930	143
V <sub>2</sub> , (м <sup>3</sup> /кмоль)	0.51	0.32	0.24
V <sub>3</sub> ·10 <sup>2</sup> , (м <sup>3</sup> /кмоль)	8.55	9.48	10.63
$\rho_{6 u H 2}$ ·10 <sup>3</sup> , (кг/м <sup>3</sup> )	0.089	63	409
$\rho_{\delta u H l}, (\kappa \Gamma/m^3)$	682	615	549

В интервале температур от 2200 К до 3000 К расчет по параметрам, указанным в [10], сопровождался трудностями: уравнение (6) не имело действительных решений, так как подкоренное выражение в (9) являлось отрицательным.
Как видно, значения критических параметров (7) находятся в той же области, что и критические параметры других материалов, приведенные, например, в [11].

Для нахождения спинодали ряда соединений в [12] вместо (3) использовали обобщенное уравнение Бертело в виде:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^n} \tag{13}$$

или

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a'}{TV^n}.$$
(14)

Это уравнение порой лучше описывает свойства жидкой фазы в окрестности ее термодинамической неустойчивости.

Выражения для параметров уравнения (14) через критические параметры имеют вид:

$$n = 2Z_k + \sqrt{4Z_k^2 + 1} , \qquad (15)$$

$$Z_k = \frac{p_k V_k}{RT_k}.$$
(16)

$$b = \frac{RT_k(n-1)^2}{4np_k}, \qquad a' = \frac{R^n(n-1)^{n-1} [T_k(n+1)]^{n+1}}{(4n)^n p_k^{n-1}}.$$

Для критических параметров (11) по (15) и (16) имеем:  $Z_k = 0.332$ , n = 1.86, и работа по уравнению Бертело имеет определенный смысл.

Используя критические параметры хлорида натрия (7), с помощью (15) и (16), мы нашли, что  $Z_k = 0.376$ , n = 2.003. А при n = 2 уравнение Бертело (13) переходит в уравнение Ван-дер-Ваальса (3).

Таким образом, для хлорида натрия в случае (7) нет смысла привлекать для нахождения спинодали уравнение Бертело.

Итак, в проделанной работе различными способами был выполнен расчет кривых фазового равновесия для хлорида натрия, и результаты оказались более корректными, чем результаты других авторов.

#### 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.: ФИЗМАТ-ЛИТ, 2005. – 544 с.

3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. – М.: Наука, 1976. – 584 с.

4. Ф.Даниэльс, Р.Олберти. Физическая химия. – М.: Мир, 1978, 648 с.

5. Савинцев А.П., Гавашели Ю.О. Высокотемпературная фазовая диаграмма хлорида натрия // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. – Вып. 21. – С. 82–86.

6. Таблицы физических величин: справочник / под ред. Кикоина И.К. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.

7. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник / под ред. Лидина. Р.А. – М.: Дрофа, 2006. – 685 с.

8. Воробьев А.А. Физические свойства ионных кристаллических диэлектриков. Кн. 1. – Томск: изд-во Томск. ун-та, 1960. – 231 с.

9. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация из расплавленных солей. – М.: Наука, 1976. – 280 с.

10. Вершинин Ю.Н. Электронно-тепловые и детонационные процессы при электрическом пробое твердых диэлектриков. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2000. – 259 с.

11. Канель Г.И., Разоренов С.А., Уткин А.В., Фортов В.Е. Ударно-волновые явления в конденсированных средах. – М.: Янус-К, 1996. – 408 с.

12. Таманга П.А., Мартынюк М.М., Кравченко Н.Ю. Спинодаль жидкой фазы по обобщенному уравнению Бертело // Вестник РУДН. Серия Физика. – 2001. – № 9. – Вып. 1. – С. 56–58.

# МЕТОДИКА ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКЕ В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ФОТОКАТОДОВ

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

## Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик

# z-kalazh@yandex.ru

На основе двухпараметрической формулы, предложенной авторами ранее, разработана методика прогнозирования электронно-эмиссионных свойств поверхности трехкомпонентных сплавов с использованием экспериментальных данных по работе выхода электрона (РВЭ) всего лишь четырех сплавов произвольных концентраций. Показано, что по предлагаемой методике можно построить как изотермы РВЭ, так и изотермы поверхностного натяжения (ПН) рассматриваемых систем. Результаты расчетов изотерм РВЭ и ПН согласуются с данными экспериментов в пределах ошибки последних. Новая методика значительно сокращает объем экспериментальных работ и время, затрачиваемое на изучение трехкомпонентных систем.

**Ключевые слова**: изотерма, поверхностное натяжение поверхность, работа выхода, сплав, трехкомпонентная система, фотокатод, электрон, электронная эмиссия.

# PREDICTION TECHNIQUE OF SURFACE PROPERTIES OF ALLOYS USED IN ELECTRONICS AS THE BASIS OF PHOTOCATHODES

## Kalazhokov Z. Kh., Zikhova K.V., Dzakureev M.A., Kalazhokov Zaur Kh., Karamurzov B.S., Kalazhokov Kh.Kh., Khokonov Kh.B.

#### Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University

It is developed a method of predicting the electron-emission properties of the surface of the ternary alloys with the use of experimental data on the electron work function (WF) in just four alloys of arbitrary concentration on the basis of a two-parameter formula proposed by the authors previously. It is shown that by using the proposed method can be constructed the WF isotherms and surface tension (ST) isotherms of the systems. The results of calculations of the isotherms WF and ST are consistent with experimental data within the error of the last. A new technique significantly reduces the amount of experimental work and time spent on the study of ternary systems.

Keywords: isotherms, surface tension, surface, alloy, three-component system, fotokatod, electron, electron emission.

#### Введение

Известно, что эффективность фотокатода фоточувствительного прибора определяется величиной работы выхода электрона (РВЭ) материала фотокатода [1–3]. Подбор состава фотокатода часто проводится интуитивно или экспериментальным изучением зависимости РВЭ от состава фотокатода  $\varphi(x_1 x_2, x_3, ...)$ , где  $x_1, x_2, x_3$  и т.д. – концентрации составляющих фотокатод компонентов. Организация и проведение экспериментальных работ для определения оптимального состава фотокатода представляют собой сложную и трудоемкую задачу, работа требует использования сложной техники, много средств и времени [4, 5]. В связи с этим нам представляется достаточно актуальной задача прогнозирования электронно-эмиссионных свойств, в частности работы выхода электрона (РВЭ), поверхности многокомпонентных сплавов с участием щелочных металлов на основе расчетов их свойств. Ниже приводится методика построения изотерм РВЭ трехкомпонентных сплавов металлических систем.

1. Методика расчета изотерм работы выхода электрона тройных сплавов металлических систем

Прогнозирование электронно-эмиссионных свойств поверхностей тройных сплавов рассмотрим на основе следующего способа приготовления трехкомпонентных сплавов и выражений для расчета изотерм РВЭ сплавов, предложенных в [6, 7].

## 1.1. Способ приготовления тройных сплавов

Тройные сплавы трехкомпонентной системы A-B-C будем готовить по известной методике, описываемой в [5]. Возьмем сплав бинарной системы A-C с составом  $x'_A$  и  $x'_C$ , массой  $m_{AC}$  и добавим к нему третий компонент *B* в количестве  $m_B$ . Получим трехкомпонентный сплав системы A-B-C, характеризуемый содержаниями компонентов  $x_A$ ,  $x_B$  и  $x_C$ . К полученному трехкомпонентному сплаву добавим еще определенное количество компонента *B* и получим второй трехкомпонентный 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:

$$\frac{x'_{A}}{z} = \frac{x_{A}}{z} = b_{1}, \tag{1}$$

$$x'_{C} \quad x_{C}$$
  
 $x'_{A} + x'_{C} = 1,$  (2)

$$x_{A} + x_{B} + x_{C} = 1. ag{3}$$

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

# 1.2. Методика расчета изотерм работы выхода электрона сплавов бинарных систем, образованных компонентами трехкомпонентного сплава

Пусть А, В и С – компоненты трехкомпонентного сплава (рис. 1).



Для решения поставленной выше задачи сначала измерим значения РВЭ чистых компонентов  $\varphi_A$ ,  $\varphi_B$  и  $\varphi_C$ . 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 РВЭ этих сплавов  $\varphi_{AB}(x_1)$ ,  $\varphi_{AC}(x_1)$ ,  $\varphi_{BC}(x_1)$ ,  $\varphi_{AB}(x_2)$ ,  $\varphi_{AC}(x_2)$  и  $\varphi_{BC}(x_2)$ , соответствующих концентрациям  $x_{IAB}$ ,  $x_{IAC}$ ,  $x_{IBC}$ ,  $x_{2AB}$ ,  $x_{2AC}$  и  $x_{2BC}$ . С использованием значений РВЭ чистых компонентов  $\varphi_A$ ,  $\varphi_B$ ,  $\varphi_C$  и выбранных нами бинарных сплавов и их составов (см. выше) вычислим значения  $\beta_i$  и  $F_i$  по методике [6] для каждой бинарной системы. Тогда можем составить для описания изотермы РВЭ каждой бинарной системы рассматриваемого трехкомпонентного сплава уравнения [6]

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

$$\varphi_i(x) = \beta_i \frac{(F_i - 1)(1 - x)x}{1 + (F_i - 1)x} + \varphi_m(1 - x) + \varphi_n x, \qquad (4)$$

где  $\beta_i$  и  $F_i$  – параметры уравнения (4) каждой бинарной системы i = A - C, A-B и B-C рассматриваемой трехкомпонентной системы,  $\phi_m$  и  $\phi_n - PBЭ$  исходных компонентов бинарного сплава.

В [6] было показано, что формула (1) передает ход изотермы РВЭ бинарных металлических систем в зависимости от концентрации добавляемого компонента с достаточной точностью. Заметим, что формула (4) позволяет построить изотерму РВЭ в прямом и обратном направлениях.

#### 1.3. Расчет изотерм работы выхода электрона трехкомпонентных сплавов выбранного сечения

Рассмотрим концентрационный треугольник тройной системы A-B-C (рис. 1). В [7] показано, что изотерму РВЭ трехкомпонентных сплавов можно описать уравнением типа (4) при соответствующих значениях  $\beta_i$ ,  $F_i$ ,  $\varphi_1$ , и  $\varphi_2$ . Поэтому для описания изотермы РВЭ сплавов сечения  $b_l$ -B приготовим два трехкомпонентных сплава произвольных концентраций  $X_{B_1}$  и  $X_{B_2}$ , соответствующих произвольным точкам 1 и 2. Измерим РВЭ каждого сплава  $\varphi(x_{B_1})$  и  $\varphi(x_{B_2})$ . С использованием формулы (4) вычислим значение РВЭ для системы A-C в точке  $b_l$ , подставив значение  $x_C(b_l)$ , найденное из формул:

$$x_A + x_C = 1, (5)$$

$$x_A = b_I x_C \,. \tag{6}$$

Из (5) и (6) следует, что

$$x_C = 1/(1+b_I). (7)$$

Теперь, имея значения  $\varphi(b_1)$ ,  $\varphi(x_{B_1})$ ,  $\varphi(x_{B_2})$ ,  $x_{B_1}$ ,  $x_{B_2}$  и,  $\varphi_B$  по методике [6], вычислим параметры  $\beta(b_1-B)$  и  $F(b_1-B)$  для данного сечения  $b_1-B$  и составим уравнение изотермы РВЭ:

$$\varphi(b_1 - B) = \beta(b_1 - B) \frac{[F(b_1 - B) - 1](1 - x)x}{1 + [F(b_1 - B) - 1]x} + \varphi_{AC}(b_1)(1 - x) + \varphi_B \cdot x , \qquad (8)$$

где обозначено  $x_B = x$ . Здесь  $\varphi_{AC}(b_l) - PBЭ$  исходной бинарной системы.

По описанной выше схеме можно составить уравнение изотермы РВЭ для второго произвольного сечения *b*<sub>2</sub>-*B*.

$$\varphi(b_2 - B) = \beta(b_2 - B) \frac{[F(b_2 - B) - 1](1 - x)x}{1 + [F(b_2 - B) - 1]x} + \varphi_{AC}(b_2)(1 - x) + \varphi_B \cdot x, \qquad (9)$$

где также принято  $x_B = x$ .

Выражения (8) и (9) описывают изотермы РВЭ трехкомпонентных сплавов системы A-B-C, соответствующих разрезам  $b_1-B$  и  $b_2-B$ .

Далее, на стороне *AB* треугольника составов *A*–*B*–*C*, возьмем произвольную точку  $a_1$ . Из формул (5)–(7), заменив *C* на *B* и  $b_1$  на  $a_1$ , найдем значение  $x_B(a_1)$ .Подставляя его в формулу (4), записанную для бинарной системы *A*–*B*, вычислим  $\varphi(a_1)$ . Таким же образом, можно вычислить значение  $\varphi(a_2)$ , соответствующее составу точки  $a_2$  разреза  $a_2$ –*C*. Соединив точки  $a_1$  и  $a_2$  с вершиной треугольника *C*, получим две линии разрезов  $a_1$ –*C* и  $a_2$ –*C*. Эти линии пересекаются с линиями разрезов  $b_1$ –*B* и  $b_2$ –*B* в точках 5, 6, 7 и 8. Составы сплавов в точках 5–8 определим из очевидных соотношений [4]:

Например, для точки 5:

$$\begin{array}{c} x_{A} + x_{B} + x_{C} = 1 \\ x_{A} / x_{B} = b_{1} \\ x_{A} / x_{C} = a_{1} \end{array} \right\}.$$
(10)

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

$$x_{A_{5}} = \frac{a_{1}b_{1}}{a_{1} + b_{1} + a_{1}b_{1}};$$

$$x_{B_{5}} = \frac{b_{1}}{a_{1} + b_{1} + a_{1}b_{1}};$$

$$x_{C_{5}} = \frac{a_{1}}{a_{1} + b_{1} + a_{1}b_{1}};$$
(11)

По такой же схеме вычислим концентраций компонентов в точке 8:

$$x_{A_{8}} = \frac{a_{1}b_{2}}{a_{1} + b_{2} + a_{1}b_{2}};$$

$$x_{B_{8}} = \frac{b_{2}}{a_{1} + b_{2} + a_{1}b_{2}};$$

$$x_{C_{8}} = \frac{a_{1}}{a_{1} + b_{2} + a_{1}b_{2}};$$
(12)

Подставляя найденные значения концентраций  $x_{B_5}$  и  $x_{B_8}$  в (8) и в (9), вычислим значения РВЭ  $\varphi(x_{B_5})$  и  $\varphi(x_{B_8})$  в точках 5 и 8. Теперь, имея значения  $\varphi(a_l)$ ,  $\varphi(x_{B_5})$ ,  $\varphi(x_{B_8})$ ,  $x_{C_5}$ ,  $x_{C_8}$  и  $\varphi_C$  и, имея в виду, что  $\varphi(x_{B_5}) = \varphi(x_{C_5})$  и  $\varphi(x_{B_8}) = \varphi(x_{C_6})$ , по [6,7] вычислим параметры  $\beta(a_l - C)$  и  $F(a_l - C)$ . Наконец, имея значения РВЭ  $\varphi(a_l)$  и  $\varphi_C$ , а также  $\beta(a_l - C)$  и  $F(a_l - C)$ , можем составить уравнение изотермы РВЭ для направления  $a_l$ -C:

$$\varphi_{(a_1-1)}(x) = \beta(a_1 - C) \frac{[F(a_1 - C) - 1](1 - x)x}{1 + [F(a_1 - C) - 1]x} + \varphi(a_1)(1 - x) + \varphi_c x$$
(13)

Здесь принято  $x_C = x$ .

По такой же схеме вычислим значения  $\beta(a_2-C)$ ,  $F(a_2-C)$ , которые позволяют нам составить уравнение изотермы РВЭ типа (13) для направления разреза  $a_2-C$ :

$$\varphi_{(a_2-1)}(x) = \beta(a_2 - C) \frac{[F(a_2 - C) - 1](1 - x)x}{1 + [F(a_2 - C) - 1]x} + \varphi(a_2)(1 - x) + \varphi_c x$$
(14)

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

## 2. Расчет изотерм РВЭ тройной системы Na-K-Cs выбранных направлений

В качестве примера применения предлагаемой методики нами вычислены изотермы РВЭ по некоторым разрезам  $a_1$ -C и  $a_2$ -C (рис. 1). Выше показано, что для расчета изотерм тройной системы в направлениях разрезов, которые нас интересуют, необходимо иметь значения РВЭ чистых компонентов  $\varphi_A$ ,  $\varphi_B$  $u \varphi_C$ . Далее для упрощения обозначим РВЭ растворителя через  $\varphi_1$ , добавляемого компонента через  $\varphi_2$ , параметры  $\beta(a_i-C)$  и  $F(a_i-C)$ ,  $\beta(b_i-B)$  и  $F(b_i-B)$  – через  $\alpha_1$  и  $F_i$ . Кроме этого мы должны иметь экспериментальные значения РВЭ  $\varphi(x_1)$  и  $\varphi(x_2)$  при концентрациях  $x_1$  и  $x_2$  каждой бинарной системы. Эти данные для систем Na-Cs, Na-K, и K-Cs представлены в табл. 1.

Таблица 1

Входные данные для	расчета изотермы РВЭ	бинарных сплавов ]	Na–Cs.	Na-K.	и К-	Cs
					,	

No	Система	$\varphi_{I}$	$\varphi_2$	$\varphi(x_l)$	$\varphi(x_2)$	$x_{I}$	$x_2$	$a_i$	$F_i$
1	Na–Cs	2,39	1,98	1.96	1.95	0.15	0.50	-0,48	61
2	K–Cs	2,27	1,98	2.02	2.00	0.15	0.40	-0,28	44,9
3	Na-K	2,39	2,27	2.36	2.30	0.10	0.60	-0,09	3,5

Здесь же представлены результаты расчетов параметров уравнения (4)  $\alpha_i$  и  $F_i$ . Подставляя значения  $\alpha_i$  и  $F_i$  из табл. 1, а также значения РВЭ чистых компонентов в уравнение (4), можем составить уравнения изотерм РВЭ для каждой системы Na-Cs, Na-K и K-Cs. Эти уравнения позволяют вычислить достаточно точно значения РВЭ любых составов[6].

Далее, приготовляя четыре сплава известных концентраций  $x_i$  (i = 1, 2, 3 и 4), соответствующих точкам 1, 2, 3 и 4 рис. 1, измерим их РВЭ  $\varphi(x_i)$ . Эти данные для направлений  $b_1$ –K и  $b_2$ –K приведены в табл. 2. Значения  $\varphi(b_1)$  и  $\varphi(b_2)$  вычислены по формуле (4), записанной для системы Na–Cs. При этом, составы сплавов в точках  $b_1$  и  $b_2$  вычислим по (5) и (6), записанных для каждой точки  $b_1$  и  $b_2$ .

Таблица 2

Данные для расчета параметров уравнения (4) по направлениям b<sub>1</sub>-К и b<sub>2</sub>-К

Направление разреза	$\varphi_{I}$	$\varphi_2$	$\varphi(x_l)$	$\varphi(x_2)$	$x_{I}$	$x_2$	$a_{\rm i}$	$F_i$
$b_{I}$ –K	1,96	2,26	1,96	1,98	0,140	0,530	0,363	0,153
<i>b</i> <sub>2</sub> – <i>K</i>	1,92	2,26	1,91	1,93	0,240	0,660	0,445	0,111

Здесь также приведены значения  $\alpha_i$  и  $F_i$ , вычисленные с использованием методики [7]. Подставляя их в уравнение (4), получим формулы типа (8) и (9), которые позволяют вычислить значения РВЭ сплавов любых составов выбранных направлений разрезов  $b_1-K$  и  $b_2-K$ . Наши расчеты изотерм по этим направлениям представлены на рис. 2. Сначала вычислим составы бинарных сплавов в точках  $a_1$  и  $a_2$  системы Na-K с использованием формулы  $x_{a_1} = 1/(1+a_i)$ , где i = 1 и 2.



Рис. 2. Расчет изотерм по направлениям разрезов  $b_1 - K$  и  $b_2 - K$ 

Как видно из рис. 2, результаты наших расчетов (сплошные линии) удовлетворительно согласуются с данными экспериментов [8].

Нас интересует больше всего построение изотерм РВЭ в произвольно выбранных направлениях  $a_1$ -Cs и  $a_2$ -Cs.

Затем по (4) с использованием соответствующих параметров этого уравнения, взятых из табл. 2, вычислим значения РВЭ в точках  $a_1$  и  $a_2$  (см. рис. 1.)  $\varphi(a_1)$  и  $\varphi(a_2)$ .

Далее вычислим составы сплавов в точках 5, 6, 7 и 8 по формулам (11), (12) и аналогичным им формулам, которые могут быть получены из уравнений типа (10), соответствующих этим точкам. В табл. 3 приведены концентрации калия и цезия, вычисленные по (11) и (12).

Таблица 3

Результаты расчетов концентраций К и Сs в точках пересечений разрезов *a*<sub>-</sub>*Cs u b*<sub>-</sub>*K* 

Концентрации	5	6	7	8
$x_K$	0,462	0,087	0,077	0,09
$x_{Cs}$	0,130	0,077	0,846	0,908

С использованием значений концентраций калия в точках 5–8 по формулам (8) и (9), вычислим значения РВЭ в точках 5-8. Теперь, имея значения РВЭ в точках  $a_1$ , 5, 8 и  $a_2$ , 6, 7 и значение РВЭ  $\varphi_{Cs}$ , а также концентраций цезия в точках 5,6,7,8 можем их обработать по методике [6,7] и вычислить значения параметров  $\alpha_1(a_1-Cs)$ ,  $\alpha_2(a_2-Cs)$ ,  $F(a_1-Cs)$  и  $F(a_2-Cs)$ . Необходимые данные для вычисления этих параметров изотерм РВЭ приведены в табл. 4.

Таблица 4

Входные данные для расчета изотерм  $\varphi(a_1-Cs)$ ,  $\varphi(a_2-Cs)$  для  $a_1=9$  u  $a_2=1$ 

Направление разреза	$\varphi(a_i)$	$\varphi_{Cs}$	$\varphi(x_l)$	$\varphi(x_2)$	$x_I$	$x_2$	$\alpha_i$	$F_i$
$a_1-K$	2,36	1,94	1,97	1,92	0,1300	0,908	-0,71	9,92
$a_2-K$	2,31	1,94	1,96	1,90	0,077	0,846	-0,61	14,4

Здесь же представлены значения параметров  $\alpha_i$  и  $F_i$  уравнений (4) изотерм РВЭ, вычисленные по методике [7] по направлениям  $a_1$ -Cs и  $a_2$ -Cs. С использованием этих параметров можем составить уравнения (13) и (14) изотерм РВЭ по направлениям  $a_1$ -Cs и  $a_2$ -Cs. Изотермы РВЭ по направлениям разрезов  $a_1$ -Cs и  $a_2$ -Cs. (рис. 1), построенные по (13) и (14), представлены на рис. 3.

К сожалению, нет экспериментальных данных, с которыми можно было бы сравнить поученные изотермы  $\varphi(a_1-Cs)$  и  $\varphi(a_2-Cs)$ . Однако в литературе имеются данные по изотермам поверхностного натяжения (ПН) тройной системы Na-K-Cs по направлениям от боковых сторон концентрационного треугольника к вершинам калия и цезия [4, 8]. Данная методика расчета изотерм РВЭ применима и для построения ПН тройных металлических систем [9]. Результаты наших расчетов изотерм ПН системы Na-K-Cs для направлений трех разрезов  $a_1-Cs$ ,  $a_2-Cs$  и  $a_3-Cs$ , где  $a_1 = 4,00$ ,  $a_2 = 0,428$  и  $a_3 = 0,111$  по рассматриваемой методике представлены на рис. 4, из которого видно хорошее совпадение результатов расчета (сплошные линии) с экспериментом с ошибкой не более чем 1 %.



Рис. 3. Изотермы РВЭ тройных сплавов направлений *a*<sub>1</sub>-*Cs* и *a*<sub>2</sub>-*Cs*, вычисленные по формулам (13) и (14). 1 - *K*-*Na*:*Cs*(6:1), 2 - *K* + *Na*:*Cs*(1:11), *a*<sub>1</sub> = 6, *a*<sub>2</sub> = 1:11



Рис. 4. Сравнение результатов расчетов изотерм ПН трехкомпонентных сплавов (сплошные линии) по разработанной методике с данными экспериментов [7] (точки).  $(1-a_1-Cs; 2-a_2-Cs; 3-a_3-Cs)$ 

Как видно из рис. 4, результаты наших расчетов (сплошные линии) достаточно хорошо согласуются с данными экспериментов [8] (точки). С другой стороны, в литературе отмечается, что РВЭ и ПН в зависимости от концентрации могут измениться одинаковым образом [1, 9, 10]. Об этом свидетельствует и описание изотерм РВЭ и ПН уравнениями одинаковой структуры [1, 5, 9]. Поэтому можем предположить, что вычисленные изотермы РВЭ достаточно точные, и данная методика может быть использована для прогнозирования поверхностных свойств трехкомпонентных сплавов.

# Выводы

1. Разработана методика расчета изотерм работы выхода электрона сплавов трехкомпонентных металлических систем.

2. Для расчета изотерм РВЭ сплавов любых направлений разрезов достаточно знать значения РВЭ 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: сущеественно сокращает объем экспериментальных работ и время, затрачиваемое на проведение экспериментов, экономит дорогостоящие чистые металлы.

## Литература

1. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. – Киев: Наукова думка, 1981. – 340 с.

2. Добрецов Л.Г., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. – М.: Наука, 1966. – 564 с.

3. Ибрагимов Х.И., Корольков В.А. Работа выхода электрона в физико-химических исследованиях. М.: Интермет Инжиниринг, 2002. – 526 с.

4. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. – М.: Физматлит, 2007. 280 с.

5. 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 // Рас-плавы. – 2007. – № 1. – С. 68–75.

6. Зихова К.В., Калажоков Заур Х., Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х. Расчет концентрационной зависимости работы выхода электрона бинарных сплавов // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2010. – № 6. – С. 47–49.

7. Зихова К.В., Калажоков Заур Х., Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х. Расчет концентрационной зависимости работы выхода электрона сплавов и техкомпонентных систем // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2011. – № 1. – С. 47–48.

8. Архестов Р.Х. Поверхностные свойства растворов тройной системы натрий-калий-цезий: дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Нальчик: КБГУ, 2001. – 55 с.

9. Барсокова К.В., Калажоков З.Х., Калажоков Заур Х., Калажоков Х.Х. К расчету концентрационной зависимости поверхностного натяжения сплавов металлических систем // Труды ВТОрого Международного междисциплинарного симпозиума «Физика низкоразмерных систем и поверхностей. – Ростов-на-Дону, 2010. – С. 104–107.

10. Алчагиров Б.Б., Лазарев В.Б., Хоконов Х.Б. Работа выхода электрона щелочных металлов и сплавов с их участием: обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ИВТ. – 1989. – № 5(79). – С. 76–148.

# ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОПРОВОДИМОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ AL<sub>x</sub>GA<sub>1-x</sub>SB

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

#### Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ)

#### kasumov60@mail.ru

Экспериментальное исследование фоточувствительности и фотоэлектрических свойств твердых растворов AlSb–GaSb на основе полупроводниковых соединений  $A^3B^5$  в широком диапазоне интенсивности падающего электромагнитного излучения (0,6÷2) мкм при двух температурах (300 K и 80 K).

**Ключевые слова**: длина волны, полупроводниковое соединение, твердый раствор, фотопроводимость, фоточувствительность, электрическое поле электромагнитное излучение.

# THE INVESTIGATED OF PHOTOCONDUCTIVITY OF SOLID SOLUTIONS Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Sb

#### Kasumov Y.N., Sochilina I.N., Fetisova V.M.

#### North-Caucasian of Mining Metallurgy Institute (GTU)

Experimental investigate of photosensitivity and photovoltaic properties of AlSb–GaSb solid solutions on the basis of A3b5 semiconductor compounds in a wide range of intensity of incident electromagnetic radiation  $(0.6 \div 2) \mu m$  at temperatures 300 k and 80K has been done.

