

Ж.О.Акимова,
Б.Р.Жоллыбеков,
М.Т.Ережепов

ҚАТТЫ ДЕНЕ БЕТИ

ДИАГНОСТИКАСЫ БОЙЫНША
ЛАБОРАТОРИЯЛЫҚ ЖҰМЫСЛАР



НӨКИС 2013

ҚАТТЫ ДЕНЕ БЕТИ ДИАГНОСТИКАСЫ БОЙЫНША ЛАБОРАТОРИЯЛЫҚ ЖУМЫСЛАР. Ж.О.Акимова, Б.Р.Жоллыбеков, М.Т.Ережепов. (Оқыу қолланба).
Нөкис, 2013ж. 32-бет.

Оқыу қолланбада физика кәнигелиги магистрлері үшін қатты дене бети диагностикасы пәніне тийісли болған лабораториялық жұмыстар, бұл жұмыстардың теориялық тийкарлары менен орынланыу тәртіптері баянланған. Келтирилген лабораториялық жұмыстар үйренилип атырған физикалық кубылыстардың мәнісін терең үйрениуге жәрдем береді.

Оқыу қолланбасы «Конденсацияланған орталықлар физикасы хәм материалтаныу» кәнигелиги магистрантлары, университеттин физика кәнигелиги қатты дене бети диагностикасы пәніне қызығушы, илимий-изертлеу жұмыстары менен шугыланатуғын студентлер үшін пайдалы қолланба бола алады.

Пиқир билдириушілер:

Физика-математика илимлері кандидаты профессор Б.Абдикамалов

Физика-математика илимлері докторы доцент А.Камалов.

Бердақ атындағы Қарақалпақ мәмлекетлик университеті илимий-методикалық кеңесиниң 2013-жыл 29-июнь күни болып өткен жыйналысының №8 саплы баянламасы менен оқыу қолланба сыпатында басып шығарыуға усынылды.

1–санлы лабораториялық жұмыс

Қатты дене–сұйықтық бөлімлері шегарасындағы еритпе адсорбциясы

Жұмыстың мақсәти:

1. Еки фазаның бөлімлері шегарасындағы адсорбцияның теориялық тийкарын өзлестіріу.
2. Еритпелердің оптикалық тығызлығын өлшеу хәм хәрқыйлы концентрациялы еритпелерден көмірдің бетіндегі йодтың адсорбциясын есаплау.

Аппаратура: фотоэлектрлік колориметр КФ 77.

Жұмыстың дауам етиу уақты: 4 саат.

Теориялық бөлімі

Адсорбция

Қатты дененің бетінде (адсорбент) газдың, пуудың ямаса ериген затлардың (адсорбат) жутылыуындағы, өз еркине болып өтетуғын диффузиялық процеске **адсорбция** деп атаймыз. Адсорбция процессі, басқа процеслер сыяқлы масса беріуші, сонлықтан қайтымлы деп аталады, бул өз гезегінде адсорбенттен ямаса адсорбция өткеріуде жутылған затты айырыуға мүмкіншілік береді. Қатты дененің бетінде адсорбция бетлік атомлар хәм молекулалардың тартысу күші нәтижесінде пайда болады. Адсорбцияның физикалық ямаса химиялық(хемосорбция) екенлігін айырып билиу керек. Физикалық адсорбцияны пайда етиуші күштің тәбияты, пуудың конденсацияланыуында сұйықтық пайда етиуші күштің тәбиятына жақын келеді. Бул вандерваальс (ямаса дисперсиялық) күшлері болып табылады. Физикалық адсорбция процессінде бөлініп шығушы жыллылық тәртіби бойынша пуудың конденсацияланыу жыллылығына жақын келеді, ал адсорбцияланған зат беттің бирнеше монокатламларында тарқалыуы мүмкін. Газдың басымын хәм ериген заттың концентрациясын кемейтиуде физикалық адсорбция сызықты нызамлылық, ал хемосорбция әдеуір курамалы нызамлылық бойынша кемейеді. Химиялық адсорбцияда бөлініп шығатуғын жыллылық, физикалық адсорбцияда бөлінетуғын жыллылықтан бирнеше мәрте көп. Хемосорбция жыллылығы, химиялық реакция жыллылығына жақын, себеби хемосорбцияда, бетлік қатламда химиялық бирикпе пайда болады.

Газдың адсорбциясын үйрениу, адсорбцияның термикалық теңлемеси деп аталыушы адсорбцияланған заттың Γ муғдарының газ концентрациясы c (ямаса басым p) хэм T температурасынан ғәрезли болатуғын теңлемеге алып келеди:

$$\Gamma = f(c, T).$$

Бул муғдар адсорбенттиң грамына ямаса сантиметр кубына тийисли. Адсорбенттиң бети белгили болған жағдайда, Γ шамасы бирлик бетке тийисли болыуы мүмкин. Турақлы температурада $\Gamma = f(c)$ ғәрезлиги адсорбция изотермасы, ал турақлы басымда $\Gamma = f(T)$ ғәрезлиги адсорбция изобарасы деп аталады.

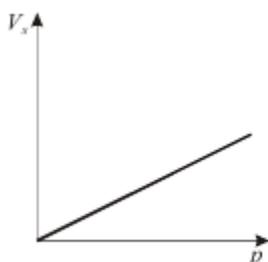
Турақлы температурада адсорбция теориясы толығы менен адсорбция теңсалмақлығы теориясы ретинде қаралыуы мүмкин. Бул жағдайда адсорбция изотермасы ерикли бөлимге ийе болады.

На рис.1.1–сүүретте көрсетилген иймеклик қатты денеде газдың ериуин көрсетеди, бунда ериген газ көлеминиң басымнан ғәрезлиги Генри нызамына бағынады:

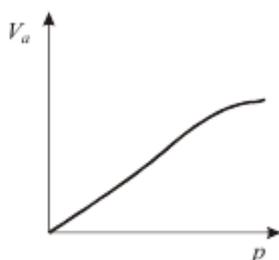
$$V_s = k_s p, \quad (1.1)$$

бул жерде k_s – Генри турақлысы.

Иймекликти адсорбция изотермасы деп атауға болады. Вандерваальслик адсорбцияның изотермасының ең әпиуайы түри, яғный V_a ның p дан ғәрезлиги 1.2– сүүретте көрсетилген.



