

**Влияние адсорбции оксидов азота и углерода на фотопроводимость  
пленок сульфида кадмия**

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	7
1.1. Общие понятия о промышленных газоанализаторах и принципах их работы .....	7
1.2. Датчики на основе полупроводниковых материалов и многокомпонентной высокотемпературной керамики .....	9
1.3. Общие понятие о газоанализаторах выбросов ТЭС, основанных на принципах инфракрасной спектрометрии (ИКС), элетрохимическом (ЭХ) и хемилюминесцентном анализе (ХМ) .....	13
1.4. Природа углеродной связи и новые углеродные структуры.....	17
1.5. Процессы «прямой» нитридации на поверхности кремния.....	20
1.6. Постановка задачи .....	25
<b>ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b> .....	26
2.1. Установка для измерения фотопроводимости полупроводниковых пленок при контролируемой адсорбции газов .....	26
2.2. Исследование изменения фотопроводимости полупроводниковых плёнок сульфида кадмия при адсорбции оксидов азота и углерода .....	29
2.3. Установка для напыления пленок сульфида кадмия .....	33
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	36
<b>БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ</b> .....	37
<b>ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ</b> .....	49
<b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....	56

## ВВЕДЕНИЕ

За последние годы в технике измерения и регулирования параметров различных процессов в самостоятельную отрасль выделилось направление изготовления и применение датчиков. Эта отрасль служит основой для создания разнообразных вариантов систем автоматического регулирования технологических процессов.

В связи с тем, что в настоящее время большое внимание уделяется проблемам окружающей среды, анализу и контролю состава экологически опасных газов, задача разработки газоанализаторов является весьма актуальной для различных химических, энергетических и металлургических производств.

Ежегодно в атмосферный воздух республики от стационарных и передвижных источников поступает около 4 млн. тонн вредных веществ. Из этого количества половина приходится на окись С, 1,5% составляют выбросы углеводородов, 14% двуокись серы, 9% окислы азота, 8% твердые вещества, и только 4% приходится на специфические ингредиенты [1].

Перспективы энергетики Узбекистана связаны с дальнейшим развитием теплоэнергетики. В связи с увеличением производства тепловой энергии, а также с возрастанием потребления менее качественных видов топлива угля и мазута, объекты теплоэнергетики являются источниками загрязнения атмосферы токсичными выбросами дымовых газов. Осуществление комплекса мероприятий, направленных на уменьшение вредных выбросов, совершенствование технологий очистки газов от токсичных примесей, оптимизация процессов сжигания топлива и т.д. – невозможны без надлежащего контроля состава и концентрации газов объектов тепловой энергетики.

В настоящее время практически решен вопрос определения количественного состава разнообразных газовых проб с помощью методов, основанных на различных физико-химических явлениях, происходящих в

веществах. Однако, пока отсутствуют эффективные и экспрессные методы определения динамики изменения концентрации газов в смесях, находящихся в составе потока дымовых или отходящих газов.

Эта задача может быть решена путем использования в качестве детектора известных материалов с высокой поверхностной чувствительностью к процессам газовой адсорбции и десорбции. Поэтому основной целью этой работы являлось изучение влияния адсорбции химически активных газов на фотоэлектрические свойства пленок сульфида кадмия.

# ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1. Общие понятия о промышленных газоанализаторах и принципах их работы

При контроле и регулировании процесса сжигания топлива оценивается содержание кислорода в дымовых газах, находящихся в диапазоне 0 – 21%. Основным компонентом выбросов является азот. Его количество в  $10^4$  –  $10^6$  раз превышает количество примесей, основными из которых являются окись углерода, окись азота, двуокись серы. Именно эти примеси являются основной причиной загрязнения окружающей среды поступающих от объектов теплоэнергетики, т.к. их содержание в дымовых газах многократно превышает предельно допустимые концентрации (ПДК) этих веществ в атмосфере [2].

Известно, что физические характеристики разных токсичных газовых примесей в дымовых газах (теплопроводность, спектры поглощения) очень близки. Вследствие этого возникают трудности в одновременном определении их концентрации в смесях газов. Существует два направления развития инструментального анализа примесей избирательно чувствительных к одному из газов этой смеси:

- 1) Разработка селективных детекторов, чувствительных лишь к одному определенному газу смеси;
- 2) Хроматографическое разделение смеси на компоненты с применением какой-либо системы детектирования (n-p, основанной на изменении теплопроводности).

При разработке методов контроля необходимо учитывать способность основных компонентов дымовых газов – азота и диоксида углерода, оказывать определенное маскирующее воздействие [2].

Взаимное влияние различных примесей на регистрируемые величины параметров также вносят погрешность при контроле, что необходимо учитывать при разработке датчиков.

Промышленные газоанализаторы можно разделить на две основные группы – экстрактивные и основанные на непосредственном анализе в потоке газа (так называемый «on line» или «in situ» анализ) [3].

Приборы первой группы основаны на методе проб дымовых газов из газохода через систему последовательно включенных фильтрующих и охлаждающих устройств, которые соединены с измерительной камерой анализатора состава газа. В большинстве своем они предназначены для определения какой-либо одной из примесей, при этом другие компоненты тщательно удаляются системой механических и химических фильтров. Однако увеличение числа фильтров, поглотителей и холодильников ведет к ухудшению динамических характеристик и надежности измерителей, а также приводит к возрастанию их стоимости. Поэтому в связи с ростом эксплуатационных затрат такие газоанализаторы с трудом окупаются, хотя и являются более точными.

Газоанализаторы второй группы не требуют проведения дополнительных операций отбора и подготовки проб. Проблемы, связанные с их использованием связаны с необходимостью увеличения пороговой чувствительности измерителя при измерении малых концентраций, а это приводит к уменьшению помехозащищенности, наблюдается загрязнение фильтров и измерительных элементов плохо отделяемыми веществами. Трудности вызывает и проблемы селективного концентрирования малых примесей, а также обеспечение доступа к установленному в дымоходе датчику и проведение калибровки показаний анализатора [3].

Промышленные анализаторы загрязнений в дымовых газах должны обладать чувствительностью в диапазоне нескольких промилей, достаточной для обнаружения вредных примесей на основном фоне. Эти анализаторы размещаются в дымовой трубе или газоходе и способны работать при

относительно невысоких температурах газов. В тоже время анализаторы кислорода и двуокиси углерода должны сохранять работоспособность при температурах 500 – 600 °С, т.к. точность измерений возрастает по мере приближения зоны контроля к месту сжигания топлива, т.е. к области высоких температур [2].

Существующие разнообразие методов и приборов анализа дымовых газов являются результатом сложности самой задачи контроля примесей переменного состава, который определяются видом топлива, и режимом его сгорания, а также многочисленными техническими и экономическими требованиями к газоанализатору. В тоже время многообразие применяющихся методов означает, что задача анализа дымовых выбросов пока далеко от окончательного решения, а имеющиеся анализаторы полностью не удовлетворяют предъявляемым к ним требованиям.

## **1.2. Датчики на основе полупроводниковых материалов и многокомпонентной высокотемпературной керамики**

При создании приборов, предназначенных для контроля загрязнений атмосферы, широко применяются полупроводниковые датчики. Первые публикации о них относятся концу 1962 г. В 1968 г японская фирма Figaro Engineering Inc. поставила на международный рынок газочувствительные элементы, представляющие собой полупроводниковые материалы на основе двуокиси олова. С 1969 г. наблюдалось резкое увеличение производства приборов с полупроводниковыми датчиками, чувствительными к различным газам [2, 3].

К основным их преимуществам можно отнести большой срок службы (больше 10 лет), высокое быстродействие, малые массы и габариты. Недостатками являются нестабильность параметров во времени, низкая избирательная способность к анализируемым газам, зависимость

чувствительности от относительной влажности воздуха и температуры окружающей среды. Поэтому полупроводниковые датчики используются в приборах невысокого класса точности – в газоанализаторах, индикаторах, течеискателях горючих, токсичных и взрывоопасных газов [4].

Принцип действия большинства из используемых в настоящее время полупроводниковых детекторов основан на явлении изменения проводимости адсорбента под влиянием адсорбции. Используемые в качестве адсорбентов полупроводники по своей кристаллической форме (непосредственно связанной с чувствительностью к адсорбции) могут быть разделены на монокристаллы и монокристаллические (эпитаксиальные) пленки, спеченные поликристаллические пленки, нанесенные на изолирующие подложки и спрессованные поликристаллические полупроводники.

Полупроводниковые адсорбционно-чувствительные датчики делят на группы в зависимости от того физического параметра, который изменяется под действием анализируемого газа. В частности, одну группу составляют датчики, в которых под действием окружающей анализируемой среды происходит изменение электропроводности, другие – датчики, работа которых основана на изменении их емкости или порогового напряжения. Первая группа характеризуется гомогенной структурой и образует датчики проводящего типа. Вторая (датчики непроводящего типа) содержат МОП – структуру или p-n переход и обладают неоднородной структурой [4].

Датчики проводящего типа, в которых в качестве информации сигнала используется изменение проводимости, делятся на поверхностно-чувствительные и объемно-чувствительные. В поверхностно-чувствительных датчиках изменение электрической проводимости обусловлено взаимодействием газов с поверхностью полупроводника, в объемно-чувствительных определяется процессом адсорбции в решетку оксида.

Наиболее распространенными материалами являются: ZnO, SnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, NiO, CdO с добавлением оксидов щелочных,

щелочноземельных, редкоземельных металлов и металлов группы платины. Подбирая комбинации оксидов, получают датчики с высоким быстродействием, чувствительностью, механической прочностью; добавками определенных металлов – катализаторов достигают относительной селективности к анализируемым газам.

Наиболее перспективными сегодня являются датчики на основе полупроводниковых пленок. Они технологичны, обладают высокой чувствительностью. Однако, тонкие пленки обладают малой подвижностью и менее износостойки.

Полупроводниковые пленки или композитные материалы созданы на основе ряда компонентов с нелинейными зависимостями конкретных физико-химических свойств от температуры образца и от степени адсорбции газов на его поверхности. Использование их в методе высокотемпературной вспышки дает возможность производить термодесорбцию – адсорбата из различных химически связанных состояний адсорбции при различных температурах, присущих разным состояниям адсорбции каждого газа. По спектрам выхода адсорбции и изменениям электропроводимости материала датчика, по их температурной зависимости можно определить качественный интегральный состав адсорбированных газов. При соответствующей калибровке метод становится количественным [5, 6].

Существенное влияние на свойства датчиков оказывают температурный режим их изготовления, время спекания, атмосфера отжига. Установлено, что температура и время спекания, обуславливающие пористую структуру поверхности, в значительной степени определяют начальное сопротивление, чувствительность к газу, динамику и механическую прочность датчика. Структура и толщина слоя также влияют на селективность, например, толстопленочной датчик метана (0,5 мм) по сравнению с тонкопленочным при  $T = 520$  °С имеет чувствительность к  $\text{CH}_4$  в 10 раз выше, чем к другим горючим газом. Увеличение толщины слоя

полупроводника позволяет детектировать  $\text{CH}_4$  на фоне других углеводородов [7].

В последнее время предлагается улучшить избирательность датчиков за счет добавок различных легирующих компонентов и катализаторов.

Для повышения селективности полупроводниковых датчиков к  $\text{NO}_x$  их обрабатывают раствором, содержащим гипосульфит Na и роданид K, при этом в приповерхностный слой чувствительной основы датчика вводят добавки, обратимо взаимодействующие с  $\text{NO}_x$ . Для увеличения селективности датчика к фреону применяют добавки  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ , селективность к изобутану повышают за счет введения оксидов металлов Mg, Ca, Sn, Ba и  $\text{Ca}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [4].

В настоящее время работы, связанные с увеличением селективности датчиков, направлены на создание газоаналитических систем, которые используют мало селективные полупроводники. На основе их с привлечением встроенных компьютеров обеспечивается высокая чувствительность и селективность газового анализа.