**Keywords**: length of a wave, semi-conductor connection, a firm solution, photoconductivity, photosensitivity, electric field electromagnetic radiation.

Фоточувствительность твердых растворов AlSb–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  $Al_XGa_{1-X}Sb$  (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 K) были двух типов. На одном типе кривых обнаруживался один максимум при 0,89 мкм (рис. 1). Энергия  $\lambda_{1/2}$  для этого максимума составляет  $\Delta E_1 = 1,28$  эВ.



Рис. 1. Спектральное распределение фотопроводимости  $Al_{0.2}Ga_{0.8}Sb$ . T = 300 K

Кривые другого типа имели два ярко выраженных максимума на кривой спектрального распределения фотопроводимости. Один максимум имеет энергию, соответствующую  $\lambda_{1/2}$ , близкую к  $\Delta E_1$ . 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  $Al_{0.2}Ga_{0.8}Sb$ . T = 80 K: 1 – после механической полировки поверхности; 2 – после 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  $\Delta E_1$  и  $\Delta E_2$  одновременно. Причем расстояние между максимумами можно определить более четко, при T = 80 K.

Мы имели возможность убедиться в том, что положение максимумов  $\Delta E_1$  и  $\Delta E_2$  не зависит от наличия вакуума в кристаллодержателе, а от обработки поверхности зависимость оказалась только качественной. Сопоставление энергии этих максимумов с критическими точками зонной структуры AlSb–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 K составляет (0,9–0,95)эB, причем, при таком составе наинизшими переходами являяются прямые переходы.

Видимо, максимум  $\Delta E_2 = 0,94$  эВ надо связать именно с прямыми переходами через запрещенную зону вблизи К (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 3,6·10<sup>4</sup> эВ/К, что близко к значению этого коэффициента обоих компонент (3,5·10<sup>-4</sup> эВ/К). Максимум  $\Delta E_2$  наблюдается только в материале с концентрацией n<10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>. 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 (х), но каждая серия (х) должна включать в себя как можно 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  $\lambda_{1/2}$ )  $\Delta E_2 = 1,35$  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 Т<sub>жидкого азота</sub> 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 λ<sub>1/2</sub>) при 300 K, равной 0,72 эB, а при 80 K – 0,75 эB обусловлен наличием фазы GaSb в исследуемом растворе.

Возможность плавного регулирования свойств твердого раствора Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Sb путем изменения концентрации компонентов позволяет считать исследуемый материал перспективным для создания на его основе фоточувствительных приемников в видимой и близкой ИК-области спектра.

## Результаты исследования

1. Обнаружена фотопроводимость AlSb-GaSb при температурах 300 и 80 К.

2. Проведено измерение спектрального распределения фотопроводимости представленных образцов при 300 и 80 К. Материал оказался фоточувствительным в области длин волн от 0,6 до 2 мкм.

3. Сделана попытка интерпретировать наблюдаемые максимумы фоточувствительности, которые связываются с двумя типами электронов в зону проводимости и наличием второй фазы (GaSb) в исследуемом материале.

4. Возможность плавного регулирования свойств твердого раствора  $Al_XGa_{1-X}Sb$  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)

# Литература

1. Ипатова И.П., Ичкитидзе Р.Р., Сочилина И.Н., Уханов Ю.И., Шмарцев Ю.В. Двухфононное поглощение в смешанных кристаллах Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Sb // ФТТ. Вып. 2. – 1976. – Т. 18. – С. 588–590.

2. Фетисова М.М., Слободчиков С.В. Влияние водорода на электрические и фотоэлектрические свойства диодных структур  $A^3B^5$ // Труды международной конференции «Пленки–2002». – М.: ИРЭРАН, 2002.

## ОЦЕНКА ВРЕМЕННЫХ ШУМОВ МИКРОКАНАЛЬНОЙ ПЛАСТИНЫ ПО КОЭФФИЦИЕНТУ ВАРИАЦИИ УСИЛЕНИЯ ВЫХОДНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИМПУЛЬСОВ

#### Кулов С.К., Бестфатер Д.В.

#### Владикавказский технологический центр «Баспик»

#### baspik@osetia.ru

Рассмотрены методы оценки шумов электронно-оптических преобразователей и микроканальных пластин основаные на аналоговом способе измерения и их недостатки. Показаны возможности метода счёта для оценки шумов МКП и повышения точности измерения и информативности получаемых характеристик.

**Ключевые слова**: микроканальная пластина, фактор шума, коэффициент вариации усиления, электронно-оптический преобразователь, выходное отношение сигнал/шум, зарядовое насыщение

# ESTIMATION OF MICROCHANNEL PLATE TEMPORAL NOISES BY GAIN VARIATION OF OUTPUT PULSE HEIGHT DISTRIBUTION

## Kylov S.K., Bestfater D.V.

#### Vladikavkaz tehnology centr «Baspik»

Existing method of image intensifier tubes and microchannel plates noise figure estimation which is based on analog mode measurements has several disadvantages. Application of counting method for MCP noise characteristics estimation improves measurement accuracy and informativity of taken characteristics.

**Keywords**: gain variation, image intensifier tube, microchannel plate, noise figure, output signal-to-noise ratio, space-charge saturation.

Существующий метод оценки шумов электронно-оптических преобразователей (ЭОП) и микроканальных пластин (МКП) основан на аналоговом способе измерения и имеет ряд недостатков. Применяя для оценки шумов МКП метод счёта, можно повысить точность измерения и информативность получаемых характеристик.

## Введение

Одной из важнейших характеристик микроканального ЭОП, определяющей в конечном итоге дальность действия прибора ночного видения (ПНВ), является выходное отношение сигнал–шум (*S*/*N*<sub>out</sub>). Оно значительно ухудшается из-за шумов, вносимых микроканальной пластиной (МКП) [1]. Фактор шума МКП в ЭОП определяется в соответствии с выражением (1)

$$F_{MCP} = \left(\frac{S_{\Im} \cdot E \cdot \varphi}{(S/N)_{out} \cdot 2e \cdot \Delta f}\right),\tag{1}$$

где  $S_{2}$  – площадь элемента изображения, м<sup>2</sup>, E – освещенность в плоскости фотокатода ЭОП, лк,  $\varphi$  – интегральная чувствительность фотокатода ЭОП, А/лм, e – заряд электрона, K,  $\Delta f$  – эффективная полоса частот, Гц.

Как правило, фактор шума МКП оценивается только в составе ЭОП. В производстве ООО ВТЦ «Баспик» фактор шума МКП контролируется непосредственно в техпроцессе изготовления на одном представителе из блока, что позволяет своевременно корректировать техпроцесс и выявлять значимые факторы технологии. Однако существующий метод оценки фактора шума МКП по измеренному отношению сигнал/шум на выходе уже не способен удовлетворить по величине погрешности, которая по факту составляет  $\pm 10$  % [2].

## Методика измерения

Существуют два метода регистрации электрического сигнала: аналоговый метод и метод счёта. Аналоговый метод является интегральным и основан на измерении постоянной составляющей выходного тока, усредненной за интервал времени, равный по величине постоянной времени RC-цепочки (измерительного прибора). Этим методом измеряются все параметры МКП и ЭОП, в том числе и контролируемый в ВТЦ «Баспик» фактор шума МКП.

Методика измерения фактора шума МКП основана на методике измерения отношения сигнал/шум ЭОП [3]. Отличиями этой методики от принятой при измерениях ЭОП является использование электронной пушки вместо стандартного источника света типа «А». Кроме этого, ионная обратная связь (ИОС) менее выражена в этих условиях из-за отсутствия фотокатода и непрерывной откачки в камере установки.

Схема установки измерения фактора шума МКП показана на рис. 1.

Данная методика позволяет оценивать физические шумы МКП, определяющиеся в основном тремя факторами: прозрачностью входного торца МКП, коэффициентом вторичной эмиссии первого соударения и статистикой умножения по каналу в целом.

Второй метод, более чувствительный и быстродействующий – это метод счёта электронов, основанный на определении количества появляющихся на выходе МКП одноэлектронных импульсов. МКП работает при этом в так называемом одноэлектронном режиме, который предполагает, что интервалы времени между выходными импульсами должны значительно превосходить их длительность. Иными словами, вероятность наложения выходных импульсов пренебрежимо мала. Для МКП одноэлектронный режим – это режим, при котором в каждый момент времени в отдельно взятом канале умножается не более одного электрона, а заряд, скопившийся на стенках канала успевает полностью стечь в интервалы времени между приходом электронов.



Рис. 1. Схема установки измерения фактора шума МКП: 1 – вакуумная камера установки; 2 – электронно-оптическая система (ЭОС) установки; 3 – анализирующая диафрагма перед входом МКП; 4 – микроканальная пластина; 5 – экран; 6 – яркомер; 7 – блок переноса изображения; 8 – зеркало; 9 – окуляр; 10 – вспомогательный источник света; 11 – ограничивающая диафрагма перед ФЭУ; 12 – фотоэлектронный умножитель (ФЭУ); 13 – предварительный усилитель; 14 – источник питания ФЭУ; 15 – измерительная система; 16 – вольтметр цифровой

Метод счёта применяется в области детекторов (вторично-электронных умножителях, координатночувствительных детекторах и пр.), где используется МКП. Здесь отсутствует принятое в технике ночного видения понятие отношение сигнал/шум, а шумовые свойства МКП оцениваются по коэффициенту вариации коэффициента усиления МКП. Вариация усиления определяется по одноэлектронному амплитудному распределению выходного сигнала и выражается через специальный параметр – одноэлектронное амплитудное разрешение R, которое связано с коэффициентом вариации  $\delta$  усиления соотношением (2)[4]:

$$R = \frac{\Pi\Pi\PiB}{M} = 2,36 \cdot \delta, \tag{2}$$

где *ПШПВ* – полная ширина на полувысоте пуассоновского распределения, *М* – коэффициент усиления, соответствующий пику пуассоновского распределения, как показано на рис. 2.



Оценка вариации усиления МКП представляет собой интерес в сфере техники ночного видения, т.к. отношение сигнал/шум есть величина обратно пропорциональная коэффициенту вариации (3).

$$(S/N)_{OUT} = \frac{1}{\delta}.$$
(3)

Амплитудные распределения выходного сигнала МКП снимаются на той же установке, что и отношение сигнал/шум (фактор шума МКП), за исключением того, что вместо измерительной системы 15 и вольтметра 16 (рис. 1) в схему вводится многоканальный амплитудный анализатор импульсов, частотомер и ПК со специальным программным обеспечением для отображения и обработки полученной информации.

Величина входного тока при работе МКП в режиме счёта очень мала ~10<sup>-16</sup> А, и её величина (в широких пределах) не влияет на коэффициент вариации усиления, что значительно упрощает процедуру измерения. Это обстоятельство также снимает жесткие требования к равномерности облученности входного торца пластины электронным потоком. Существенной проблемой является получение амплитудных характеристик в линейном режиме работы МКП, т.е. при усилениях порядка 10<sup>3</sup>. Для повышения чувствительности системы применялись специальные люминесцентные экраны с высокой светоотдачей.

#### Результаты контроля коэффициента вариации усиления и фактора шума МКП

Для проведения исследования использовались МКПО с диаметром канала 5 мкм. Одноэлектронные амплитудные распределения были получены в двух режимах работы МКП: линейном режиме (U мкп ~ 750 В (M = 1000)) и режиме зарядового насыщения (U мкп ~ 1150 В (M = 30000). В каждом из режимов измерялся фактор шума МКП и коэффициент вариации усиления по одноэлектронному амплитудному распределению сигнала на выходе. Типовое одноэлектронное амплитудное распределение выходного сигнала МКП «Баспик» представлено на рис. 3 для линейного режима работы (a) и режима зарядового насыщения (б) соответственно.



Рис. 3. Пуассоновское распределение (а) и распределение Фарри (б) выходных импульсов с МКП, работающей в зарядовом насыщении и линейном режиме соответственно

Данные измерения фактора шума МКП и коэффициента вариации усиления в двух режимах работы МКП: линейном и режиме насыщения представлены в табл. 1.

Таблица 1

	Линейны	ій режим	Зарядовое насыщение
№ MKHO	Fмкп	δ(M)	δ(M)
380/6-4	1,85	0,80	0,67
638/12-48	2,03	0,92	0,6
638/13-23	2,08	0,94	0,61
638/14-3	1,99	0,88	0,7
638/15-40	2,03	0,87	0,62
638/17-36	1,96	0,87	0,72
684/28-4	2,2	0,99	0,7
694/16-8	2,16	0,90	0,65
694/17-18	2,13	0,99	0,58
694/18-14	2,27	0,98	0,69
717/20-7	2,03	0,91	0,64
717/21-10	1,92	0,90	0,66
Коэффициент корреляции r	+0,	842	-0,06
Коэффициент корреляции r <sup>2</sup>	0,7	/09	0,003

Данные измерения фактора шума и коэффициента вариации усиления МКП

На рис. 4 показана корреляция между коэффициентом вариации, измеренном в двух режимах и фактором шума МКП, измеренном в линейном режиме.





Расчёт фактора шума осуществляется при помощи выражения (1), где освещенность Е выражается через входной ток I, A (4):

$$I = E \cdot \varphi \cdot S_{MCP},\tag{4}$$

где ф – это интегральная чувствительность фотокатода (А/Лм), S<sub>MCP</sub> – рабочая площадь МКП, м<sup>2</sup>. Фактор шума измеряется при входной освещенности 1·10<sup>-11</sup> А, что соответствует интегральной чувствительности 400 мкА/лм.

Амплитудное распределение при помощи программного обеспечения передается в виде массива данных в программу «Microsoft Office Excel», где рассчитывается коэффициент вариации усиления.

Для оценки погрешности измерения коэффициент вариации усиления МКПО, работающей в линейном режиме, был снят на 5 шт. по 5 раз.

По данным измерения и расчёта погрешности, приведенным в табл. 2, можно заключить, что метод счёта даёт более точные результаты в сравнении и имеет преимущество в сравнении с аналоговым способом измерения фактора шума МКП, погрешность которого составляет ±10 %.

Таблица 2

№ МКП	Измерение 1	Измерение 2	Измерение 3	Измерение 3	Измерение 4	$\varepsilon,\pm\%$
642/11-21	0,922	0,92	0,916	0,924	0,922	
758/1-13	0,929	0,929	0,933	0,928	0,94	
758/2-7	0,912	0,914	0,911	0,9	0,905	
758/3-18	0,927	0,944	0,939	0,943	0,94	
758/4-19	0,939	0,94	0,935	0,939	0,933	1,15

Результаты измерения относительной погрешности измерения (ε, %) коэффициента вариации δ(М) выходного амплитудного распределения МКП

# Обсуждение результатов

Коэффициент вариации усиления, оцененный по одноэлектронному амплитудному распределению МКПО, работающей в режиме зарядового насыщения, не согласуется со значениями фактора шума, измеренного в линейном режиме. Такая несогласованность обусловлена отличиями в физике работы МКП в этих двух режимах. Однако, перейдя к оценке коэффициента вариации усиления МКП, работающей в линейном режиме, обнаруживается четкая корреляция с фактором шума МКП. Преимуществом данного метода оценки фактора шума МКП является меньшая погрешность измерения, которая в 8 раз ниже, чем для метода определения фактора шума МКП по измеренному выходному отношению сигнал/шум.

Для того, чтобы определить, насколько согласуется фактор шума, рассчитанный по измеренному выходному отношению сигнал/шум, с фактором шума, рассчитанного по коэффициенту вариации, необходимо знать коэффициент вторично-электронной эмиссии при первом соударении в соответствии с выражением (5, 6) [1]

$$F = \frac{1}{D} \cdot \left( 1 + \delta^2(M) \right), \tag{5}$$

где D – эффективность регистрации, которая определяется в соответствии с (6).

$$D = \frac{1}{\omega \cdot (1 - \exp(-\sigma_1))},\tag{6}$$

где  $\sigma_I$  – КВЭЭ при первом соударении,  $\omega$  – коэффициент прозрачности входного торца МКПО.

## Выводы

Предложенный метод определения шумов по коэффициенту вариации усиления, полученному по амплитудному распределению сигнала с выхода, более информативен и позволяет повысить точность измерения в несколько раз.

Преимуществом данного метода оценки шумов является то, что он не требует ни равномерности облучения МКП электронным потоком, ни точного выставления входного тока, что существенно облегчает процедуру измерения.

# Литература

1. Кулов С.К. Шумы микроканальных ЭОП. – Владикавказ, 2002. – 69 с.

2. ДКАП 0.012.147 Методика измерения фактора шума МКП. – Владикавказ, 2009.

3. ГОСТ 21815.19-90. Электронно-оптические преобразователи. Методы измерения отношения сигнал/шум.

4. Кулов С.К. Статистические методы в технологии производства фото-электроннолучевых приборов. Ч. 1. // Основы теории вероятности и математической статистики: учебное пособие. – Владикавказ, 2000. – С. 14.

# ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛА ЗАКРУЧИВАНИЯ МНОГОЖИЛЬНЫХ СВЕТОВОДОВ В ПРОЦЕССЕ ВЫТЯЖКИ

## Кулов С.К., Попугаев А.Б.

## Владикавказский технологический центр «Баспик»

## baspik@osetia.ru

Рассмотрено влияние закручивания многожильных световодов на качество геометрической структуры микроканальных пластин. Проведено исследование причин данного явления. Показано, что основной причиной возникновения данного явления является механизм вытяжки световодов.

**Ключевые слова**: волоконно-оптическая технология, микроканальные пластины, многожильные световоды.

# THE STUDY OF THE ANGLE OF TWIST MULTIFIBERS DURING THE DRAWING PROCESS

## Kulov S.K., Popugaev A.B.

## Vladikavkaz tehnology centr «Baspik»

The twisting of multifibers has an impact on the geometric structure of the microchannel plates. The investigation of the causes of this phenomenon. It is shown that the main cause of this phenomenon is the mechanism for drawing optical fibers.

Keywords: fiber-optic technology, microchannel plate, multifibers.

Качество геометрической структуры микроканальных пластин, особенно по границам и в углах спекания многожильных световодов (МЖС), зависит от ряда факторов, в том числе от качества укладки МЖС в блок перед операцией спекания. Качество укладки МЖС в блок, в свою очередь, зависит от условий выполнения данной операции и от геометрических параметров укладываемых МЖС. Разница в геометрических размерах МЖС может приводить к образованию щелей и зазоров между уложенными МЖС, что в дальнейшем при спекании блока приводит к образованию микроканальных паразитных отверстий, деформации каналов по границам и в углах спекания МЖС.

Ранее уделялось особое внимание точности изготовления МЖС с ужесточением допуска на размер МЖС по двойной апофеме до величин менее 1 % от номинального размера. Однако, ужесточение допуска на размер по двойной апофеме, не принесло существенного улучшения качества геометрической структуры. Помимо линейных размеров МЖС как протяженный объект должен характеризоваться еще и угловыми параметрами. Одним из таких параметров, влияющих на качество укладки МЖС, может являться закручивание МЖС вдоль собственной оси.

Моделирование вариантов укладки МЖС с различными углами закручивания показывает, что даже угол закручивания в 1° приводит к сдвигам структуры на другом конце собираемого блока. По результатам моделирования был сделан вывод: угол закручивания МЖС влияет на сдвиги структуры, а следовательно, и на качество структуры МКП в большей степени, чем разница в размерах по двойной апофеме МЖС.

Для обнаружения и исследования угла закручивания МЖС была разработана специальная методика, изготовлено приспособление для измерения. Далее для проведения измерений вытягивался экспериментальный пучок одножильных световодов, в ходе вытяжки которого произошел обрыв. Таким образом, сложились условия для определения влияния повторной оттяжки пучка. Всего в ходе проведения работы было взято 24 м МЖС, вытянутых до обрыва пучка и еще 14 м, вытянутых после обрыва и повторной оттяжки пучка. Вытянутые МЖС, последовательно измерялись на угол закручивания.

При анализе полученных данных, мы обратили внимание, что изменения угла закручивания носят периодический характер, следовательно, для поиска причин данного явления наиболее целесообразно применение гармонического анализа.

Рассчитаны амплитудные спектры, на рис. 1 представлены данные до обрыва и на рис. 2 – данные после обрыва.



Рис. 2. Амплитудный спектр угла закручивания после обрыва

На амплитудных спектрах наблюдается наличие значимых частот. Поскольку до и после обрыва анализировалась не одинаковая длина волокна, то совпадение спектров надо сравнивать не по номерам гармоник, а по частотам, в нашем случае рассчитаем длину волны для соответствующих гармоник, разделив длину волокна на номер гармоники. В таблице представлены совпавшие для обоих распределений длины волн с номерами гармоник и амплитудами.

Таблица

До обрыва				После обрыва	
амплитуда	номер гармоники	длина, м	амплитуда	номер гармоники	длина, м
19,553	20	12	25,864	12	12
12,505	40	6	18,93	24	6
8,963	80	3	12,079	48	3
8,407	100	2,4	6,312	60	2,4

Совпавшие для обоих распределений длины волн с номерами гармоник и амплитудами

Спектральный анализ полученных данных позволил выявить наличие значимых частот, амплитудные спектры схожи как до обрыва пучка, так и после обрыва, причем длины волн на этих частотах кратны обороту механизма вытяжки 1,2 м. Таким образом, можно утверждать, что угол закручивания связан с работой механизма вытяжки. Для минимизации либо устранения угла закручивания МЖС прежде всего следует обратить внимание на механизм вытяжки, поскольку вносимый им вклад в угол закручивания световода является определяющим. Для устранения угла закручивания МЖС предложено использование устройства, которое отсекает скручивающие моменты, исходящие от механизма вытяжки, что позволяет полностью устранить закручивание МЖС.

В результате проведенной работы показано влияние угла закручивания на качество укладки МЖС в блок. Изготовлено устройство и разработана методика измерения угла закручивания МЖС. Проведенные исследования позволили определить, что причиной закручивания МЖС является механизм вытяжки. Разработано устройство, позволяющее устранить угол закручивания МЖС.

# СТАТИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ АТОМОВ

#### Кяров А.Х., \*Савинцев А.П.

#### Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

## \*pnr@kbsu.ru

В работе в рамках теории неоднородного электронного газа приведена новая модель для расчета поляризуемости атомов с замкнутыми внешними оболочками. Показана высокая точность модели и ее простота с точки зрения математических вычислений.

Ключевые слова: поляризуемость, атом, функционал, электронный газ, модель Томаса – Ферми, возмущение, электрическое поле.

#### STATIC POLARIZABILITY OF ATOMS

#### Kyarov A.Kh., Savintsev A.P.

#### Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University

In this paper, within the theory of the inhomogeneous electron gas, given the new model to calculate the polarizability of atoms with closed outer shells. Showed high accuracy of the model and its simplicity in terms of mathematical calculations.

Keywords: polarizability, atom, functional, electron gas, Thomas-Fermi model, disturbance, electric field.

Одной из наиболее актуальных задач современной физики является исследование отклика неоднородных систем на внешнее воздействие. Основные трудности связаны с тем, что конденсированная среда состоит из большого числа частиц, которые в общем случае сильно взаимодействуют друг с другом. Однако в большинстве случаев основной вклад в изменение энергии системы можно получить в приближении линейного отклика. В настоящее время имеется большое число работ, посвященных данной проблеме, в том числе и в рамках квантово – статистических теорий. Наиболее строгим методом расчета энергии основного состояния системы взаимодействующих электронов во внешнем статистическом локальном потенциале является метод функционала плотности, предложенный в работах Кона, Хохенберга и Шэма [1–2], а также в обзорах [3–5], суть которого кратко состоит в следующем [6]:

1. Основой метода служит доказанная Хохенбергом и Коном теорема: энергия основного состояния системы тождественных бесспиновых фермионов с произвольным взаимодействием, находящихся в скалярном локальном, статическом потенциале, является однозначным функционалом плотности числа частиц:  $E = E\{n(\vec{r})\}$ .

2. При фиксированном числе частиц, т.е. при условии  $\int d\vec{r} n(\vec{r}) = N$  этот функционал достигает своего минимального значения по отношению к вариации плотности, когда плотность совпадает с точным значением для основного состояния системы:

$$\frac{\delta E(n)}{\delta n}\Big|_{n=n_0(r)}=0\,.$$

Впоследствии теорема Хохенберга – Кона была обобщена на случай частиц со спином, на релятивистский случай, на случай конечных температур и т.д. [4].

Одно из направлений, где с успехом применяется теория функционала плотности – это теоретическое обоснование приближенных методов. Именно такую роль играла теория функционала плотности при разработке приближенных теорий межатомных взаимодействий в молекулах [7, 8], интерметаллических соединений и хемосорбции [5, 9].

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. Часто как начальное приближение используют статистическую модель атома – модель Томаса – Ферми, которая является эффективным методом расчета атомных характеристик, особенно в случае многоэлектронных атомов и ионов, когда расчеты методом Хартри – Фока оказываются весьма громоздкими. Результаты, полученные с использованием статистического метода, как правило, менее точны, во всяком случае, критерии точности определить бывает чрезвычайно сложно.

Целью данной работы является построение новой модели, позволяющей с хорошей точностью определять поляризуемости атомов без значительных математических усложнений.

Разработка самосогласованной квантово-статистической модели электронного газа с учетом вкладов в дальнодействующую часть межатомного потенциала расширяет наши представления о структуре и механизмах взаимодействия в конденсированных средах, позволит использовать полученные результаты во многих приложениях, в том числе для изучения ставших сегодня такими популярными наноразмерных физических объектов.

Несмотря на то, что в последнее время наиболее популярными являются модели расчетов поляризуемости конденсированных сред на основе использования дифференциальных уравнений для возмущенной электронной плотности, значительных успехов в данном направлении пока достигнуть не удалось.

Необходимо заметить, что именно в этих расчетах принципиально существенно то, какова исходная статистическая модель. Показано, что результаты, полученные в рамках модели Томаса – Ферми и модели Томаса – Ферми – Дирака для дипольной поляризуемости хоть и отличаются друг от друга, достаточно далеки от эксперимента. Однако в модели Томаса – Ферми значения мультипольных поляризуемостей атомов имеют бесконечное значение, а в модели Томаса – Ферми – Дирака они конечны. Это вполне понятно, имея в виду, что поляризуемость µ-й мультипольности пропорциональна  $r_0^{2\mu+1}$ , где  $r_0$  – граничный радиус атома, а в первой модели граничный радиус бесконечен, а во второй – конечен.

Для статического случая расчет дисперсионных сил сводится к следующему. При попадании атома во внешнее электрическое поле его электронная оболочка деформируется, а уровни энергии изменятся, причем смещение уровней энергии определяется соответствующими матричными элементами возмущения:

$$V = -d\vec{\varepsilon} = -\varepsilon d_z \,. \tag{1}$$

Диагональные матричные элементы дипольного момента равны нулю и поэтому расщепление уровней в электрическом поле является эффектом второго порядка по полю. Смещение  $\Delta E_n$  уровня  $E_n$  выражается формулой:

$$\Delta E_n = -\frac{1}{2} \alpha_{ij}^{(n)} \varepsilon_i \varepsilon_j, \qquad (2)$$

где тензор  $\alpha_{ij}^{(n)}$  представляет собой поляризуемость атома во внешнем электрическом поле.

В рамках статистической теории [10] для дипольной поляризуемости атома была получена следующая простая формула:

$$\alpha = K^{2}(r_{0}) \left( 2 \int_{0}^{r_{0}} K(r)(\rho(r))^{\frac{1}{3}} r dr + \frac{5\chi_{k}}{6\pi e^{2}} K(r_{0}) \right)^{-1},$$
(3)

где

$$K(r) = \int_{0}^{r} \left[ \rho(r') \right]^{\frac{1}{3}} r'^{4} dr',$$
(4)

а  $r_0$  – граничный радиус атома. Формула (3) получена без учета обменной, корреляционной и квантовой поправок, что вполне допустимо, ибо их вклад незначителен для атомов конечного радиуса. Эту формулу можно получить разными способами, например, путем стандартной процедуры минимизации энергии возмущения атома. Возмущенная электронная плотность выбиралась при этом в виде [5]:

$$\rho' = \rho (1 + \lambda \frac{v_s - v_0}{V_s - V_0}), \qquad (5)$$

$$V_0 = \int v_s \rho^{\frac{1}{3}} dV / \int \rho^{\frac{1}{3}} dV , \qquad (6)$$

где  $\lambda$  – вариационный параметр,  $V_s$  – электрон – ядерный потенциал,  $V_0$  – множитель Лагранжа.