1.1-суурет
Газдың концентрациясының
басымнан ғәрезлиги



1.2-суурет
Вандерваальслик адсорбция
изотермасының ең әпиуайы тури

Ленгмюр адсорбциясының изотермасы

Адсорбцияның концентрация хэм басымға пропорциональ екенлиги жоқарыда атап өтилген еди. Бирқта, адсорбцияланыуша беттиң шекленгенлиги себепли жоқары концентрацияларда Генри нызамы орынланбай қалатуғынлығы белгили. Адсорбцияланыушы орайлардың санының шекленгенлиги беттиң тойыныуына алып келеди, яғный басымды арттырыуа адсорбцияның шамасы шексиз артыуы мүмкин болмай, ал қандайда бир шекке умтылады. Бул Ленгмюр теориясында атап өтилген.

Бул теорияның тийкарында төмендеги жағдайлар жатады:

- тегис беттеги адсорбция мономолекуляр қатламда әмелге асады;
- адсорбенттің бети бірқыйлы деп аталады, яғның адсорбцияланыушы орынлар энергетикалық жақтан бірдей;
- адсорбенттің бети өткізбеуші деп аталады, яғның адсорбат адсорбенттің ишине терең диффузияланбайды;
- адсорбцияланыушы молекулалар арасында тәср етисиу болмайды.

Адсорбция изотермасын келтирип шығаруы үшін, еритпелер үшін Генри нызамына сәйкес төмендеги моделди қолланамыз. Теңсалмақлылық жағдайында адсорбцияның v_{\downarrow} тезлиги, десорбцияның v_{\uparrow} тезлигине тең:

$$v_{\uparrow} = v_{\downarrow}.$$

Адсорбция процессинде адсорбаттың молекуласы бетке жақынласады хәм бос орынға түседі. Себеби бос орынға түсиу итималлығы концентрацияға пропорциональ, яғның

$$v_{\downarrow} = k_1 c(1 - \theta),$$

бул жерде k_1 – турақлы шама; $1 - \theta$ – бос орынның қурамы; θ – ийеленген орынның қурамы.

Беттен десорбция процесси төмендеги жағдайда болыуы мүмкин, яғның адсорбцияланыушы молекуланың энергиясы беттен жулынып шығуға жетерли болыуы керек. Бундай молекулалардың саны адсорбцияланыушы молекулалардың мұғдарына пропорциональ, сонлықтан,

$$v_{\uparrow} = k_2 \theta,$$

бул жерде k_2 – турақлы шама.

$k_1 c(1 - \theta) = k_2 \theta$ теңлемесин θ – салыстырмалы шешип, төмендегини аламыз:

$$\theta = bc / (1 + bc)$$

бул жерде $b = k_1 / k_2$ физикалық мәниси бойынша адсорбция процессинің теңсалмақлық константын өз ишине алады. Адсорбенттеги орынлардың улыуа санын z арқалы белгилеп, турақлы температурада бир компонентли система үшін Γ – адсорбцияның c – концентрациядан хәм p – басымнан ғәрезлилик теңлемесин аламыз:

$$\Gamma = z \frac{bc}{1 + bc}; \quad \Gamma = z \frac{bp}{1 + bp}, \quad (1.2)$$

бул жерде z – c хәм p үлкен мәнислеріндеги адсорбцияның шамасы.

Концентрацияның ямаса басымның киши мәнислерінде ($bc \ll 1$, $bp \ll 1$) Ленгмюр адсорбциясының изотермасы Генри изотермасына өтеди:

$$\Gamma = zbc = \gamma c; \quad \Gamma = zbp = \gamma p.$$

Жоқары концентрацияларда, $bc \gg 1$ ямаса $br \gg 1$ болғанда, адсорбцияның тойыныуы әмелге асады $\Gamma = z$.

Әмелиятта Ленгмюр теңлемеси сызықты түрге ийе:

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{zb} + \frac{c}{z}; \quad \frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{z} + \frac{1}{zb} \cdot \frac{1}{c}$$

Бул жағдайда көрсетілген ғәрезлиликлерди $c/\Gamma=f(c)$ ямаса $1/\Gamma=f(1/c)$ координаталарына алып келиуі, тууры сызықты алыуға мүмкиншилик береді, олардың қыялығы хәм координата көшерлерин кесип өтиуіши кесиндилер бойынша Ленгмюр теңлемесиниң турақлылары b хәм z анықлауға болады.

Еки изотерманың бар болыуында, еки экспериментальлық T_1 хәм T_2 температуралар ушын жазылған Вант–Гофф теңлемесин қолланып адсорбцияның жыллылығы ΔH° хәм ΔS° есаплауға болады:

$$\ln b_1 = -\frac{\Delta H^0}{RT_1} + \frac{\Delta S^0}{R}; \quad \ln b_2 = -\frac{\Delta H^0}{RT_2} + \frac{\Delta S^0}{R}, \quad (1.3)$$

бул жерде b_1 хәм b_2 $-T_1$ хәм T_2 температураларында адсорбция теңсалмақлығының турақлысы.

Ленгмюр теориясының бақалығы сонда, яғный ол белгили шеклениулер менен химиялық хәм физикалық адсорбцияларға қолланылыуы мүмкин. Бирақта Ленгмюр теориясы жетерли жақынластырылған болып табылады. Оның тийкарында алынған нәтижелер, тәжирийбеде алынғаннан парк қылады. Дара жағдайда бул төмендегише түсиндириледи, яғный жыллылық теориясына сәйкес адсорбция беттиң толықтырылыу дәрежесинен ғәрезли болмауы керек. Хәқыйқатында беттиң толықтырылыуы дәрежеси менен адсорбция жыллылығы кемейеди. Ленгмюр концепциясының рауажланыуы, атап өтилген жағдайлардан ұаз кешиуіге алып келеди.

Тәжирийбе өткерийге көрсетпе

Турақлы температурада адсорбцияны есаплау

Техникалық тәрезиде активленген көмир бөлеклери 0,2 г өлшенеди, олар 10 дана пробиркаға салынады хәм 10 мл хәрқыйлы концентрациялы I_2 еритпеси пробиркаға қуйылады (1.1 кесте).