Например, устройство, разработанное в одном из университетов Японии, включает в себя четыре датчика, информация от которых позволяет идентифицировать утечку изобутана, этанола, водорода и окиси углерода одновременно и с большой точностью [8, 9].

Стабильность параметров низкотемпературных датчиков иногда поддерживают периодически нагревом на воздухе (для усиления процессов десорбции с поверхности) [7].

Немаловажным является и механическая прочность, для увеличения которой полупроводниковый слой иногда пропитывают производными тетраэтоксилана [10]. Все это позволит в будущем создать портативные, малоэнергоёмкие, быстродействующие приборы для анализа состава окружающей среды.

В качестве примера рассмотрим газовый датчик, в котором используется изменение электрического сопротивления полупроводникового

материала вследствие адсорбции газа. На рис. 1.1 представлено принципиальное устройство такого полупроводникового датчика. Датчик состоит из керамической основы, способной выдерживать нагрев до 500 °С. На этой керамической основе находятся два электрода, между которыми наносится полупроводящий оксид металла. Если газ проходит над этим активированным слоем оксида металла, то проводимость последнего изменяется. С помощью мостовой схемы сигнал от этого изменения проводимости преобразуется в соответствующее изменение напряжения, которое далее можно зарегистрировать и записать.

По способу изготовления адсорбционно-полупроводниковые датчики делятся на две группы – с прямым и косвенным подогревом. Датчики первой группы представляют собой простые, спеченные в виде бусинок тела, полученные путем формовочного обжига мелкодисперсного порошка полупроводниковых оксидов. Нагревательные и измерительные электроды непосредственно впрессованы в тело такого датчика [4]. Недостатком такой конструкции является то, что при непрерывной эксплуатации в течение длительного времени наблюдается изменение состава газочувствительного вещества вблизи нагревательного элемента, кроме того, за счет роста кристаллических зерен изменяется сопротивление газочувствительного вещества и меняется характер зависимости сопротивления от концентрации газа [11 – 13].

### **1.3. Общие понятия о газоанализаторах выбросов ТЭС, основанных на принципах инфракрасной спектроскопии (ИКС), электрохимическом (ЭХ) и хемилюминесцентном анализе (ХМ)**

Кроме приборов с поверхностно-чувствительными датчиками на основе полупроводниковых материалов и высокотемпературной многокомпонентной керамики, распространены и автоматические

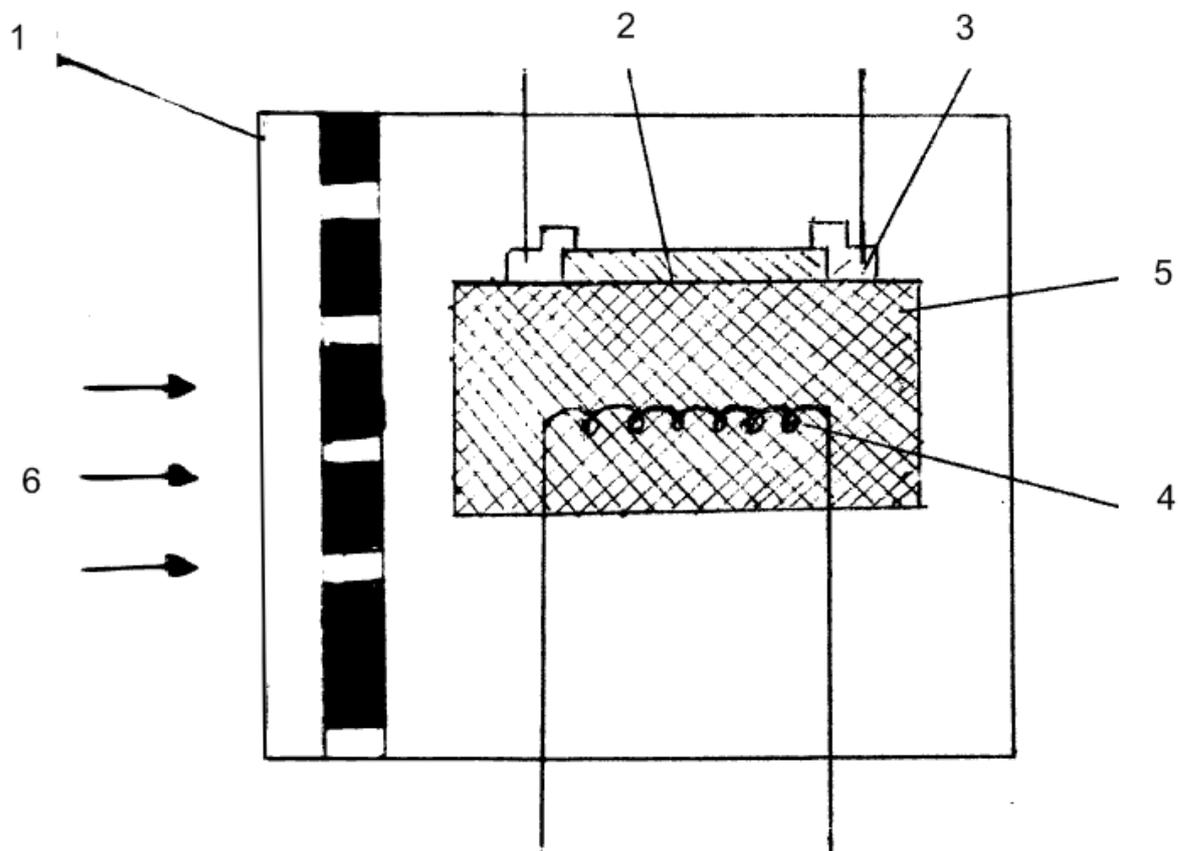


Рис. 1.1. Измерительная ячейка полупроводникового датчика для обнаружения вредных (токсичных) газов: 1 – металлокерамика; 2 – оксид металла; 3 – электроды; 4 – нагревательная спираль; 5 – керамический корпус; 6 – газ.

газоанализаторы выбросов ТЭС, основанные на принципах инфракрасной спектromетрии (ИКС), электрохимическом (ЭХ) и хемилюминесцентном анализе (ХМ).

Принцип работы приборов инфракрасной спектromетрии основан на поглощении ИК – излучения на длинах волн, характерных для имеющихся в анализируемой пробе компонент, выделяемых набором узкополосных интерференционных фильтров [14].

Принцип действия хемилюминесцентных газоанализаторов заключается в фотометрировании света, выделяющегося в результате взаимодействия определенного газа с хемилюминесцентным индикатором [15].

Электрохимические анализаторы имеют специальные ячейки с электролитами, детектирующие свойства которых зависят от состава и концентрации взаимодействующей с ячейками газовой среды [16, 17].

В последнее время разработаны и производятся анализаторы на твердых электролитах, позволяющие работать при повышенных температурах, вплоть до 700 °С. Принцип действия их основан на ионном обмене, происходящем при взаимодействии анализируемого газа с поверхностью твердого электролита. Величина протекающего при этом тока пропорциональна анализируемому газу. Эти анализаторы в основном применяются для определения наличия кислорода и его концентрации в анализируемом газе [18, 19].

Наряду с этими методами применяется и ряд других. Например, известны газоанализаторы, работающие на принципах масс – спектromетрии, лазерной спектromетрии, использовании СВЧ энергии и другие [20, 21]. Однако, анализаторы такого типа не получили пока широкого применения и относятся скорее к приборам лабораторного использования. В основном, контроль состава дымовых газов все еще осуществляется приборами ИК спектromетрии и ЭХ анализа, работающих при невысоких температурах с предварительной подготовкой проб. За последние годы наметилась

тенденция использования твердотельных электролитов и поверхностно-чувствительных элементов с применением микропроцессорной техники.

Оснащение объектов теплоэнергетики современными средствами контроля состава дымовых газов должно производиться с учетом перспективности используемых в них методов. В последнее время адсорбционно-полупроводниковый метод стал успешно применяться в сочетании с другими электрохимическим, термokatалитическими и др. [4]. Вопросы схемных решений приборов с адсорбционно-полупроводниковыми датчиками решаются в каждом случае в зависимости от конкретной постановки задачи [22, 23].

Например, в Японии предложена конструкция датчика сигнализатора наличия газов в атмосфере, изготовленного с использованием современных технологий. Датчик содержит подложку с нанесенными на нее изолирующим слоем с двумя электрическими выводами и газочувствительным слоем. Последний образован на изолирующем слое и частично покрывает электрические выводы. Изолирующий слой выполняется из таких материалов, как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TaO}_5$  и др., электрические выводы – из Au, Pt, Pd, Rh, Ir, NiCr,  $\text{Ta}_2\text{N}$ , SiC, а газочувствительный слой из  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или ZnO [24].

Для получения слоев применяется напыление, химическое осаждение или выпаривание. Сигнал, вырабатываемый газочувствительным слоем, инициируется нагревателем, смонтированным в изолирующий слой вблизи газочувствительного слоя. Датчик выполнен с легкоъемной платой чувствительного элемента и может быть использован в промышленных системах экологической безопасности для непрерывного контроля, формирования аварийных сигналов при утечке промышленных газов при низком (атмосферном) давлении [24].

## 1.4. Природа углеродной связи и новые углеродные структуры

Для понимания природы углеродной связи необходимо рассмотреть электронную структуру атома углерода [25]. В нем имеется шесть электронов, которые в невозбужденном атоме находятся на низших энергетических уровнях. Когда атом углерода связан в молекуле с другими атомами, его электронная структура выглядит так:  $(1s)^2, (2s), (2p_x), (2p_y), (2p_z)$ . На нижнем уровне  $1s$  с квантовым числом  $n = 1$  находятся два электрона с противоположно направленными спинами. Распределение заряда электрона в  $s$ -состоянии сферически симметрично. Эти  $1s$ -электроны не принимают участия в образовании химических связей. Остальные четыре электрона находятся на уровнях с  $n = 2$ : один – на сферически симметричной  $s$ -орбитали, три – на  $p_x$ -,  $p_y$ -, и  $p_z$ -орбиталях. Распределения заряда на  $p$ -орбиталях имеют сильно удлиненную в одном направлении форму и их оси взаимно перпендикулярны, как показано на рис. 1.2, а. Внешняя  $s$ -орбиталь и три  $p$ -орбитали и формируют химические связи атома углерода с другими атомами. Распределения зарядов, связанных с этими орбиталями, смешиваются, или другими словами – перекрываются с распределениями зарядов каждого связанного с углеродом атома. В сущности можно рассматривать облако электронного заряда между двумя связанными атомами как клей, сцепляющий эти атомы. На основе таких упрощенных рассуждений молекула метана ( $\text{CH}_4$ ) могла бы иметь вид, показанный на рис. 1.2, б, где все связи Н – С перпендикулярны друг другу. Однако в действительности структура молекулы метана не такая, а тетраэдрическая, с углами между углеродными связями, составляющими  $109^\circ 28'$ , как показано на рис. 1.2, в. Этот факт объясняет концепция гибридизации. В атоме углерода разность энергий между  $2s$ - и  $2p$ -уровнями очень мала, что позволяет волновым функциям  $2s$ -состояния смешиваться с одной или несколькими волновыми функциями  $2p$ -состояния. Ненормализованная волновая функция  $\Psi$  валентного состояния может быть записана в виде:

$$\Psi = s + \lambda p, \quad (1.1)$$

где  $p$  означает смесь  $p_i$  орбиталей. При такой гибридизации направления лепестков  $p$ -орбиталей и углы между ними меняются. Углы зависят от относительного коэффициента смешивания  $\lambda$   $p$ -состояний с  $s$ -состояниями. В таблице 1.1 определены три вида гибридизации и даны углы между связями в разных случаях, составляющие  $180^\circ$ ,  $120^\circ$  и  $109^\circ 28'$  для линейной структуры ацетилен ( $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$ ), планарной структуры этилена ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ) и тетраэдрической структуры метана ( $\text{CH}_4$ ) соответственно. Обычно большинство углов между связями углерода в органических молекулах имеет именно эти значения. Например, угол углеродной связи в алмазе равен  $109^\circ$ , в графите и бензоле –  $120^\circ$ .