В рамках теории неоднородного электронного газа предпринимались многочисленные попытки улучшения формулы (3) для дипольной поляризуемости. Отметим в частности работы [11–12], в которых учитывалось большее по сравнению с моделью Томаса – Ферми число поправок в энергию атома и электронные распределения возмущенного атома выбирались на более широком базисе пробных функций. В [13] задача нахождения поляризуемости (в общем случае – мультипольной) сводилась к решению двух связанных дифференциальных уравнений: уравнения Томаса – Ферми с поправками и самосогла-

сованного уравнения для функций  $u_k(r)$ , являющихся компонентами разложения потенциала взаимодействия атома во внешнем электрическом поле в ряд по полиномам Лежандра.

Данные работы снимали ряд вопросов, связанных с поляризуемостью атома во внешнем стационарном электрическом поле, однако их нельзя назвать абсолютно успешными, так как полученные в них результаты далеки от эксперимента.

Существенным недостатком стандартных статистических моделей являются нефизические бесконечности, возникающие в окрестности ядра. Результатом этой особенности является систематическое занижение полной энергии атомов и ионов. Поправки к полной энергии, позволяющие устранить влияние окрестности ядра, исследованы в целом ряде работ.

Однако, пока все предложенные способы исправления поведения электронной плотности вблизи ядра (непосредственно в рамках теории неоднородного электронного газа) не приводят к успеху при расчете такой чувствительной к поведению электронной плотности величины, как поляризуемость.

В ряде случаев одночастичное приближение для вычисления поляризуемости оказывается недостаточным вследствие важности многочастичных эффектов. Это имеет место, например, для атомов с заполненными оболочками. Здесь необходимо использовать методы многочастичной теории возмущений. Поляризуемости атомов благородных газов в приближении случайных фаз с обменом были рассчитаны в [14], где в частности, показано, что без учета многочастичных корреляций форма координаты и форма импульса в определении гамильтониана взаимодействия дает существенно различный результат для поляризуемости. В приближении случайных фаз оба подхода дают практически совпадающие значения, причем весьма близкие к экспериментальным данным. Было также установлено, что определяющий вклад в поляризуемость атомов благородных газов дают виртуальные переходы из внешней оболочки в *d*-состояния непрерывного спектра. Вклад переходов в дискретный спектр составляет 10–20 %.

Одной из основных проблем теории малых колебаний относительно основного состояния является выбор самого основного состояния. В модели Томаса – Ферми имеет место масштабная инвариантность, однако электронная плотность атомов в основном состоянии не отражает их оболочечной структуры.

В свете этих недостатков становится очевидной необходимость использования электронных распределений, учитывающих оболочечную структуру атома, таких как Хартри – Фоковские электронные плотности.

Наиболее известные приближения, связывающие электронную плотность и потенциал взаимодействия, основаны на модели Томаса – Ферми. С учетом обменного взаимодействия и поправок на корреляцию, а также градиентных поправок на неоднородность электронного газа можно создать достаточно большое количество моделей для расчета поляризуемости конденсированных сред. Функциональная связь плотности основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов и потенциала  $\phi(\vec{r})$  неизвестна. Данная проблема подробно обсуждалась В. Коном в работе [15].

Так как в дальнейшем потребуется выражение для  $\phi_0(r)$ , выпишем его явно. Для этого используем электронные плотности атомов в основном состоянии из работы [16]:

$$D(r) = 4\pi r^2 n(r) = Nr \left[ \sum_{i=1}^2 \gamma_i^{a\,a} \,\lambda_i^2 \exp\left(-^a \lambda_i r\right) + \sum_{j=1}^3 {}^b \gamma_j {}^b \lambda_j \left({}^b \lambda_j r - 2\right) \exp\left(-^b \lambda_j r\right) \right].$$
(7)

Из уравнения Пуассона, учитывая сферическую симметрию электронного распределения

$$\Delta \varphi_0 = 4\pi e n(r) \,, \tag{8}$$

получим:

$$\varphi_0 = N \left\{ \frac{1}{r} \sum_i^a \gamma_i \exp(-^a \lambda_i r) + \sum_j^b \gamma_j \exp(-^b \lambda_j r) \right\}.$$
(9)

В приближении Томаса – Ферми электронная плотность и потенциал взаимодействия связаны со-отношением:

$$n_0(r) = \gamma \varphi_0 \frac{3}{2}$$
 (10)

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

В дипольном приближении возмущающий потенциал имеет вид:

$$\delta \varphi_1 = -\left| \vec{E} \right| r \cos \theta \,. \tag{11}$$

Данная схема расчета поляризуемости атома во всех приближениях (модель ТФ, ТФД, ТФД с корреляционной поправкой) была рассчитана ранее целым рядом авторов. Были сделаны следующие выводы:

1. Модели дают завышенные значения дипольной поляризуемости, а в случае мультипольных поляризуемостей интегралы вообще расходятся для электронных плотностей типа Хартри – Фоковских.

2. Выявлена необходимость уточнения выражения для возмущенной электронной плотности.

В нашем случае особого рассмотрения заслуживает случай, когда в качестве возмущения может рассматриваться полная потенциальная энергия системы во внешнем поле. Невозмущенное уравнение Шредингера есть тогда уравнение свободного движения частицы [17]:

$$\Delta \psi^{(0)} + k^2 \psi^{(0)} = 0, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{p}{\hbar}, \quad (12)$$

которое имеет решениями плоские волны. Энергетический спектр свободного движения непрерывен, так что мы имеем дело со своеобразным случаем теории возмущений в непрерывном спектре. Уравнение для поправки  $\psi^{(1)}$  первого приближения к волновой функции гласит:

$$\Delta \psi^{(1)} + k^2 \psi^{(1)} = \frac{2mU}{\hbar^2} \psi^{(0)}.$$
(13)

Условие применимости теории возмущений заключается в требовании  $\psi^{(1)}\langle\langle\psi^{(0)}$ . Пусть *a* есть порядок величины размеров области пространства, в котором поле значительно отличается от нуля, тогда в результате получаем условие:

$$|U|\langle\langle \frac{\hbar^2}{ma^2}$$
 (при  $ka \le 1$ ). (14)

Итак, 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 (14) выполнено.

Для уравнения Шредингера в области ямы пренебрегаем Е и получаем уравнение:

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\psi}{dr}\right) = \frac{2m}{\hbar^2}U.$$
(15)

Интегрируя его по dr от нуля до  $r_1$  (где  $a \ll r_1 \ll 1/\chi$ ), имеем:

$$\frac{d\psi}{dr}\Big|_{r=r_1} = \frac{2m}{\hbar^2 r_1} \int_{0}^{\infty} r U(r) dr \,.$$
(16)

Вдали от ямы уравнение двумерного свободного движения

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\psi}{dr}\right) + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0$$
(17)

имеет решение (обращающееся на бесконечности в нуль):

$$\Psi = const \cdot H_0^{(1)}(i\chi r) \,. \tag{18}$$

При малых значениях аргумента главный член в этой функции пропорционален  $\ln \chi r$ . Имея это в виду, приравниваем при  $r \propto a$  логарифмические производные от  $\psi$ , вычисленные в яме и вне ее, и получаем в атомных единицах, с учетом принятого ранее условия  $a \propto r$ 

$$|E| \propto \delta \varphi \propto \frac{1}{r^2} \exp\left[-\left|\int_{0}^{r} Ur dr\right|^{-1}\right].$$
(19)

Следовательно, решение поставленной задачи в рамках квантово-механической теории возмущений можно записать в виде:

$$\psi = \psi_0 S$$

Общее решение поставленной задачи зависит от конкретного вида потенциальной энергии, но в нашем случае в нахождении точного решения нет необходимости. Проведем оценку, считая, что в области ямы функцию S можно считать почти постоянной. Тогда:

$$S \propto A \exp\left[-\frac{\hbar^2}{m} (\int_0^r Ur' dr')^{-1}\right].$$
(20)

Зависимость S от U позволяет определить возмущенную электронную плотность атома в виде:

$$n(r) = n_0(r)S_0(r), (21)$$

$$S_0(r) = A \exp\left(-\frac{C_0 \tau^2}{r^\beta \varphi(r)}\right),\tag{22}$$

где A,  $C_0$ ,  $\beta$  – некоторые действительные числа. Учитывая закон сохранения заряда, необходимо выполнение условия:

$$\int_{0}^{\infty} D(r)S_0(r)dr = N.$$
(23)

В данной работе для простоты выбираем A = I,  $C_0 = 6$ ,  $\beta = 0$ . Конечно, при таком выборе нарушается условие (23), но, учитывая, что модель расчета дипольной поляризуемости в рамках теории неоднородного электронного газа реализована в простейшем варианте ТФ, выбор этих констант не столь существенен. При этом

$$\varphi^{1/2} = \varphi_0^{1/2} \exp\left(-\frac{2\tau^2}{\varphi_0(r)}\right).$$
(24)

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

$$\alpha_{1} = \frac{\eta_{01}^{2}}{\xi_{1}\eta_{01} + 2\int_{0}^{\infty} r\varphi^{1/2}\eta_{1}(r)dr},$$

$$\xi_{1} = \frac{3\pi}{4\sqrt{2}}, \ \eta_{01} = \eta_{1}(\infty) = \int_{0}^{\infty} \varphi^{1/2}(r)r^{4}dr.$$
(25)

Результаты расчетов поляризуемости атомов гелия, неона, аргона и криптона в данной модели представлены в табл. 1, поляризуемости атомов щелочных металлов: лития, натрия и калия – в табл. 2; атомов галогенов: фтора, хлора и брома – в табл. 3.

Таблица 1

## Дипольная поляризуемость $\alpha_1$ атомов инертных газов $[a_0^3]$

	Не	Ne	Ar	Kr
Вариационно-статистический	—	37.0	44.8	54.0
Квантово-механический	—	2.4	10.1	24.8
Хартри-Фоковский с релятивистскими поправками	—	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 – (1–3) %.

Таблица 3

	_ 2	_
THE ALL MAR HOLES WOULD LOOT AT A TOLES	ר ה ז	п.
ЛИПОЛЬНАЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ АТОМОВ ГАЛОГЕНОВ	1 11	- 1

	F	Cl	Br
Настоящая работа	3.81	15.53	27.61
Эксперимент	3.76 (B)	15 (C)	26 (D)

Погрешность определения: B – (1–3) %, C – (3–10) %, D – (>10) %.

Очевидно, что точность предложенной модели сравнима с точностью квантово-механических расчетов, и максимальная погрешность (для Не) порядка 16 %, что вполне объяснимо, учитывая существенно статистический характер модели Томаса – Ферми. Здесь уместно заметить, что в статистических моделях, существующих на сегодняшний день, количественного совпадения с экспериментом нет для любых атомов, а есть лишь качественное совпадение.

Очевидным преимуществом новой модели является ее простота в смысле трудоемкости расчетов. Простейшая реализация модели предполагает (как максимально сложную процедуру) рассчитать двукратный интеграл от достаточно гладкой функции.

Точная реализация предложенной в данной работе модели лишь немного усложняет процесс расчета. Конечно же мы говорим здесь о реализации модели на функционале Томаса – Ферми. Уточнение функционала энергии приведет задачу в конечном итоге к уравнениям Кона – Шэма, поэтому исследование связи между точностью функционала энергии и рассчитываемой поляризуемостью представляет собой отдельную нетривиальную задачу, которая пока далека от решения.

Физически содержательную часть легко понять, анализируя поведение функции S(r). При  $r \to 0$ функция  $S(r) \rightarrow 0$ ; это исключает особенности, возникающие в статистических моделях вблизи ядра. Далее функция резко вырастает, образуя достаточно широкое плато. Затем (при  $\phi(r) \le \tau^2$ ) функция S(r)

резко стремится к нулю. Этим исключается сколь-либо значительное влияние электронных «хвостов» на изменение энергии атома во внешнем поле.

## Литература

1. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. – 1964. – V. 136. – P. 864–871.

2. Kohn W., Sham L.J. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent equations including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. - 1965. - V. 140, № 4. - P. 1133-1138.

3. Lang N.D. The density-functional formalism and the electronic structure of metal surfaces // Sol. State Phys. – 1973. – V. 28, № 4. – P. 225–300.

4. Callaway J., March N.H. Density functional methods: theory and applications // Solid State Phys. V. 38. Academic Press / Ed. H. Ehenreich, D. Turnbill. - 1984. - P. 136-218.

5. Теория неоднородного электронного газа / под ред. С. Лундквиста, Н. Марча. – М.: Мир, 1987. – 400 с.

6. Квятковский О.Е., Максимов Е.Г. Микроскопическая теория динамики решетки и природа сегнетоэлектрической неустойчивости в кристаллах // УФН. – 1988. – Т. 154, № 1. – С. 3–48.

7. Gordon R.G., Kim Y.S. Theory for the forces between closed-shell atoms and molecules // J. Chem.Phys. – 1972. – V. 56, № 6. – P. 3122–3133.

8. Clugston M.J. The calculation of intermolecular forces. A critical examination of the Gordon Kim's арргохітаtion // Adv. Phys. – 1978. – V. 27. – Р. 893–899. 9. Ухов В.Ф., Кобелева Р.М., Дедков Г.В., Темроков А.И. Электронно-статистическая теория ме-

таллов и ионных кристаллов. – М.: Наука, 1982. – 104 с.

10. Гомбаш П. Статистическая теория атома и приложения. – М.: Иностранная литература, 1951. – 326 с.

11. Кяров А.Х., Темроков А.И. Дисперсионные силы в рамках вариационного метода // ЖЭТФ. Вып. 7. – 1994. – Т. 105. – С. 69–76.

12. Кяров А.Х., Темроков А.И. Самосогласованный подход в расчете дисперсионных сил // Оптика и спектроскопия. – 1997. – Т. 82, № 5. – С. 732–733.

13. Уланцев А.Д., Шевелько В.П. Статическая мультипольная поляризуемость атомов и ионов в модели Томаса – Ферми // Труды ФИАН. – 1989. – Т. 195. – С. 179–194.

14. Амусья М.Я., Черенков М.А., Шапиро М.Г. Когерентное тормозное излучение релятивистских электронов при осевом каналировании в кристаллах // ЖЭТФ. Вып. 3. – 1982. – Т. 83. – С. 899–907.

15. Кон В. Нобелевская лекция по физике // УФН. Вып. 3. - 2002. - Т. 172. - С. 336-348.

16. Strand T.G., Bonham R.A. Analytical Expressions for the Hartree-Fock Potential of Neutral Atoms and for the Corresponding Scattering Factors for X Rays and Electrons // J. Chem. Phys. – 1964. – V. 40, № 6. – P. 1686–1691.

17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Т. 3. – М.: Наука, 1989. – 766 c.

# РАСЧЕТ АДСОРБЦИЙ КОМПОНЕНТОВ И СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ НАТРИЙ–КАЛИЙ–ЦЕЗИЙ

## Мальсургенова Ф.М.

### Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

### ftt@kbsu.ru

Определены изотермы поверхностного натяжения тройных сплавов системы Na–K–Cs с использованием полуэмпирической формулы и расчетно-графического метода. Результаты расчетов согласуются между собой и с экспериментальными данными. Вычислены адсорбции  $\Gamma_i^{(N)}$  и концентрации

 $X_i^{\omega}$  всех трех компонентов в поверхностном слое сплавов системы Na–K–Cs.

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

**Ключевые слова**: поверхностное натяжение, адсорбция, состав поверхности, сплавы щелочных металлов, система натрий-калий-цезий.

## COLCULATION OF ADSORPTION OF THE COMPONENTS AND SURFACE LAYER COMPOSITION IN TERNARY SODIUM–POTESSIUM–CESIMUM ALLOYS

#### Mal'surgenova F.M.

#### Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University

The surface tension (ST) isotherms for ternary Na–K–Cs alloys were obtained by use a calculatinggraphic method and semiempirical formula. Adsorption  $\Gamma_i^{(N)}$  and concentration  $X_i^{\omega}$  of the all three components in the surface layer of Na–K–Cs alloys were calculated as well.

It is shown that,  $\sum \Gamma_i^{(N)}(X_i) = 0$  and  $\sum X_i^{\infty} = 100$  (at. %), where *i* is Na, K and Cs components accordingly. Comparison of the calculation results showed a satisfactory agreement of the data with experimental results.

Key words: surface tension, adsorption, surface composition, alkali metals, sodium-potassium-cesium system.

Щелочные металлы и сплавы с их участием находят широкое применение в науке, технике и технологии благодаря их уникальным физико-химическим свойствам. Они обладают малой плотностью и вязкостью, высокой электро- и теплопроводностью, рекордно низкой температурой плавления и широкой областью жидкого состояния, низким значениям работы выхода электрона и высокой тепловой, полевой и фотоэлектронной эмиссией и др. Они широко используются в ядернокосмической энергетике как эффективные теплоносители, в химической энергетике как миниатюрные источники тока, в эмиссионной электронике как эффективные катоды, в технологии наноматериалов, медицине и радиационной физике как материалы для защиты от потоков нейтронов и гамма излучений и т.д. Отметим также, что самую низкую температуру плавления среди металлических систем имеет эвтектический сплав системы Na–K–Cs, равную 195 К (–78 °C), который остается в жидком состоянии в любых земных условиях.

Однако экспериментальное исследование физико-химических свойств щелочных металлов и их сплавов представляет большую трудность, связанную с их высокой химической активностью. К настоящему времени достаточно подробно изучены свойства щелочных металлов и их двойных сплавов. Что касается состояния изучения свойств тройных систем щелочных металлов, то в литературе помимо наших имеется очень мало результатов исследований свойств тройных сплавов систем щелочных металлов [1, 2].

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

Щелочные металлы, их сплавы и соединения с их участием представляют объекты, экспериментальное исследование свойств которых сопряжено с трудностями. В работе [3] предложен расчетнографический метод определения физических свойств многокомпонентных сплавов щелочных металлов, который значительно сокращает объем экспериментальных работ при сохранении точности получаемых результатов. В работе [4] предложен аналитический способ расчета изотермы поверхностного натяжения (ПН) бинарных систем, основанный на использовании экспериментальных значений ПН чистых компонентов и двух сплавов произвольных составов. В случае определения ПН тройных сплавов сечения, треугольника составов в качестве одного из «чистых» компонентов следует использовать исходный двойной сплав избранного сечения, а вторым чистым компонентом является добавляемый компонент.

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

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

где  $\beta_3$  и  $F_3$  – постоянные параметры для рассматриваемой системы,  $\sigma_{ab}$  – ПН исходного бинарного сплава, *x* и  $\sigma_3$  – концентрация и ПН добавляемого третьего компонента. Смысл параметров  $\beta_3$  и  $F_3$  дается в работе [5].

Для расчета  $\sigma(x)$  по (1) необходимо иметь значения  $\beta_3$  и F<sub>3</sub> для данной системы. Чтобы определить их, запишем (1) для двух тройных сплавов произвольных концентраций добавляемого компонента  $x = x_1$  и  $x = x_2$ :

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

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

Разрешая (2) и (3) относительно  $\beta_3$  и  $F_3$ , получим:

$$\beta_{3} = \frac{\Delta\sigma(x_{1}) \cdot \Delta\sigma(x_{2})(x_{2} - x_{1})}{\Delta\sigma(x_{1})f(x_{2}) - \Delta\sigma(x_{2})f(x_{1})},\tag{4}$$

$$F_{3} = 1 + \frac{\Delta\sigma(x_{1})}{\beta_{3} \cdot f(x_{1}) - \Delta\sigma(x_{1})x_{1}} = 1 + \frac{\Delta\sigma(x_{2})}{\beta_{3} \cdot f(x_{2}) - \Delta\sigma(x_{2})x_{2}},$$
(5)

где  $\Delta \sigma(x_1) = \sigma(x_1) - \sigma_a(1-x_1) - \sigma_b x_1$ ,  $\Delta \sigma(x_2) = \sigma(x_2) - \sigma_a(1-x_2) - \sigma_b x_2$ ,  $f(x_1) = (1-x_1)x_1$ ,  $f(x_2) = (1-x_2)x_2$ .

Таким образом, измерив в эксперименте  $\sigma(x_1)$  и  $\sigma(x_2)$  для двух тройных сплавов составов  $x = x_1$  и  $x = x_2$ , определим значения  $\beta_3$  и  $F_3$  для уравнения (1) данной системы. Тогда можно рассчитать ПН по (1) для любых сплавов сечения в области  $0 \le x \le 100$  ат. % и построить изотерму  $\sigma(x)$ . Следует отметить, что задача для трехкомпонентной системы решается для сплавов сечения при постоянном отношении концентраций компонентов исходного двухкомпонентного сплава  $x_a/x_b=a$ .

На рис. 1–3 приводятся изотермы ПН тройных сплавов для пяти сечений, идущих к вершинам цезия, натрия и калия треугольника составов. Как видно, результаты расчетов по формуле (1) согласуются с данными [6] (точки), полученными расчетно-графическим методом, что говорит о возможности использования (1) для построения изотерм ПН сплавов тройных систем.



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. Изотерма ПН сплавов сечения  $X_K : X_{Cs} = 10 : 90,$ идущего к вершине Na. Линия – расчет по (1), точки – по расчетно-графическому методу

Как видно из рис. 1 и 2, компонент Cs поверхностно активен, а компонент Na поверхностно инактивен во всех тройных сплавах системы Na–K–Cs.

На рис. 3 приводятся изотермы ПН сплавов трех сечений системы Na–K–Cs, идущих к вершине калия треугольника составов при  $X_{Na}:X_{Cs} = 98,3:1,7;93,5:6,5;30:70$ . Как видно из рис. 3, калий является поверхностно-активной добавкой к тройным сплавам сечения 1 (изотерма 1); в тройных сплавах сечения 3 калий уже поверхностно-инактивная добавка (изотерма 3).





Увеличение содержания цезия в тройной системе приводит к изменению знака поверхностной активности калия. Такое явление мы назвали эффектом концентрационной инверсии поверхностной активности компонента. При исходном двойном сплаве сечения 2 с  $X_{Na}$ : $X_{Cs}$ =93,5:6,5 (изотерма 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 ПН  $\sigma(X_K) = 113,6$  мН/м при 373 К. Это явление называется концентрационной буферностью ПН [8]. Оно означает, что при изменении состава многокомпонентного раствора рассматриваемое его свойство остается постоянным. В данном случае концентрационная буферность ПН тройных сплавов сечения 2 обусловлена конкуренцией цезия и калия по своим поверхностным активностям – последние взаимно компенсируются.

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

## Расчет адсорбций компонентов тройных сплавов сечений, идущих к трем 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 т.д. Адсорбционные процессы протекают спонтанно, понижая поверхностную энергию и энтропию системы.

Для расчета адсорбции компонентов в многокомпонентных системах воспользуемся формулой N – варианта Гуггенгейма – Адама [5, 8]. В случае трехкомпонентной системы, например, Na–K–Cs с концентрациями компонентов  $X_I$ ,  $X_2$  и  $X_3$  адсорбцию 2-го компонента  $\Gamma_2^{(N)}$  можно вычислить по формуле

$$\Gamma_2^{(N)} = \frac{X_2(1-X_2)}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial X_2}\right)_{X_1:X_3},\tag{6}$$

где  $X_1$ :  $X_3 = const$  определяет исследуемое сечение.

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

На рис. 4–6 приводятся изотермы адсорбций Cs, Na и K для тройных сплавов системы Na–K–Cs. Как видно из рис. 4 и 5, адсорбция цезия положительная, а адсорбция натрия отрицательная для всех тройных сплавов сечений, идущих к вершинам Cs и Na.



Рис. 4. Адсорбция Cs в сплавах сечения  $X_{Na}$ :  $X_K = 80$ : 20, идущего к вершине Cs треугольника составов при 373 К

Рис. 5. Адсорбция Na в сплавах сечения  $X_K: X_{Cs} = 10:90$ , идущего к вершине Na треугольника составов

Адсорбция калия (рис. 6) испытывает инверсию – переходит от положительной адсорбции для сплавов сечений  $X_{Na}: X_{Cs} = const$ , идущих к вершине К, когда в исходных двойных сплавах сечений содержание цезия  $X_{Cs} < 6.5$  ат. % к отрицательной адсорбции, когда в исходных двойных сплавах сечений  $X_{Na}: X_{Cs} = const$   $X_{Cs} > 6.5$  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  $\Gamma_K^{(N)} = 0$  в сплавах сечений 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 К имеют ПН  $\sigma(X_K) = 113,6$  мН/м при T = 373 К (концентрационная буферность ПН).



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

# Состав поверхностного слоя тройных сплавов сечений, идущих к трем вершинам концентрационного треугольника системы Na–K–Cs

По значениям адсорбций  $\Gamma_i^{(N)}$  компонентов Cs, Na и K рассчитаны их концентрации  $X_i^{\omega}$  в поверхностном слое тройных сплавов системы Na–K–Cs по формуле [5]:

$$X_{i}^{\omega} = X_{i} - \omega \frac{X_{i} (1 - X_{i})}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial X_{i}} \right)_{X_{i}:X_{k}},$$
(7)

где *i*, *j* и *k* – индексы компонентов K, Na и Cs,  $\omega = \sum \overline{\omega}_i X_i^{\omega}$  – молярная площадь поверхности сплава,  $\overline{\omega}_i$  – парциально-молярная площадь поверхности *i*-го компонента. Для близких к идеальным растворов  $\omega_i = \frac{1}{n} N_0^{1/3} V_i^{2/3}$ , где  $V_i$  – молярный объем *i*-го компонента, *n* – число атомарных слоев на поверхности раздела фаз,  $N_0$  – число Авогадро. Для трехкомпонентной системы формула (7) принимает вид:

$$X_i^{\omega} = \frac{X_i + \frac{1}{n} \omega_{jk} \Gamma_i^{(N)}}{1 - \frac{1}{n} (\omega_{jk} - \omega_i) \Gamma_i^{(N)}}, \quad \omega_{jk} = \frac{1}{2} (\omega_j + \omega_k).$$
(8)

Расчеты концентраций компонентов  $X_i^{\omega}$  в поверхностном слое проводились по формуле (8). Значения парциально-молярных площадей компонентов определялись по экспериментально измеренным и вычисленным расчетно-графическим способом плотностям исследуемых тройных сплавов [9].

На рис. 7 приводятся результаты расчетов концентрации  $X_i^{\omega}$  компонентов цезия (1), калия (2) и натрия (3) в поверхностном слое тройных сплавов сечений системы Na–K–Cs для различного числа атомных слоев n, соответственно,  $1 - X_{Na}$ : $X_K = 80:20$ ,  $2 - X_{Na}$ :  $X_{Cs} = 30:70$ ,  $3 - X_K:X_{Cs} = 10:90$ . Требование выполнения условия симбатности изменения концентраций компонента в поверхностном слое  $X_i^{\omega}$  и объеме  $X_i$  раствора  $\gamma = \frac{dX_i^{\omega}}{dX_i} \ge 0$  показало, что величины поверхностных концентраций могут образовать до n монослоев на поверхности сплава. В случае цезия избыток его концентрации в поверхностном слое над объемной концентрацией  $X_{Cs} = 30$  ат. % составляет  $\Delta X_{Cs}^{\omega} = X_{Cs}^{\omega} - X_{Cs} = 45$  ат. %. Этот избыток может образовать n = 1, 2 монослоя на единицу молярной поверхности, но он распределяется по толщине поверхностного слоя в 5–6 атомных слоях сплава. В случае калия «избыток» его концентрации в поверхностном слое тройных сплавов отрицательный и равен  $\Delta X_K^{\omega} = -35$  ат. %, распределен в 2–4-х поверхностных слоях с недостатками. В случае натрия  $\Delta X_{Na}^{\omega} = -45$  ат. % при  $X_{Na} = 85$  ат. %. Этот недостаток может образовать около n = 2 монослоев и распределиться с недостатками натрия примерно в 4–6 атомных слоях на поверхности.