1.1 кесте

Нормаллық арқалы көрсетілген концентрация (%)

с, %	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10
------	-----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Нормаллық	0,1	0,09	0,08	0,07	0,06	0,05	0,04	0,03	0,02	0,01
-----------	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------

Шайқалыушы уяға пробиркалар орналастырылады, прибор қосылады, хәм 20 мин. даўамында активленген көмир менен еритпе араластырылады. Шайқаушы прибор өшириледи, еритпе фильтрленеди хәм КD 77 түриндеги фотоэлектроколориметрде(ФЭК) оның оптикалық тығызлығы D_1 анықланады . Дәл усындай ФЭК жәрдемінде адсорбцияға шекемги дәслепки еритпениң оптикалық тығызлығы D_0 анықланады. Прибордың шкаласы бойынша алынған калибровкаканыушы иймеклик жәрдемінде оптикалық тығызлықтың D_0 хәм D_1 мәнислери, үйренилип атырған еритпениң c_0 хәм c_1 концентрациясына өткериледи. Еритпени шайқағанға шекемги хәм оннан кейинги $c_0 - c_1$ айырмасы бойынша T_1 температурасында адсорбцияның Γ_1 (моль/г) шамасы төмендеги формула жәрдемінде есапланады,

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c_1)V}{1000m},$$

бул жерде c_0 – еритпениң дәслепки концентрациясы, моль/л; c – адсорбциядан кейинги еритпениң теңсалмақлық концентрациясы, моль/л; V – еритпениң көлеми, мл; m – көмир бөлеклериниң массасы, г.

Буннан кейин, басқа турақлы T_2 температурада адсорбция процесси өткериледи, эксперимен қайталанады хәм алынған нәтийжелер есапланады.

Адсорбцияның термадинамикалық қәсийетин есаплау

Эксперименттен алынған нәтийжелер бойынша хәрбир еки температура ушын $\Gamma = f(c)$, $c/\Gamma = f(c)$ хәм $1/\Gamma = f(1/c)$ координаталарында графиклер дүзиледи. Моноқатламның сыйымлығы z хәм адсорцияның теңсалмақлық турақлысы b анықланады. T_1 хәм T_2 температураларында b_1 хәм b_2 шамаларынан (1.3) теңлемеси бойынша адсорбцияның ΔH° хәм ΔS° жыллылық муғдары анықланады.

Есабқа талаплар

Есаб төмендегилерди өз ишине алыуы керек:

1) T_1 хәм T_2 температураларында $\Gamma=f(c)$, $c/\Gamma=f(c)$ хәм $1/\Gamma= f(1/c)$ координаталарындағы графиклер;

2) (1.3) теңлемеси бойынша есапланған адсорбцияның ΔH° хәм ΔS° шамалары.

Сынақ сораўлары

1. Сорбцияның қандай түрлери бар?
2. «Адсорбция», «адсорбент», «адсорбат», «десорбция» түсиниклерине анықлама бериң.
3. Фрейндлих, Генри, Ленгмюр, БЭТ бойынша адсорбция қандай өтеди?
4. Адсорбцияның изобара хәм изотермасы теңлемелериниң түрлери.
5. Көлемли фазаларға ийе бетлик қатламның теңсалмақлығы қандай түрге ийе?
6. Адсорбцияның жыллылығы, энтропиясы хәм еркинлик энергиясы дегенимиз не?
7. Адсорбцияны анықлаўдың қандай усыллары бар?

Әдебиятлар

1. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности: учебник монография. - Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект», 2008.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: учебник для вузов. - 7-е изд.- М.: Высш. шк., 2009.

2–санлы лабораториялық жұмыс

Гиббс адсорбциясын есаплаў хәм еритпениң бет керимин өлшеў

Жұмыстың мақсети:

1. Еритпелердиң бет керим коэффициентин анықлаў усыллары менен танысыў (Ребиндер усылы).
2. Еритпениң бет керим коэффициентиниң концентрациядан ғәрезлилигин үйрениў.
3. Суйықлықтың бетинде затлардың адсорбциясының сыпатын анықдаў.

Аппаратура: прибор Ребиндера.

Жұмыстың даўам етиў ўақты: 4 саат.

Теориялық бөлим

Бет керим коэффициентини хәм бетлик энергия

Бөлимлер бетиниң еки тәрәпинде жайласыўшы молекулалар, атомлар хәм ионлар арасында хәр қыйлы күшлердиң тәсир етисиўи хәм бөлимлер бетинде қәсийетлери бойынша шегаралық фазалардың терең қатламларында жайласыўша молекулалар, атомлар хәм

ионлардан парқ қылатуғын молекула, атом хәм ионның бар болыуы нәтийжесинде, әдетте еки фазаның бөлімлери бетинде бет керім пайда болады. Бетлік қатламда жайласушы бөлекшелер ишкериде жайласушы бөлекшелер менен тең күшли емес, себеби екиншисиниң фаза ишинде жайласқанлығы нәтийжесинде ол барлық тәрептен өзи сыяқлы бөлекшелер менен қоршалған, буннан бириншиси артық энергия жыйындысына ийе болады. Усы себепли екиншисиниң күш майданы симметриялы тойынған, ал бетте жайласушы бөлекшелер өзине усағанлар менен асимметрик байланысқан. Оның күш майданының бөліми фазадын сыртта жайласады, сонлықтан ол тойынбаған. Буннан, бетте, бирлік майданды ийелеуши молекула сыяқлы, бир молекуланың артық еркин бетлік энергиясы пайда болады. Энергияның қәлеген басқа түри сыяқлы, бетлік энергия интенсивлик факторының(бет керім коэффициенті σ) сыйымлылық факторына (s бетин пайда етиуши шамаға)көбеймеси менен аңлатылады. Әдетте, таза S бетти пайда етиу үшін, усы бетке пропорциональ $A = \sigma s$ қандайда бир A жұмысы жұмсалады.