Твердый углерод имеет две основные формы, называемые аллотропными модификациями – алмаз и графит. Они стабильны при комнатной температуре. Алмаз состоит из атомов углерода, тетраэдрически связанных друг с другом посредством  $sp^3$ -гибридизированных связей, образующих трехмерную сетку. У каждого атома углерода – четыре ближайших соседа. Графит имеет слоистую структуру, причем каждый слой образован шестиугольниками из атомов углерода, связанных посредством  $sp^2$ -гибридизированной связи, угол между которыми составляет  $120^\circ$ . У каждого атома углерода есть три ближайших соседа в плоскости слоя. Эти гексагональные слои связаны друг с другом относительно слабыми силами Ван дер Ваальса.

До 1964 года считалось, что в углеводородах, то есть соединениях, содержащих только углерод и водород, невозможны никакие другие углы связей, кроме трех, представленных выше. В 1964 году Фил Итон из Чикагского университета синтезировал квадратную молекулу  $\text{C}_8\text{H}_8$ , представленную на рис. 1.3, а, названную кубаном. В 1983 году Л. Палетт из университета Огайо синтезировал молекулу  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$  додекаэдрической формы, показанную на рис. 1.3, б, которая образована соединением пятиугольников

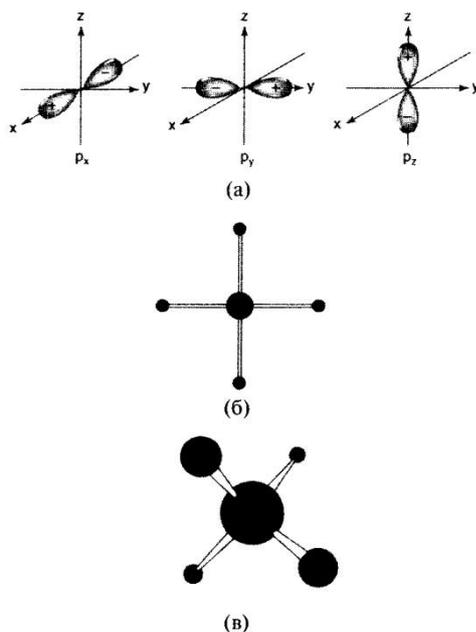


Рис. 1.2. а) – схемы  $p_x$ -,  $p_y$ -, и  $p_z$ -орбиталей атома углерода; б) – структура молекулы метана  $\text{CH}_4$  в предположении того, что валентные орбитали углерода остаются чистыми  $p_x$ -,  $p_y$ - и  $p_z$ -состояниями; в) – реальная структура молекулы метана, объясняющаяся на основе концепции  $sp^3$ -гибридизации.

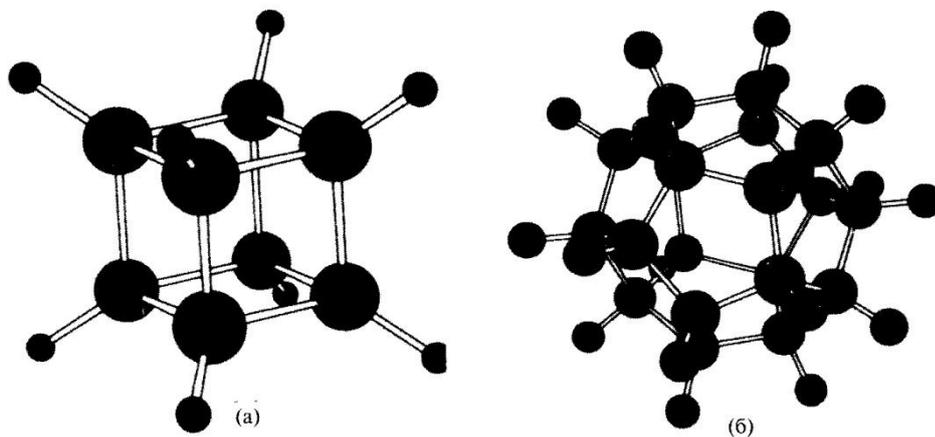


Рис. 1.3. а) – структура кубической углеводородной молекулы кубана  $\text{C}_8\text{H}_8$ , и б) – додекаэдрической молекулы  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ .

из углерода с углами между C – C - связями, составляющими от 108° до 110°. Синтез этих углеводородных молекул с углами, отличными от стандартных углов гибридизации, перечисленных в таблице 1.1, был важным шагом на пути создания углеродных наноструктур, также требующих различных углов между связями.

Таблица 1.1.

Типы  $spn$  – гибридизации, образующиеся углы между связями и примеры соответствующих молекул

Тип гибридизации	Диагональная $sp$	Тригональная $sp^2$	Тетраэдрическая $sp^3$
Орбитали, вовлеченные в связь	s, $p_x$	s, $p_x, p_y$	s, $p_x, p_y, p_z$
Пример	Ацетилен $C_2H_2$	Этилен $C_2H_4$	Метан $CH_4$
Значение $\lambda$	1	$2^{1/2}$	$3^{1/2}$
Угол связи	180°	120°	109°28'

### 1.5. Процессы «прямой» нитридации на поверхности кремния

Обычно пленки нитрида кремния получают химическим путем. Однако в последние десять лет возрос интерес к методам азотирования кремния, позволяющим в условиях высокого вакуума получать нитрид кремния стехиометрического состава [26]. Одним из наиболее выгодных в практическом смысле процессов создания качественных диэлектрических слоев на кремниевой подложке является процесс прямой нитридации. Очевидные преимущества процесса прямой нитридации – отсутствие примесей, обусловленных окружающей атмосферой.

Отметим, что в условиях сверхвысокого вакуума нитридация азотом ( $N_2$ ) непрактична из-за низкой реакционной способности  $N_2$  с Si при  $T < 373K$

[27]. Однако при использовании возбужденных атомов азота имеется возможность наблюдать процесс нитридации поверхности, идущей хоть и медленно, но зато равномерно. Это позволяет изучить различные состояния реакции  $\text{Si} + \text{N}$ , начиная с чистого кремния, что и проделано в [28].

Для ионизации атомов азота использовалась лампа Байарда-Альперта. Процесс нитридации начинался при давлении азота  $3 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$  Па. Расстояние от образца до лампы составляло 0,05 м, причем образец был повернут к лампе. Эффекты нитридации, связанные с взаимодействием ионов азота с поверхностью, исключались приложением к сетке запирающего потенциала для  $\text{N}^+$  и  $\text{N}_2^+$ .

Приведем оценку потока возбужденных атомов азота, достигающих поверхности кремния. Число атомов  $N$ , покидающих область возбуждения (объем, ограниченный сеткой манометра) за единицу времени:

$$N'(t) = \sigma [N_2] \Phi \quad (1.2)$$

где  $\sigma$  (160 эВ)  $\simeq 2 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$  (сечение диссоциации азота);  $[N_2]$  – число молекул в области диссоциации;  $\Phi$  – поток электронов.  $N'(t)$  можно выразить и через ток эмиссии с учетом, что

$$\Phi = i/eA$$

где  $A$  – площадь области возбуждения, расположенная перпендикулярно потоку электронов.

Таким образом, средний поток атомов азота на расстоянии  $x$  от зоны возбуждения будет

$$\Phi_N = \sigma N_2 (i/eA) f(R/s) \exp(-x/\lambda(p)) \quad (1.3)$$

где  $s$  – площадь образца,

$$\lambda(p) = 5 \cdot 10^{-1} p \text{ [Па]}$$

$f$  – доля потока внутри телесного угла, который занимает образец. Определенный таким образом поток составил  $(2 - 6) \cdot 10^{11}$  атом/м<sup>2</sup>·с.

Экспериментальная процедура была следующая: образец взаимодействовал с потоком атомов азота в течение времени  $t$ , после чего лампа выключалась, кристалл остывал, азот откачивался до  $10^{-6}$  Па. После этого производилось исследование поверхности с помощью метода Оже при  $E = 1 \text{ кэВ}$ ,  $I = 20 \text{ А}$ .

Экспозиция производилась при  $T$  меньше 973 К; 973 – 1173 К; больше 1273 К. Картины ДМЭ при  $T < 973 \text{ К}$  имели только диффузный фон, при 973 – 1173 К наблюдались пятна  $8 \times 8$ , при  $T > 1273 \text{ К}$  наблюдались квадруплеты аналогично приведенным в [29]. На рис. 1.4 показана зависимость интенсивности оже-пика  $N 377 \text{ эВ}$  как функция экспозиции при  $T = 1283 \text{ К}$  и потоке  $2 \cdot 10^{15}$  атом/м<sup>2</sup>. Видны две различные области I и II, отличающиеся по скорости нитридации. В области I количество азота растет линейно, в области II количество азота увеличивается медленней и постепенно (при экспозиции  $(10 - 12) \cdot 10^{19}$  атом/м<sup>2</sup>) прекращает возрастать.

Картины ДМЭ, соответствующие области I, – это  $(1 \times 1) +$  квадруплеты + Si  $(7 \times 7)$ , причем Si  $(7 \times 7)$  исчезает в конце области I. Изменению картин соответствует уменьшение оже-пика 91,5 эВ Si  $L_{VV}$  и возрастание пика 82,5 эВ. В конце области I замечен сдвиг пика 91,5 эВ в положение 90 эВ. В области II наблюдается только пик 82,5 эВ близкий по энергиям к оже-пику Si  $L_{VV}$  в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. На картинах ДМЭ в области II исчезают Si  $(1 \times 1)$  и квадруплеты, вместо которых появляются размытые пятна большей интенсивности.

Эти данные позволяют сделать вывод о характере атомного азотирования. Предположение о том, что в конце области I завершается формирование монослоя, происходящее из островков, подтверждается

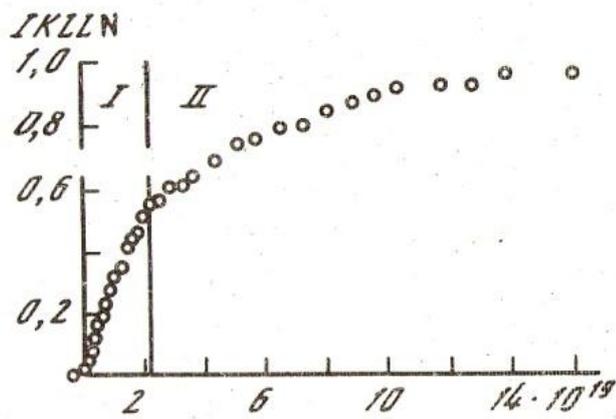


Рис. 1.4. Изменение интенсивности  $KLL$  оже-пика азота в процессе нитридизации.