Рис. 7. Зависимость концентраций  $X_i^{\omega}$  компонентов Cs, K и Na в поверхностном слое тройных сплавов от их объемных концентраций  $X_i$  для сечений  $1 - X_{Na}: X_K = 80:20, 2 - X_{Na}: X_{Cs} = 30:70,$  $3 - X_K: X_{Cs} = 10:90$  при T = 373 K.

Прямая 4 изображает случай, когда  $X_i^{\omega} = X_i$ 

#### 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 системы Na–K–Cs и их поверхностных концентраций для тройных сплавов сечений  $X_{Na}: X_K = 80: 20; X_{Na}: X_{Cs} = 30:70$  и  $X_K: X_{Cs} = 10:90$  при температуре 373 K, выполненных с использованием изотерм ПH сплавов сечений, идущих к вершинам Cs, K, и Na. Оказалось, что адсорбция цезия  $\Gamma_{Cs}^{(N)} > 0$  для всех тройных сплавов сечений, идущих к вершине Cs концентрационного треугольника системы Na–K–Cs; адсорбция натрия  $\Gamma_{Na}^{(N)} < 0$  для тройных сплавов сечений, идущих к вершине Cs концентрационного треугольника системы Na–K–Cs; адсорбция натрия  $\Gamma_{Na}^{(N)} < 0$  для тройных сплавов сечений, идущих к вершине Na. Адсорбция калия меняет знак от  $\Gamma_K^{(N)} > 0$  для тройных сплавов, содержащих цезия с  $X_{Cs} < 6.5$  ат. %, к  $\Gamma_K^{(N)} < 0$  для тройных сплавов, содержащих цезий с концентрацией  $X_{Cs} > 6.5$  ат. %. Таким образом, адсорбция K испытывает инверсию, знак от положительного к отрицательному 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 компонентные составы поверхностных слоев сплавов системы Na–K–Cs. Получено, что во всех трехкомпонентных сплавах указанной системы 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 натрийкалий-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. Дисс. к.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 мольные объемы тройных сплавов сечений системы натрий-калий-цезий при технически важных температурах // ТВТ. – 2009. – № 6. – С. 850–855.

# РАСЧЕТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ УРОВНЕЙ РАЗМЕРНОГО КВАНТОВАНИЯ В СТРУКТУРЕ GaN-GaSb-GaN

## Мустафаев Г.А., Панченко Д.В., Панченко В.А., Ефимов М.Ю., Уянаева М.М., Тешев Р.Ш.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

#### uyanaeva1984@rambler.ru

В работе проведен расчет уровней квантования в структурах GaN–GaSb–GaN и показана возможность использования данных гетероструктур для преобразования излучения с длиной волны 1,3 мкм в излучение с длиной волны 0,95 мкм.

Ключевые слова: гетероструктура, уровень квантования, длина волны, оптическое излучение, полупроводник.

# CALCULATION AND MODELLING OF LEVELS OF DIMENSIONAL QUANTIZATION IN STRUCTURE GaN-GaSb-GaN

#### Mystafaev G.A., Panchenko D.V., Panchenko V.A., Efimov M.U., Yanaeva M.M., Teshev R.Sh.

## Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University

In work calculation of levels of quantization in structures of GaN–GaSb–GaN is carried out and possibility of use of the given heterostructures for radiation transformation with length of a wave of 1,3 micron radiation with length of a wave of 0,95 microns is shown.

Key words: heterostructure, quantization level, length of a wave, optical radiation, semiconductor.

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.

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.

Таблица

N⁰	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

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

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), равной 11 нм. При этом разрыв зоны проводимости составил 1,216 эВ.



Рис. 1. Положение зоны проводимости и валентной зоны в гетероструктуре InN–GaSb–InN после легирования слоев InN до концентрации 9·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> (Te) и слоя GaSb толщиной 11 нм до концентрации 1·10<sup>14</sup> см<sup>-3</sup>

По величине глубины квантовой ямы с учетом ее ширины можно рассчитать число и значение энергии, соответствующие 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.



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

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» [3].

Если имеется прямоугольная квантовая яма для электронов с шириной 2a и глубиной ΔEc, 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  $\hbar(\omega_{32} - \omega_{21}) > E_F T$  частота падающего света  $\omega$  попадает в резонанс с переходом между второй и третьей подзонами:  $\omega \approx \omega_{32}$ . При малых интенсивностях света ј 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 ~  $10^{-13}$ с) попадают на дно этой подзоны, после чего могут либо опуститься еще ниже и вернуться в подзону 1, либо поглотить фотон ħ $\omega$  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 — 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 [4]. Эти матричные элементы строятся на двумерных волновых функциях, нормированных на площадь квантовой ямы.

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 имеются три уровня квантования, положение которых зависят от ширины ямы (рис. 4).



Рис. 4. 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. 5.



Вероятность перехода оже-типа

Рис. 5. Численное значение вероятности оже-переходов  $31 \rightarrow 22$  в зависимости от поверхностной концентрации электронов на верхнем энергетическом уровне в яме для различных значений поверхностной концентрации электронов на нижнем квантовом уровне

Как видно из рис. 5, в рассматриваемой структуре имеется достаточно большое значение вероятности оже-переходов 31 → 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 Е<sub>3</sub>-Е<sub>2</sub> (длинноволновый диапазон) и последующей генерации фотонов с энергией Е<sub>3</sub>-Е<sub>1</sub> (коротковолновая область).

Кинетика фотопереходов в квантовых ямах может быть описана с помощью уравнений баланса для населенностей электронов в подзонах [3, 4]. Система уравнений для концентраций электронов в трех подзонах зоны проводимости имеет вид:

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

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

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

а типичные ширины полос межподзонного поглощения составляют 10÷30 мэВ [5].

Численное решение системы уравнений баланса электронов в трехуровневой 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. 6 и 7.

На рис. 6 представлены типичные зависимости концентраций пі от времени t, прошедшего с начала импульса накачки с интенсивностью  $j = 0.7 \text{ MBt/cm}^2$ .

При t >  $\tau_{eq}$  (в данном случае  $\tau_{eq} \approx 12.5$  пс) устанавливается квазиравновесное распределение электронов в подзонах 1, 2, 3, причем концентрация электронов в подзонах 2 и 3 оказывается при выбранных значениях параметров выше, чем в нижней подзоне 1.

На рис. 7 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. 6. Видно, что имеется пороговое значение интенсивности  $j = j_{th}$ , вблизи которого происходит резкое возрастание  $n_2$ и n<sub>3</sub> и, соответственно, резкое уменьшение n<sub>1</sub>. В данном случае  $j_{th} \approx 0.45$  MBt/см<sup>2</sup>. 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 ~ 1÷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 ~10÷100 фДж/мкм<sup>2</sup>, что на 6–7 порядков ниже аналогичной величины для систем с примесными редкоземельными ионами.

Анализ результатов показывает, что гетероструктура с многоуровневой квантовой ямой GaN–GaSb–GaN может быть перспективной для использования в преобразователях излучения длинноволнового спектра в более коротковолновую область. Для рассмотренной структуры возможно преобразование излучения с длиной волны 1,3 мкм в излучение с длиной волны 0,95 мкм.

Применение гетероструктуры InN–GaSb–InN в качестве преобразователя излучения может существенно расширить спектральный диапазон работы кремниевых фотодиодов, лавинных фотодиодов и других кремниевых фотодиодов, лавинных фотодиодов и других кремниевых приборов оптоэлектроники, а подбор соответствующих материалов для изготовления гетероструктуры и создания многокасскадных устройств с подобными параметрами квантовых ям позволит создать устройство, преобразующее излучение из далекой инфракрасной области (тепловое излучение) в видимую область спектра, и тем самым создать принципиально новый источник излучения для промышленных и бытовых нужд.

## Литература

1. http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/rintroduction.html.

2. Шифф Л. Квантовая механика. – 2-е изд. / пер. с англ. Г.А. Зайчева. – М.: Иностранная литература, 1959. – 200 с.

3. Левицкий Р.С., Иванов А.В., Перлин Е.Ю. Эффект фотонной лавины в гетероструктурах типа I с глубокими квантовыми ямами // Опт. журн. Вып. 2. – 2006. – Т. 73. – С. 3–8.

4. Перлин Е.Ю., Левицкий Р.С. Ионизация глубоких квантовых ям: эффект оптического трамплина // Опт. и спектр. Вып. 2. – 2007. – Т. 102. – С. 303–308.

5. Levine B.F. Quantum-well infrared photodetectors/B.F. Levine // J. Appl.Phis. – 1993. – V. 74, № 8. – P. R1.

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ SNO<sub>2</sub> С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

## Рембеза С.И., Шматова Ю.В., Свистова Т.В., Рембеза Е.С., Кошелева Н.Н.

## ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет», г. Воронеж

## rembeza@yandex.ru

Синтезированы тонкие пленки нанокомпозитов  $SnO_2$  с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) в количестве до 6,9 % весовых. Исследованы электрические и газочувствительные свойства нанокомпозитов. Установлено, что при содержании в  $SnO_2$  МУНТ ~1 % вес. газовая чувствительность к спирту увеличивается в 9 раз. Обсуждаются возможные причины наблюдаемых свойств нанокомпозитов.

Ключевые слова: пленки SnO<sub>2</sub>, углеродные нанотрубки, нанокомпозиты, электрические свойства, газовая чувствительность.

## PHYSICAL PROPERTIES OF SNO<sub>2</sub> NANOCOMPOSITES WITH CARBON NANOTUBES

# Rembeza S.I., Shmatova J.V., Svistova T.V., Rembeza E.S., Kosheleva N.N.

#### Voronezh State Technical University

Syntezed thin films of nanocomposites  $SnO_2$  + multy well carbon nanotubes (mwct) up to 6.9 % weight. Investigated electrical and gas sensitive properties of nanocomposites. There are obtained that 1 % mwct in SnO2 increase gas sensitive up to 9 times. Discussed possible reasons of properties of nanocomposites

Key words: SnO2 thin films, carbon nanotubes, nanocomposites, electrical properties, gas sensitivity.

#### Введение

Эффективность работы газосенсорных слоев существенно повышается в наноструктурированных металлооксидных композитах, характеризуемых наноразмерными кристаллами с большим отношением атомов на поверхности кристалла к их количеству в объеме.

Кроме введения примесей, получить наноструктурированую пленку сенсора газов можно также за счет внедрения в неё наноразмерных объектов, не взаимодействующих с металлооксидом, например, углеродных нанотрубок (УНТ). Со времени открытия УНТ в 1991 г. Сумио Иджимой выяснилось, что они имеют много разновидностей с разнообразными свойствами – от металлических до полупроводниковых, химически стабильны и при определенных условиях способны присоединять к себе химические радикалы.

Для газовой сенсорики важным является то, что нанотрубки являются поверхностными структурами, имеющими аномально высокую удельную поверхность, которой определяются особенности их сорбционных и электрохимических характеристик [1]. Кроме того, они характеризуются размерами, позволяющими создавать наноразмерные неоднородности в матрице любого, в том числе сенсорного материала [2]. Важна также высокая термическая устойчивость нанотрубок – до 750 °C на воздухе.

Имеются многочисленные сообщения об успешном применении УНТ в газовой сенсорике [3]. Гораздо большую практическую ценность имеют результаты исследований по модификации УНТ структуры металлооксидных полупроводников, являющихся классическими материалами для газовой сенсорики. Такие исследования уже проводятся, и со временем их количество будет возрастать.

Целью работы является изучение газочувствительных свойств нанокомпозита на основе SnO<sub>2</sub> с добавлением УНТ.

## Методика эксперимента и образцы

Процесс синтеза МУНТ проводился по стандартной методике газофазного пиролиза углеводородов на кафедре физической химии и технологии литейных процессов ГОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет». Изготовленные МУНТ исследовались на растровом электронном микроскопе JSM–6380LV в режиме отраженных электронов. Перед синтезом нанокомпозита углеродные нанотрубки обрабатывались концентрированной азотной кислотой HNO<sub>3</sub> (60 %) в течение 3 часов для очистки от аморфного углерода, остатков катализатора и вскрытия углеродных «шапочек».
Предварительно перед нанесением на образец раствор с нанотрубками тщательно перемешивался с помощью ультразвука, чтобы добиться однородного состава раствора.

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 нанокомпозита определялась, как отношение сопротивления пленки на воздухе (Rв) к сопротивлению пленки при напуске в измерительную ячейку известной концентрации исследуемого газа (Rг): Sg = Rв/ Rг.

Концентрация газа определялась методом контролируемого разбавления. Использовалась методика пересчета концентрации жидкого вещества в концентрацию газообразного вещества при испарении его в замкнутом объеме. В основу её положено уравнение Менделеева – Клапейрона.

### Основные экспериментальные результаты

После пиролиза на поверхности подложек формируются МУНТ с внешним диаметром от 30 до 150 нм, внутренним диаметром 7 ÷ 10 нм, длиной 1÷1000 нм и расстоянием между слоями 3,5 Å = 0,35 нм. Далее в раствор солей олова добавлялись МУНТ с содержанием 0÷6,9 % вес. Нулевое процентное содержание нанотрубок означает, что образцы были изготовлены путем гидролиза раствора без добавления нанотрубок. Изображение МУНТ, выращенных на кремниевой подложке, представлены на рис. 1.

На рис. 2 представлена модель МУНТ.

После изготовления нанокомпозиты SnO<sub>2</sub> : МУНТ имеют аморфную структуру, для стабилизации электрических параметров и кристаллизации пленок проводился трехступенчатый изотермический отжиг при температурах 350 °C – 1 час, 400 °C – 2 часа и 450 °C – 3 ÷ 5 часов, сопротивление контролировалось каждый час. На рис. 3 приведен график зависимости сопротивления образцов до отжига от количества нанотрубок в растворе.

После отжига сопротивление пленок-нанокомпозитов  $SnO_2$ : МУНТ с 0,4 % вес. и 0,8 % вес. увеличилось до сотен тысяч кОм, при дальнейшем увеличении концентрации МУНТ сопротивление пленок незначительно снизилось. Уменьшение сопротивления может быть обусловлено увеличением электропроводности пленок за счет образования нанотрубками проводящих каналов. На рис. 4 представлена зависимость поверхностного сопротивления пленок композитов после отжига от содержания нанотрубок.



<sup>5мкм</sup> Рис. 1. Изображение МУНТ, выращенных на кремниевой подложке



Рис. 3. Зависимость сопротивления плёнок SnO<sub>2</sub>: МУНТ от содержания нанотрубок в образцах до отжига



Рис. 2. Модель многослойной углеродной нанотрубки





Из рис. 4 видно, что измеренное разными методами поверхностное сопротивление, отличается друг от друга незначительно, что подтверждает точность измерения.

Для проверки степени стабилизации электрических параметров пленок исследовалась температурная зависимость сопротивления пленок при нагреве до 400 °C и охлаждении до комнатной температуры, которая имеет обратимый характер практически для всех исследуемых пленок. Установлено, что с ростом температуры сопротивление пленок уменьшается, т.е. температурная зависимость сопротивления пленок характерна для полупроводниковых материалов.

Подвижность и концентрация свободных носителей заряда, измеренные с помощью эффекта Холла по методу Ван-дер-Пау, представлены на рис. 5.





Из рис. 5 видно, что концентрация свободных носителей заряда увеличивается на 2 порядка с ростом содержания нанотрубок в пленках SnO<sub>2</sub> : МУНТ от  $1,94 \cdot 10^{13}$  для 0 % вес. до  $5,92 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> для 6,9 % вес., подвижность электронов с ростом процентного содержания нанотрубок уменьшается в 5 раз, 630 см<sup>2</sup>/(B·c) для 0 % вес. до 12,3 см<sup>2</sup>/(B·c) для 6,9 % вес. по сравнению с пленками без добавления МУНТ.

Уменьшение концентрации свободных носителей заряда при добавлении в  $SnO_2$  менее 0,8 % вес. МУНТ может быть объяснено следующим образом. Работа выхода электрона у  $SnO_2$  составляет 4,5 эВ, а с поверхности МУНТ 4,8 эВ, поэтому при контакте двух поверхностей на границе  $SnO_2$ –МУНТ образуется потенциальный барьер, так как электроны из диоксида олова переходят в УНТ, в результате чего происходит обеднение электронами поверхности пленки  $SnO_2$  поэтому уменьшается концентрация свободных носителей заряда, определяющих поверхностную проводимость  $SnO_2$ . Потенциальный барьер, который преодолевает электрон на границе  $SnO_2$ –МУНТ, возрастает. За счет этого увеличивается поверхностное и удельное сопротивление композита. Так как МУНТ обладают высокой электропроводностью, при дальнейшем добавлении МУНТ более 0,8 % вес. проводимость материала увеличивается и соответственно сопротивление уменьшается, что подтверждается экспериментально.

Измерялись температурные зависимости газовой чувствительности к парам этанола, ацетона, пропанола в воздухе. Для пленок без добавления МУНТ максимальная газовая чувствительность к парам этанола достигается при температуре 260 °C, и величина газовой чувствительности составляет 1,43. Присутствие ацетона в воздухе пленка начинает чувствовать в области температуре 120  $\div$  350 °C, максимальная газовая чувствительность пленки к парам ацетона достигается при температуре 300  $\div$  360 °C, величина газовать присутствие паров пропанола пленка начинает в области температуре 150  $\div$  350 °C, максимальная газовая чувствительность пленки к парам ацетона достигается при температуре 300  $\div$  360 °C, величина газовая чувствительность пленка начинает в области температур 150  $\div$  350 °C, максимальная газовая чувствительность пленки к парам области температуре 150  $\div$  350 °C, максимальная газовая чувствительность пленки к парам 1,55. Чувствовать присутствие паров пропанола пленка начинает в области температур 150  $\div$  350 °C, максимальная газовая чувствительность пленки к парам 1,55.

Для пленок-нанокомпозитов SnO<sub>2</sub> : МУНТ с содержанием МУНТ 1,72 % вес. пленка диоксида олова начинает чувствовать присутствие паров этанола, ацетона и пропанола в области температур 200  $\div$  380 °C. Максимальная газовая чувствительность пленки к парам этанола достигается при температуре 360 °C, величина газовой чувствительности составляет 12,5. Максимальная газовая чувствительность пленки к парам ацетона достигается при температуре 300  $\div$  330 °C, величина газовой чувствительности составляет 12,5. Максимальная газовая чувствительности составляет 12,5. Максимальная газовой чувствительности составляет 320 °C, величина газовой чувствительности составляет 12,5. Максимальная газовой чувствительности составляет 320 °C, величина газовой чувствительности составляет 12,5. Максимальная газовой чувствительности составляет 8. Максимальная газовая чувствительность пленки к парам пропанола достигается при температуре 320 °C, величина газовой чувствительности составляет 17.

На рис. 6 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, изготовленных гидролизом водно-спиртовых растворов, к парам ацетона, этилового и изопропилового спирта в 4 ÷ 9 раз по сравнению с чувствительностью пленок без добавления нанотрубок.



Рис. 6. Зависимость газовой чувствительности образцов от содержания нанотрубок в растворе

При этом значение температуры максимальной газовой чувствительности с ростом содержания МУНТ меняется незначительно.

Высокое значение величины газовой чувствительности при добавлении МУНТ до 1,72 % вес. может быть связано с увеличением числа поверхностных атомов, взаимодействующих с газом, и с увеличением высоты потенциального барьера на границе раздела МУНТ и SnO<sub>2</sub>. Предполагается, что УНТ располагаются как внутри, так и снаружи зерен SnO<sub>2</sub>, поэтому чувствительность растет за счет увеличения числа атомов, взаимодействующих с газом, а температура максимальной газовой чувствительности с ростом содержания МУНТ практически не меняется.

Предложенный метод позволяет повысить газовую чувствительность пленок  $SnO_2$  к газам – восстановителям. Можно заметить, что с увеличением содержания нанотрубок с 0 до 1,72 % вес. происходит увеличение газовой чувствительности в 4 ÷ 9 раз (в зависимости от состава газа), при увеличении концентрации МУНТ с 1,72 до 3,45 % вес. происходит спад газовой чувствительности до прежних значений, дальнейшее увеличение концентрации не влияет на газовую чувствительность.

### Заключение

1. Установлено, что с ростом содержания нанотрубок в растворе хлоридов олова, сопротивление пленки уменьшается от 686 кОм до 46,02 кОм, для образцов с 0 % весовых и 6,9 % весовых нанотрубок.

2. Найдены оптимальные режимы стабилизации электрических параметров пленок, изготовленных на основе раствора хлоридов олова с добавлением нанотрубок, температура отжига составляет 350–450 °C в течение 6–8 часов.

3. Концентрация свободных носителей заряда в пленках SnO<sub>2</sub> : МУНТ увеличивается на 2 порядка с ростом содержания нанотрубок в пленках, а подвижность электронов уменьшается в 5 раз по сравнению с пленками без добавления МУНТ.

4. Исследование газовой чувствительности пленок, изготовленных с помощью раствора хлоридов олова с добавлением многослойных углеродных нанотрубок с содержанием от 0–6,9 % весовых показали, что добавление нанотрубок в количестве 1,72 % вес. повышает величину газовой чувствительности пленок к парам этилового спирта, изопропилового спирта и к парам ацетона в 4–9 раз по сравнению с чувствительностью пленок без добавления нанотрубок. Температура максимальной газовой чувствительности тельности у пленок с добавлением нанотрубок лежит примерно в одном интервале.

### Литература

1. Гаськов А.М., Румянцева М.Н. Выбор материалов для твердотельных газовых сенсоров // Неорганические материалы. – 2000. – № 3. – С. 369–378.

2. Гутман Э.Е. Влияние адсорбции свободных атомов и радикалов на электрофизические свойства полупроводниковых окислов металлов // Физическая химия. Вып. 4. – 1984. – Т. LVIII. – С. 801–821.

3. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. Новые направления физического материаловедения. – Воронеж.: ВГУ, 2000. – 360 с.

# ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ СПЕКТРА ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ, ОТРАЖЕННЫХ ОТ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА Си–Мn

### Сергеев И.Н., Макаева Л.М., Шокаров Х.Б.

### Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

### kfome@kbsu.ru

Исследованы особенности структуры спектров характеристических потерь энергии, полученных при отражении низкоэнергетических электронов от поверхности сплава Cu<sub>77,5</sub>Mn<sub>22,5</sub>. Предложена интерпретация наблюдаемых потерь, основанная на изучении их концентрационной и энергетической зависимости, выделены поверхностные и объемные моды плазменных колебаний. Обсуждаются модификация зонной структуры меди и марганца при образовании сплава, а также влияние сегрегации Mn на структуру спектра XПЭЭ.

Ключевые слова: спектроскопия характеристических потерь энергии электронов, зонная структура, поверхностные и объемные плазмоны, сегрегация, сплавы Cu-Mn.

# INTERPRETATION OF THE LOSS SPECTRA FEATURES OF ELECTRONS, REFLECTED FROM Cu–Mn ALLOY SURFACE

### Sergeev I.N., Makaeva L.M.

### Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University

Structure features of the loss spectra received at reflection low-energy electrons from  $Cu_{77,5}Mn_{22,5}$  alloy surface are investigated. The interpretation of the observable losses based on studying of their concentration and energy dependence is suggested, surface and bulk plasma oscillations are separated. Modifications of copper and manganese band structures at alloying and Mn segregation influence on structure of loss spectra are discussed.

**Keywords**: reflection electron energy loss spectroscopy, band structures, surface and bulk plasmons, segregation, Cu–Mn alloys.

Медь и сплавы на ее основе широко применяются для тонкопленочной металлизации полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. В последнее время в качестве перспективного материала для межсоединений интенсивно изучаются сплавы системы Cu-Mn [1]. Используемые в настоящее время многослойные композиции, предотвращающие взаимную диффузию атомов Cu и Si, становятся всё 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  $SiO_2$ , чем чистая медь. Кроме того, в процессе отжига пленки атомы Mn быстрее мигрируют к границе раздела и образуют устойчивый оксид раньше, чем произойдет заметное взаимодействие Cu и Si.

Одной из важных задач практического применения сплавов Cu-Mn в микроэлектронике является 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 глубоколежащих слоев. Подобные эффекты следует ожидать и в медно-марганцевых сплавах, так как при температурах ниже 725 К они проявляют тенденцию к упорядочивающих с образованием  $\gamma_1 - (Cu_5Mn)$  и  $\gamma_2 - (Cu_3Mn)$  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 го слоя [2, 3, 5, 6], в том числе, к степени атомной упорядоченности. Обычно с помощью СХПЭЭ «на отражение» исследуют структуру спектров простых металлов, обусловленную межзонными переходами  $\Delta E$ , ионизационными потерями и возбуждением коллективных колебаний валентных электронов – плазмонов в объеме ( $\hbar\omega_h$ ) 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 [6]. Кроме того, в экспериментальном плане практически не исследовано влияние сегрегации одного из компонентов сплава на форму линий и энергию характеристических потерь [2, 7]. В частности, применение СХПЭЭ для анализа электронных свойств поверхности атомарно-чистых *Cu* и *Mn* описано в работах [8, 9], 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 *Cu*<sub>77,5</sub>*Mn*<sub>22,5</sub>, интерпретация экспериментально наблюдаемых пиков потерь энергии, а также анализ влияния сегрегации *Mn* на структуру спектра ХПЭЭ.

Образец размером  $8 \times 8 \times 2$  мм<sup>3</sup> сплава  $Cu_{77,5}Mn_{22,5}$  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» [7]. 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 K) с одновременным ионно-аргонным распылением. Спектры ХПЭЭ записывали в виде dN/dE, варьируя энергию первичного пучка в интервале  $E_p = 50...270$  эВ. В области указанных энергий относительное энергетическое разрешение спектрометра составляло ~0,5 %. Энергетическое положение потери  $\Delta E$  определяли по средней точке (между максимумом и минимумом) однократно дифференцированного пика. Все измеренные электронные спектры нормировали



Рис. 1. Спектры ХПЭЭ от поверхности сплава  $Cu_{77,5}Mn_{22,5}$ после ионной очистки ( $\theta_{Mn} \sim 0,18$  MC), записанные при T = 300 К для различных энергий первичных электронов

на интенсивность соответствующего упругого пика.

На рис. 1 показаны спектры ХПЭЭ в диапазоне  $\Delta E = 0...35$  эВ, записанные от очищенной поверхности сплава при комнатной температуре и различных энергиях первичных электронов. Для определения природы характеристических потерь энергии в полученных спектрах были изучены зависимости интенсивности *I* и энергетического положения  $\Delta E$  отдельных линий от покрытия  $Mn(\theta_{Mn})$  и энергии первичных электронов  $E_p$ , а также проанализированы собственные результаты для электронных возбуждений в *Cu* (111) совместно с литературными данными для чистых *Cu* и *Mn*.

По данным ЭОС, покрытие поверхности сплава марганцем (в долях монослоя) после ионно-аргонного распыления составляет  $\theta_{Mn}\sim0,18$  МС [10]. В спектре ХПЭЭ от такой поверхности выделяются пики при энергиях 4,3, 7,2, 19,1 и 28 эВ, а также регистрируется малоинтенсивная линия  $\Delta E = 9,8$  эВ (см. рис. 1). 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 известными литературными данными для чистой меди [8, 11, 12].

В процессе отжига в результате термостимулированной сегрегации покрытие *Mn* растет, что заметно модифицирует спектр ХПЭЭ и позволяет выделить в нем особенности, обусловленные сегрегантом (рис. 2). Наиболее заметно падение амплитуды линий при энергиях 4,2 и 7,3 эВ, рост интенсив-

ности и смещение в сторону больших значений  $\Delta E$  пика 9,8 эВ, появление новых особенностей при энергиях 47,7 и 51 эВ (на рис. 1 не показаны). Электронные возбуждения, растущие с  $\theta_{Mn}$ , очевидно, обусловлены марганцем. Кроме того, интенсивность линий поверхностной и объемной природы в спектре ХПЭЭ по-разному зависит от энергии первичных электронов: пики объемного происхождения растут с  $E_p$ , а линии, связанные с поверхностью – затухают. На рис. 3 показаны такие зависимости  $I = f(E_p)$  для поверхности, обогащенной марганцем в результате высокотемпературного отжига ( $\theta_{Mn} \sim 0.5$  MC, T = 300 K). Рост с  $E_p$  амплитуды пиков при энергиях 19,1 и 51,0 эВ позволяет интерпретировать их как объемные, а пик 9,8 эВ в связи с его затуханием отнести к поверхности.