Егерде пайда болған бет $S = 1 \text{ см}^2$ болса, онда $A = \sigma$. Сонлықтан, бет керім коэффициенті σ – бул еркин бетте 1 см^2 пайда етиу үшін керекли болған қайтымлы изотермикалық жұмыс. Ол эргтиң сантиметр квадраттың минус екинши дәрежесине көбеймесине ямаса динаның сантиметр минус бир дәрежесине көбеймеси менен өлшенеди. Сонлықтан σ шамасын, фаза бөліми бети контурының бирлік узынлығына тәсир етиуши, усы контурға тангенциал бағытланған хәм оны қысқартуға умтылушы күш сыпатында қарауға болады.

Системада хәрқыйлы агрегатлық халда болған затлардың бар болыуы, төмендеги бет бөлімлерин береді: қатты дене - газ, қатты дене - суйықлық, суйықлық - суйықлық, суйықлық- газ. Көпшилик ўақытларда суйықлықлардағы бет керім коэффициенті σ оның бириншиси менен, хаўа менен ямаса биринши суйықлықтың тойынған пуўы менен араласпайтуғын екинши суйықлық бетине тийискен жағдай үшін анықланады.

Қатты дене әмелде өзгермейтуғын бет пенен сыпатланады, сонлықтан қатты фазаның бет керім коэффициентин тәжирийбе жолы менен анықлыу исенимсиз болып табылады.

Өзиниң пуйы менен теңсалмақлықта болған жеке суйықлықтың бет керім коэффициенті, әдетте, T температураның артыуы менен сызықлы түрде кемейеди:

$$\sigma_r = \sigma_0 (1 - \gamma T)$$

бул жерде γ – турақлы шама.

Қандайда бир температуралардағы суўдың бет керім коэффициентиниң мәнислери 2.1–кестеде келтирилген

2.1–кесте

Хәркыйлы температуралардағы суўдың бет керим коэффициенти

t, °C	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
σ , дин см ⁻¹	73,70	73,41	73,11	72,82	72,53	72,22	71,93	71,63	71,33	71,03

Термодинамиканың екинши нызамына сәйкес еркинлик энергиясы, суйықлықтың бет керим коэффициенти ямаса беттиң өлшеми шамасының азайыуы менен өз өзинен кемейеди. Беттиң шамасының кемейиуи суйықлықтың шар формасын ийелеўге умтылыўыда байқалады, ал σ шамасының кемейиуи киши бет керимге ийе қоршаған орталықтан таныс емес молекулаларды бетке тартыў нәтийжесинде әмелге асады. Ериген заттың тәбиятына ғәрезли түрде еритпениң бет керим коэффициенти, ериген заттың концентрациясының артыўы менен ямаса артады, ямаса кемейеди. Егерде оған аз полярлы затларды қоссақ, онда суўдың хаўа менен шегарасында олардың адсорбциясы болып өтеди, бул өз гезегинде Ребиндердин полярлық суйықлықлар теңлемеси усылынан келип шығады. Суўдың бетинде концентрацияланып, олар оның бет керимин төменлетеди. Бундай затлар бетлик актив деп аталады. Хәркыйлы бетлик–актив затлар бет керимди хәр қыйлы дәрежеде кемейтеди. Берилген концентрацияда актив затлар қаншама көп болса, ол бет керимди соншама көп кемейтеди. Оның бетлик активлигиниң $\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T$ өлшеми $-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T$ шамасы менен анықланады.

Еритпе бетиниң мол көбейтирилген сантиметр квадраты менен анықланыўшы Γ адсорбция шамасы, ериген заттың бетлик активлигинен сызықлы ғәрезли болады. Бул ғәрезлилик Гиббс теңлемеси менен аңлатылады:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T \quad (2.1)$$

Егерде еритпениң бет керим коэффициенти ериген заттың концентрациясының артыўы менен артатуғын болса, онда адсорбцияның (2.1) теңлемедегі мәниси терис екенлиги көринеди. Бул өз гезегинде бетлик– актив емес болып табылады. Бундай затлардың концентрациясы бетлик қатламда, еритпениң көлемине салыстырғанда киши болады. Адсорбцияны ериген заттың бетлик қатламында хәм еритпениң көлеминдеги концентрацияның айырмасы ретинде формулировкалаўға болады.

Суйықлықлардың бет керим коэффициентин анықлаў усыллары

Суйықлықлардың бет керим коэффициентин анықлаўдың бирден–бир усылы, бул суйықлық ишинде пайда болған көбикшениң максимал басымын өлшеўден ибарат болады.

Бунның ушын хаўа менен тийисип турған суйықлыққа капилляр ушын түсиремиз ҳәм оған хаўа әстелик пенен кире баслайды, ол пайда болған көбикше ишиндеги басым бет керим коэффициентинен ғәрезли болған мәнистин шегине жеткенше даўам етеди. Қандайда бир ўақыт моментинде көбикше үзиледи, басым нөлге шекем түседи ҳәм таза көбикшениң үлкейиўи менен биргеликте және арта баслайды. Суйықлықтың бет керим коэффициенти көбикшедеги хаўаның ең үлкен басымына пропорционал болып табылады:

$$\sigma = k\rho \quad \sigma_x = \frac{\sigma_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} p_x = k\rho$$

Пропорционаллық коэффициенти k суйықлықтың тәбиятынан ғәрезли емес, ол тек капилляр турақлысы болып табылады. Сонлықтан, $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурада бет керим коэффициенти $72,22\text{ дин}\cdot\text{см}^{-1}$ тең болған суў ушын көбикшениң максимал басымы тек бир капилляр менен анықланып, изертленип атырған суйықлықтың бет керим коэффициенти төмендеги формула менен есапланады:

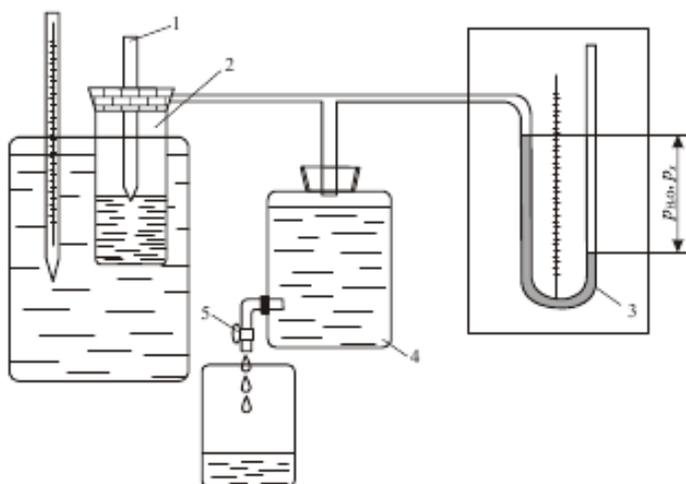
$$\sigma_x = \frac{\sigma_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} p_x = k\rho \quad (2.2)$$

Тәжирийбе өткерийге көрсетпе

Изертлениўши суйықлық ишиндеги көбикшениң максимал басымын өлшеў

Ребиндер приборын қолланамыз (2.1–сүўрет).