исчезновением Si ( $7 \times 7$ ) картин ДМЭ в конце области I и появлением пятен Si ( $1 \times 1$ ) и квадруплетных. Квадруплетные пятна согласно [28] интерпретируются как картина ДМЭ от доменов с треугольной решеткой, параметры которой на 25% меньше, чем у Si. Эти домены повернуты относительно кремниевой решетки на углы  $\pm 5 - 7^\circ$ . О завершении монослоя говорит и изменение в скорости реакции в конце области I. Можно предположить что в процессе нитридации идет перестройка кремниевых атомов в двух наиболее наружных слоях так, что элементарная ячейка уже является нитридом, дающим квадруплетные пятна в картине ДМЭ. Наличие в конце области I дифракционных пятен, соответствующих Si (111), можно трактовать по-разному. Согласно [28] они возникают от третьего слоя кремния. Возможна и другая интерпретация, а именно: формирование трехмерных островков нитрида приводит к освобождению от азота части поверхности кремния, что и приводит к появлению картин ДМЭ, присущих Si (111). Характер изменения оже-сигнала Si в области II показывает, что произошло формирование нитрида. Поэтому можно считать, что ход реакции происходит так: после нитридации первого монослоя, по-видимому, вследствие диффузии идет образование нитрида со структурой, аналогичной предыдущей. Такой ход нитридации происходит до толщины  $\approx 2,5$  нм. Скорость реакции уменьшается с экспозицией, но остается пропорциональна падающему потоку. Оказалось, что зависимость оже-сигнала от экспозиции соответствует послойной модели роста. При оценке вклада в оже-сигнал от различных слоев предполагалось, что амплитуда сигнала от слоя пропорционально  $\exp\left(-\frac{h}{\lambda \cos \theta}\right)$ , где  $h$  – расстояние между двумя прореагировавшими слоями,  $\lambda \cos \theta$  – глубина выхода электронов. Наилучшее согласие получено при  $\lambda = 0,7 \div 1,0$  нм и  $h = 0,3 \div 0,4$  нм (расстояние между двойными слоями в Si).

## 1.6. Постановка задачи

1. Ознакомиться с имеющейся научно-технической литературой по тематике выпускной квалификационной работы (провести её анализ и обобщение).

Составить подробный обзор научно-технической литературы и связать его с конкретной задачей по выбору материалов для создания датчиков контроля состава и концентрации различных газов, в частности, присутствующих в дымовых газах тепловых электростанций.

Ознакомиться и освоить работу на экспериментальной установке по измерению фотопроводимости полупроводниковых пленок при контролируемой адсорбции газов на их поверхности.

2. Изучить перспективные полупроводниковые материалы, с целью возможного создания адсорбционно-чувствительных датчиков на их основе.

3. Изучить зависимости фотопроводимости для пленок сульфида кадмия от объемной концентрации оксида углерода в азоте, а также от объемной концентрации оксида азота в азоте.

Проанализировать полученные результаты и сделать выводы о возможности применения данного материала – пленок сульфида кадмия, в качестве первичных датчиков для контроля содержания токсичных газов в атмосфере.

## ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Установка для измерения фотопроводимости полупроводниковых пленок при контролируемой адсорбции газов

Установка предназначена для измерения проводимости и фотопроводимости полупроводниковых пленок при контролируемом напуске химически активного газа. Блок-схема установки представлена на рис. 2.1. Образец (1), помещался в вакуумную камеру (2). Рабочий вакуум составлял  $10^{-2}$  Па. Измерение вакуума производилось в диапазоне  $10^2 - 10^{-2}$  Па ионизационно-термопарным вакуумметром (3), а давление в диапазоне  $10^2 - 10^5$  Па измерялось манометром (4). Откачка производилась форвакуумным масляным насосом (5) с ловушками, охлаждаемыми жидким азотом и цеолитовым агрегатом (6). Напуск азота (7), воздуха (8) и инертных газов (9) производился через запорные вентили (10) и вентиль-натекатель (11). Напуск химически активных газов таких, как оксид азота (12) и оксид углерода (13), производился через специальную систему напуска (10а) и (11а). Прогрев образца производился стандартной лампой типа КГМ, установленной в камере вблизи образца (14). Мощность лампы – 150 Вт.

Измерительная часть установки представлена на рис. 2.2. Образец (1) освещался через линзу (2) и окно (3) лампой типа КГМ (4). Такие лампы имеют широкий диапазон излучения от ультрафиолетовой до инфракрасной области спектра. Питание лампы осуществлялось стабилизированным источником (5). Чтобы уменьшить нагрев образца инфракрасным излучением использовался набор светофильтров (6), снижающий на 90 процентов интенсивность излучения в области длин волн более 7000 А. Для уменьшения помех образец был помещен в экран (7).

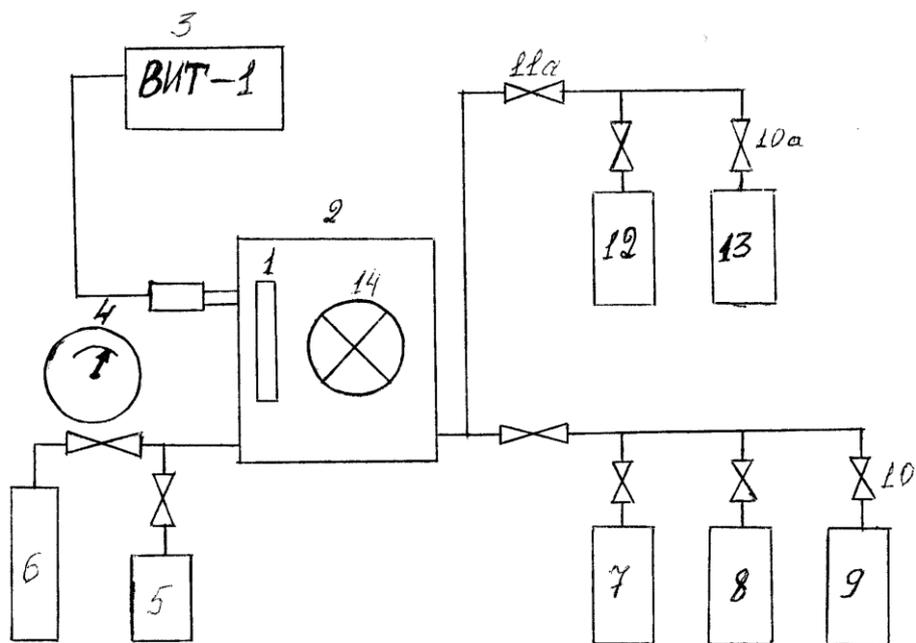


Рис. 2.1. Блок-схема установки для измерения фотопроводимости полупроводниковых пленок при контролируемом напуске химически активного газа: 1 – образец, 2 – вакуумная камера, 3 – вакуумметр, 4 – манометр, 5 – форвакуумный масляной насос, 6 – цеолитовый агрегат, 7 – баллон с азотом, 8 – баллон с воздухом, 9 – баллон с гелием, 10 – запорные вентили, 11 – вентиль- натекатель, 12 – баллон с оксидом азота, 13 – баллон с оксидом углерода, 14 – лампа КГМ.

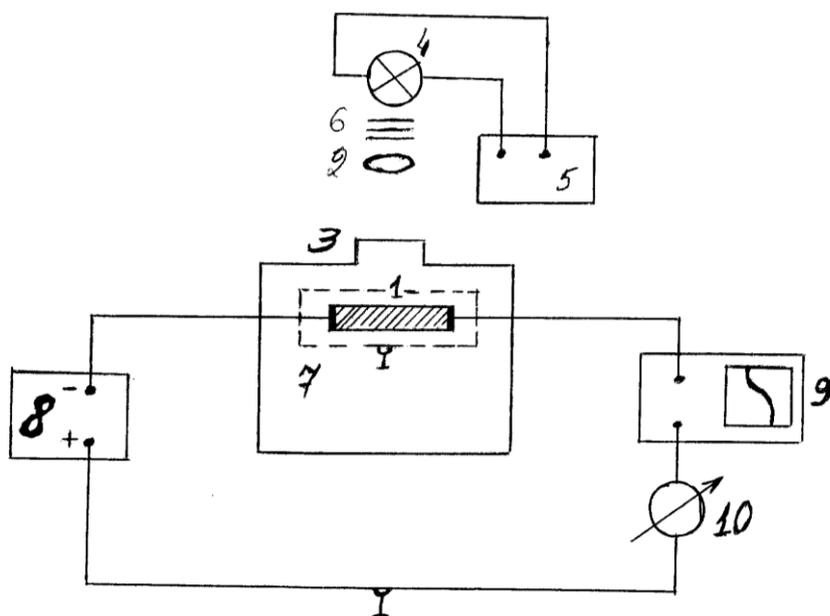


Рис. 2.2. Измерительная часть установки для измерения фотопроводимости полупроводниковых пленок при контролируемом напуске химически активного газа: 1 – образец, 2 – линза, 3 – окно, 4 – лампа КГМ, 5 – стабилизированный источник питания, 6 – набор светофильтров, 7 – экран, 8 – стабильный источник питания, 9 – самописец, 10 – микроамперметр.

## 2.2. Исследование изменения фотопроводимости полупроводниковых плёнок сульфида кадмия при адсорбции оксидов азота и углерода

В качестве образцов были выбраны пленки сульфида кадмия, напыленные, при температуре подложки 150 – 250 °С. Пленки, полученные при меньших температурах имели низкое темновое сопротивление от 10 Ом·см до  $10^5$  Ом·см. Пленки, полученные при температурах подложки ниже 100 °С, не обладали фотопроводимостью. Пленки, напыление которых происходило при температурах подложки 150 °С и более, имели темновое сопротивление  $10^7$  –  $10^8$  Ом·см.

При всех измерениях фототока интенсивность света, падающего на образец, была 500 мВт/см<sup>2</sup>. Измерялся фототок через пленку сульфида кадмия в зависимости от концентрации активного газа (оксид углерода или азота) в газовом фоне азота при давлении одна атмосфера. В качестве активных газов использовались газы, следующего состава: оксид углерода (СО – 90%, СО<sub>2</sub> – 6%, азот – 2 - 5%, остальное – 1,5%), оксид азота (NO – 86%, NO<sub>2</sub> – 9%, азот – 4%, остальные примеси менее 1%). Для очистки активного газа от примесей его пропускали при измерениях через азотные ловушки. Чистота азота, используемого в эксперименте 99,97%. Перед каждой серией измерений образец прогревался в проточной атмосфере азота, либо в вакууме  $10^{-2}$  Па лампой КГМ до температуры 100 °С. В вакуумную камеру, в которой был установлен образец, напускался азот до давления одна атмосфера, По истечении некоторого времени регистрировался установившийся фототок. Этот фототок считался значением тока при нулевой концентрации активного газа. На графиках удобно изображать нормированные значения фототока, которые являются отношением измеряемого фототока к значению фототока при нулевой концентрации активного газа.

После установления значения фототока при нулевой концентрации в камеру через вентиль-натекатель вводилось определенное количество

активного газа и откачкой устанавливалось давление смеси газов одна атмосфера. По истечении некоторого времени регистрировался установившийся фототок. Таким образом, производилось уменьшение концентрации активного газа, только вместо него в камеру напускался азот.

На рис. 2.3 представлена зависимость установившегося фототока  $I_{\phi}$  от концентрации оксида углерода ( $C_{CO}$  – объемная концентрация CO в азоте, %). Из рисунка видно, что имеет место падение фототока в интервале концентраций 0 – 20% и насыщение при больших концентрациях газа. Если уменьшать концентрацию оксида углерода от 100% до 5%, то зависимость полностью повторяется.

На рис. 2.4 представлена зависимость установившегося фототока от концентрации оксида азота. Видно, что в данном случае насыщение наступает при концентрации 10% и изменении фототока больше, чем в оксиде углерода. При уменьшении концентрации оксида азота от 100% до 5% ход зависимости не повторяется. Для достижения фототоком значения, которое он имел при нулевой концентрации активного газа необходим прогрев, либо вакуумирование образца в течении 30 минут.

На рис. 2.5 и 2.6 представлены те же зависимости, что и на рис. 2.3 и 2.4 но перестроенные в полулогарифмическом масштабе. Видно, что на обоих кривых в интервале концентраций 0 – 20% для оксида углерода и интервале 0 – 10% для оксида азота фототок обратно пропорционален логарифму объемной концентрации активного газа. Полученные экспериментальные данные находятся в полном соответствии с теоретическими предпосылками о существовании на поверхности соединений  $A^2B^6$  поверхностных адсорбционных центров, к образцу было приложено постоянное напряжения 3,5 В с источника (8). Изменения фототока и темного тока образца регистрировались на диаграммной ленте электронного потенциометра ЭППВ – 60 Мз (9) и микроамперметром Ц30I (10). В случае необходимости была предусмотрена возможность измерений в вакууме  $10^{-8}$  Па.