Рис. 2. Зависимость интенсивности электронных возбуждений в спектре ХПЭЭ сплава от величины покрытия поверхности марганцем ( $\theta_{Mn}$ )



Рис. 3. Зависимость от  $E_{\rm p}$  интенсивности электронных возбуждений в спектре ХПЭЭ для поверхности сплава, обогащенной Мп.  $\theta_{\rm Mn}$ ~0,5 MC, T = 300 K

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 возбуждения плазмона связана с электронной концентрацией выражениями [13]:

$$\hbar\omega_b = \left(4\pi N e^2 / m\right)^{1/2},\tag{1}$$

$$\hbar\omega_{\rm s} = \hbar\omega_{\rm h} / \sqrt{2} \,, \tag{2}$$

где  $\hbar\omega_b$  и  $\hbar\omega_s$  – энергия плазменных колебаний, соответственно, в объеме и на поверхности кристалла, N – концентрация валентных электронов, *е* и *m* – заряд и масса электрона. Медь имеет электронную конфигурацию  ${}_{29}Cu : [Ar] 4s^{1}3d^{10}$  с 11 электронами в валентной зоне. Однако, измеренные экспериментально энергии объемных плазмонов существенно ниже предсказанных формулой (1) – 10..11 эВ и 18,5...19,5 эВ. Если в расчетах использовать значение  $\hbar\omega_b^{Cu} = 10,5$  эВ, можно получить концентрацию электронов в объеме  $N_b \approx 0,94$  электрона на атом (эл./ат). В этой интерпретации  $N_b$  приближенно равно числу внешних *s*-электронов меди. При использовании  $\hbar\omega_b^{Cu} = 18,5...19,5$  эВ и  $\hbar\omega_s^{Cu} = 7,2...7,6$  эВ получаем:  $N_b \approx 2,93...3,09$  эл./ат. и  $N_s \approx 0,44...0,49$  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  $\hbar\omega_b^{Cu} = 18,5...19,5$  эВ (в отличие от  $\Delta E = 10,5$  эВ) соотношение (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  $\Delta E = \hbar\omega_s^{Cu} + \hbar\omega_b^{Cu}$  [8, 11, 12]. 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.

Таблица

 $Cu_{77,5}Mn_{22,5}$ *Cu* (111) Cu (111) Cu, Mn, Мп, пленка поликрист., Интерпретация  $E_{p}=100 \text{ sB}$ [14] поликрист. [7] поликрист. [9] на *Si* [8]  $E_{\rm p} = 100 \ {\rm sB}$ 4.5 4.3 4.4 4,2  $sb \rightarrow E_{\rm F}(Cu)$ \_ \_ 7,3 7,6 7.2 7,2 SP(Cu)\_ \_ LP(Cu)10,510.29.0 9.6 LP(Mn)BP(Cu)18,7 19,0 18,0 19,1  $BP(Cu_{77}, 5Mn_{22}, 5)$ 21.021.3BP(Mn) $\overrightarrow{SP+BP(Cu)}$ 27,226,526,828,0 $SP+BP(Cu_{77}, 5Mn_{22}, 5)$ 48,5 47,5 2BP(Mn)41.8 \_ \_ \_ 52.0 51.5 50.5  $M_{23}(Mn)$ 

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

Примечание: *LP* – низкочастотный плазмон; *SP* – поверхностный плазмон; *BP* – объемный плазмон; *M*<sub>23</sub> – ионизационная потеря.

Электронная структура Mn, по сравнению с Cu, описана в литературе менее подробно [9]. Марганец имеет электронную конфигурацию  ${}_{25}Mn$  :  $[Ar] 3d^54s^2$  с 7 электронами в валентной зоне. Экспериментально измеренные потери энергии на возбуждение объемного плазмона Mn лежат в интервале  $\hbar\omega_b^{Mn} = 21,0...21,3$  эВ, что соответствует примерно 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  $\hbar\omega_s^{Mn} = 9,0...10,2$  эВ. Энергии других пиков, наблюдаемых в спектре Mn, а также их интерпретация, предложенная в работе [9], приведены в 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).

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 *Си–Мп* могут проявляться все перечисленные эффекты. Однако, если судить по электронному спектру от распыленной поверхности (см. рис. 1), при образовании сплава зонная структура *Си* 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. Широкий пик объемной природы при энергии 19,1 эВ (см. рис. 3) занимает промежуточное положение между  $\hbar \omega_h^{Mn}$  и  $\hbar \omega_b^{Cu}$  и, скорее всего, является объемным плазмоном сплава.

В первом приближении энергию объемного плазмона двухкомпонентного сплава  $\hbar \omega_b^{CuMn}$  и ее зависимость от  $\theta_{Mn}$  можно оценить на основе закона Вегарда с помощью соотношения [3]:

$$\hbar\omega_b^{CuMn} = \hbar\omega_b^{Mn} \cdot \theta_{Mn} + \hbar\omega_b^{Cu} \cdot (1 - \theta_{Mn}).$$
(3)

Согласно (3), энергия  $\hbar \omega_b^{CuMn}$  для исходной поверхности сплава (T = 300 K,  $\theta_{Mn} = 0,18$  MC) составляет 19,1 эВ, что совпадает с экспериментально наблюдаемым значением. Однако, выражение (3) не учитывает термостимулированные эффекты, такие как расширение поверхностного слоя или увеличение периода решетки меди по мере сегрегации *Mn* [14], которые приводят к снижению значения  $\hbar \omega_b$ . Результаты расчетов энергии  $\hbar \omega_b^{CuMn}$  в зависимости от состава поверхности  $\theta_{Mn}$  в сравнении с экспериментальными данными приведены на рис. 4.





Как видно из рис. 4, экспериментальный концентрационный профиль в отличие от расчетных имеет нелинейный характер. Кроме того, оценка  $\hbar\omega_b$  на основе аддитивного приближения совпадает с экспериментом только в области невысоких температур, когда покрытие *Mn* не превышает 0,35 MC. Существенное отклонение прогнозных значений (даже с учетом температурной поправки) от экспериментальных данных при  $\theta_{Mn}$ >0,35 MC обусловлено, по нашему мнению, модификацией структуры поверхности в результате сегрегации *Mn*. На рис. 5 показаны 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.



Рис. 5. Зависимость от  $E_p$  энергии электронных возбуждений в спектре ХПЭЭ для поверхности, обогащенной Mn.  $\theta_{Mn}$ ~0,5 MC, T=300 K.

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. В частности, наблюдаемое на рис. 4 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  $\Delta E$ .

### Литература

1. Koike J., Wada M. Self-forming diffusion barrier layer in Cu–Mn alloy metallization // Appl. Phys. Let. -2005. - V. 87. - P. 041911-1 - 041911-3.

2. Vasylyev M.A., Tinkov V.A. Low energy electron induced plasmon excitations in the ordering  $Pt_{80}Co_{20}(111)$  alloy surface // Surf. Rev. and Lett. – 2008. – V. 15, No. 5. – P. 635–640.

3. Васильев М.А., Тиньков В.А., Червонный С.В. Формирование плазмонов в спектрах вторичноэлектронной эмиссии при низкоэнергетическом облучении электронами поверхности сплава *Pt*<sub>80</sub>*Co*<sub>20</sub>(111) // Успехи физ. мет. – 2006. – Т. 7. – С. 41–52.

4. Дриц М.Е., Бочвар Н.Р., Гучей Л.С. и др. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. – М.: Наука, 1979. – 262 с.

5. Abe Y. at and Metal Materials Group of SASJ. AES and REELS Study of Fe/Ni Alloys // J. Surf. Anal. – 1999. – V. 5. – P. 266–269.

6. Hartley B.M., Swan J.B. Electron energy-loss spectra of the alloys Al–Mg, Cd–Mg and Cu–Ni // Aust. J. Phys. – 1970. - V. 23. - P. 655-665.

7. Сергеев И.Н., Шебзухов А.А. Исследование методом СХПЭЭ поверхности сингулярных граней твердого раствора *Си*–6 ат. % *Ge* // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. – 2006. – № 2. – С. 78–83.

8. Алиев А.А., Рузибаева М.К. Сравнительное исследование спектров характеристических потерь энергии электронами, отраженными от поверхностей полупроводников и их сплавов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2001. – № 6. – С. 104–110.

9. Robins J.L., Swan J.B. Characteristic Electron Energy Loss Spectra of the Transition Metals, Ti to Cu // Proc. Phys. Soc. – 1960. – V. 76, №. 6. – P. 857–869.

10. Макаева Л.М., Молоканов О.А., Сергеев И.Н., Шебзухов А.А. Влияние фазового перехода «порядок-беспорядок» в объеме на поверхностную сегрегацию в сплаве *Си–Мп* // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии. VIII Международная конференция. – Кисловодск-Ставрополь: СевКавГТУ, 2008. – С. 127–129.

11. Иоффе М.С. Учет многократного неупругого рассеяния в спектрах потерь энергии отраженных электронов // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1983. – № 1. – С. 19–28.

12. Jordan L.K., Scheibner E.J. Characteristic energy loss spectra of copper crystals with surfaces olescribed by LEED // Surf. Sci. – 1968. – V. 10. – № 3. – P. 373–391.

13. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах. – М.: Мир, 1965. – 382 с.

14. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: справочник. – М.: Машиностроение, 2004. – 336 с.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПЛЕНОК TIN, ПОЛУЧЕННЫХ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

### Хамдохов А.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов З.М.

### Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

### nalcshik@sde.ru

Исследована морфология пленок нитрида титана, полученных вакуумно-дуговым методом с магнитной сепарацией плазменного потока. Показано, что магнитная сепарация плазменного потока позволяет эффективно избавиться от капельной фазы и микрочастиц в пленках нитрида титана.

Ключевые слова: вакуумно-дуговой метод, диффузионный барьер, магнитная сепарация, катод, микрочастица, морфология, нитрид титана, плазменный поток, распыление материала, электрическая дуга.

# MORPHOLOGY FILMS OF TIN, WHICH WERE GOT IN A MAGNETIC FIELD

Hamdohov A.Z., Teshev R.Sh., Hamdohov Z.M.

### Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University

In this article is researching the morphology of the films of TiN, obtained by vacuum-arc method of magnetic separation of the plasma flow. We have concluded that the magnetic separation of the plasma flow allows effectively get rid of the drop phase and microparticles in the coating TiN.

Keywords: magnetic separation, the morphology of the films of titanium nitride

Химически и термически стабильные пленки TiN получили широкое распространение в качестве токопроводящих и диффузионных барьерных слоев в многокомпонентных контактных системах. Чаще всего их получают вакуумно-дуговым (электродуговым) методом, который основан на распылении материала катода под действием электрической дуги при одновременной подаче в вакуумную камеру реакционных газов [1, 2].

Основной недостаток вакуумно-дугового метода – присутствие в плазменном потоке микрочастиц. Бомбардируя подложку и растущую пленку, они являются источником структурных дефектов, что делает практически невозможным использование литографии и создание многослойных структур. Для изготовления элементов микроэлектроники необходимы пленки TiN с поверхностью высокого качества. Один из способов решения этой задачи – использование магнитного поля для выделения частиц мелкодисперсной фракции из общего плазменного потока. Несмотря на большое количество работ по исследованию покрытий TiN, этот способ является недостаточно изученным. Лишь в работе [3] показано, что используемая на серийной промышленной установке HHB-46.6И система магнитных катушек катодного узла не позволяет полностью избавиться от капельной фазы в плазменном потоке, возникающем при распылении титанового катода (рис. 1). Поэтому исследование влияния магнитного поля на содержание микрочастиц в получаемых пленках TiN является актуальным.



Рис. 1. Фотография поверхности пленки TiN, полученной на установке ННВ-46.6И [3]

Целью настоящей работы является исследование морфологии пленок TiN, полученных вакуумнодуговым методом с магнитной сепарацией плазменного потока.

Исследуемые образцы были получены на установке УВНИПА-1-001 путем вакуумно-дугового распыления титанового катода. Катод был изготовлен из титана марки ВТ1-00. Установка оборудована источником ионного травления «Радикал», с помощью которого можно производить очистку и нагрев образцов.

В качестве подложки использовались образцы монокристаллического кремния КДБ-20 с ориентацией (100). В качестве реакционного газа применялся азот с чистотой не менее 99.9 %. Для получения равномерного покрытия подложки устанавливались на карусель, которая через охлаждаемый водой вакуумный ввод приводилась во вращательное движение со скоростью порядка два оборота в минуту. Перед осаждением пленок поверхность подложек подвергалась обработке ионами аргона при давлении в вакуумной камере  $1 \times 10^{-2}$  Па в течение 15 минут. После ионной очистки производилась дополнительная откачка вакуумной камеры до давления  $6 \times 10^{-4}$  Па. В откаченную камеру производился напуск азота с помощью игольчатого натекателя. Нанесение пленок проводилось при токе дуги горения катода 60 A, температура осаждения не превышала 80 °C. Отрицательный потенциал смещения, подаваемый на образец, составлял 150 В. Толщина покрытий для всех образцов соответствовала интервалу 0,1–0,3 мкм.

В нашем эксперименте использовался электромагнитный сепаратор плазмы, оснащенный устройствами для фокусировки и отклонения плазменного потока магнитными полями, который позволяет отфильтровывать из плазменного пучка все микроскопические частицы, прежде чем этот пучок достигнет подложки (рис. 2). Магнитные поля испарителя направляют поток ионов титана в сторону подложки. В то же время микроскопические частицы титана движутся прямо и не попадают на подложку.



Рис. 2. Схема плазменного пучка в магнитном поле: 1 – катод; 2 – подложка; 3 – анод

Это подтверждается исследованиями морфологии пленок TiN с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) IEOL JSM-6610L (рис. 3).



Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности пленки TiN с увеличением: а) х 1000; б) х 500

Таким образом, магнитная сепарация плазменного потока, используемая на установке УВНИПА-1-001, позволяет эффективно избавиться от капельной фазы и микрочастиц в покрытии TiN.

### Литература

1. Асанов Б.У., Макаров В.П. Нитридные покрытия, полученные вакуумно-дуговым осаждением // Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета. – 2002. – Т. 2, № 2.

2. Нанонаука и нанотехнологии. Энциклопедия систем жизнеобеспечения. – М., 2010.

3. Панькин Н.А. Автореферат кандидатской дисс. на соиск. уч. степ. к.ф.-м.наук. – М.: МГТУ, 2008.

# МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ – ЖИДКОСТЬ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ МАКРО- И НАНОСИСТЕМАХ

### Шебзухова М.А., Шебзухов З.А., Шебзухов А.А.

### Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

### sh-madina@mail.ru

В рамках термодинамического подхода с использованием двух разделяющих поверхностей получены выражения для межфазного натяжения на плоской и искривленной границах твердое – жидкость, а также расстояния между эквимолекулярной разделяющей поверхностью и разделяющей поверхностью, соответствующей нулевой избыточной свободной энергии системы. Проведены численные расчеты для плоских границ, а также твердых наночастиц сферической формы в собственном расплаве в зависимости от их размера при температуре плавления для 50 металлов.

Получено уравнение состояния, связывающее межфазное натяжение на плоской границе кристалл – собственный расплав с поверхностными натяжениями свободных поверхностей в однокомпонентной системе. Проведены численные расчеты для металлов при температуре тройной точки. С использованием полученных соотношений рассмотрены размерные зависимости работы адгезии, краевого угла смачивания, коэффициента растекания по Гаркинсу и построен треугольник Неймана для нанокапель на твердой подложке в однокомпонентных системах.

Ключевые слова: межфазное натяжение, граница, твердое-жидкость, наночастица, размерная зависимость.

# INTERPHASE TENSION ON SOLID – LIQUID BOUNDARIES IN ONE- COMPONENT MACRO- AND NANOSYSTEMS

Shebzukhova M.A., Shebzukhov Z.A., Shebzukhov A.A.

### Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University

Within the framework of thermodynamic approach the expressions for interphase tension on the flat and curved solid – liquid boundaries and also distances between equimolecular surface and the dividing surface corresponding to zero superfluous free energy of system are obtained with using of two dividing surfaces. The calculations for the flat boundaries and for the solid spherical nanodrops in own melt depending on their size at the melting temperature are lead for 50 metals.

The condition equation connecting an interphase tension on flat boundary crystal – own melt with surface tensions of free surfaces in one-component systems are received. Numerical calculations for metals are lead at triple point temperature. Size dependences of the work of adhesion, the wetting contact angle, and construction of Neumann triangle for nanodrops on a solid substrate are considered with using obtained formulas.

Keywords: Interphase tension, boundary, solid-liquid, nanodrop, size dependence.

## Введение

Межфазные явления на границе двух конденсированных сред (твердое-твердое, твердое-жидкость, жидкость-жидкость) изучены менее подробно по сравнению с границами конденсированная фаза – пар (твердое-пар, жидкость-пар). В экспериментальном плане это связано с трудной доступностью такой границы для исследования современными методами диагностики поверхностей, в частности, методами дифракции медленных электронов и низкоэнергетической электронной спектроскопии (электронная ожеспектроскопия, спектроскопия характеристических потерь энергии электронов и другие). В тех случаях, когда экспериментаторы применяют эти методы к границе двух тел, приходится удалять одно из них, как правило, с использованием ионной бомбардировки с последующим отжигом, что приводит к разрушению самой межфазной границы и изменению ее равновесных свойств. Теоретическое рассмотрение свойств границ раздела двух конденсированных фаз также сопряжено с определенными сложностями, связанными с наложением силовых полей сосуществующих фаз в тонком неоднородном переходном слое между ними и необходимостью корректного учета вклада каждой из контактирующих фаз. Между тем знание свойств межфазных границ в конденсированных системах представляет большой теоретический и практический интерес для многих отраслей науки, техники и технологии. Особенно велика роль межфазных границ в наносистемах, когда размеры одной из фаз соизмеримы с толщиной переходного слоя между сосуществующими фазами, которая определяется по конкретному свойству.

Целью данной работы является получение с единых позиций в рамках термодинамики поверхностных явлений Гиббса соотношений, позволяющих находить значения межфазного натяжения в однокомпонентных макро- и наносистемах. Значения этих важнейших термодинамических характеристик границ раздела конденсированных фаз, в свою очередь, позволят решить ряд интересных задач в области термодинамики наносистем. К таким задачам относится установление размерных зависимостей работы адгезии, коэффициента растекания, краевого угла смачивания недеформируемых твердых поверхностей, а также всех трех краевых углов между локально-плоскими межфазными поверхностями, которые встречаются на линии трехфазного равновесия.

Основной подход, используемый в работе для получения искомых соотношений, основан на введении двух характерных разделяющих поверхностей в пределах переходного слоя в рамках термодинамики гетерогенных систем Гиббса [1, 2, 3]. Настоящая работа является продолжением работ, посвященных изучению поверхностных явлений в одно- и многокомпонентных макро- и наносистемах [4–12]. Все конкретные расчеты с использованием новых соотношений, полученных в работе, проведены для металлических систем.

# 1. Межфазное натяжение наночастицы сферической формы на границе твердое-жидкость в однокомпонентной системе

1.1. Основные соотношения, связывающие межфазное натяжение  $\sigma_{sL}$  на плоской и искривленной границах твердое–жидкость с расстоянием между характерными разделяющими поверхностями  $\Delta z_{SL}^{(\sigma)}$  Рассмотрим частицу сферической формы в твердом или жидком состоянии, находящуюся в равновесии в макроскопической фазе соответственно в жидком или твердом состоянии при температуре тройной точки. Определим межфазное натяжение в такой системе как избыточную свободную энергию  $\overline{F}_{N=0}$  на единицу площади  $\Omega$ 

$$\sigma = \overline{F} / \Omega, \tag{1.1}$$

где  $\overline{F} = F - F^{(\alpha)} - F^{(\beta)}$ ,  $\overline{N} = N - N^{(\alpha)} - N^{(\beta)}$ , F и N – соответственно свободная энергия и полное число частиц в системе,  $F^{(\xi)}$  и  $N^{(\xi)}$  – аналогичные величины для фазы  $\xi$  ( $\xi = \alpha$ ,  $\beta$ ), расположенные по обе стороны от разделяющей поверхности. В качестве последней выберем эквимолекулярную разделяющую поверхность, положение которой определяется условием  $\overline{N} = 0$ . В таком случае в (1.1) фигурирует избыток свободной энергии на единицу эквимолекулярной разделяющей поверхности  $\overline{F}_{\overline{N=0}} = F - F^{(\alpha)}_{\overline{N=0}} - F^{(\beta)}_{\overline{N=0}}$ . Введем в рассмотрение еще одну разделяющую поверхность, положение которой определяется условием  $\overline{F} = F - f^{(\alpha)}_V V^{(\alpha)}_{\overline{F=0}} - f^{(\beta)}_V V^{(\beta)}_{\overline{F=0}} = 0$ , где  $f^{(\alpha)}_V$  и  $f^{(\beta)}_V -$  объемные плотности свободной энергии в фазах  $\alpha$  и  $\beta$ ,  $V^{(\alpha)}_{\overline{F=0}}$  и  $V^{(\beta)}_{\overline{F=0}}$  – объемы фаз  $\alpha$  и  $\beta$ , на которые делится общий объем системы V этой разделяющей поверхностью. Выражение (1) можно представить в виде:

$$\sigma\Omega = \left(f_V^{(\beta)} - f_V^{(\alpha)}\right) \left(V_{R=0}^{(\alpha)} - V_{F=0}^{(\alpha)}\right).$$
(1.2)

Для разности объемов, фигурирующей в (2.2), находим исходя из условий  $\overline{N} = 0$  и  $\overline{F} = 0$ :

$$\Delta V^{(\alpha)} = \int_{(V)} \left[ \frac{\rho(\vec{r}) - \rho^{(\beta)}}{\rho^{(\alpha)} - \rho^{(\beta)}} - \frac{f_V(\vec{r}) - f_V^{(\beta)}}{f_V^{(\alpha)} - f_V^{(\beta)}} \right] d\vec{r},$$
(1.3)

где  $\rho(\vec{r})$  и  $f_{V}(\vec{r})$  – локальная плотность вещества и локальная плотность свободной энергии в межфазном слое соответственно,  $\rho^{(\alpha)}$  и  $\rho^{(\beta)}$  – числа молей (частиц) в единице объема в фазах  $\alpha$  и  $\beta$ .

Для рассматриваемой сферической частицы (фаза α) в матрице (фаза β)

$$\frac{\Delta V^{(\alpha)}}{\Omega} = \Delta r \left[ 1 - \frac{\Delta r}{r_e} + \frac{1}{3} \left( \frac{\Delta r}{r_e} \right)^2 \right],\tag{1.4}$$

где  $\Delta r = r_e - r_{\bar{F}}$ ,  $r_e$  и  $r_{\bar{F}}$  – радиусы разделяющих поверхностей, отвечающие условиям  $\bar{N} = 0$  и  $\bar{F} = 0$  соответственно. Из (1.2) с учетом (1.4) получим:

$$\sigma = \left(f_V^{(\beta)} - f_V^{(\alpha)}\right) \Delta r \left[1 - \frac{\Delta r}{r_e} + \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta r}{r_e}\right)^2\right].$$
(1.5)

В случае плоской поверхности ( $r_e \rightarrow \infty$ ) для межфазной границы твердое–жидкость из (1.5) следует:

$$\sigma_{\infty} = \mu_{e} \left( \rho^{(\beta)} - \rho^{(\alpha)} \right) \Delta z_{\infty}^{(\sigma)} , \qquad (1.6)$$

где  $\mu_e$  – химический потенциал в объемной фазе,  $\Delta z_{\infty}^{(\sigma)} = z_e - z_{\overline{F}}$ ,  $z_e$  и  $z_{\overline{F}}$  – нормальная к плоской межфазной границе декартова координата указанных выше разделяющих поверхностей. Если допустить, что величины  $\Delta r$  и  $\left(f_V^{(\beta)} - f_V^{(\alpha)}\right)$  не зависят от  $r_e$ , то из (1.5) получаем:

$$\sigma(r_e) \simeq \sigma_{\infty} \left[ 1 - \frac{\Delta z_{\infty}^{(\sigma)}}{r_e} + \frac{1}{3} \left( \frac{\Delta z_{\infty}^{(\sigma)}}{r_e} \right)^2 \right].$$
(1.7)

1.2. Расчет  $\Delta z_{sL}^{(\sigma)}$  и  $\sigma_{sL}(r)$  на границе твердое-жидкость по известным значениям межфазного натяжения на плоской границе  $\sigma_{sL\infty}$ 

Параметр  $\Delta z^{(\sigma)} = \Delta z_{SL\infty}^{(\sigma)}$  (далее везде для упрощения опущен индекс «∞»), характеризующий структуру межфазного слоя на плоской границе твердое–жидкость, может быть рассчитан из соотношения (1.6) по известным значениям входящих в него величин. При этом целесообразно воспользоваться выражением для поверхностного натяжения жидкости на границе с паром, следующего из указанного соотношения, и перейти к соотношению:

$$\Delta z_{SL}^{(\sigma)} = \frac{\sigma_{SL\infty}}{\sigma_{LV\infty}} \left( 1 - \frac{\Delta D}{D} \right) \left( \frac{\Delta D}{D} \right)^{-1} \Delta z_{LV}^{(\sigma)}, \tag{1.8}$$

где  $\sigma_{SL_{\infty}}$ ,  $\sigma_{LV_{\infty}}$ ,  $\Delta z_{SL}^{(\sigma)}$ ,  $\Delta z_{LV}^{(\sigma)}$  – поверхностные натяжения и расстояния между разделяющими поверхностями соответственно на границах твердое-жидкость (*SL*) и жидкость-пар (*LV*),  $\Delta D/D$  – скачок плотности при фазовом переходе,  $\Delta D/D > 0$  для нормально плавящихся металлов,  $D = D^{(\alpha)}$  – плотность фазы  $\alpha$  (г/см<sup>3</sup>). Из (1.8) следует, что параметр  $\Delta z_{SL}^{(\sigma)}$  больше  $\Delta z_{LV}^{(\sigma)}$ , так как величина  $(1 - \Delta D/D)(\Delta D/D)^{-1}$  на несколько порядков больше отношения  $\sigma_{SL_{\infty}}/\sigma_{LV_{\infty}}$ , которое по абсолютной величине меньше единицы. Для металлов, плавящихся с возрастанием плотности  $\Delta D/D < 0$ , и как видно из (1.8),  $\Delta z_{SL}^{(\sigma)} < 0$ . Значения  $\Delta z_{LV}^{(\sigma)}$  находились, пользуясь формулой (1.6) и наиболее надежными опытными данными  $\sigma_{LV}$  и  $D_L$ [13]. Для химического потенциала одноатомного идеального газа металлов использовалась формула

$$\mu_V = RT \ln \lambda$$
, где  $\lambda = CV_Q$ ,  $C = P/kT$ ,  $V_Q = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{Aa_0kT}\right)$  – квантовый объем,  $P$  – давление насыщенного

пара в тройной точке, A – атомная масса,  $a_0 = 1,66042 \cdot 10^{-24} e$ ,  $\hbar = h/2\pi$ , h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана. В табл. 1 приведены использованные нами наиболее известные значения межфазного натяжения  $\sigma_{SL\infty}$  для металлов из разных источников с указанием методов измерения. По значениям  $\Delta z_{SL}^{(\sigma)}$ , найденным с использованием экспериментальных данных  $\sigma_{SL\infty}$  на плоской границе, может быть рассчитана зависимость межфазного натяжения  $\sigma_{SL}(r_e)$  от радиуса эквимолекулярной разделяющей поверхности  $r_e$  (далее  $r_e = r$ ) по формуле (1.7). При размерах  $r < \Delta z_{SL}$  нет оснований полагать, что параметр  $\Delta z_{SL}^{(\sigma)}$  не зависит от размера, и по этой причине не проводились расчеты в этом интервале.