2–ячейкаға қандайда бир муғдардағы дистилляцияланған суў, қапталдағы өсимтеден оның қәдди төмен болған жағдайға шекем қуйылады. Кейин ячейка, 1–капилляр өтиўши тығын менен тығыз жабылады. Суйықлыққа капиллярдың ушы $0,5\text{ мм}$ тереңликке батырылады, осторожно открывают кран 5–кран абайлап ашылады ҳәм 4–ыдыстан суўдың әстелик пенен ағыўына имканият бериледи. 4–ыдыста пайда болыўшы тарқалыс 2–ячейкаға ҳәм 3– манометрге бериледи, ал атмосфера хаўасы 1–капилляр арқалы 2–ячейкаға сорылады. Суўдың ағыс тезлиги сондай етип тәртиплестириледи, яғный манометрлик суйықлық манометр трубкасында әсте тербелиўи керек. Көбикшениң үзилиўине жеткендеги манометрдеги қәдиниң максимал айырмасы бир неше мәртебе анықланады ҳәм p_{H_2O} шамасы 2.2–кестеге жазылады. Буннан кейин 2–ячейканы избе–из хәрқыйлы концентрациялы кумырысқа кислотасының суўдағы еритпеси менен толтырылады ҳәм измеряют значения так же, как при измерении p_{H_2O} –өлшегендеги сыяқлы p_x –мәниси өлшенеди, кейин p_x – айырмасыда 2.2–кестеге жазылады. p_{H_2O} ҳәм p_x шамалары ушын орташа мәнис есапланады.



2.1– сүүрет. Ребиндер приборының схемасы

2.2– кесте

Тәжірийбе нәтийжеси

$C, \%$	$p_x, mm.vod.st$	$\sigma_x, erg \cdot sm^{-2}$	$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_T$	$\Gamma_x, mmol \cdot sm^{-2}$
Н ₂ О ушын				
10				
20				
30				
40				
50				

Эксперименттен алынған нәтийжелерди қайта ислеў

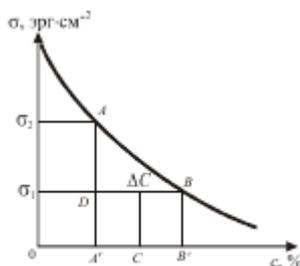
По формуле (2.2–формуласы бойынша изертленип атырған кумырысқа кислотасының хәрқыйлы c концентрациясының бет керим σ_x коэффициенти есапланады хәм изертлениўши еритпениң кәлеген концентрациясы ушын c шамасының σ_x шамасынан ғәрезлигин графикалық анықлаў мақсетинде бетлик активлилик $-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tilde{n}}\right)_T$ аны қланады.

Усы шаманы графикалық усылда табыў ушын, хәрқыйлы концентрациясының мәнисин, мысалға c (2.2–сүүрет), C ноқатынан онда хәм шепте теңдей аралықта жайласқан А хәм В ноқатларынан абсцисса көшерине перпендикулярлар түсириледи, хәм оны $\sigma = f(c)$ иймеклиги менен кесискенше даўам егтириледи. AD хәм BD кесиндилериниң қатнасынан координата

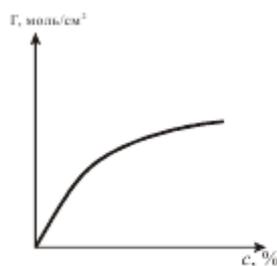
көшерінде масштабты есапқа алған халда $\Delta\sigma$, Δc хәм $-\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\tilde{n}}\right)_T$ қатнасының мәнислери есапланады, кейингиси биринши жақынласыўда $-\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\tilde{n}}\right)_T$ тең.

2.1– формуласы бойынша еритпениң хаўа менен бөлими бетиндеги актив заттың адсорбциясы есапланады. Усындай есаплаўларды тәжирийбеге арналған еритпениң концентрациясы ушын өткерип, Γ қумырысқа кислотасының концентрациядан ғәрезлилик графиги дүзиледи.

С еритпесиниң Γ шамасын есаплаў ушын $R = 8,31 \cdot 10^7$ эрг/(моль·К) шамасын (2.3– сүүреттеги), есапланған σ – мәнисин, $-\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\tilde{n}}\right)_T$ қолланылады хәм 2.2–кесте формасына Γ түсириледди.



2.2–сүүрет. Бет керим изотермасы



2.3–сүүрет. Гиббс адсорбциясының изотермасы

Есабқа талаплар

Есаб төмендегилерге ийе болыўы керек:

- 1) Еки еритпе ушын 2.2–кесте толтырылыўы;
- 2) Еки еритпе ушын $\sigma = f(c)$ хәм $\Gamma = f(c)$ ғәрезлилик графиги.

Сынақ сораўлары

1. Сизге бет керим коэффициентин анықлаўдың қандай усуллары белгили?
2. Наносистемаларда бетлик қубылыслардың өзине тәнлиги хәм шегаралық қатламлардың тутқан орны қандай?
3. Термодинамиканың екинши нызам бойынша наногетероген системаларда бетлик энергия қалай өзгередди?
4. Адсорбцияның хәм сорбция қубылысының физикалық мәнисин атап берің.

5. Фазаның бөлімлер шегарасында бетлік–актив хәм бетлік–актив емес затлардың өзін тутыуы қандай?

6. Ериген заттың хәм еритиўшиниң полярлығының тәсири қандай?

Әдебиятлар

1. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности: учебник-монография. - Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект», 2008.