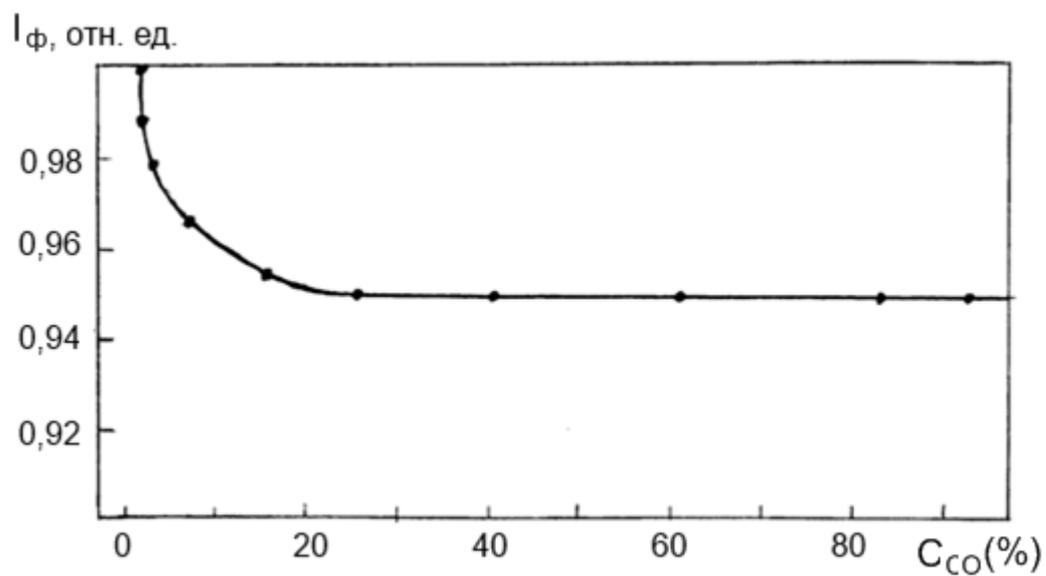


Рис. 2.3. Зависимость фототока через пленку сульфида кадмия от объемной концентрации оксида углерода в азоте при давлении одна атмосфера.

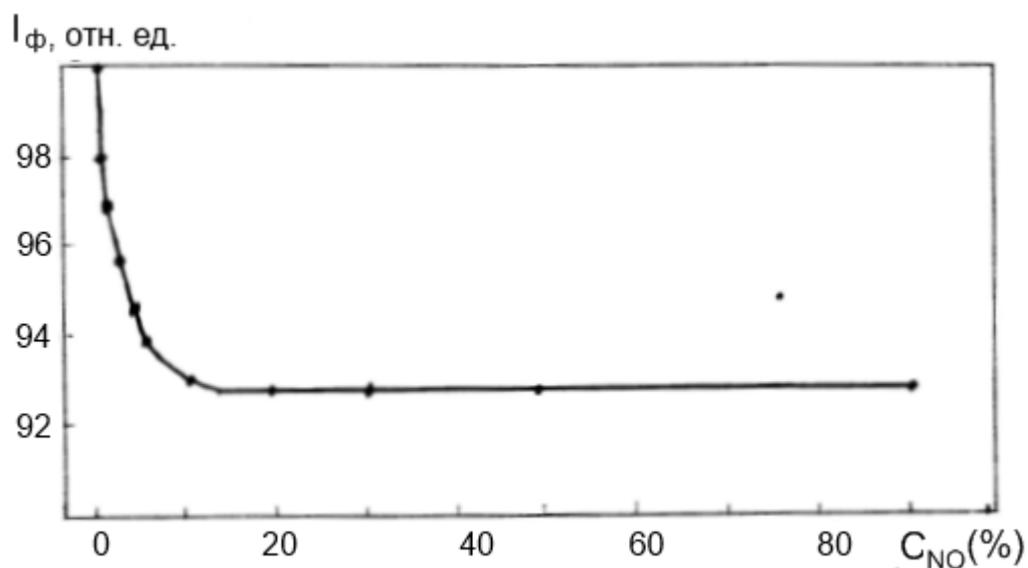


Рис. 2.4. Зависимость фототока через пленку сульфида кадмия от объемной концентрации монооксида азота в азоте при давлении одна атмосфера.

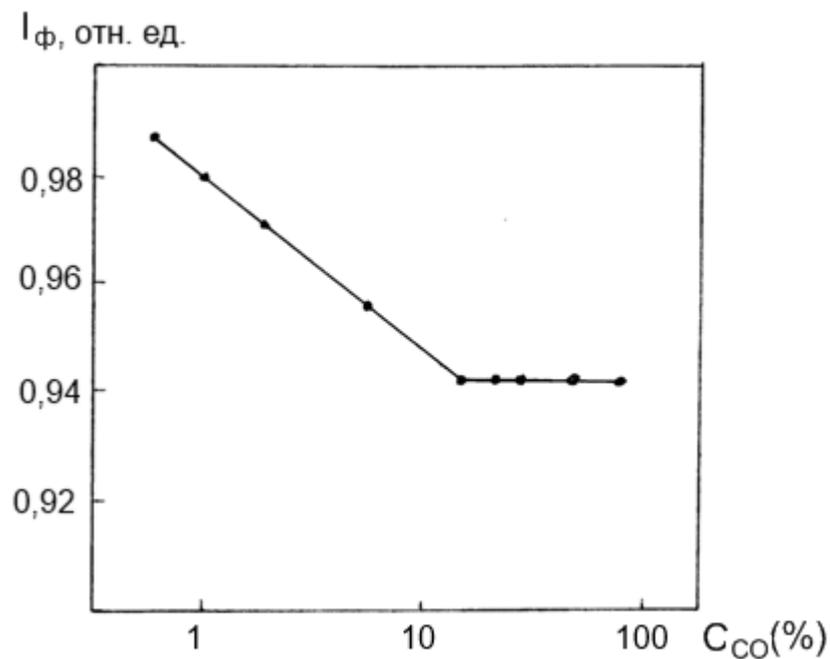


Рис. 2.5. Зависимость фототока через пленку сульфида кадмия от объемной концентрации монооксида углерода в азоте при давлении одна атмосфера.

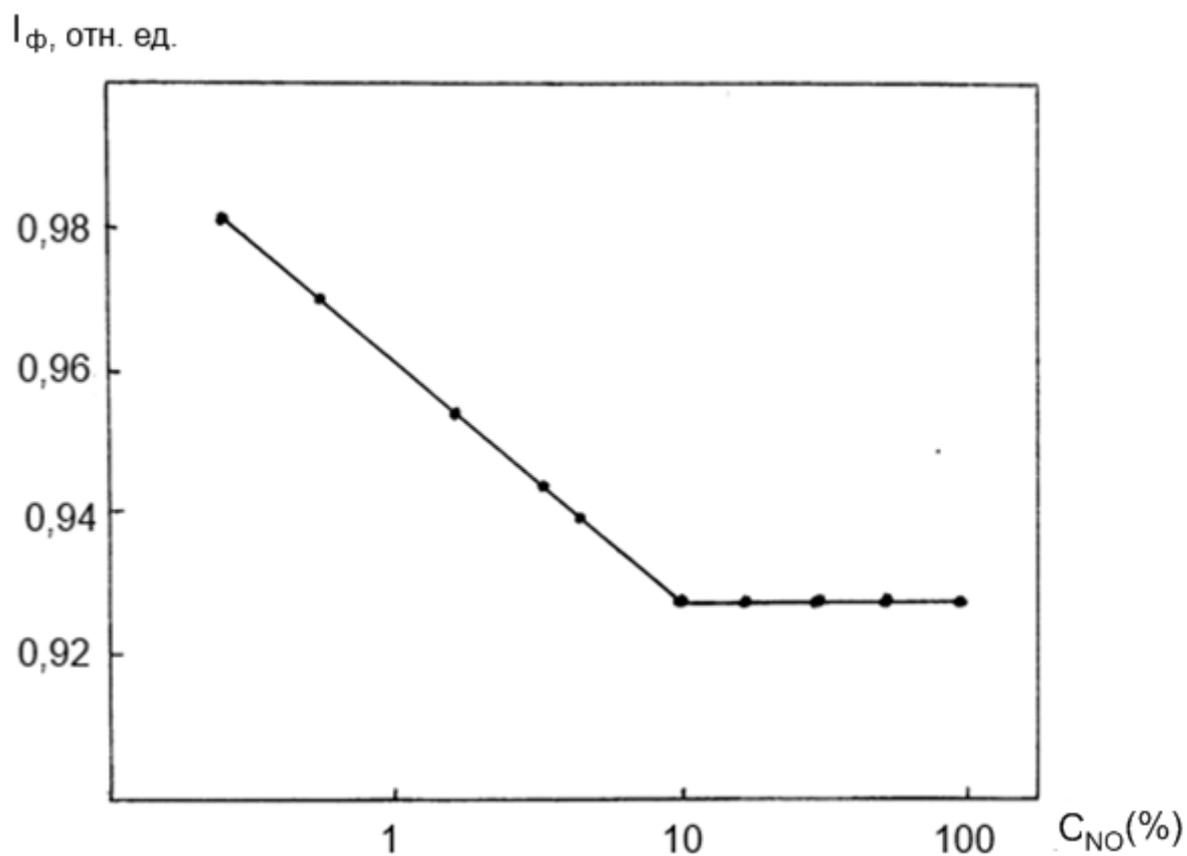


Рис. 2.6. Зависимость фототока через пленку сульфида кадмия от объемной концентрации монооксида азота и азота при давлении одна атмосфера.

### 2.3. Установка для напыления пленок сульфида кадмия

Объектами исследования служили слои сульфида кадмия гексагональной модификации, отличающиеся размерами зерна и степенью совершенства структуры. Чтобы исследовать влияние процессов, происходящих на поверхности, на фотоэлектрические свойства сульфида кадмия, было целесообразно взять тонкие образцы около 1 мкм и менее так, что их толщина была сравнима с протяженностью области пространственного заряда. Мы исследовали образцы площадью 1,5 – 2 см. Исследовались два типа пленок: поликристаллические (текстурированные) и монокристаллические (мозаичные). Степень совершенства структуры пленок зависела от метода их выращивания.

Исследуемые слои напылялись на слюдяную подложку методом молекулярного пучка. Схема установки представлена на рис. 2.7. Исходный материал четырехкратно очищенные поликристаллы сульфида кадмия помещались в кварцевую капсулу (1). Кварцевая капсула устанавливалась внутри спирали нагревателя (2). Над капсулой размещалась подложка из слюды (3), на которую напылялась пленка. Заданная температура подложки поддерживалась нагревателем (4) и контролировалась термопарой (5). Толщина напыляемой пленки в процессе напыления контролировалась отградуированными кварцевыми весами (6). Вся установка смонтирована в колпаке стандартного вакуумного поста ВУП-5. Если поддерживать температуру подложки 200 – 300 °С, то конденсируются мозаичные слои. При меньших температурах напыляются поликристаллические слои. После напыления контроль осуществлялся с помощью металлографического микроскопа МИМ-7. Электрические контакты для пленок были изготовлены из индия путем термического испарения в вакууме. Напыление контактов из индия позволяет получить омические контакты с сульфидом кадмия. Захват фотовозбужденных носителей поверхностями адсорбционных центров приводит к спаду стационарной фотопроводимости, что и наблюдается в

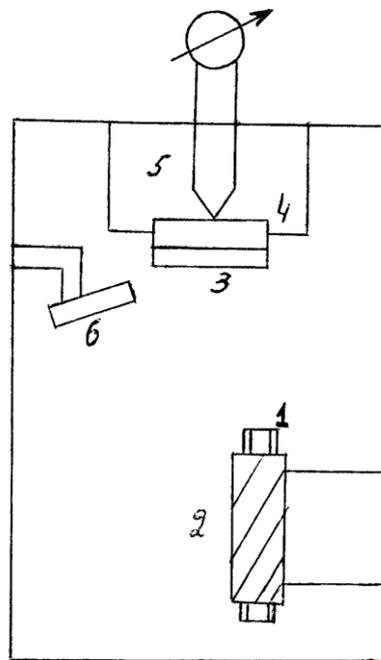


Рис. 2.7. Схема установки для напыления пленок сульфида кадмия: 1 – кварцевая капсула с поликристаллами сульфида кадмия, 2 – нагреватель, 3 – слюдяная подложка, 4 – нагреватель подложки, 5 – термопара, 6 – кварцевые весы.