Таблица 1

Расстояние между характерными разделяющими поверхностями ( $\overline{N} = 0, \overline{F} = 0$ ) на плоских границах твердое–жидкость  $\Delta z_{SL}^{(\sigma)}$  и жидкость–пар  $\Delta z_{LV}^{(\sigma)}$  металлов при температуре плавления, рассчитанные по экспериментальным данным для поверхностного  $\sigma_{LV\infty}$  и межфазного  $\sigma_{SL\infty}$  натяжения

	$\sigma_{\scriptscriptstyle LV}$ , mJ/m $^2$ [13]			$\sigma_{_{SL}}$ , mJ/m $^2$				$\Delta z^{(\sigma)}$
Me	численные	методы	численные	методы	литер.	$\Lambda_7^{(\sigma)}$ nm	$\Lambda \tau^{(\sigma)}$ nm	$\frac{SL}{\Lambda - (\sigma)}$
	значения	измер.	значения	измер.	источники	$\Sigma _{LV}$ , min	$\Sigma_{SL}$ , IIII	$\Delta Z_{LV}$
Li	470	МДГП	30	ПТП	[14]	0,038	0,152	4,0
Na	200	ΗК	20	ПТП	[14]	0,041	0,161	3,9
Cu	1350	ΗК	200	ГНК	[15]	0,027	0,076	2,8
			270		[16]		0,103	3,8
Ag	920	ΗК	143	ГНК	[15]	0,031	0,086	2,8
Au	1139	ΗК	190	КМК	[16]	0,029	0,092	3,2
			200	МПО	[17]		0,097	3,3
			132		[18]		0,064	2,2
Zn	821	МДГП	132	ΦΚΤ	[19]	0,052	0,18	3,5
			87–123	ДГУ	[20]		0,119–0,168	2,3–3,2
Cd	627	ΗК	87	ДГУ	[20]	0,064	0,191	3,0
Al	930	ВК	158±30	ДГУ	[20]	0,0305	0,070±0,013	2,3±0,4
			131–153	ПТП	[14]		0,058-0,068	1,9–2,2
Ga	714	НК	40	ГНК	[15]	0,030	-0,054	1,8
			56	МПО	[18]		-0,076	2,5
In	565	НК	43,5	КМК	[17]	0,036	0,120	3,3
			31	ГНК	[15]		0,086	2,4
T1	458	ΗК	67	ДГУ	[20]	0,039	0,200	5,1
Fe	1856	ΗК	330	КМК	[17]	0,030	0,156	5,2
			204	МПО	[18]		0,096	3,2
Co	1830	НК	342	КМК	[17]	0,028	0,114	4,1
			234	МПО	[18]		0,078	2,8
Ni	1770	НК	378	КМК	[17]	0,028	0,078	2,8
			255	MIIO	[18]		0,053	1,9
Pt	1746	НК	323	ДГУ	[20]	0,028	0,084	3,0
Sn	544	НК	60	ГНК	[15]	0,029	0,115	4,0
			73	КМК	[17]		0,140	4,8
	1.7.7		59	MIIO	[18]		0,117	4,0
Pb	455	НК	40	ГНК	[15]	0,038	0,098	2,6
			55	КМК	[17]		0,135	3,6
			33,3	MIIO	[18]		0,082	2,2
D'	275	) ( 111 (	76	ДГУ	[21]	0.007	0,186	4,9
Bı	375	МДК	69	THK	[15]	0,037	-0,206	-5,6
			85	KMK	[17]		-0,254	-6,7
			54,4	MIIO	[18]		-0,261	-/,1
			82		[22]		-0,245	-6,6
11	407	NATE:	61,3	ДІ У	[23]	0.100	-0,232	-6,3
Hg	497	МДК	23	I HK	[15]	0,100	0,129	1,29

Методы измерения: ПТП – понижение температуры плавления малых кристаллов; ГНК – гомогенная нуклеация при кристаллизации; КМК – кристаллизация малых капель; ФКТ – форма канавок травления межзеренных границ; МП – максимальное переохлаждение; ДГУ – двухгранные углы; МДГП – максимальное давление в газовом пузырьке; НК – неподвижная капля; ВК – висячая капля; МДК – максимальное давление в капле

# 1.3. Теоретические оценки $\Delta z_{SL}^{(\sigma)}$ , $\sigma_{_{SL\infty}}$ и $\sigma_{_{SL}}(r)$ на межфазной границе твердое-жидкость для металлов

Получим выражения для параметра  $\Delta z_{SL}^{(\sigma)} = \Delta z_{SL}^{(\sigma)}$  на межфазной границе твердое–жидкость и затем рассчитаем значения межфазного натяжения на плоской границе  $\sigma_{SL\infty}$  и наночастицы  $\sigma_{SL}(r)$ , находящейся в большой материнской фазе (собственный расплав). Введем в рассмотрение химический потенциал в межфазном слое, приведенный к изотропному давлению в объемных фазах  $\tilde{\mu}$ . Тогда из (1.3) будем иметь приближенное выражение для случая плоской границы в виде:

$$\Delta z_{SL}^{(\sigma)} = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{\rho(z) - \rho^{(\beta)}}{\rho^{(\alpha)} - \rho^{(\beta)}} - \frac{f_V(z) - f_V^{(\beta)}}{f_V^{(\alpha)} - f_V^{(\beta)}} \right] dz = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mu - \tilde{\mu}(z)}{\mu} \frac{\rho(z)}{\rho^{(\alpha)} - \rho^{(\beta)}} dz \,. \tag{9}$$

Из последнего видно, что для нахождения параметра  $\Delta z_{SL}^{(\sigma)}$ , а следовательно и  $\sigma_{SL}$  на плоской и искривленной границах необходимо знать два профиля локальных свойств  $\tilde{\mu}(z)$  и  $\rho(z)$  в пределах переходного слоя между сосуществующими объемными фазами. Их нахождение представляет собой самостоятельную (и довольно сложную) задачу. При этом необходимо иметь в виду, что плотности энергии и вещества в межфазном объеме не обязательно связаны друг с другом точно так же, как в объемной фазе. Учитывая эти трудности, вначале воспользуемся рядом модельных представляений.

Представления о разорванных связях в приближении ближайших соседей (локально-координационное приближение) широко и успешно применяются при рассмотрении поверхностных свойств (поверхностной энергии, поверхностного натяжения) на границе конденсированная фаза – пар (вакуум) в однокомпонентных системах вдали от критической точки. Последовательное применение этих представлений к границе твердое-жидкость даже при температуре тройной точки сопряжено со значительными трудностями. Для границы жидкость-пар принимается соотношение  $\int_{-\infty}^{\infty} \rho(z) dz = \rho_e d$ , где  $\rho_e$  – плотность объемной фазы, d – некое

расстояние, обеспечивающее численное равенство этого интеграла значению  $\rho_{e}d$ .

Для границы твердое тело-жидкость, где значения локальной плотности изменяются от  $\rho_s$  до  $\rho_L$ , по аналогии логично принять условие:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(z) dz \simeq \int_{0}^{d} (\rho_s - \rho_L) dz, \qquad (1.10)$$

где d – некоторая длина, обеспечивающая равенство этих двух интегралов при замене  $\rho(z)$  на  $\rho_s - \rho_L$ . При рассмотрении границы конденсированная фаза–пар в приближении ближайших соседей величина d принимается равной среднему межчастичному расстоянию в объемной фазе [24]. На границе двух конденсированных фаз по аналогии примем d равной толщине межфазного слоя  $\tau$ , которая выражается в виде  $\tau = \tau_s + \tau_L = (n_s d_s + n_L d_L)$ , где  $\tau_{\xi}$  – толщина части переходного слоя, расположенной со стороны объемной фазы  $\xi$  ( $\xi = \alpha$ ,  $\beta$ ) от эквимолекулярной разделяющей поверхности,  $d_{\xi}$  – среднее межчастичное расстояние в объемной фазе  $\xi$ ,  $n_s$  и  $n_L$  – числа монослоев. Примем также во внимание, что для жидких металлов вблизи температуры плавления допускается сохранение структуры предплавления твердого металла (это допущение успешно использовалось во многих работах, см. например [25–28]).

С учетом указанных выше допущений получаем из (9), при  $n_s = n_L = 1$ :

$$\Delta z_{sL}^{(\sigma)} = \frac{\Delta \overline{n}}{n} \left( 1 - \frac{\Delta \overline{n}}{n} \right) \frac{1}{N_0} \left( \overline{n}_{S(S)} \upsilon_S + \overline{n}_{S(L)} \upsilon_L \right) = B_{LV}^{(\sigma)} \left[ \left( \upsilon_S \right)^{1/3} + \left( \upsilon_L \right)^{1/3} \right], \tag{1.11}$$

где  $\overline{n}_{S(\xi)}$  – среднее число частиц на единицу поверхности фазы  $\xi$  на границе с паром,  $B_{LV}^{(\sigma)}$  – постоянная, зависящая от структуры предплавления,  $N_0$  – число Авогадро,  $\upsilon_{\xi}$  – молярный объем фазы  $\xi$ . Для основных структур предплавления металлов можно показать из статистических соображений [26], что  $(\Delta \overline{n}/n)\overline{n}_s = A_0 (D/A)^{2/3}$ , где  $A_0$  – постоянная, зависящая от структуры предплавления, которая равна 0,972 ·10<sup>15</sup>; 1,0546 ·10<sup>15</sup> и 1,64 ·10<sup>15</sup> соответственно для кубической объемноцентрированной, кубической гранецентрированной и гексагональной компактной структур. Для этих же структур соответственно постоянная  $B_{LV}^{(\sigma)}$  равна 0,0128 ·10<sup>-7</sup>; 0,014 ·10<sup>-7</sup> и 0,0204 ·10<sup>-7</sup>. При этом для ртути, имеющей ромбоэдрическую структуру предплавления,  $B_{LV}^{(\sigma)} \approx 0,0569 \cdot 10^{-7}$ . Согласие вычисленных значений  $\sigma_{SL\infty}$  улучшается, если учесть приближенно релаксацию поверхности на границе с вакуумом, что приводит вместо  $B_{LV}^{(\sigma)}$  к постоянной  $\overline{B}_{LV}^{(\sigma)} = f_0 B_{LV}^{(\sigma)}$ , где множитель  $f_0$  равен 1,12; 1,09; 1,00 и 1,04 для указанных выше структур предплавления. Параметр  $\Delta z_{x}^{(\sigma)}$  по одинаковой температуре в виде:

$$\Delta z_{st}^{(\sigma)(1)} = f_0 B_{LV}^{(\sigma)} \Big[ (\upsilon_s)^{1/3} + (\upsilon_L)^{1/3} \Big] = 2 \Big[ 1 - \frac{1}{6} \frac{\Delta D}{D} - \frac{1}{18} \Big( \frac{\Delta D}{D} \Big)^2 \Big] \Delta z_{LV}^{(\sigma)}, \tag{1.12}$$

или

$$\Delta z_{SL}^{(\sigma)(1)} = 4 \left[ 1 - \frac{1}{6} \frac{\Delta D}{D} - \frac{1}{18} \left( \frac{\Delta D}{D} \right)^2 \right] \delta_{LV},$$

где  $\delta_{LV}$  – длина Толмена на указанной границе, значения которой для 50 жидких металлов при температуре плавления приведены в [10].

Для межфазного натяжения на плоской границе твердое тело-жидкость, используя (1.12), получаем из (1.6)

$$\sigma_{SL\infty}^{(1)} = B_{SL}^{(\sigma)} \frac{\Delta D}{D} \left[ 1 + \frac{5}{6} \frac{\Delta D}{D} + \frac{7}{9} \left( \frac{\Delta D}{D} \right)^2 \right] \left( \frac{D_L}{A} \right)^{2/3} |\mu|, \qquad (1.13)$$

ИЛИ

$$\sigma_{SL\infty}^{(1)} = 2\frac{\Delta D}{D} \left[ 1 + \frac{5}{6} \frac{\Delta D}{D} + \frac{7}{9} \left( \frac{\Delta D}{D} \right)^2 \right] \sigma_{LV\infty}, \qquad (1.14)$$

где  $B_{st}^{(\sigma)} = 2f_0 B_{LV}^{(\sigma)}$ . Расчеты показывают, что для многих металлов лучшее согласие с наиболее надежными экспериментальными данными  $\sigma_{SL\infty}$  получается при условии  $n_s = n_L = 2$ .

Еще одна возможность получения выражений для  $\Delta z_{SL}^{(\sigma)}$  и  $\sigma_{SL\infty}$  связана с использованием соотношения  $d = (\omega \rho^{(\sigma)})^{-1}$ , где  $\omega$  – молярная поверхность, которая приводит к результату

$$\Delta z_{SL}^{(\sigma)} = \tilde{B}_{\sigma} \left( \frac{\upsilon_S \upsilon_L}{\upsilon_L - \upsilon_S} \right)^{1/3}, \qquad (1.15)$$

где  $\tilde{B}_{\sigma} = (1/f_0 N_0^{1/3}) \Delta \overline{n} / n (1 - \Delta \overline{n} / n)$  и составляет соответственно  $0,0173 \cdot 10^{-7}$ ,  $0,0174 \cdot 10^{-7}$ ,  $0,0222 \cdot 10^{-7}$  и  $0,0592 \cdot 10^{-7}$  для структур предплавления ОЦК, ГЦК, ГПУ и ртути.

Другим направлением для получения искомых соотношений является представление величины  $(\mu - \tilde{\mu})/\mu$  (оно аналогично, но не тождественно соотношению, используемому при получении уравнения Гирифалко и Гуда [29]):

$$\frac{\mu - \tilde{\mu}}{\mu} \simeq \frac{\mu - \tilde{\mu}_{S}}{\mu} + \frac{\mu - \tilde{\mu}_{L}}{\mu} - 2\Phi \sqrt{\frac{\mu - \tilde{\mu}_{S}}{\mu} \cdot \frac{\mu - \tilde{\mu}_{L}}{\mu}} = 2(1 - \Phi) \left(\frac{\Delta \mu}{\mu}\right)_{\xi V}, \tag{1.16}$$

 $\tilde{\mu}_{\xi}$  – химический потенциал, приведенный к изотропному давлению в объемной фазе  $\xi$  на границе с паром,  $(\Delta \mu/\mu)_{\xi V} = (\mu - \tilde{\mu}^{(\xi)})/\mu$ . В первом приближении для параметра  $\Phi$  может быть принято выражение, полученное в [11]. Следуя [1], можно принять для среднего значения плотности вещества в переходном слое

$$\overline{\rho}(z) = \rho^{(\sigma)} \simeq \left(\rho_s \tau_s + \rho_L \tau_L\right) / (\tau_s + \tau_L), \qquad (1.17)$$

В таком случае получаем:

$$\Delta z_{SL}^{(\sigma)} \simeq B_{SL}^{(\sigma)} \left[ 1 - \frac{1}{18} \frac{\Delta D}{D} - \frac{11}{36} \left( \frac{\Delta D}{D} \right)^2 \right] \left[ \upsilon_s^{1/3} + \upsilon_L^{1/3} \right].$$
(1.18)

Межфазное натяжение на плоской границе твердое тело-жидкость в однокомпонентной системе тогда будет выражаться в виде:

$$\sigma_{SL\infty} = 2B_{SL}^{(\sigma)} \left| \mu \right| \frac{\Delta D}{D} \left[ 1 + \frac{7}{9} \frac{\Delta D}{D} + \frac{23}{54} \left( \frac{\Delta D}{D} \right)^2 \right] \left( \frac{D_L}{A} \right)^{2/3}.$$
(1.19)

Величины  $\Delta z_{SL}^{(\sigma)}$  и  $\sigma_{SL\infty}$  можно найти с учетом профиля плотности вещества в переходном слое  $\rho(z)$ . В самом простейшем случае можно предположить постоянство первой производной  $\rho'(z)$  в переходном слое  $(d\rho/dz = const)$ . В таком случае, помещая начало координат в точке  $\rho(0) = (\rho_S + \rho_L)/2$ , будем иметь линейную функцию для плотности вещества:

$$\rho(z) = \frac{(\rho_s + \rho_L)}{2} + \frac{(\rho_L - \rho_s)}{\tau_o} z, \qquad (1.20)$$

где  $\tau_{\rho}$  – общая толщина переходного слоя, определяемая по плотности вещества. Вычисление интеграла (9) с использованием (1.16) и (1.20) приводит к результатам, совпадающим с (1.18) и (1.19) с точностью до второго слагаемого в квадратной скобке. В точках, где  $z = -\tau_{\rho}/2$  и  $z = \tau_{\rho}/2$ , первая производная  $d\rho/dz$  скачком меняется от своего постоянного значения до нуля, что является следствием приближенного характера функции (1.20). Аналогичным образом можно находить выражения для  $\Delta z_{SL}^{(\sigma)}$  и  $\sigma_{SL\infty}$  с использованием других, более реалистичных профилей плотности вещества (функция ошибок, экспоненциальная, гиперболический тангенс и др.).

Из изложенного выше следует, что при всех вариантах, рассмотренных выше, расстояние  $\Delta z_{SL}^{(\sigma)}$  между эквимолекулярной разделяющей поверхностью и разделяющей поверхностью, соответствующей условию  $\overline{F} = 0$ , пропорционально  $(v_s^{1/3} + v_L^{1/3})$ . Для межфазного натяжения на плоской границе твердое тело-жидкость при этом получаются выражения, отличающиеся только множителями в квадратных скобках, значения которых весьма близки к единице. Если пренебречь указанными выше отличиями скобок, получаем:

$$\Delta z_{st}^{(\sigma)} \simeq B_{st}^{(\sigma)} \left( \upsilon_s^{1/3} + \upsilon_t^{1/3} \right), \tag{1.21}$$

$$\sigma_{SL\infty} \simeq 2B_{SL}^{(\sigma)} \frac{\Delta D}{D} \left(\frac{D_L}{A}\right)^{2/3} |\mu|, \qquad (1.22)$$

где значение  $B_{st}^{(\sigma)}$  равно 0,0287·10<sup>-7</sup>, 0,03052·10<sup>-7</sup>, 0,0408·10<sup>-7</sup> и 0,1183·10<sup>-7</sup> соответственно для ОЦК, ГЦК, ГПУ структур предплавления и ртути. Из (22) получаем компактное и легко запоминающееся приближенное выражение для межфазного натяжения в виде:

$$\sigma_{SL\infty} \simeq 4 \frac{\Delta D}{D} \sigma_{LV\infty}. \tag{1.23}$$

Из (1.23) следует, что отношение межфазного натяжения на плоской границе кристалл—жидкость к поверхностному натяжению жидкости на плоской границе со своим насыщенным паром при температуре фазового равновесия определяется скачком плотности при плавлении твердого металла. Аналогичный вывод был сделан для металлов в [30].

Зависимость межфазного натяжения от размера твердой наночастицы, находящейся в равновесии в собственном расплаве в равновесных условиях, может быть рассчитана по формуле:

$$\sigma_{SL} \simeq \sigma_{SL\infty} \left[ 1 - \frac{\Delta z_{SL}^{(\sigma)}}{r} + \frac{1}{3} \left( \frac{\Delta z_{SL}^{(\sigma)}}{r} \right)^2 \right], \tag{1.24}$$

где значения  $\sigma_{SL\infty}$  и  $\Delta z_{SL}^{(\sigma)}$ , в свою очередь, находятся с использованием приведенных выше выражений. При этом для металлов, плавящихся с возрастанием плотности во всех этих выражениях, надо брать  $\Delta D/D$  и  $\Delta z_{sL}^{(\sigma)}$  с отрицательным знаком, а  $\sigma_{SL\infty}$  – с положительным знаком.

# 1.4. Результаты численных расчетов $\Delta z_{_{SL}}^{(\sigma)}$ , $\sigma_{_{SL\infty}}$ , $\sigma_{_{SL}}(r_e)$ и их краткое обсуждение

Нами рассчитаны значения  $\Delta z_{st}^{(\sigma)}$ ,  $\sigma_{sL\infty}$  и  $\sigma_{sL}(r)$  для 50 металлов при температуре плавления по формулам (1.18), (1.19) (1.24) соответственно. Все входные данные для чистых металлов, необходимые для расчетов, приведены в [10]. В табл. 2 приведены результаты численных расчетов. Там же указаны наиболее надежные литературные данные (экспериментальные и теоретические)  $\sigma_{sL\infty}$  этих же металлов, а также значения по скачкам плотности при фазовом переходе.

Из табл. 2 следует, что результаты расчетов межфазного натяжения поликристаллов металлов на плоской границе со своим расплавом при температуре плавления неплохо согласуются с литературными данными. Результаты теоретических расчетов расстояния  $\Delta z_{SL\infty}^{(\sigma)}$  также удовлетворительно согласуются с аналогичными данными, приведенными в табл. 1, которые получены с использованием экспериментальных данных  $\sigma_{SL\infty}$ .

Результаты расчетов по формулам (1.11) и (1.13) неплохо согласуются с теоретическими данными, полученными электронно-статистическим методом [30]. Более заметное расхождение наблюдается при сравнении их с результатами расчетов, приведенных в [14]. Довольно часто эти расхождения связаны со значениями объемных характеристик металлов, используемых в расчетах. Так, в [14] использовались в качестве входных данных коэффициенты упаковок для металлов  $\eta$ , а в настоящей работе при расчете использовались данные, полученные нами из статистических соображений для относительного числа недостающих соседей  $\Delta \overline{n}/n$ , ретикулярной плотности  $\overline{n}_s$  и характерного расстояния *d*. Использование еще одного входного параметра  $\eta$  (для ОЦК  $\eta = 0,68$ , ГЦК и ГПУ  $\eta = 0,74$  и для Hg  $\eta = 0,52$  [14]) приводит к возрастанию вычисленных нами значений  $\sigma_{SL\infty}$  и их лучшему совпадению с результатами эксперимента и вычислений в [14]. При этом, однако, надо иметь в виду, что использование коэффициентов упаковок  $\eta$  при вычислении с тех же единых позиций поверхностного натяжения жидких металлов  $\sigma_{LV\infty}$ , а не  $\sigma_{SL\infty}$ ).

Таблица 2

Расстояние  $\Delta z_{stx}^{(\sigma)}$  между эквимолекулярной разделяющей поверхностью и разделяющей поверхностью, соответствующей условию  $\overline{F} = 0$ , межфазное натяжение на плоской границе кристалл–расплав  $\sigma_{sL\infty}$  и металлической наночастицы сферической формы со своим расплавом при температуре плавления (расчет)

Me $\Delta D$ , %		$\Delta z^{(\sigma)}$ nm	$\sigma_{_{SL\infty}},  { m mJ/m^2}$			$\sigma_{\scriptscriptstyle SL}(r),{ m mJ/m^2}$									
стр.	D			SL <sup>∞</sup> ,					Ι	Радиус, nm					
пред.	пред. [31]	(1.18)	фор. (25)	лит. дан эксп.	ные [14] расч.	0,1	0,5	1	5	20	30	40	50	100	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
Lі ОЦК	1,57	0,136	26,94	30	35	6,92	20,28	23,45	26,21	26,76	26,82	26,85	26,87	26,90	
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	
К ОЦК	2,48	0,207	11,43	-	12	4,09	7,36	9,23	10,97	11,32	11,36	11,37	11,39	11,41	
Rb ОЦК	2,53	0,221	9,67	_	10	4,02	5,99	7,65	9,20	9,51	9,55	9,56	9,57	9,60	
Сs ОЦК	2,47	0,238	7,97	_	8	4,02	4,78	6,22	7,59	7,87	7,90	7,92	7,93	7,95	
Ве ОЦК	5,60	0,106	304,00	_	270	28,96	73,84	82,54	89,99	91,44	91,6	91,68	91,73	91,83	
Мд ГПУ	4,98	0,200	125,94	_	100	42,09	82,24	102,41	120,91	124,69	125,10	125,31	125,44	125,69	
Са ОЦК	3,20	0,172	48,89	_	62	13,02	33,99	40,96	47,23	48,47	48,61	48,68	48,73	48,81	
Sr ГЦК	3,72	0,199	49,92	_	52	16,41	32,71	40,66	47,96	49,42	49,59	49,67	49,72	49,82	
Ва ОЦК	1,88	0,198	24,14	_	44	7,85	15,86	19,69	23,20	23,90	23,98	24,02	24,04	24,09	
Си 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	
Аg 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	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Zn ГПУ	4,45	0,174	128,65	132	110	34,55	89,16	107,61	124,24	127,54	127,91	128,10	128,22	128,43
Сd ГПУ	4,45	0,195	88,82	87	73	28,15	58,71	72,64	85,40	87,96	88,24	88,39	88,47	88,65
Аl ГЦК	6,90	0,135	304,82	158±30	155	78,44	229,84	265,47	302,77	302,08	303,45	303,80	304,00	304,41
Ga ОЦК	-3,23	0,128	103,32		58	27,43	79,05	90,62	100,69	102,66	102,88	102,99	103,05	103,19
In ОЦК	2,25	0,144	52,45	_	34	13,17	38,78	45,25	52,07	51,95	52,20	52,26	52,30	52,38
Т1 ОЦК	2,77	0,149	49,64	_	43	12,41	36,27	42,59	48,17	49,27	49,39	49,45	49,49	49,57
Fe ОЦК	3,30	0,113	234,63	221	241	69,55	185,73	209,19	229,38	233,31	233,75	233,97	234,10	234,37
Со ГЦК	4,40	0,118	351,83	328	306	99,79	275,19	311,87	343,58	349,76	350,45	350,79	351,00	351,42
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
Rh ГШК	5,70	0,128	521,46	_	348	138,97	399,58	457,69	508,25	518,14	519,25	519,80	520,13	520,80
Рd 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
Ir ГЦК	4,80	,130	502,96	-	411	132,64	383,76	440,54	490,02	499,70	500,79	501,33	501,65	502,31
Рt 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
Ті ОЦК	2,50	0,129	152,91	_	207	40,39	116,76	133,98	151,92	151,59	152,25	152,41	152,51	152,71
Zr ОЦК	2,00	0,143	130,03	-	187	32,72	96,38	112,32	129,10	128,79	129,41	129,57	129,66	129,84
Hf ОЦК	5,00	0,139	380.83	_	271	96,62	284,50	330,20	370,31	378,19	379,07	379,51	379,77	380,30
V ОЦК	3,70	0,111	333.60	-	317	100,55	265,17	298,02	326,27	331,76	332,37	332,68	332,86	333,23
Nb ОЦК	3,10	0,131	224.33	-	347	58,68	170,56	196,15	218,50	222,86	223,35	223,59	223,74	224,03
Та ОЦК	5,00	0,130	560.24	_	415	147,50	427,16	490,54	545,79	556,60	557,81	558,42	558,78	559,51

Межфазное натяжение на границе твердое – жидкость в однокомпонентных...