2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: учебник для вузов. - 7-е изд. - М.: Высш. шк., 2009.

3-санлы лабораториялық жұмыс

Жуқа пленкалы терморезисторлардың қалыңлықтан ғәрезлигин үйрениў

Жұмыстың мақсети:

1. Хәрқыйлы қалыңлықтағы жуқа пленкалы терморезисторлар ушын салыстырмалы қарсылықтың температурадан ғәрезлигин тәжирийбеде изертлеў, хәрқыйлы қалыңлықлар ушын қарсылықтың температуралық коэффициентин анықлаў хәм жуқа пленкалы терморезистордың қалыңлығынан қарсылықтың температуралық коэффициентиниң хәм салыстырмалы қарсылықтың ғәрезлиликлерин дүзиў.

2. Жуқа пленкалы терморезисторлардың топологиясын моделлестириў процессин өткерилеў хәм қарсылықтың берилген төменги мәнисинде терморезистордың технологиялық қолайлы ислеў ўақтының дүзилиўин баҳалаў.

Аппаратура: Жуқа пленканы алыў ушын арналған ионлық-плазмалық қурылма; вакуумда жуқа пленканы отжиг ислеў ушын арналған қурылма; жуқа пленканың салыстырмалы қарсылығын өлшеў ушын арналған стенд; жуқа пленканың температуралық коэффициентин өлшеўге арналған стенд.

Жұмыстың даўам етиў ўақты: 4 часа.

Теориялық бөлім

Жуқа пленкалы терморезисторлардың қалыңлықтан ғәрезлилик қәсийетлери

Терморезисторлар— бул электрн техникасы буйымларының бир түри, оның артықмашлығы қарсылығының температурадан ғәрезлигинің қайтымлығы хәм экстремал үлкенлигинде болады. Терморезисторлар тийкарында, көплеген аралықтан хәм орайластырылған өлшеу системалары, температураны тәртиплестириу, аппаратларды ыссылыққа тексерип турыу хәм ЖЧ–нурланыудың қууатлығын өлшеудің температуралық компенсация схемалары, стабилизаторлар хәм т.б. ислеп шығарылған.

Соңғы жылларда терморезисторлар санаат микроэлектроника аппаратларында хәм турмыста кең қолланылмақта.

Температураны өлшеу ушын арналған идеал датчик, қарсылықтың жоқары коэффициентінде, температураның кең диапазонында қарсылықтың тепмературадан ғәрезлигин сызықлы болыуын тәмийинлеуи керек; прибордың өзи ислеп шығарыуда мүмкин болған ауысыуларда толықтырып турыушы параметрлерге ийе болыуы керек.

Терморезисторларды таярлауда физикалық хәм химиялық қәсийетлери өлшенип атырған температура аралығында өзгериссиз қалатуғын материаллар қолланылады. Бундай материаллардың қарсылығы температураның өзгеріуи менен монотон түрде кемеийуи ямаса артыуы керек.

Буннан басқа, басым, ығаллылық, коррозия, фазалық өтиу ноқатларында структуралық өзгерислер хәм деформация терморезистордың қарсылығына тәсир көрсетпеуи керек. Қәтеликерди пайда етиуши тәсирлерди болдырмау, кириуши хәм шығыушы сигналлар қатнасының уақыт бойынша стабиллигин алыу ушын, термометрлердің қарсылығы жақсы стабилизацияланған болыуы керек. Қарсылықтың температуралық коэффициенти, хәмде салытырмалы коэффициент мүмкин болғанынша үлкен болыуы керек.

Буриннан қолланып киятырған сымлы терморезисторлардан өлшемлери әдеуир киширейген жуқапленкалыға өтиу, қолланылатуғын қууатлылықтың азайыуына хәм тез тәсир етиудің жоқарылауына ийе болған еки артықмашлықты туудырады. Бирақта буның екінши тәрәпи бар, яғный бул терморезиисторлардың қәсийетинің өзгерисине алып келиуши өлшемлик эффектлерди есапқа алыу кереклигин анықлайды.

Таза металлар хәм олар тийкарындағы араласпалардың электрөткизгишлигинің қысқаша теориясын қарап өтемиз. Электрөткизиушиликти сыпатлаушы процесстиң жүдә курамалы екенлигин атап өтиуимиз керек. Буннан оның сапа тәрәпи анық, сонлықтан теория металлардың, араласпалардың хәм ярымөткизгишлердің қарсылығының температурадан ғәрезлигинің улыума тәрийпин алдынан айтыуға мүмкиншилик береді, бирақта термометрдің қарсылығын есаплауда муғдарлық жақтан бахалау жетерли болмайды.

Есаплауларда жүзеге келетуғын тийкарғы қыйыншылық, бул қандайда бир материалдың өткизиўшилигин анықлаўда бәсекелесиўши процесслердиң қосқан үлесин теориялық жақтан дәл анықлаў ғәрезлиги менен.

Металл өткизгишлердиң салыстырмалы қарсылығының өзгеріў себеплери

Температура. Хәзирги заман квантлық теориясына муўапық металлардағы электрлик өткизиўшилиқ электронлар арқалы жүзеге келеди, яғный электрлик салыстырмалы қарсылық кристаллық пәнжерде усы электронлардың шашыраўы нәтийжесинде пайда болады. Электронның толқынлық тәбиятқа ийе болғанлығы себепли, олар жетилискен пәнжере арқалы сөнбестен өте алады, сонлықтан салыстырмалы қарсылық кристал пәнжересиниң жетилискенлигиниң өлшеми болып табылады. Хәқыйқатта жетилискен пәнжере болмайды. Электронлар барлық ўақытта тарқалыўға ушырап турады, себеби олар қатты денеде жылжыйды; соқлығысыўлар арасындағы орташа аралық орташа еркин жүриси деп аталады. Структуралық дефектлерге ямаса бирдей есмес атомларға ийе пәнжерелер қәлеген температурада абсолют жетилискен болыўы мүмкин емес, себеби атомлар барлық ўақытта өзиниң орташа жайласыў орнында тербелмели қозғалыста болады.

Салыстырмалы қарсылықтың температурадан ғәрезлигин үйрениўде, Дебайдың θ характеристикалық температурасын қолланып үш температуралық бөлимди ажыратып алған қолайлы болады.