эксперименте. Чем более активен адсорбционный газ, т.е. чем более активны создаваемые им поверхностные адсорбционные центры, тем больше изменений фототока будет наблюдаться. Это видно из сравнения рис. 2.3 и 2.4. Представленные выше результаты позволяют сделать вывод о том, что соединения  $A^2B^6$ , в частности сульфид кадмия, являются перспективным материалом для создания чувствительных датчиков на акцепторные газы, такие как монооксиды азота и углерода, и диоксид серы.

Дальнейшую работу представляется целесообразным вести по следующим направлениям:

1. Повышение чувствительности газовых сенсоров на основе соединения  $A^2B^6$ . Для решения этой задачи необходимо увеличить отношение поверхностного фототока к объемному фототоку. Мы видим два пути решения этой задачи. Первый путь – напыление сверхтонких пленок толщиной около  $100 \text{ \AA}$ , этим существенно уменьшается объемный фототок. Чувствительность сенсора резко повышается. Однако, износостойкость и надежность таких пленок мала. Другим, более перспективным путем повышения чувствительности сенсоров являются косонапыленные пленки соединений  $A^2B^6$ . Такие пленки обладают развитой пористой поверхностью, что, вероятно, позволит довести отношение объемного тока к поверхностному до удовлетворительной величины.

2. Расширение методов регистрации. Соединения  $A^2B^6$  позволяют использовать в качестве сигнала об изменении адсорбционного состояния поверхности не только фотопроводимость, но также работу выхода и фото ЭДС. Возможно, применение этих методов позволяет увеличить чувствительность и избирательность газовых сенсоров.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные выше результаты работы позволяют сделать следующие выводы:

1. Показано что в стационарном состоянии фототок через пленку сульфида кадмия обратно пропорционален логарифму объемной концентрации активного газа.

2. Обнаружена избирательная чувствительность к различным газам, в частности к монооксиду азота, углерода.

3. Пленки на основе сульфида кадмия могут быть использованы как газовые детекторы на оксиды азота и углерода.

## БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

### Производственная санитария

Исходя из того, что установка для измерения фотопроводимости полупроводниковых пленок при контролируемом напуске химически активного газа содержит: форвакуумный масляный насос, баллоны, наполненные, соответственно, азотом, воздухом, гелием, оксидом азота и оксидом углерода, а также лампу типа КГМ, в качестве опасных и вредных производственных факторов рассмотрим ультрафиолетовое излучение, опасные и вредные факторы, возникающие при работе оборудования под давлением выше атмосферного.

### Ультрафиолетовое излучение

Ультрафиолетовое излучение (УФИ) - это оптическое излучение с длинами волн, меньшими 400 нм. Для биологических целей различают следующие спектральные области: УФИ-С - от 200 до 280 нм; УФИ-В от 280 до 315 нм; УФИ-А - от 315 до 400 нм. Исходя из специфической биологической эффективности, область УФИ-С также называют бактерицидной областью спектра; УФИ-В - эритемной и УФИ-А - общеоздоровительной (последнее определение в меньшей степени, чем первые два отражают специфику биологического действия УФИ). В научно-технической литературе используются и другие синонимы названий указанных областей спектра, например, коротковолновое длинноволновое УФИ и др.

Источники УФИ можно разделить на две большие группы: естественные и искусственные. Основным естественным источником УФИ является солнце. Искусственные источники УФИ можно классифицировать следующим образом: газоразрядные источники - ртутные лампы низкого

давления, ртутные лампы высокого давления, металлические галогеновые лампы высокого давления, водородные и дейтериевые лампы, дуговая сварка; флюоресцентные лампы; источники накаливания - углеродная дуга, оксиацетиленовое пламя, а также видеодисплейные терминалы и т.п.

Биологическое действие УФИ связано как с одноразовым, так и с систематическим облучением поверхности кожи и глаз. Острые поражения глаз при УФИ - облучении обычно проявляются в виде кератитов роговицы и катаракты хрусталика. Фотокератит имеет латентный период, длительность которого зависит от дозы облучения (от 30 мин до 24 ч), чаще всего латентный период составляет 6...12 часов. Проявляется фотокератит в виде ощущений постороннего тела или песка в глазах, светобоязни, слезотечения. Нередко можно обнаружить эритему кожи века и век. Обычно явления фотокератита заканчиваются через 48 часов без каких-либо осложнений. Повторные воздействия УФИ на глазные среды могут приводить к развитию катаракты - заболеванию, сопровождающемуся частичной или полной потерей проводимости света зрачком.

Механизм развития рака кожи связывают со способностью УФИ повреждать ДНК.

Вероятность развития опухолей при УФИ - облучении зависит как от суммарной дозы УФИ, которая, как правило, должна быть в тысячи раз больше эритемной, так и спектра излучения, длительности экспозиции, интервалов между облучениями, индивидуальной чувствительности организма и др.

#### Средства защиты от ультрафиолетовых излучений

Снижение интенсивности облучения УФИ и защита от его воздействия достигается: защитой "расстоянием"; экранированием источников излучения; экранированием рабочих мест; средствами индивидуальной защиты; специальной окраской помещений и рациональным размещением рабочих мест.

Защита «расстоянием» - удаление обслуживающего персонала от источников УФИ. Расстояния, на которых уровни УФИ не представляют опасности для рабочих, определяются только экспериментально в каждом конкретном случае в зависимости от условий работы, состава производственной атмосферы, вида источника излучения, отражающих свойств конструкций помещения и оборудования и т. д.

Наиболее рациональным методом защиты является экранирование (укрытие) источников излучений. В качестве материалов экрана могут применяться различные материалы и светофильтры, не пропускающие или снижающие интенсивность излучений.

Особое значение имеет защита окружающих от действия излучений. С этой целью рабочие места, на которых имеет место УФИ, ограждаются ширмами, щитками либо устраиваются кабины.

Для защиты от УФИ обязательно применяются индивидуальные средства защиты, которые состоят из: спецодежды, щитка со светофильтром, соответствующего определенной интенсивности излучения. Для защиты глаз применяют светофильтры.

Для защиты кожи от УФИ применяется спецодежда, изготовляемая из льняных и хлопчатобумажных тканей с искростойкой пропиткой и из грубошерстных сукон.

#### Безопасность работы оборудования под давлением выше атмосферного

При осуществлении различных технологических процессов, проведении ремонтных работ, в быту и т.д. широко распространены различные системы повышенного давления, к которым относится следующее оборудование: трубопроводы, компрессоры, паровые и водяные котлы, газгольдеры и др. Основной характеристикой этого оборудования является то, что давление газа или жидкости в нем превышает атмосферное. Данное оборудование называют сосудами, работающими под давлением. Основное

требование к этим сосудам – соблюдение их герметичности на протяжении всего периода эксплуатации.

Разгерметизация сосудов, работающих под давлением, достаточно часто сопровождается возникновением двух групп опасностей.

Первая из них связана с взрывом сосуда или установки, работающей под давлением, при котором может произойти разрушение здания, или его частей, а также травмирование персонала разлетающимися осколками оборудования.

Вторая группа опасностей зависит от свойств веществ, находящихся в оборудовании, работающем под давлением. Так, обслуживающий персонал может получить термические ожоги, если в разгерметизированной установке находились вещества с высокой или низкой температурой. Если в сосуде находились агрессивные вещества, то работающие могут получить химические ожоги; кроме того, при этом возникает опасность отравления персонала. Радиационная опасность возникает при разгерметизации установок, содержащих различные радиоактивные вещества.

Обеспечение безопасности работы герметичных устройств регламентируется нормативным документом: «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов и газопроводов» и др.

Первой эксплуатационной причиной разгерметизации является образование взрывоопасных смесей, состоящих из горючих газов, паров или жидкостей и окислителя (ацетилен и кислород, водород и кислород, пары этилового спирта и кислород и др.).

Взрывоопасные смеси «горючее–окислитель» могут возгораться и взрываться, если имеется инициатор (источник) зажигания, в качестве которого может выступить электрическая искра (например, возникающая в результате накопления статического электричества), искры от газо- и электросварки, искры, возникающие от удара стальных предметов, нагретые тела и др. Имеется также ряд самовоспламеняющихся систем, для которых не

требуется инициатор зажигания (натрий или калий, которые при нормальной температуре взрываются при соприкосновении с хлороформом).

Для предотвращения взрывов следует исключать возможность образования систем «горючее–окислитель», предотвращать инициирование горения, а также обеспечивать локализацию очага горения.

Вторая причина разгерметизации установок и аппаратов, работающих под давлением, – это побочные процессы, протекающие в них и приводящие к постепенному изменению и разрушению конструкционных материалов, из которых эти установки изготовлены (коррозия стенок аппаратов, образование накипи на стенках котлов, уменьшение прочностных свойств материалов установок и др.). Для их исключения необходимо своевременно и качественно проводить профилактические и ремонтные работы сосудов, работающих под давлением, а также правильно их эксплуатировать.

Технологические причины разгерметизации – это различные дефекты (трещины, вмятины, дефекты сварки и др.), возникшие при изготовлении, хранении и транспортировке сосудов, работающих под давлением.

Для своевременного обнаружения этих дефектов применяют различные методы контроля: внешний осмотр сосудов и аппаратов, работающих под давлением, неразрушающие методы контроля (люминесцентные, ультразвуковые и рентгеновские методы), гидравлические испытания сосудов, механические испытания материалов, из которых изготовлены сосуды, и др.

#### Защита при работе с сосудами, работающими под давлением

Правильный выбор допускаемых напряжений при проектировании сосудов, работающих под давлением, – сложен. Допускаемым считается напряжение ниже предела упругости или пропорциональности для конструкций, работающих в области упругих деформаций, либо ниже предела текучести. Это предполагает достаточно точное определение рабочих напряжений и постоянство их во времени. Для паровых и других

сосудов, работающих под давлением и воздействием высокой температуры, большое значение имеет ползучесть. Безопасность работы сосудов под давлением достигается правильным их расчетом на статические и динамические нагрузки, применением доброкачественных материалов для их изготовления, правильной обработкой материалов, надлежащим конструктивным оформлением сосудов и созданием нормальных условий эксплуатации.

## Обеспечение электробезопасности электрооборудования

Для обеспечения электробезопасности должны применяться отдельно или в сочетании друг с другом следующие технические способы и средства: изоляция токоведущих частей (рабочая, дополнительная, усиленная двойная); оградительные устройства; предупредительная сигнализация, блокировка, знаки безопасности; расположение на безопасной высоте; малое напряжение; защитное заземление, зануление и защитное отключение; выравнивание потенциалов; электрическое разделение сетей; средства защиты и предохранительные приспособления.