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Сr ОЦК	6,10	0,114	428,58	_	293	125,23	337,98	381,41	418,84	426,13	426,94	427,35	427,59	428,08
Мо 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
Mn ГЦК	3,30	0,129	147,31	-	206	39,04	112,62	129,15	143,55	146,36	146,68	146,84	146,93	147,12
Re ОЦК	3,00	0,122	382,23	-	517	105,50	296,48	337,46	372,97	379,90	380,67	381,06	381,30	381,76
Sn ОЦК	2,70	0,147	76,79	62±10	62	19,22	56,42	66,05	74,56	76,23	76,42	76,51	76,57	76,68
Рb 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
Ві ОЦК	-3,42	0,157	56,07	55-80	69	14,11	40,32	47,74	54,33	55,63	55,78	55,85	55,89	55,98
Нg ромб	3,47	0,576	102,53	_	23	645,78	29,77	54,81	91,17	99,60	100,57	101,06	101,35	101,94
Ru ГЦК	7,00	0,126	761,52	-	389	204,74	585,47	669,50	742,46	756,72	758,32	759,12	759,60	760,56
Тb ОЦК	1,33	0,160	48,21	-	103	12,21	34,42	40,90	46,68	47,82	47,95	48,01	48,05	48,13
Os ОЦК	6,10	0,120	781,66	-	507	219,45	609,56	691,86	763,11	777,00	778,55	779,33	779,80	780,73
Се ОЦК	-0,65	0,158	22,96	-	50	5,79	16,47	19,52	22,24	22,78	22,83	22,86	22,88	22,92
Рr ОЦК	0,15	0,159	4,52	-	59	1,14	3,23	3,84	4,37	4,48	4,49	4,50	4,50	4,51
Nd ОЦК	0,45	0,160	13,83	_	65	3,50	9,89	11,74	13,72	13,68	13,75	13,77	13,78	13,81
Gd ОЦК	1,24	0,160	45,54	_	94	11,55	32,50	38,63	44,10	45,18	45,300	45,36	45,40	45,47
U ОЦК	2,00	0,135	125,42	-	108	32,26	94,55	109,22	122,06	119,85	124,85	124,99	125,08	125,25
La ОЦК	0,45	0,164	15,36	_	54	3,94	10,88	12,98	14,86	15,24	15,28	15,30	15,31	15.335

# 2. Межфазное натяжение наночастицы на поверхности натяжения в системе твердое теложидкость

2.1. Межфазное натяжение наночастицы сферической формы на границе твердое-жидкость в изотермических условиях с учетом характера кривизны

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  $[d\sigma/dr]_{r=r_s} = 0$ . Отвечающую 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 = const) нами получено выражение [4]

$$\left(\frac{d\sigma}{\sigma}\right)_T = \frac{dx}{x} - \frac{x^2 dx}{x^3 + 2x^2 + 2x + 2/3},$$
(2.1)

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  $(x^3 + 2x^2) \gg (2x + 2/3)$  из (2.1), следует известная формула Толмена:

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

где  $\sigma_{\infty}$  – поверхностное натяжение на плоской поверхности. Интегрирование (3.1) приводит к следующему уравнению [4]:

$$\sigma(r) = 0,0756\sigma_{\infty}r \frac{\exp\left(1,6439\operatorname{arctg}\left(\frac{1,2166r+0,8775\delta}{\delta}\right)\right)}{\left(r+0,5575\right)^{0,4424} \left(r^{2}+1,4425\delta r+1,1958\delta^{2}\right)^{0,2798}},$$
(2.2)

Отметим, что (2.2), 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. Аналогичное рассмотрение для системы с отрицательной кривизной (жидкая капля внутри твердой массивной фазы) приводит соответственно к выражениям [5]

$$\left(\frac{d\sigma}{\sigma}\right)_{T} = -\frac{2x^{2} + 2x + 2/3}{x^{3} - 2x^{2} - 2x - 2/3} \cdot \frac{dx}{x},$$
(2.3)

$$\sigma(r) = A_{-}\sigma_{\infty}r \frac{\exp\left\{0,1120 \operatorname{arctg}\left[\frac{3,5737r+1,4281\delta}{\delta}\right]\right\}}{\left|\left(r-2,7995\delta\right)^{0,7599}\left(r^{2}+0,7995r\delta+0,2381\delta^{2}\right)^{0,1201}\right|},$$
(2.4)

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

Из (3.2) следует, что в случае положительной кривизны  $(d\sigma/dr)_T > 0$  и  $\sigma$  является непрерывной функцией *r*. В случае отрицательной кривизны, как следует из (2.4), при  $r \rightarrow r_0 = 2,7995\delta$  величина  $\sigma$  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  $\sigma$  от *r* согласуется с представлениями о двухстадийной нуклеации [32], когда зависимость  $\sigma(r)$  характеризуется наличием резкого максимума (рис. 2 в [32]). В работе [33] методом функционала плотности предсказано существование максимума на графике  $\sigma$  от *r* для малых объектов.

Формулы (2.2) и (2.3) позволяют рассчитать в изотермических условиях не только зависимость поверхностного натяжения наночастицы на границе со своим насыщенным паром [4, 5], но и межфазное натяжение наночастицы на границе с макроскопической конденсированной фазой в однокомпонентной системе в изотермических условиях (твердая наночастица в собственном расплаве или жидкая нанокапля в твердой матрице того же вещества в равновесных условиях).

Для проведения численных расчетов по формулам (2.3) и (2.4) межфазного натяжения наночастицы на границе твердое–жидкость необходимо знать параметр  $\delta = \delta_{\infty}$ , равный расстоянию между эквимолекулярной разделяющей поверхностью и поверхностью натяжения на границе твердое–жидкость  $\left(\delta = \lim_{r \to \infty} (r_s - r)\right)$ . Отметим, что в пределе больших радиусов кривизны на квазиплоской поверхности значения межфазного натяжения на поверхности натяжения  $\sigma = \sigma_{\mu}$  и на эквимолекулярной разделяющей поверхности  $\sigma = \sigma_s$  стремятся к одному и тому же значению  $\sigma_{\infty}$ . При этом в соответствии с [34]

$$\sigma_s(r_s) \simeq \sigma_{\infty} \left( 1 - \frac{2\delta_{\infty}}{r_s} + \dots \right), \tag{3.5}$$

$$\sigma_e(r_e) \simeq \sigma_{\infty} \left( 1 - \frac{2\delta_{\infty}}{r_e} + \dots \right). \tag{3.6}$$

В таком случае для квазиплоской поверхности приближенно можно полагать  $\delta_{SL} \simeq \Delta z_{SL}^{(\sigma)}/2$ , где значения параметра  $\Delta z_{SL}^{(\sigma)}$  на границе твердое-жидкость были рассчитаны нами для 50 металлов при температуре плавления (табл. 2). С использованием этих значений параметра  $\delta$  можно рассчитать значения межфазного натяжения наночастиц в изотермических условиях на границе твердое-жидкость в однокомпонентных системах.

2.2. Межфазное натяжение наночастицы на границе твердое-жидкость в неизотермических условиях Формулы (2.2) и (2.4) позволяют находить межфазное натяжение на границе наночастицы с макроскопической фазой в конденсированном состоянии в однокомпонентной системе по известным значениям единственного параметра б. 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 твердоежидкость 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:

$$\omega d\sigma - \left(s^{(\alpha)} - s^{(\sigma)}\right) dT + \left(\upsilon^{(\alpha)} - \overline{\alpha}\upsilon^{(\sigma)}\right) dP^{(\alpha)} = 0, \qquad (2.7)$$

$$\left(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}\right)dT + \upsilon^{(\alpha)}dP^{(\alpha)} = 0, \qquad (2.8)$$

где  $\overline{\alpha} = \upsilon_{\alpha}^{(\sigma)} / \upsilon^{(\sigma)}$ ,  $\upsilon_{\alpha}^{(\sigma)}$  – часть молярного объема в межфазном слое  $\upsilon^{(\sigma)}$ , расположенная со стороны фазы  $\alpha$  от поверхности натяжения.

Эти соотношения совместно с уравнением

$$dP^{(\alpha)} = \frac{2}{r}d\sigma - \frac{2\sigma}{r^2}dr$$
(2.9)

позволяют получить следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{dx}{x} - \frac{x^2 dx}{x^3 + 2dx^2 + 2x + 2/3},$$
(2.10)

где  $x = r/\delta$ ,  $d = 1 + \frac{\upsilon_s}{\delta\Delta S_{\alpha\beta}} \frac{d\sigma_{sL}}{dT}$ ,  $\Delta S_{\alpha\beta}$  – энтропия фазового перехода,  $d\sigma_{sL}/dT$  – температурный коэффи-

циент межфазного натяжения вдоль линии равновесия  $\alpha$  и  $\beta$  фаз на диаграмме состояния однокомпонентной системы. Интегрирование (2.10) дает искомую формулу для случая положительной кривизны

$$\sigma_{SL}(r) = D_0 \sigma_{SL0} r \frac{\exp\left[\operatorname{Darctg}\left(\frac{2r+b\delta}{\delta\sqrt{4c-b^2}}\right)\right]}{\left(r+a\delta\right)^m \left(r^2+b\delta r+c\delta^2\right)^n},$$
(2.11)

где  $\sigma_{SL0}$  – межфазное натяжение на плоской границе твердое–жидкость при температуре плавления,  $D_0 = \exp\left[-D \operatorname{arctg}(\infty)\right], D = \sqrt{4c - b^2}, m = 1 - a, n = a/2$ . При этом значения a, b и c зависят от  $d = 1 + \Delta \delta/\delta$ , где  $\Delta \delta = \frac{\upsilon_s}{\Delta S_{sL}} \frac{d\sigma_{sL}}{dT}$  и находятся из совместного решения уравнений a + b = 2d, c + ab = 2, ac = 2/3.

Из совместного решения (2.11) и выражения, связывающего изменение температуры равновесия и давления в нанофазе  $dP^{(\alpha)}$  с изменением радиуса r

$$\frac{\Delta H_{\alpha\beta}(T)}{T\upsilon_{\alpha}(T)}\frac{dT}{dr} + \frac{2}{r}\frac{d\sigma}{dr} = \frac{2\sigma}{r^2},$$
(2.12)

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 (2.10), где  $d = 1 + \frac{\upsilon^{(\alpha)}}{\delta\Delta S_{\alpha\beta}} \frac{d\sigma_{sL}}{dT} \frac{B_0}{1+B_0}$ ,  $B_0 = \frac{\Delta H_{sL}}{\Delta H_{LV}} \frac{\Delta \upsilon_{LV}}{\Delta \upsilon_{sL}}$ . При этом сомножитель  $B_0/(1+B_0)$  очень близок к единице, что свидетельствует о приемлемости приближения

сомножитель  $B_0/(1+B_0)$  очень близок к единице, что свидетельствует о приемлемости приближения  $P^{(\beta)} \simeq \text{const}$ .

Дальнейшее улучшение расчетов по формуле (3.11) связано с учетом размерной зависимости  $\upsilon_s$ 

и  $\Delta S_{SL}$ , что, в свою очередь, может быть выполнено с использованием зависимости T(r) в рассматриваемой системе.

# 3. Уравнение состояния $\sigma_{SL} = f(\sigma_{SV}, \sigma_{LV})$ для плоского межфазного слоя

Теоретическое и экспериментальное исследование свойств межфазного слоя на границе двух конденсированных фаз ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), как отмечено выше, представляет значительные трудности, по сравнению с исследованием свойств свободных поверхностей этих фаз (на границе со своими насыщенными парами или малорастворимыми и малоадсорбируемыми газами). По этой причине предпринимаются усилия по получению соотношения (названное уравнением состояния), связывающего межфазное натяжение на границе двух конденсированных фаз  $\sigma^{(\alpha\beta)}$  с поверхностными натяжениями этих фаз на границе с паром  $\sigma^{(\alpha)}$  и  $\sigma^{(\beta)}$  [3].

Существование уравнения состояния  $\sigma^{(\alpha\beta)} = f(\sigma^{(\alpha)}, \sigma^{(\beta)})$ , конкретный его вид и степень универсальности подобного вида соотношений являются объектами пристального внимания [3, 35–38]. Простейшими уравнениями состояния являются соотношения, выражающие правило Антонова [3]

$$\sigma^{(\alpha\beta)} = \sigma^{(\alpha)} - \sigma^{(\beta)}, \qquad (3.1)$$

и уравнение, предложенное Рэлеем [39]:

$$\sigma^{(\alpha\beta)} = \sigma^{(\alpha)} + \sigma^{(\beta)} - 2\left(\sigma^{(\alpha)}\sigma^{(\beta)}\right)^{1/2}$$
(3.2)

или

$$\left(\sigma^{(\alpha\beta)}\right)^{1/2} = \left(\sigma^{(\alpha)}\right)^{1/2} - \left(\sigma^{(\beta)}\right)^{1/2}.$$
(3.3)

В последующем, следуя Гирифалко и Гуду [29, 40-45], были предложены уравнения состояния в виде:

$$\sigma^{(\alpha\beta)} = \sigma^{(\alpha)} + \sigma^{(\beta)} - 2\Phi \left(\sigma^{(\alpha)}\sigma^{(\beta)}\right)^{1/2}, \tag{3.4}$$

где множитель Ф назван параметром взаимодействия. Во многих работах были попытки теоретического расчета параметра Ф, в том числе на границе полиморфных фаз в металлах [45].

В настоящей работе для границы твердое тело-жидкость в однокомпонентной системе получено уравнение состояния вида (3.4) и найдено аналитическое выражение для параметра взаимодействия, в котором содержатся только  $\sigma^{(\alpha)}$  и  $\sigma^{(\beta)}$ .

На плоской границе с разреженным паром (или вакуумом) из (1.9) имеем:

$$\Delta z = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ 1 - \frac{\tilde{\mu}(z)}{\mu} \right] \frac{\rho(z)}{\rho} dz , \qquad (3.5)$$

где *р* – плотность конденсированной фазы.

В локально-координационном приближении обычно допускается равенство [3]  $\frac{u-\overline{u}(z)}{u} \approx \frac{\Delta n}{n}$ , где  $u \equiv u^{(\xi)}$  и  $\overline{u}(z)$  – внутренняя энергия одного моля в объемной фазе и ее среднее значение для переходного слоя,  $\Delta n = n - n^{(\sigma)}$ , *n* и  $n^{(\sigma)}$  – координационные числа в объеме и на поверхности. В таком случае будем иметь:  $\frac{\mu - \tilde{\mu}}{\mu} = \overline{\alpha} \frac{u - \overline{u}}{u}$ . Величина  $\overline{\alpha}$  может быть оценена с использованием уравнения Гиббса –

Гельмгольца, связывающего поверхностную энергию с поверхностным натяжением и его температурным коэффициентом, выражаемым в свою очередь через энтропии на поверхности и в объеме [1]. Результаты численных расчетов для 50 жидких металлов показывают, что при температуре плавления усредненное значение этой величины близко к отношению координационных чисел на поверхности и в объеме  $\bar{\alpha} \approx 1 - \Delta \bar{n}/n$ , где  $\Delta \bar{n}/n$  – среднее значение относительного числа недостающих соседей на поверхности, которое рассчитывается для основных структур предплавления исходя из статистических соображений [26, 46]. При вычислении интеграла в (3.5) учтем, что в рамках используемого нами термодинамического метода Гиббса и выборе в качестве разделяющей поверхности эквимолекулярной по-

верхности  $\int_{0}^{\tau_{\rho}} \frac{\rho(z)}{\rho} dz = \int_{0}^{\tau_{\rho}^{(\kappa)}} \frac{\rho}{\rho} dz = \tau_{\rho}^{(\kappa)}$ , где  $\tau_{\rho}$  – общая толщина поверхностного слоя,  $\tau_{\rho}^{(\kappa)}$  – толщина поверх-

ностного слоя со стороны конденсированной фазы до эквимолекулярной разделяющей поверхности, в пределах которой в соответствии с гиббсовским подходом принимается  $\rho(z) = \rho$ . Расчеты поверхностного натяжения жидких металлов показывают, что вполне удовлетворяющее совпадение ( $\Delta \sigma / \sigma \le 5$ %) с опытными данными имеет место при условии  $\tau_{\rho}^{(\kappa)} = (\upsilon/N_0)^{1/3}$ ,  $N_0$  – число Авогадро, которое неоднократно использовалось многими авторами [3, 48]. В окончательном виде для  $\Delta z$  получаем

$$\Delta z = B \upsilon^{1/3}, \tag{3.6}$$

где постоянная *B* равна соответственно  $0,128 \cdot 10^{-8}$ ,  $0,140 \cdot 10^{-8}$  и  $0,204 \cdot 10^{-8}$  (о в см<sup>3</sup>) для кубической объемноцентрированной, кубической гранецентрированной и гексагональной структур предплавления. В локально-координационном приближении для межфазной границы твердое тело – собственный расплав имеет место соотношение, аналогичное (3.6) с теми же коэффициентами *B*, где  $v^{1/3} = (v^{(\alpha)})^{1/3} + (v^{(\beta)})^{1/3}$ .

С учетом изложенного выше получаем

$$\sigma_{SL} = \left(\frac{\sigma_{SV}}{\Delta z_{SV}} - \frac{\sigma_{LV}}{\Delta z_{LV}}\right) \Delta z_{SL}^{(\sigma)} = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} - 2\Phi \left(\sigma_{SV} \sigma_{LV}\right)^{1/2}, \qquad (3.7)$$

где:

$$\boldsymbol{\Phi} = \left(\frac{\boldsymbol{\sigma}_{LV}}{\boldsymbol{\sigma}_{SV}}\right)^{1/2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\boldsymbol{\sigma}_{LV}}{\boldsymbol{\sigma}_{SV}} - \frac{\boldsymbol{\sigma}_{SV}}{\boldsymbol{\sigma}_{LV}}\right),\tag{3.8}$$

 $\sigma_{SL}$ ,  $\sigma_{SV}$ ,  $\sigma_{LV}$  относятся соответственно к границам твердое-жидкость, твердое-пар, жидкость-пар.

Из приведенных выше соотношений можно также получить:

$$\sigma_{SL} = \left(\frac{\sigma_{SV}}{\Delta z_{SV}^{(\sigma)}} - \frac{\sigma_{LV}}{\Delta z_{LV}^{(\sigma)}}\right) \Delta z_{SL}^{(\sigma)}, \qquad (3.9)$$

97

где величины, стоящие в скобках, относятся к границам твердое-пар (SV) и жидкость-пар (LV). Если допустить, что  $\Delta z_{SV}^{(\sigma)} \simeq \Delta z_{LV}^{(\sigma)} \simeq \Delta z_{SL}^{(\sigma)}$ , то из последнего следует уравнение (3.1), выражающее правило Антонова. При всех других соотношениях между параметрами  $\Delta z_{SV}^{(\sigma)}$ ,  $\Delta z_{LV}^{(\sigma)}$  и  $\Delta z_{SL}^{(\sigma)}$  получаются уравнения типа уравнения Гирифалко и Гуда (3.4), где множитель Ф выражается через  $\sigma_{SV}$  и  $\sigma_{LV}$ . При  $\Phi \simeq 1$  имеет место уравнение Рэлея (3.2) или (3.3). При выполнении условия  $\Delta z_{SL}^{(\sigma)} \simeq \Delta z_{SV}^{(\sigma)} + \Delta z_{LV}^{(\sigma)}$  для параметра Ф получаем выражение, совпадающее с (3.8). Таким образом, выполнение условия аддитивности для этих параметров приводит к уравнению состояния, совпадающему с уравнением (3.7), полученному в локально-координационном приближении при условии бимонослойности межфазного слоя на границе твердое–жидкость (по монослою со стороны каждой объемной фазы от разделяющей поверхности). Используя (3.6), можно получить:

$$\Phi \simeq 1 - \frac{\Delta D}{D} - \frac{4}{9} \left(\frac{\Delta D}{D}\right)^2.$$
(3.10)

Лучшее согласие с наиболее надежными литературными данными при расчете  $\sigma = \sigma_{SL\infty}$  в ряде случаев дает приближение  $\Delta z_{SL}^{(\sigma)} \simeq 2 \left( \Delta z_{SV}^{(\sigma)} + \Delta z_{LV}^{(\sigma)} \right)$ . При этом для параметра  $\Phi$  имеет место выражение

$$\Phi = \frac{\sigma_{LV}}{\sigma_{SV}} - \frac{\sigma_{SV}}{\sigma_{LV}} + \frac{1}{2} \left[ 3 \left( \frac{\sigma_{LV}}{\sigma_{SV}} \right)^{1/2} - \left( \frac{\sigma_{SV}}{\sigma_{LV}} \right)^{1/2} \right], \qquad (3.11)$$

что приводит к соотношению

$$\Phi \simeq 1 - 2\frac{\Delta D}{D} - \frac{5}{18} \left(\frac{\Delta D}{D}\right)^2. \tag{3.12}$$

Нами проведены расчеты для 50 металлов с использованием полученных соотношений при температуре плавления  $T_{nn}$ . В качестве примера в табл. 3 приведены результаты расчетов параметра взаимодействия, поверхностного натяжения в жидкой  $\sigma_L$  и твердой  $\sigma_S$  фазах, а также межфазного натяжения для ряда тугоплавких металлов. Данные, используемые при проведении расчетов, приведены в табл. 3 (по давлению пара рассчитывается химический потенциал [47]). Расчетные данные для  $\sigma_L$  согласуются с рекомендуемыми значениями [13] в пределах 5 %. Значения параметра взаимодействия этих металлов лежат в интервале от 0,94 до 0,98, причем 72 % значений  $\Phi$  попадает в интервал от 0,95 до 0,97. Отношения  $\sigma_{SL}/\sigma_{LV}$  лежат в интервале от 0,04 до 0,12, причем ~73 % значений попадает в интервал от 0,05 до 0,10, как указывается в [30] для металлов.

Литературные данные по межфазному натяжению металлов, указанные в табл. 3, получены расчетным путем. Нам неизвестны для этих металлов экспериментальные данные  $\sigma_{st}$  на границе твердого металла со своим расплавом при температуре тройной точки. Данные для первых шести металлов (от Ті до W), приведенные в столбце 10 табл. 3, взяты из работы [48], для остальных пяти металлов рассчитаны нами по формуле, приведенной в [48]. В столбце 12 этой таблицы приведены данные из обзорной работы [14]. Нетрудно видеть, что за исключением Nb, все расчетные данные [14] превосходят результаты остальных работ. Это может быть связано с используемыми входными данными, а также с тем, что данные [14] могут относиться к поверхностной энергии (а не к поверхностному натяжению). Результаты расчетов настоящей работы для шести металлов (Ti, V, Nb,Zr, Mn, Re) меньше аналогичных данных, рассчитанных по формуле из [48]. Для остальных 5 металлов табл. 3, данные, полученные по формуле (3.7) и (3.8), превосходят аналогичные данные работы [48]. Эта разница связана со значениями используемых входных данных, а также с тем, что в настоящей работе значения поверхностного натяжения  $\sigma_{SV}$  и  $\sigma_{LV}$  рассчитывались по формуле (3.12) с использованием данных, приведенных в табл. 3 (отношение  $\sigma_{sv}/\sigma_{Lv}$  определяется скачком плотности при фазовом переходе). В работе [48] использовалась формула, где отношение  $\sigma_{_{SV}}/\sigma_{_{LV}}$  определяется скачком плотности и отношением теплот сублимации и испарения. Для Ті наши данные расходятся с результатами [53], но вполне согласуются с данными [49]. Аналогичное имеет место и для Nb.

# Таблица 3

Me	Δ	тк	$D = r/c M^3$	D MM DT CT	$\Delta D$ ,		σ	σ	σ	Литературные данные $\sigma_{SL}$ , $_{M\!\mathcal{I}\mathcal{H}}/_{M^2}$			
(стр. пред.) [26]	[51]	[52]	[13]	[52]	D <sub>T</sub> [31]	Φ	$\mathcal{O}_{LV}$ мДж $/ M^2$	о <sub>SV</sub> , мДж/м <sup>2</sup>	$O_{SL}$ , мДж/ $M^2$	[48]	[14]	[55] [56]	
Ті ОЦК	47,88	1941	4,10	3,41.10-3	0,025	0,975	1340	1362	66,7	137	207; 166; 235	72,7 [49]	
V ОЦК	50,94	2190	6,90	$2,40 \cdot 10^{-2}$	0,037	0,980	1953	2000	141,7	161	317; 268; 397	102 [49]	
Nb ОЦК	92,91	2740	7,57	8,97.10-4	0,031	0,951	2006	2047	123,7	163	62;46;65	120 [49]	
Сr ОЦК	52,00	2163	6,16	4,48	0,061	0,964	1474	1534	179,5	103	293; 240; 340	99,1[49]	
Мо ОЦК	95,94	2893	9,33	3,47.10 <sup>-2</sup>	0,040	0,970	2117	2173	168,3	142	464; 388; 548	119,8 [50] 150 [49]	
W ОЦК	183,85	3653	16,65	3,16.10 <sup>-2</sup>	0,055	0,951	2683	2780	292,5	177	510; 417; 590	119 [50] 145 [49]	
Zr ОЦК	91,22	2128	5,70	2,19.10-5	0,020	0,941	1411	1430	56,2	89,8	187; 152; 216	—	
Нf ОЦК	178,49	2500	12,00	$1,03 \cdot 10^{-3}$	0,050	0,961	1663	1718	165,0	121,8	271; 231; 326	—	
Та ОЦК	180,95	3287	15,00	5,68·10 <sup>-3</sup>	0,050	0,947	2034	2101	200,8	149,6	415; 346; 485	—	
Mn ОЦК	54,94	1517	5,72	9,20·10 <sup>-1</sup>	0,033	0,968	1072	1095	70,4	101,8	206; 150; 212	_	
Re ОЦК	186,21	3460	18,40	$2,99 \cdot 10^{-2}$	0,03	0,968	2726	2786	179,0	217,9	517; 419; 531	_	

Результаты расчетов параметра взаимодействия  $\Phi$  и межфазного натяжения  $\sigma_{\scriptscriptstyle SL}$ для металлов

### 4. Характеристики границ раздела в случае трехфазного равновесия в макро- и наносистемах

5.1. Работа адгезии, краевой угол смачивания, коэффициент растекания и треугольник Неймана в однокомпонентных макросистемах

Соотношения, полученные в настоящей работе для межфазного натяжения на границе твердоежидкость  $\sigma_{SL}$  совместно с соотношениями, полученными нами с тех же позиций для поверхностного натяжения на границе конденсированная фаза – насыщенный пар ( $\sigma_{SV}$ ,  $\sigma_{LV}$ ) [4, 5, 9–11] позволяют решить ряд задач, представляющих научный и практический интерес. Обратимся сначала к трехфазному равновесию макроскопических фаз (*S*–*L*–*V*) при температуре тройной точки. Работа адгезии на границе капля – твердая подложка может быть рассчитана по формуле Дюпре:

$$W = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} - \sigma_{SL}. \tag{4.1}$$

Исходя из самых простых соотношений (пренебрегая малыми членами), связывающих слагаемые в (4.1), можно получить выражение для грубой оценки работы адгезии в однокомпонентной системе в виде

$$W \simeq 2\sigma_{LV} \left( 1 - \frac{5}{3} \frac{\Delta D}{D} \right). \tag{4.2}$$

Коэффициент растекания капли по подложке может быть рассчитан по формуле Гаркинса

$$K_p = \sigma_{SV} - \sigma_{LV} - \sigma_{SL}. \tag{4.3}$$

При таком же приближении, что и при получении (4.2), имеем:

$$K_p \simeq -\frac{10}{3} \frac{\Delta D}{D} \sigma_{LV} \,. \tag{4.4}$$

Краевой угол смачивания недеформируемой твердой подложки жидкой каплей  $\theta$  может быть рассчитан по формуле Юнга

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos\theta \,. \tag{4.5}$$

Оценка θ в таком же приближении в однокомпонентной системе, содержащей три макроскопические фазы, может быть произведена в виде:

$$\theta \simeq \arccos\left(1 - \frac{10}{3}\frac{\Delta D}{D}\right).$$
 (5.6)

По формулам (4.1), (4.3) и (4.5) были проведены расчеты W, K<sub>p</sub> и  $\theta$  для ряда тутоплавких металлов с использованием данных  $\sigma_{SV}$ ,  $\sigma_{LV}$  и  $\sigma_{SL}$ , вычисленных нами расчетным путем. Результаты расчетов приведены в табл. 4. Расчеты по приближенным соотношениям (4.2), (4.4) и (4.6) приводят к близким значениям для этих величин.

Таблица 4

Результаты численных расчетов работы адгезии W, краевого угла смачивания θ, коэффициента растекания K<sub>p</sub>, сторон и углов треугольника Неймана тугоплавких металлов при температуре плавления

Me	W, мЛж/м <sup>2</sup>	θ, град	-К <sub>р</sub> , мЛж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{SV}$ ,	$\sigma_{LV}$ ,	$\sigma_{SL}$ ,	$\pi - \alpha$ ,	$\pi - \beta$ ,	$\pi - \gamma$ ,
	мдж/м	трид.	мджи	мдж/м	мдж/м	мдж/м	трад.	трад.	трад.
Ti	2541,8	25	130,17	1358,74	1336	152,91	6	96	78
Zr	2889,5	22	110,57	1454,46	1435	130,03	5	97	78
Hf	2937,9	36	324,09	1687,74	1631	380,83	13	92	75
V	3638,7	37	287,33	2012,27	1963	336,60	10	93	77
Nb	3844,4	24	181,62	2055,71	2013	224,33	6	98	76
Та	4329,4	36	476,65	2486,59	2403	560,24	12	93	75
Cr	2646,5	40	363,53	1570,05	1505	428,58	16	90	74
Mo	3983,1	32	338,93	2220,62	2161	398,55	10	102	68
W	4848,1	38	595,95	2826,62	2722	700,57	14	92	74
Mn	2015,1	27	122,90	1093,41	1069	147,31	8	95	77
Re	5489,4	28	322,62	2965,61	2906	382,23	7	96	77

Данные численных расчетов и приближенное соотношение (4.4) показывают, что коэффициент растекания Гаркинса является отрицательной величиной. Это соответствует выводу, сделанному Дж. Роулинсоном и Б. Уидом [53] о том, что разность  $\sigma_{sv} - (\sigma_{Lv} + \sigma_{sL})$ , фигурирующая в (4.3), когда натя-

жения на всех трех границах (твердое–пар, жидкость–пар, твердое–жидкость) являются истинно межфазными натяжениями, измеренными при полном взаимном насыщении фаз, никогда не может быть положительной вопреки противоположным сообщениям (см. с. 250 в [53]).