Төмен температураларда ($T \ll \theta$) салыстырмалы қарсылық T^n түринде өзгереді, бул жерде n әмелде 5 тең; ал жоқары температураларда ($T \gg \theta$) салыстырмалы қарсылық температураға T салыстырғанда сызықлы өзгереді.

Көпшилиқ металларда Дебай температурасы өжире температурасына сәйкес ямаса оннан төмен келеди, сонлықтан $25\text{ }^\circ\text{C}$ жоқары шамаларда қарсылықтың температуралық өзгериси сызықлы характерге ийе. Егерде еки хәрқыйлы температурада материалдың қарсылығы белгили болса, онда төмендеги формула бойынша қарсылықтың температуралық коэффициентин есаплаўға болады

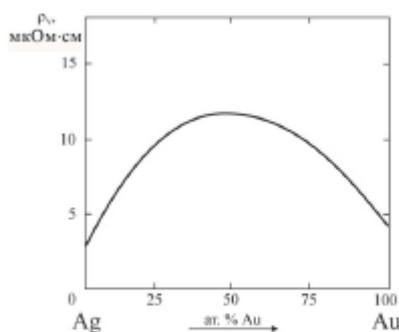
$$\alpha = \frac{R_2 - R_1}{R_1 (T_2 - T_1)} \quad (3.1)$$

Ноқатлық дефектлер. Металларда ериген араласпа атомлары, металдың тийкарғы зарядынан айырмашылыққа ийе эффектив электр зарядын алып жүреді, сонлықтан олар электронлардың тарқалыў дереги болып хызмет етеди. Егерде еритиўши хәм ериген зат бирдей валентликке ийе болса, онда электрон газдың араласпа ионларына тосқынлығы

абсолют жақын ионлардай болмайды, сонлықтан олардың эффектив заряды қандайда бір дәрежеде бір–биринен парк қылады. Бундай тәрийиплеу вакансияға ямаса кириу дефектлерине тән болады. Салыстырмалы қарсылық араласпаның артыуы менен артады хәм тәртиби 50% болғанда максимал мәнисине жетеди. Бул гүмис–алтын араласпасы мысалында көрсетилген (3.1–сүүрет).

Тийкарғы металл менен бирдей валентликке ийе араласпалар, қосылған араласпаның хәр бир атомлық процентине металдың салыстырмалы қарсылығын шама менен 0,1 арттырады, бул максимал бес мәртебе артыуын тәмийинлейди.

Тийкарғы металдың валентлигинен араласпа атомларының валентлиги өзгешеликке ийе болған жағдайда, оның салытырмалы қарсылыққа тәсири әдеуир анықлықта болады. Қосылған араласпаның атомлық процентине салытырмалы қарсылықтың он мәрте артқанлығы орнатылған. Бирақта бундай араласпалар пәнжерениң күшли қысылыуын келтирип шығарады, сонлықтан әмелиятта олардың қатты халда ериушилиги шекленген.



3.1–сүүрет. AgAu қурамлы араласпаның салыстырмалы қарсылығының гәрезлиги

Структура дефектлери. Металлардың салытырмалы қарсылығына вакансияның тәсири сыпатлаушы шамалар бул вакансияның 1 мкОм см атомлық процентине хәм кириу дефектинің 10,5 мкОм см атомлық проценти болып табылады. Металларда дислокацияның тарқалыуы энергиясы көп емес. Оның сантиметр квадраттағы дислокацияның қалдық қарсылығына үлесі $2,3 \cdot 10^{-13}$ мкОм см тең. Сонлықтан бул энергияның үлесі ериген химиялық затлар араласпаларының үлесинің 1% менен салыстырмалы болып, дислокацияның тығызлығы 1 м^2 қа 10^{12} тәртибинде болыуы керек.

Үлкен үлгинің салыстырмалы қарсылығына, дәнешелер шегарасының ямаса дислокацияның тәсири жүдә аз. Жоқары вакуум жағдайында алынған жетерли қалыңлықтағы жуқа пленкаларда, үлкен үлгинің салыстырмалы қарсылығынан бир неше процентке парк қылатуғын салыстырмалы қарсылық байқалады.

Егерде материалда жетерли муғдарда араласпалар бар болса, онда изоляциялаушы фаза пайда болады. Бундай фазалардың концентрациясы, әдетте дәнешелер шегаралары бойлап байқалады.

Матиссен усылы. Металлардағы электр қарсылығы– температура, араласпа ериуі хәм вакансияның себебинен пайда болатуғынлығы жоқарыда атап өтилген еди. Правило Матиссен усылы, берилген үлгиниң салыстырмалы қарсылығы дара қарсылық дереклериниң кириткен дара факторларының арифметикалық қосындысын өз ишине алады. Қолайлылық ушын салыстырмалы қарсылықтың барлық қураушыларын қосыу қабыл етилген.

Эксперименттиң орнатыуы бойынша Матиссен усылы үлкен үлгилерге жүдә орынлы болады, ҳақыйқатында анық өлшеулердиң көрсетиуинше бул усыл азмаз парқ қылады, бирақта оны есапқа алмауға болады. Улыуа алғанда эксперименттиң көрсетиуинше бул усыл, қалыңлығы бирнеше онлаған ангстремди қурайтуғын жуқа пленкаларда жақсы ислеитуғынлығы көрсетилген.