### Защитное заземление

Назначение, принцип действия и область применения защитного заземления. Одной из наиболее эффективных мер защиты от опасности поражения током в случае прикосновения к металлическим нетоковедущим частям электроустановок, оказавшимся под напряжением, является защитное заземление. Защитное заземление - преднамеренное электрическое соединение с землей или ее эквивалентом металлических нетоковедущих частей, которые могут оказаться под напряжением вследствие замыкания на корпус или по другим причинам. Замыкание на корпус возможно в результате повреждения изоляции, касания токоведущей части корпуса

машины, падения провода, находящегося под напряжением, на нетоковедущие металлические части и т. п.

Принцип действия защитного заземления заключается в следующем

Пусть, корпус токоприемника не заземлен, и он находится под напряжением замкнувшейся фазы. Прикосновение человека к такому корпусу равносильно непосредственному прикосновению к фазному проводу. Сопротивление человека будет включено между корпусом и землей. Через человека пройдет ток, который может оказаться опасным для его жизни.

Чтобы снизить значение тока, проходящего через тело человека, до безопасной величины, корпус токоприемника заземляют, в результате которого создается цепь, шунтирующая тело человека и обеспечивающая для токозамыкания путь с малым сопротивлением. При этом большая часть тока замкнувшейся фазы течет через заземляющее устройство, минуя тело человека. Напряжение, под которым окажется человек, прикоснувшийся к корпусу, т. е. напряжение прикосновения, будет невелико и значительно меньше фазного. Например, сопротивление защитного заземления имеет величину 4 Ом и напряжение замыкания равно 380 В, тогда ток через тело человека при наличии защитного заземления будет порядка 1 мА и напряжение прикосновения порядка 1 В, что опасности не представляет.

Защитное заземление применяется в трехфазных трехпроводных сетях с изолированной нейтралью напряжением до 1000В и в сетях с напряжением выше 1000В с любым режимом нейтрали. Заземление нетоковедущих частей электроустановок выполняют: в помещениях с повышенной опасностью, особо опасных и в наружных установках - при номинальных напряжениях выше 42 В, но ниже 380В переменного тока; в помещениях без повышенной опасности - при напряжениях 380В и выше переменного тока и 440В и выше постоянного тока; во взрывоопасных помещениях - при всех значениях напряжений переменного и постоянного токов.

Заземлению подлежат корпуса электрических машин, трансформаторов и аппаратов, каркасы распределительных щитов и шкафов, металлические корпуса осветительных приборов и оболочки кабелей, стальные трубы электропроводки и другие металлические конструкции, связанные с установкой и ограждением оборудования, металлические корпуса передвижных и переносных токоприемников и др.

Не заземляют корпуса электрооборудования, установленного на заземленных металлических конструкциях и имеющего с ним надежный электрический контакт по опорным поверхностям; осветительная арматура при установке ее на деревянных конструкциях; корпуса электроприемников с двойной изоляцией; корпуса электроизмерительных приборов, реле, установленные на щитах, щитках и в шкафах.

Устройство заземления. По расположению заземлителей относительно заземленных корпусов заземления делятся на: выносные и контурные. Заземление электрооборудования на станциях, как правило, выносное. При устройстве защитного заземления, в первую очередь, используют естественные заземлители: проложенные в земле и находящиеся в соприкосновении с ней водопроводные и другие металлические трубопроводы, за исключением трубопроводов горючих жидкостей, горючих или взрывчатых газов и смесей. Если естественных заземлителей нет или они не отвечают требованиям ПУЭ, то устраивают искусственные заземлители.

В качестве искусственных заземлителей применяют вертикально забитые в землю: стальные стержни диаметром 10 - 16 мм и длиной 4,5 - 5 м, угловая сталь с шириной полок от 40X40 до 60X60 мм и толщиной не менее 4 мм, стальные трубы диаметром 25 - 30 мм с толщиной стенок не менее 3,5 мм. Длина вертикальных заземлителей из угловой стали или труб 2,5 - 3 м. Для соединения вертикальных электродов между собой и в качестве самостоятельного горизонтального электрода применяют полосовую сталь сечением не менее 48 мм<sup>2</sup> и толщиной не менее 4 мм или сталь круглого сечения диаметром не менее 10 мм. Искусственные заземлители и

соединительные проводники не имеют окраски. Не следует располагать заземлители в местах, где земля подсушивается под действием тепла трубопроводов.

В зданиях прокладывается магистраль заземления, которая соединяется с заземлителями не менее чем в двух местах. В качестве заземляющих защитных проводников (магистралей и ответвлений) используют: специально предусмотренные для этой цели проводники; металлические конструкции зданий (фермы, колонны и т. п.); металлические конструкции производственного назначения (подкрановые пути, каркасы распределительных устройств, шахты лифтов и т. п.); стальные трубы электропроводки; металлические стационарные открыто проложенные трубопроводы всех назначений, кроме трубопроводов горючих и взрывоопасных веществ и смесей, канализации и центрального отопления и др. Эти проводники, конструкции и другие элементы должны по проводимости удовлетворять требованиям ПУЭ, обеспечивать непрерывность электрической цепи на всем протяжении использования.

### Пожарная безопасность

В практике тушения пожаров наибольшее распространение получили следующие принципы прекращения горения:

- 1) изоляция очага горения путем разбавления негорючими газами до концентрации, при которой горение затухает;
- 2) охлаждение очага горения;
- 3) интенсивное торможение скорости химической реакции в пламени;
- 4) механический срыв пламени в результате воздействия на него сильной струи газа или воды;
- 5) создание условий огнепреграждения, при которых пламя не распространяется через узкие каналы.

При воздействии на очаг пожара воды происходит охлаждение или разбавление горючей среды, в результате чего снижается содержание  $O_2$ . Для обеспечения тушения пожара в начальной стадии в большинстве зданий в водопроводной сети устанавливаются внутренние пожарные краны. К установкам водяного пожаротушения относят спринклерные и дренчерные установки. Дренчерное оборудование используется для создания водяных завесов. Воду в дренчерную сеть подают через автоматические открывающиеся клапаны. Производства с высокой пожароопасностью не могут быть защищены от пожаров этими установками, т.к. они инерционны. Тогда используют быстродействующие автоматические установки пожаротушения с клапанами.

Кроме воды при тушении пожаров применяют углекислый газ. Обычно он находится в баллонах в сжиженном состоянии и применяется для тушения в снегообразном состоянии в виде хлопьев с температурой  $-70^{\circ}C$ , а также в газообразном состоянии (для тушения пожаров в закрытых помещениях). В снегообразном состоянии - для тушения в небольшой зоне горения. Азот применяется для тушения пожаров в закрытых помещениях в тех же концентрациях что и  $CO_2$ . Огнегасительное действие  $CO_2$  и  $N$  сводится к понижению концентрации  $O_2$  в зоне горения. В настоящее время находят применение огнегасительные вещества на основе голоидированных углеводов. При введении их в зону горения происходит торможение химических реакций и горение прекращается. Для тушения пожаров широко используется огнегасительная пена. При тушении пена покрывает горящее вещество, изолирует его от окружающей среды, препятствует проникновению горючих веществ в зону горения. В процессе разрушения пены образуется жидкая пленка, смазывающая горящее вещество. При взаимодействии серной кислоты и растворов ее солей с угольной кислотой в результате реакции выделяется  $CO_2$ . С помощью пенообразователя получают устойчивую химическую пену способную прилипать и удерживаться на горящем веществе. Порошковые огнегасительные составы

применяются для тушения небольших количеств горючих веществ, а также для веществ, при тушении которых нельзя применить другие вещества. При этом выделение тепла прекращается. Сухой и чистый рассеянный песок тушит рассеянные газы.

Аппараты для тушения пожаров. Для тушения пожаров применяют огнетушители, переносные установки. К ручным огнетушителям относятся: пенные, углекислотные, углекислотно-бромэтиловые и порошковые.

Пенные огнетушители используются для тушения пожара и обладают следующими достоинствами: простотой, легкостью, быстротой приведения огнетушителя в действие и выбрасыванием жидкости в виде струи. На предприятиях используются пенные огнетушители ОХП10. Продолжительность действия - 65 секунд, дальность - 8 метров, масса - 15 кг. Используются стандартные передвижные пеногенераторы, которые позволяют непрерывно получать химическую пену. Пеногенератор типа ПГМ-50 применяют для тушения легковоспламеняющейся и горючей жидкости. Ручные огнетушители высокократной пены типа ОВП-5 заряжают 5- % раствором пенообразователя. При работе огнетушителя сжатая двуокись углерода выбрасывает раствор пенообразователя через насадку, образуя струю высокократной пены. Химические пенные и воздушнопенные огнетушители нельзя применять для тушения пожаров на электроустановках, находящихся под напряжением. В этом случае используют углекислотные огнетушители. К ним относятся огнетушители ОУ-2 и ОУ-5. Такой огнетушитель состоит из баллона, запорно-пускового вентиля, сифонной трубки, гибкого металлического шланга, диффузора (распылителя), рукоятки и предохранителя.

Углекислотнобромэтиловый огнетушитель ОУБ-7 используется для тушения горящих твердых и жидких веществ, для тушения электроустановок под напряжением. Он состоит из баллона емкостью 7 л, заполненной бромистым этилом и двуокисью углерода, а также сжатым воздухом для выбрасывания вещества. Порошковый огнетушитель предназначен для

тушения небольших очагов загорания щелочных металлов и кремнеорганических соединений.

Пожарная сигнализация. Возможность быстрой ликвидации пожара зависит от своевременного оповещения о пожаре. Распространенное средство оповещения - телефонная связь. Также быстрым и надежным видом пожарной связи является электрическая система, которая состоит из 4 частей: прибора-извещателя (датчиков), которые устанавливаются на объекте и приводятся в действие автоматически; приемной станции, принимающей сигналы от получателя; системы проводов, соединяющей датчики с приемной станцией; аккумуляторных батарей. Электрическая пожарная сигнализация в зависимости от схемы соединения с приемной станцией бывает лучевая и кольцевая. При лучевой схеме от датчика до приемной станции делается отдельная проводка, называемая лучом. Луч состоит из двух самостоятельных проводов: прямого и обратного. При кольцевой схеме все извещатели установлены последовательно на один общий провод, оба конца которого выведены на приемный аппарат.

Противопожарная защита обеспечена: максимально возможным применением негорючих и трудногорючих веществ и материалов вместо пожароопасных; ограничением количества горючих веществ и их размещения; изоляцией горючей среды; предотвращением распространения пожара за пределы очага; применением средств пожаротушения; применением конструкции объектов с регламентированными пределами огнестойкости и горючести; эвакуацией людей; системами противодымной защиты; применением средств пожарной сигнализации и средств извещения о пожаре; организацией пожарной охраны объектов [30, 31].

## ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

- I. Техничко-экономическое обоснование проекта.
- II. Определить объём инвестиции:
  - Стоимость основных фондов;
  - Объём инвестиции на покупку материально-производственных запасов;
  - Объём инвестиции на покупку малоценного инвентаря и контрольно-измерительных приборов;
  - Расчёт заработной платы производственных рабочих.
- III. Определить экономическую эффективность, годовой доход.
- IV. Определить срок окупаемости инвестиции
  1. Техничко-экономические обоснования проекта
    - Цель, сущность и задачи проекта и его актуальность.
    - Экономическая эффективность проекта.
  2. Определить объём инвестиции.

Нижеследующим таблицам дано приведенных затрат на ВКР.