Результаты вычислений краевого угла смачивания недеформируемого твердого тела собственным расплавом для 11 тугоплавких металлов, приведенные в табл. 4, свидетельствуют о неполном смачивании в такой системе, что представляет интерес при рассмотрении процессов зародышеобразования и роста кристаллов. В этой же таблице приведены найденные нами полные данные по двугранным углам между межфазными поверхностями в случае трехфазного равновесия в однокомпонентной металлической системе при температуре плавления. При этом использованы соотношения, связывающие межфазные натяжения  $\sigma_{SV}$ ,  $\sigma_{LV}$ ,  $\sigma_{SL}$  и краевые углы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  на всех трех поверхностях в соответствии с теоремой косинусов

$$\sigma_{\mu\nu} + \sigma_{\mu\nu} \cos\beta + \sigma_{\mu\nu} \cos\alpha = 0, \qquad (4.7)$$

$$\sigma_{LV}\cos\beta + \sigma_{SL} + \sigma_{SV}\cos\gamma = 0, \qquad (4.8)$$

$$\sigma_{LV}\cos\alpha + \sigma_{SL}\cos\gamma + \sigma_{SV} = 0.$$
(4.9)

В случае, когда твердая фаза не деформируема, имеет место уравнение Юнга ( $\gamma = \pi$ ,  $\alpha + \beta = \pi$ ). Нетрудно видеть, что  $\alpha + \beta + \gamma = 2\pi$ . Приближенная оценка дает для указанных углов

$$\cos\beta \simeq \frac{1}{6} - 2\frac{\Delta D}{D},\tag{4.10}$$

$$\cos\gamma \simeq -\left(\frac{1}{6} + 2\frac{\Delta D}{D}\right),\tag{4.11}$$

$$\cos\alpha \approx 8 \left(\frac{\Delta D}{D}\right)^2 - 1. \tag{4.12}$$

Межфазные натяжения и дополнения краевых углов позволяют построить треугольник Неймана. На рис. 1 (а, б, в) приведены такие треугольники для Hf, Mo и W, построенные с использованием соответствующих данным табл. 4.



### 4.2. Смачивание, растекание и адгезия в однокомпонентных наносистемах

Рассмотрим однокомпонентную систему, состоящую из макроскопической твердой фазы (S), жидкой нанокапли собственного расплава (L) с радиусом эквимолекулярной разделяющей поверхности r и макроскопической паровой фазы (V) при температуре тройного равновесия. В такой системе поверхностное натяжение на двух поверхностях (LV, SL) будет зависеть от радиуса нанокапли  $\sigma_{LV}(r)$  и  $\sigma_{SL}(r)$ , а для твердой фазы (S) на границе с паром можно использовать макроскопическое значение  $\sigma_{SV\infty}$ . Будем предполагать для рассматриваемой системы справедливость формул Дюпре (4.1), Гаркинса (4.3), Юнга (4.5), а также соотношений (4.7), (4.8) и (4.9), где фигурируют  $\sigma_{LV}(r)$ ,  $\sigma_{SL}(r)$  и  $\sigma_{SV\infty}$ . Нетрудно видеть, что от радиуса нанокапли будут зависеть также краевые углы смачивания  $\alpha(r)$ ,  $\beta(r)$  и  $\gamma(r)$  в (4.7), (4.8) и (4.9), а также  $\theta(r)$ , в (4.5).

В работе [10] нами получено выражение для поверхностного натяжения сферической наночастицы, находящейся в равновесии со своим насыщенным паром, которое имеет вид:

$$\sigma_{LV}(r) \simeq \sigma_{LV\infty} \left[ 1 - \frac{\Delta z_{LV}^{(\sigma)}}{r} + \frac{1}{3} \left( \frac{\Delta z_{LV}^{(\sigma)}}{r} \right)^2 \right], \tag{4.13}$$

где  $\sigma_{LV\infty}$  – макроскопическое значение поверхностного натяжения жидкости,  $\Delta z_{LV}^{(\sigma)}$  – расстояние между эквимолекулярной разделяющей поверхностью и разделяющей поверхностью, соответствующее условию равенства нулю избыточной свободной энергии  $\overline{F} = 0$ . В этой же работе [10] предложен метод расчета параметра  $\Delta z_{LV}$  и вычислены его значения для 50 жидких металлов при температуре плавления.

В настоящей работе (раздел 2) нами получено уравнение для размерной зависимости межфазного натяжения на границе твердое–жидкость в однокомпонентной системе (2.24). Подчеркнем еще раз, что в (4.13) и (1.24) в качестве размера частицы фигурирует радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности, соответствующей условию  $\bar{N} = 0$  ( $\bar{N} = N - N^{(\alpha)} - N^{(\beta)}$ , N,  $\bar{N}$  – соответственно полное и избыточное число частиц по обе стороны от указанной разделяющей поверхности) и само поверхностное натяжение относится к эквимолекулярной разделяющей поверхности. Укажем также, что  $\Delta z_{LV}^{(\sigma)}$  и  $\Delta z_{SL}^{(\sigma)}$  относятся к предельному случаю, когда  $r \to \infty$ . Значения параметра  $\Delta z_{SL}^{(\sigma)}$ , характеризующего структуру межфазного слоя на границе твердое–жидкость, вычислены нами для 50 металлов при температуре плавления и приведены в табл. 2 настоящей работы.

Таким образом, зная значения  $\Delta z_{LV}^{(\sigma)}$  и  $\Delta z_{SL}^{(\sigma)}$ , можно найти по формулам (4.13) и (4.14) значения  $\sigma_{_{LV}}(r)$  и  $\sigma_{_{SL}}(r)$  в зависимости от радиуса наночастицы, а затем по формулам (4.1), (4.3), (4.5), (4.7), (4.8) и (4.9) вычислить соответственно работу адгезии наночастицы на границе с макроскопической твердой фазой из того же вещества, что и наночастица W(r), коэффициент растекания нанокапли по такой подложке  $K_n(r)$ , краевой угол смачивания недеформируемой подложки нанокаплей  $\theta(r)$ , и углы, под которыми встречаются все три фазы с учетом деформации подложки. Такие полные сведения по размерным зависимостям межфазных характеристик для трехфазного равновесия можно получить для любого металла. В качестве примера в табл. 5 приведем результаты наших расчетов для калия. Все величины, указанные в этой таблице, в том числе  $\sigma_{LV\infty} = 101 \, M \mathcal{I} \mathcal{H} c / M^2$  и  $\sigma_{SL\infty} = 11,43 \, M \mathcal{I} \mathcal{H} / M^2$ , с помощью которых потом затем находятся  $\sigma_{LV}(r)$  и  $\sigma_{SV}(r)$ , найдены нами расчетным путем по соответствующим формулам, приведенным выше в настоящей работе и в работе [10]. Из этих данных следует, что при изменении радиуса нанокапли от макроскопического значения до 1 нм работа адгезии изменяется незначительно  $((W_{\infty} - W(r))/W_{\infty} \simeq 1,25 \%)$ . Нетрудно понять, что это является следствием того, что  $\sigma_{SL}(r)$  и  $\sigma_{LV}(r)$  входят в формулу Дюпре (4.1) с противоположными значениями. Коэффициент растекания по Гаркинсу  $K_{p}(r)$ , где указанные выше величины входят в формулу (4.3) с одинаковыми знаками, изменяется в указанном интервале довольно значительно  $((K_{p\infty} - K_p(r))/K_{p\infty} \approx 70,1 \%)$ . Относительное изменение краевого угла смачивания без учета деформации подложки в также достаточно велико и составляет около 44 %. С изменением размера нанокапли на собственной подложке с учетом деформации подложки изменяются также углы в треугольнике Неймана  $\alpha' = \pi - \alpha$ ,  $\beta' = \pi - \beta$  и  $\gamma' = \pi - \gamma$ . При этом угол  $\alpha$  между векторами  $\vec{\sigma}_{SV}$  и  $\vec{\sigma}_{LV}$  изменяется незначительно при изменении радиуса частицы от бесконечности до одного нанометра.

Таблица 5

Размерные зависимости работы адгезии W(r), коэффициента растекания Гаркинса  $K_p(r)$ , краевого угла смачивания  $\theta(r)$  и краевых углов  $\alpha(r)$ ,  $\beta(r)$  и  $\gamma(r)$ , под которыми встречаются три фазы на линии трехфазного равновесия с участием нанокапли металла (расчет) для калия

Радиус,		Ν	иДж/м <sup>2</sup>		Градусы, минуты						
HM	$\sigma_{\scriptscriptstyle LV}$	$\sigma_{\scriptscriptstyle S\!L}$	W	-K <sub>p</sub>	θ	α	β	γ			
1	96,39	9,23	189,87	2,91	14°5′	176°6′	48°39′	135°7′			
2	98,68	10,23	191,10	6,26	20°29′	174°30′	69°44′	115°43′			
5	100,07	10,07	191,81	8,33	23°27′	174°0′	79°5′	106°55′			
10	100,53	11,02	192,05	9,02	24°21′	173°48′	81°55′	104°19′			
20	100,77	11,32	192,16	9,38	24°53′	173°42′	83°19′	103°0′			
30	100,84	11,36	192,19	9,49	25°6′	173°41′	83°43′	102°37′			
40	100,88	11,37	192,22	9,54	25°8′	173°37′	83°53′	102°25′			
50	100,91	11,39	192,23	9,59	25°13′	173°37′	84°7′	102°11′			
8	101,00	11,43	192,28	9,72	25°20′	173°36′	84°37′	101°46′			

Угол  $\gamma$  между векторами  $\vec{\sigma}_{SL}$  и  $\vec{\sigma}_{SV}$ , который равняется  $\pi$  при отсутствии деформации подложки, изменяется от 102° для квазиплоской поверхности до 135° для капли с радиусом один нанометр  $((\gamma_{\infty} - \gamma(r))/\gamma_{\infty} \approx -32,3\%)$ . Из этих данных следует, что с уменьшением размера капли усиливается деформация под действием капиллярных сил. Угол  $\beta$  между векторами  $\vec{\sigma}_{LV}$  и  $\vec{\sigma}_{SL}$  в указанном интервале размеров также изменяется довольно значительно  $((\beta_{\infty} - \beta(r))/\beta_{\infty} \approx 41,7\%)$ .

### Заключение

В рамках термодинамики поверхностных явлений Гиббса получены новые соотношения для размерной зависимости межфазного натяжения на поверхности натяжения на границе твердое–жидкость в однокомпонентных системах с учетом характера кривизны (положительная, отрицательная). Рассмотрение проведено отдельно для условий, когда фиксируется температура (условие, которое используется при получении дифференциального уравнения Гиббса – Толмена – Кенига – Баффа) и давление в макроскопической фазе (внешнее давление). Получено также приближенное выражение для межфазного натяжения, относящееся к эквимолекулярной разделяющей поверхности, на искривленной границе твердое–жидкость. Найдено аналитическое выражение для расстояния между эквимолекулярной разделяющей поверхностью и разделяющей поверхностью нулевой избыточной свободной энергии  $\Delta z_{SL}^{(\sigma)}$ , входящего в формулу для межфазного натяжения на искривленной границе (аналог длины Толмена). Из полученного уравнения, в предельном случае, соответствующем плоской границе, получается новое уравнение для межфазного натяжения на границе твердое–жидкость в однокомтонутельной границе, получается новое уравнение для межфазного натяжения на соответствующем плоской границе, получается новое уравнение для межфазного натяжения на границе твердое–жидкость в однокомпонентной системе. Результаты расчетов по этому уравнению удовлетворительно совпадают с наиболее надежными экспериментальными и расчетными.

Показано существование и получено в аналитическом виде уравнение состояния, связывающее межфазное натяжение на границе двух конденсированных фаз с поверхностным натяжением этих фаз на границе со своими насыщенными парами в однокомпонентной системе. Установлено, что для межфазной энергии не существует аналогичного уравнения состояния.

Соотношения, найденные для поверхностного натяжения на всех трех границах сосуществующих в равновесии фаз, позволили рассчитать размерные зависимости других важных термодинамических характеристик границ раздела, в том числе работы адгезии, коэффициента растекания, краевого угла смачивания при отсутствии деформации твердой подложки и краевых углов между локально-плоскими межфазными поверхностями.

С использованием полученных выражений проведены численные расчеты указанных выше термодинамических характеристик границ раздела в однокомпонентных макро- и наносистемах для 50 металлов.

### Литература

1. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.

2. Русанов А.И. //Доклады АН СССР. – 1981. – Т. 261, № 3. – С. 700–703

3. Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензиометрия. - СПб.: Химия, 1994. - 398 с.

4. Шебзухов З.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Поверхность. Синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – №11. – С. 102–106.

5. Шебзухов З.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Поверхность. Синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 12. – С. 94–98.

6. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Известия РАН. Серия Физическая. – 2007. – Т. 71, № 5. – С. 755–757.

7. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Известия РАН. Серия Физическая. – 2008. – Т. 72, № 10. – С. 1424–1426.

8. Shebzukhova M.A., Shebzukhov A.A. // Journal of physics: Conference series. - 2008. - 98. - 062025.

9. Шебзухов З.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Известия РАН. Серия Физическая. – 2009. – Т. 73, № 7. – С. 983–986.

10. Шебзухова М.А., Шебзухов З.А., Шебзухов А.А. // Известия РАН. Серия Физическая. – 2010. – Т.74, № 5. – С. 751–758.

11. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Известия РАН. Серия физическая. – 2010. – Т. 74, № 8. – С. 1238–1242.

12. Shebzukhova M.A., Shebzukhov A.A. XIV liquid and amorphous metals conference. - Roma, 2010. - P. 132.

13. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.

14. Jiang Q., Li H.M. // Surface Science Reports. - 2008. - № 63. - P. 427-464.

15. Скрипов В.П., Файззулин М.З. Фазовые переходы кристалл-жидкость-пар и термодинамическое подобие. – М.: Физматлит, 2003. – 160 с.

16. Hoyt J.J., Asta M., Karma A. // Phys. Rev. Lett. - 2001. - № 86. - P. 5530

17. Гладких Н. Т., Богатыренко С.И. // Вестник ХГУ. Серия Физика. – 1998. – № 417. – С. 51–53.

18. Холломон Д.Н., Тарнбалл Д. // Успехи физики металлов. – 1956. – № 1. – С. 304–357.

19. Hoyt J.J., Asta M., Karma A. // Mater. Sci. Eng. - 2003. - R 41. - № 121.

20. Granasy L., Tegze M. //Mater. Sci. Forum. - 1991. - T. 77, № 243.

21. Glicsman M. E., Vold C.L. // Scripta Met. - 1971. - № 5. - P. 493-497.

22. Glicsman M. E., Vold C.L. // Acta Met. - 1969. - № 17. - P. 1-5.

23. Wash E.G., Glicsman M. E. // Phil. Mag. – 1971. – № 24. – P. 577.

24. Harkins W. D. //Proc. Nat. Acad. Sci. - 1919. - T.5, № 12 - P. 562-573.

25. Задумкин С.Н. Докл. АН СССР. – 1957. – Т. 112, № 3. – С. 453–456.

26. Задумкин С.Н. Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик: Кабардино–Балкарское книжное изд-во, 1965. – С. 12–29.

27. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. – М.: Металлургия, 1994. – 432 с.

28. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. – М.: Государственное издательство технико-технической литературы, 1957. – 491 с.

29. Girifalco L.A., Good R.J. // J. Phys. Chem. - 1957. - № 61. - P. 904.

30. Задумкин С.Н. Физика металлов и металловедение. – М., 1962. – С. 24–32.

31. Станкус С.В. Изменение плотности элементов при плавлении. Методы и экспериментальные данные. Препринт № 247–91. – Новосибирск, 1991. – 78 с.

32. Кидяров Б.И. // Журнал структурной химии (приложение). - 2004. - Т. 45.-С. 32-36.

33. Быков Т.В., Щекин А.К. // Коллоидный журнал. –1999. – Т. 61, №2. – С. 164–171.

34. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. – М.: Иностранная литература, 1963. – 284 с.

35. Kloubek J.Adv. // Colloid Interface Sci. - 1992. - № 38.- P. 99-142.

36. Ward C.A., Neumann A.W. // J. Colloid Interface Sci. - 1974. - V. 49, № 2. - P. 286-290.

37. Neumann A.W., Good R.J., Hope C.J., Sejpal M. // Ibid. – 1974. – V. 49, № 2. – P. 291–304.

38. Spelt J.K. // Colloids a. Surfaces. - 1990. - V. 43, № 3. - P. 389-411.

39. Rayleigh (J.W. Strutt) // Phil. Mag. Ser. - 1980. - V. 30, № 5. - P. 456.

40. Good R.J., Girifalco L.A. // Ibid. - 1960. - V. 64. - P. 561.

41. Good R.J. Contact angle, wettability and adhesion. Ed. by Gould R.F. – Washington: Amer. Chem. Soc, 1964. – P. 74–98.

42. Vogelsberger W.J. // Phys. D. 1970. -V. 3. - P. 877.

43. Good R.J. Treatise on adhesion and adhesives, Ed. by Patrick R.L. - N.Y.: Dekker, 1967.

44. Driedger O., Neumann A.W., Sell P.J. // Kolloid–Z. u Z.Polym. – 1965. – V. 201, № 1. – S. 52. – V. 204, № 1. – S.101.

45. Задумкин С.Н., Карашаев А.А. Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик: Кабардино–Балкарское книжное изд-во, 1965. – С. 85–88.

46. Задумкин С.Н. // Физика металлов и металловедение. Вып. 3. – 1961. – Т.11. – С. 331–346.

47. Китель Ч. Статистическая термодинамика. – М.: Наука, 1977.

48. Хоконов М.Х., Хоконов Х.Б.Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. Калинин: Калининский гос. ун-т, 1979. – С. 114–122.

49. Дохов М.П., Задумкин С.Н. Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел.– Киев: Наукова думка, 1972.– С. 13–20.

50. Щербаков Л.М. Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. – Киев: АН УССР, 1963. – С. 38–47.

51. Химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1990.

52. Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. – М.: Наука, – 1980. – 271 с.

53. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. – М.: Мир, 1986. – 375 с.

# ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ 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 им. Х.М. Бербекова

## shozamir@yandex.ru

Экспериментально исследованы температурная зависимость и кинетика электропроводности боратно-бариевого стекла C78-5. Получены значения энергии активации электропроводности в разных температурных диапазонах, соответствующих разным механизмам проводимости. Установлено влияние фазообразования на электропроводность.

**Ключевые слова:** изотермический отжиг, кинетика электропроводности, боратно-бариевое стекло, удельная электропроводность, фазообразование, энергия активации проводимости.

# ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF BORATE-BARIUM GLASS IN THE FORMATION AND GROWTH NANOCRYSTALS

Shomakhov Z.V., Molokanov O.A., Karmokov A.M., Losanov Kh.Kh., Nagoev B.N.

### Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University

Experimentally studied the temperature dependence of electrical conductivity and the kinetics of borate-barium glass C78-5. The values of activation energy of electrical conductivity in different temperature ranges corresponding to different mechanisms of conduction. The effect of phase formation on the electrical conductivity.

**Keywords:** isothermal annealing, the kinetics of electrical conductivity of borate-barium glass, electrical conductivity, phase formation, the activation energy of conductivity.

### Введение

Боратно-бариевые стекла широко используются при производстве электровакуумных приборов, световодов и других изделий, использующих технологию опорной жилы. 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 электрофизических характеристик стекла С78-5, применяемого в производстве некоторых изделий вакуумной электроники, таких, например, как микроканальные пластины [1], могут представлять практический интерес.

### Методика эксперимента

Образцы представляли собой полированные диски боратно-бариевого стекла C78-5 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. Все исследованные образцы были изготовлены во Владикавказском технологическом центре «Баспик».

Измерения электропроводности проводились в процессе нагрева и изотермического отжига при температуре 450 °C в течение 5 ч, а также в процессе повторного нагрева того же образца через 72 часа. По результатам измерений, в ходе нагрева построены температурные зависимости электропроводности материала исследованных образцов, а по данным, полученным при изотермической выдержке, получена кинетическая зависимость электропроводности.

### Экспериментальные результаты

Электропроводность стекол имеет активационный характер [2], и можно ожидать, что зависимость логарифма обратного сопротивления от обратной температуры будет линейной. Исходя из этого, с использованием общепринятых методик, определялись энергии активации электропроводности в разных температурных областях.

На рис. 1 представлены в координатах Аррениуса температурные зависимости удельной электропроводности стекла С78-5, полученные при двух последовательных нагревах образца.



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

Для каждого цикла нагрева на графике выделяются две почти линейные области, соответствующие условно низким и высоким температурам. Точки излома температурных зависимостей соответствуют ~ 200 °C. При первом нагреве в низкотемпературной области средняя энергия активации проводимости составляет 0,1 эВ, а при повторном нагреве – уменьшается до 0,03 эВ. В высокотемпературной области для обоих нагревов энергии активации проводимости примерно равны и составляют 1,89 эВ.

Различие величины электропроводности и энергии ее активации между первым и последующим нагревом легко может быть объяснено изменением состава и структуры материала вследствие процессов образования и роста новых фаз при отжиге [3, 4].

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



Рис. 2. Рентгенограммы образцов стекла C78-5, отожженных при различных условиях в течение 5 часов

Боратно-бариевое стекло C78-5 после отжига в вакууме при 500 °С имеет максимальное содержание кристаллофаз. Отметим, что в образцах стекла C78-5 элементный (рентгенофлуоресцентный) анализ выявил содержание стронция, концентрация которого оценивается в несколько процентов.

Качественный анализ рентгенограмм показывает, что пики в области относительно малых углов рассеяния  $2\Theta$  от ~14 до ~18° соответствуют пикам SiO<sub>2</sub> со значительным искажением параметров ре-106

шетки, что проявляется в значительных 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 C78-5, полученная при изотермическом отжиге в вакууме при температуре 450 °C.



Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности от времени изотермического отжига в вакууме для стекла C78-5 при температуре 450 °C

# Выводы

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

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов». Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научнотехнологического комплекса России на 2007–2013 годы». Госконтракт 16.552.11.7045.

### Литература

1. Кулов С.К. Микроканальные пластины. – Владикавказ: Северо-Кавказский технологический университет, 2001. – 86 с.

2. Anderson O.L., Stuart D.A. 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, N 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. – С. 279.

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.

# Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»

Для публикации в журнале «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета» принимаются статьи на русском или английском языках, содержащие результаты актуальных фундаментальных и прикладных исследований, передовых наукоемких технологий, научных и научно-методических работ.

# 1. Основные документы, необходимые для публикации

# 1.1. Один экземпляр статьи в бумажном виде

и на электронном носителе отдельным файлом (на диске (дискете); на наклейке диска (дискеты) (*обязательно!*) указываются фамилия автора (авторов) и название статьи.

**1.2. Полные сведения об авторе (авторах) на русском и английском языках** в бумажном виде и в электронном варианте, оформленном отдельным от статьи файлом, который включает в себя следующие данные:

- фамилия, имя, отчество (полностью) (каждого автора);
- место работы (наименование организации), ученая степень, ученое звание, должность (каждого автора);
- контактные телефоны, почтовый индекс и адрес, адрес электронной почты(e-mail) (каждого автора).

1.3. Сопроводительное письмо на бланке учреждения, где выполнена работа.

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

1.5. Акт экспертизы о возможности опубликования в открытой печати – для физико-математических, химических, биологических, технических, экономических науки о земле.

1.6. Справка об учебе в аспирантуре или докторантуру для аспирантов и докторантов;

**1.7.** «Лицензионный договор» (один на авторский коллектив) в 2-х экз. Без Договора статья не выходит из печати. Текст Договора размещен на сайте журнала «Известия КБГУ».

# 2. Правила оформления статьи

**2.1. Объем статьи** в пределах 15 страниц формата А4, полуторный интервал, размер шрифта Times New Roman Cyr 14 пт; поля страницы: слева – 3 см, справа – 1 см, сверху – 2,0 см, снизу – 2,5 см.

Краткие сообщения в пределах 3 машинописных страниц, включающих не более 2 рисунков и 2 таблиц.

# 2.2. Статья должна включать:

- индекс УДК (универсальная десятичная классификация) в верхнем левом углу;
- название статьи (на русском и английском языках);
- фамилия, имя, отчество автора (авторов) (на русском и английском языках);
- реферат статьи (до 500 знаков) (на русском и английском языках);
- ключевые слова (5–7 слов) (на русском и английском языках);
- текст статьи, отражающий цель исследования, методы работы, собственно исследования, конкретные выводы;
- библиография (в библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте; номер источника в тексте указывается в квадратных скобках – автоматическая нумерация ссылок не допускается);
- подпись автора (авторов).

**2.3.** Иллюстрации к статье (рисунки, фотографии) должны быть черно-белыми, четкими (разрешением не менее 300 dpi, расширение \*jpg.) и вставлены в текст. Обычный размер иллюстраций не более половины листа А4.Формулы и символы помещаются в текст с использованием редактора формул Microsoft Education. Таблицы вставляются в текст; ссылки на рисунки и таблицы обязательны; названия таблиц и подрисуночных подписей обязательны;
2.4. Нумерация страниц обязательна.

**2.5.** Тип файла в электронном виде – RTF.

При несоблюдении указанных правил, редакция оставляет за собой право не публиковать статью.

#### 3. Порядок рецензирования

**3.1.** Научная рукопись направляется на рецензирование ведущим специалистам по направлению статьи (внешнее и внутреннее рецензирование).

3.2. Результаты рецензирования редакция направляет автору по электронной почте.

**3.2.** По результатам рецензирования редколлегия принимает решение о целесообразности опубликования материала, о чем дополнительно сообщается автору.

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ. Адрес ИПЦ КБГУ: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173 Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

E-mail: <u>rio@kbsu.ru</u>, <u>izvestia\_kbsu@mail.ru</u>. E-mail адреса защищены от спам-ботов, для его просмотра у Вас должен быть включен Javascript.

Ответственный секретарь редакции – Шогенова Марина Чашифовна.

После положительного решения редколлегии о публикации статьи в журнале «Известия КБГУ» автор (или авторы) статьи перечисляют на р. сч. КБГУ деньги из расчета **500 руб**. (в т.ч. НДС) за страницу рукописи.

Назначение платежа: редакционно-издательские услуги («Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1. В стоимость входят расходы доставки журнала по территории России. Автор (или авторы) статьи получают 2 экземпляра журнала бесплатно.

Для выкупа дополнительных номеров журнала необходимо передать в редакцию (ИПЦ КБГУ) письмо-заявку с указанием номера и количества экземпляров журнала и перечислить на р. сч. КБГУ деньги из расчета 250 руб. (в т. ч. НДС) за один экземпляр журнала с назначением платежа: редакционно-издательские услуги (за журнал «Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1.

### Реквизиты КБГУ для платежей:

УФК по КБР (КБГУ, л. сч. 03041А30070), ИНН 0711037537, КПП 072501001, р. сч. 40503810200001000090 в ГРКЦ НБ Кабардино-Балкарской Республики Банка России г. Нальчика, БИК 048327001. Кор. сч. НЕТ. ОКАТО 83401000000.

Копия платежного документа передается или высылается в редакцию журнала по электронной почте.

# ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

## PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

### Том I, № 3, 2011

Редакторы Л.З. Кулова

Компьютерная верстка *В.Н. Мидовой* Корректоры *Л.З. Кулова* 

В печать 20.06.2011. Формат 60х84 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Печать трафаретная. Бумага офсетная. 8.33 усл.п.л. 8.0 уч.-изд.л. Тираж 1000 экз. Заказ № 6322. Кабардино-Балкарский государственный университет. 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Полиграфическое подразделение КБГУ. 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.