Объём инвестиции на покупку материально-производственных запасов

№	Наименование материалов	Количество	Цена материала за единицы	НДС	Стоимость материала с учетом НДС
1	Вакуумметр	1	50 000	10 000	60 000
2	Лампа	1	5 000	1 000	6 000
3	Вакуумный насос	1	200 000	40 000	240 000
4	Баллон с газом	5	10 000	10 000	20 000
5	Жидкий азот	1	10 000	2 000	12 000
6					
	Итого:				338 000

Объём инвестиции на покупку малоценного инвентаря и контрольно-измерительных приборов

№	Наименование материалов	Количество	Цена материала за единицы	НДС	Стоимость материала с учетом НДС
1	Источник питания	1	15 000	3 000	18 000
2	Амперметр	1	8 000	1 600	9 600
3	Самописец	1	10 000	2 000	12 000
	Итого:				39 600

### Стоимость основных фондов

№	Наименование основных фондов	Количество	Стоимость основных фондов
1	Лаборатория	-	140 000
2	Оборудование	-	39 600
3			
	Итого		179 600

Амортизационные отчисления составляют 20% от стоимости основных фондов

$$A \text{ отчисл.} = 20 \% * \text{ОФ.}$$

$$A \text{ отчисл.} = 0,2 * 179\ 600 / 12$$

$$A \text{ отчисл.} = 2\ 993,3 \text{ сум.}$$

Затраты на текущий ремонт и техническое обслуживание 12 % от стоимости основных фондов

$$P_T = 12 \% \text{ ОФ.}$$

$$P_T = 0,12 * 179\ 600 / 12$$

$$P_T = 1\ 796 \text{ сум.}$$

### Расчёт заработной платы производственных рабочих

Наименование операций	Должность	Количество дней	Средняя однодневная плата	Стоимость сделанной работы
Выбор темы на разработку	СНС	1	15 000	15 000

Изучение и анализ литературы по выбранной теме	МНС	2	7 050	14 100
Разработка интерфейса программы	МНС	2	7 050	14 100
Занесение плана лекций	МНС	3	7 050	21 150
Отладка программы	МНС	1	7 050	7 050
Тестирование комплекса программ	МНС	2	7 050	14 100
Выявление ошибок	МНС	2	7 050	14 100
Исправление ошибок	МНС	2	7 050	14 100
Экономическая часть	МНС	2	7 050	15 14 100
	СНС	1	000	15 000
Охрана труда	МНС СНС	2	7 050	14 100
		1	15 000	15 000
Разработка пояснительной записки	МНС	1	7 050	7050
Рецензирование	СНС	1	15 000	15 000
Оформление и защита выпускной квалификационной работы	МНС	1	7 050	7 050
Итого		24		201 000

Основная заработная плата определяется как сумма оплаты труда всех рабочих и премии в размере 40 %.

$$З.осн = СОР * 0,4 + СОР$$

$$З.осн = 201\ 000 * 1,4$$

$$З.осн = 281\ 400 \text{ сум}$$

Дополнительной заработной платы производственных рабочих берётся 10 % от основной заработной платы.

$$Зд = КД * Зосн$$

$$Зд = 0,1 * 281\ 400$$

$$Зд = 28\ 140 \text{ сум}$$

Фонд оплаты труда определяется как сумма основной и дополнительной заработной платы

$$ФОТ = З.осн. + Зд$$

$$ФОТ = 281\ 400 + 28\ 140$$

$$ФОТ = 309\ 540$$

Затраты на социальное страхование рассчитывается 25 % от ФОТ

$$ОФСС = 25 \% * ФОТ$$

$$ОФСС = 0,25 * 309\ 540$$

$$ОФСС = 77\ 385$$

Транспортные расходы рассчитываются 20 % от Основных затрат

$$РТР = 0,2 * 281\ 400$$

$$РТР = 56\ 280 \text{ сум}$$

Расход пара на производственные нужды

Длина – 5

Ширина – 5

$$V = \text{длина} * \text{ширина} \quad V = 25 * 663,05 = 16\ 576,2 \text{ сум}$$

Расходы на электроэнергию определяются по формуле

$$W = N * T * S$$

N – Установленная мощность, кВт;

T – время работы;

S – стоимость электроэнергии за 1 кВт.

$$W = 1 * 96 * 112,20$$

$$W = 10\,771,2 \text{ сум}$$

Объём инвестиций определяется по формуле

$$K = \text{МПЗ} + \text{ФОТ} + \text{АОФ} + \Sigma P$$

$$K = 338\,000 + 309\,540 + 2\,993,3 + 162\,808,4 = 813\,341,7 \text{ сум}$$

#### Смета затрат на проведение разработки

№	Наименование статей затрат	Сумма
1	Стоимость выполненных работ	608 030, 29
2	Затраты на производство	467 715, 6
3	Производственная себестоимость	436 761, 6
4	Расходы периода	30 954
5	Материальные затраты	365 347, 4
6	сырьё	338 000
7	Электроэнергия + отопление	27 347, 4
8	ФОТ	309 540
9	Социальное страхование	77 385
10	Амортизация	2 993, 3
11	Прочие затраты 1	19 495, 9
12	Основная заработная плата	201 000

## Расчёт экономической эффективности выполненных работ

№	Наименование показателей	Единица измерения	Сумма	Примечание
1	Стоимость выполненных работ	сум	608 030, 29	Таблица
2	Затраты на производство	сум	467 715, 6	Таблица
3	Инвестиции	сум	813 341, 7	Формула
4	Экономическая эффективность	сум	140 314, 6	Формула
5	Срок окупаемости	Ой	5	Формула
6	Рентабельность	%	17%	Формула

Экономическую эффективность определим по формуле

$$\mathcal{E} = (C1 - C2) * Q$$

$$\mathcal{E} = 140\,314,6 \text{ сум}$$

C1 и C2 – себестоимость до и после

$$C1 = C2 * 1,3$$

Q – объём производства.

Рентабельность определяется по формуле

$$R = \mathcal{E} * 100 \% / K$$

$$R = 140\,314,6 / 100 / 813\,341,7$$

$$R = 17 \%$$

Определяем срок окупаемости

$$Tок = K / \mathcal{E}$$

Э – экономическая эффективность;

K – капитал.

$$T = 813\,341,7 / 140\,314,6 = 5$$

## ЛИТЕРАТУРА

1. Максимович Н.П., Каскевич О.К., Сморгачев В.И. Полупроводниковые датчики для контроля состояния воздушной среды. Журнал «Измерения, контроль, автоматизация», 1989, с. 50 – 58.
2. Виглеб Г. Датчики. – М.: Мир, 1989. 196 с.
3. Ремпель С.В., Разводов А.А., Небогатилов М.С., Шишкина Е.В., Шур В.Я., Ремпель А.А. Размеры и флуоресценция квантовых точек сульфида кадмия. Физика твердого тела, 2013, том 55, вып. 3, с. 567 – 571.
4. <http://journals.ioffe.ru/ftp/2009/03/p311-315.pdf>
5. <http://elibrary.ru/item.asp?id=9192302>
6. Физико-химические процессы в полупроводниках и на их поверхности / под ред. Я.А. Угай. - Воронеж: ВГУ, 1981.
7. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М.: Издат-во иностран. литры, 1962. - 558 с.
8. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов: в 2-х т. -М.: Металлургиздат., 1962. т. 1. - 608 с.
9. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высшая школа, 1982. 376 с.
10. Морозова Н.К., Канахин А.А., Мирошникова И.Н., Галстян В.Г. Оптические свойства слоев CdS(O), ионно-легированных кислородом, с позиции теории антипересекающихся зон. Физика и техника полупроводников, 2013, том 47, вып. 8, с. 1014 – 1021.
11. Карпова С.С., Мошников В.А., Максимов А.И., Мякин С.В., Казанцева Н.Е. Исследование влияния кислотно-основных свойств поверхности оксидов ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> на их газочувствительность по отношению к парам этанола. Физика и техника полупроводников, 2013, том 47, вып. 8, с. 1022 – 1026.

12. Гурвич А.М., Катомина Р.В. О влиянии положения уровней собственных дефектов на отклонение от стехиометрии и электропроводность сульфидов цинка и кадмия // ФТТ. 1971. - Т. 5, №7. - С. 1351-1359.
13. Новиков Б.В., Григорьев Р.В. Изменения фотоэлектрических свойств монокристаллов CdS при адсорбции и десорбции кислорода // Проблемы физики соединений  $A_2B_6$ . Вильнюс, 1972.-С. 283-287.
14. Tsay J.F., Mitra S.S. and Vetchino. // J. Phys. Chem. Solids. 1970. - V. 34. - P. 2167.
15. Фотопроводящие пленки типа CdS / под ред. Кирьяшкиной З.И., Рохаха А.Г. Саратовский госуниверситет, 1979. - 192 с.
16. Мосс Т. Оптические свойства полупроводников. Москва, 1961.
17. Наумов А.В., Семенов В.Н., Гончаров Е.Г. Свойства пленок CdS, полученных из координационных соединений кадмия с тиомочевинной // Неорганические материалы. 2001. - Т. 37, № 6. - С. 647-652.
18. Lozada-Morales R., Zelaya-Angel O., Torres-Delago G. On the yellow-band emission in CdS films // Appl. Phys. 2001. - V. A73. - P. 61 - 65.
19. <http://www.dissercat.com/content/lyuminestsentnye-i-fotoelektricheskie-svoistva-piroliticheskikh-plenok-sulfida-kadmiya-chist#ixzz2VQuCy9Ek>
20. <http://ntb.misis.ru:591/OpacUnicode/index.php?url=/notices/index/IdNotice:398038/Source:default>
21. Редькин А.Н., Рыжова М.В., Якимов Е.Е., Грузинцев А.Н. Упорядоченные массивы наностержней оксида цинка на кремниевых подложках. Физика и техника полупроводников, 2013, том 47, вып. 2. с. 216 – 222.
22. Грузинцев А.Н., Редькин А.Н., Ороку С., Шкунов М.Н. Полевой транзистор на основе наностержней ZnO с изменяемым пороговым напряжением отсечки. Физика и техника полупроводников, 2013, том 47, вып. 4, с. 516 – 520.

23. Майорова Т.Л., Ключев В.Г., Самофалова Т.В. Фотопроводимость пиролитических пленок сульфида кадмия, легированных Cs. ФТП, 2011, т. 45, вып. 5, с. 577 – 581.
24. [http://library.eltech.ru/cgi-bin/irbis64r\\_11/cgiirbis\\_64.exe?LNG=&Z21ID=&I21DBN=GK&P21DBN=GK&S21STN=1&S21REF=&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=20&S21P01=0&S21P02=0&S21P03=S=&S21STR=%D0%9F%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%BA%D0%B8%20%D1%81%D1%83%D0%BB%D1%8C%D1%84%D0%B8%D0%B4%D0%B0%20%D0%BA%D0%B0%D0%B4%D0%BC%D0%B8%D1%8F](http://library.eltech.ru/cgi-bin/irbis64r_11/cgiirbis_64.exe?LNG=&Z21ID=&I21DBN=GK&P21DBN=GK&S21STN=1&S21REF=&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=20&S21P01=0&S21P02=0&S21P03=S=&S21STR=%D0%9F%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%BA%D0%B8%20%D1%81%D1%83%D0%BB%D1%8C%D1%84%D0%B8%D0%B4%D0%B0%20%D0%BA%D0%B0%D0%B4%D0%BC%D0%B8%D1%8F)
25. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии / Пер. с англ. под. ред. Ю.И. Головина. – М.: Техносфера, 2004. – 376 с.
26. Heckingbottom R., Wood P.R. – Surf. Sci., 1973, vol. 36, p. 54.
27. Wiggins M.D., Baizd R.J., Wyblatt P. – J. Vac. Sci. Technol., 1981, vol. 18, p. 965.
28. Schrott A.G., Fain S.C. – Surf. Sci., 1981, vol. 111, p. 39 – 52.
29. Heckingbottom R. – In: The structure and chemistry of solid surfaces / Ed. G.A. Somorjai. N.Y., 1969, p. 78.
30. Безопасность жизнедеятельности: Учебн. /Под ред. С. В. Белова. – М.: Высшая школа, 2009. – 448 с.
31. Долин П.Д. Справочник по ТБ. - М.: Радио и связь, 2009. - 780с.