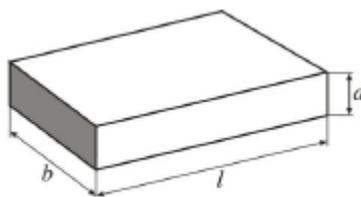
Жуқа пленкалардың тийкарғы параметрлери

Қатламның қарсылығы. 3.2–сүүретте көрсетилген графикте тууры мүйешли кесимге ийе пленканың (пленка бетине параллел бағытта өлшенген $R = \frac{\rho}{d} = R_s$) қарсылығын төмендеги формула менен аңлатыуға болады

$$R = \frac{\rho \ell}{db} \quad (3.2)$$

Егерде $\ell = b$, онда

$$R = \frac{\rho}{d} = R_s \quad (3.3)$$



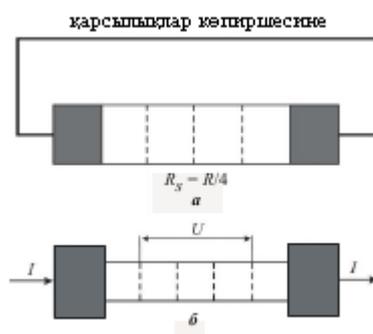
3.2-сүүрет Пленка бөлгичи схемасы

сонлықтан пленканың бир квадратының R_s қарсылығы квадраттың өлшемлеринен емес, ал тек оның қалыңлығы d хәм салыстырмалы ρ қарсылығынан ғәрезли. R_s шамасы пленка

қатламының қарсылығы деп аталады хәм омның квадратында аңлатылады. Егерде пленканың қалыңлығы белгилі болса, онда салытырмалы қарсылықты төмендегі теңлемеден аңсат алыўға болады

$$\rho = dR_s \quad (3.4)$$

Қатламның қарсылығын өлшеў. R_s –өлшеўдің ең әпиўайы усылы пленканың туўры мүйешли үлгисин алыўға (3.3,а–сүүрет), оның қарсылығын өлшеўге хәм пленка узынлығын контактлер(бизің жағдайда олар төртеў) арасында жайласыўшы квадратлар санына бөлиўге тийкарланған.



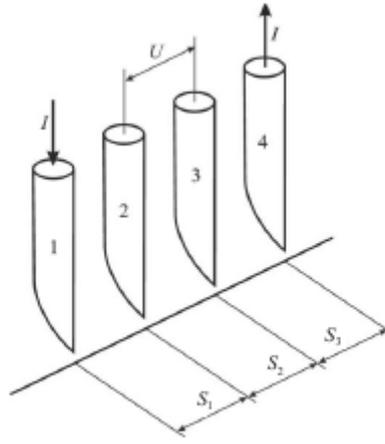
3.3–сүүрет. Пленканың беттик қарсылығын өлшеўдің ең әпиўайы усылы

Егерде пленка хәм клеммалар арасындағы контактлик қарсылықларды анықлаўда қыйыншылықлар пайда болса, онда қатлам қарсылығын анықлаўда төртзондлы усылын қолланыўға болады (3.3,б–сүүрет).

Бул жағдайда еки клеммалар арасындағы квадратлар муғдары есапланады (бизің жағдайда бес квадрат) хәм $R = U/I$.

Бир қатар квадратлардың қарсылығын туўрыдан туўры өлшеў ең әпиўайы усыл болғанлығына қарамастан, қатлам қарсылығын анықлаўдың хәрбири ушын арнаўлы үлги таярлаўды талап етпейтуғын усылға көбирек мүмкиншилик бериледи.

Буннан басқа, пленка подложкасының бир бөлиминен екиншисиндеги қатламның қарсылығының өзгерисин өлшеў ғәрезлиги пайда болыўы мүмкин. Бул кишкене туўрымүйешликликлерди таярлаў хәм олардың қарсылығын өлшеў менен байланыслы болады. Сонлықтан қатламның қарсылығын өлшеўде төртзондлы усыл кең қолланылады (3.4–сүүрет).



3.4-сүрөт. Пленканың беттик карсылыгын өлшеудің төртзондтық усылы

Ярымшексиз көлемге ийе материалда, зондларды орналастырыўда салыстырмалы карсылық төмендеги теңлик пенен аңлатылатуғынлығын көрсетиўге болады

$$\rho = \frac{2\pi U_s}{I} \quad (3.5)$$

Егерде $S_1 = S_2 = S_3 = S$ болса, онда бул теңлик төмендеги түрге ийе болады

$$\rho = \frac{2dU_s}{\Pi n 2} \quad (3.6)$$

Егерде зондлар орнатылатуғын материал өткизбейтуғын подложкаға бекитилген шексиз жуқа пленканы өз ишине алатуғын болса, онда (3.6) теңлемеси төмендеги түрге ийе болады

$$\rho = \frac{\pi d U_s}{\Pi n 2} \quad (3.7)$$

ямаса

$$\frac{\rho}{d} = R_s = 4,532 \frac{U}{I} \quad (3.8)$$

Жетилискен структураға ийе пленка қалыңлығының салыстырмалы карсылыққа тәсири

Жоқарыда атап өтилгенлер бойынша металдың салыстырмалы карсылығының өзгериси электронлардың еркин жүрисиниң өзгерисине сәйкес келеди. Себеби қәлеген электрон өзине тән түрде беттен шағылысады (оған жеткен ўақытта), сонлықтан үлгиниң жуқарыўы менен салыстырмалы карсылық артады, усылының нәтийжесинде бетке соқлығысыў саны артады ҳәм улыўма соқлығысыў муғдарының белгили бир бөлимин қурайды. Басқаша айтқанда орташа

ямаса оннан киши еркин жүриске ийе белгили температурада үлгининиң бир ямаса бирнеше өлшемлери теңлескен халға келгенде хәр рет салыстырмалы қарсылық артады.

Қандайда бир металлар ушын орташа еркин жүрисинің температурадан ғәрезлиги бойынша хәм қарсылықтың температуралық коэффициенти 3.1–кестеде берилген, буннан комнаталық температурада электронлардың бетлик таралыўы таза металлардың көпшилик бөлимине тәсир жасайтуғынлығы көринип тур, егерде олардың қалыңлығы 0,2 - 30 нм киши болса, онда $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурада оның тәсири қалыңлығы бул шамадан бир тәртипке үлкен болған материалларда байқалады. Бирақта көпшилик жағдайларда жуқа пленканың салыстырмалы қарсылығы, таза үлкен үлгиниң салыстырмалы қарсылығынан әдеўир жокары болады, сонлықтан химиялық таза дефектсиз пленкаларды алыў ушын шараятлар қолланылмағанша, электронның орташа еркин жүриси 3.1– кестеде келтирилген шамалардан әдеўир киши болады.

Қандайда бир металлардың электронларының орташа еркин жүриси 3.1-кесте

Металл	Есапланған орташа еркин жүрис, нм			Қарсылықтың температуралық коэффициенти $1/^{\circ}\text{C}(0-100)$	Комната температурасында салыстырмалы қарсылық мкОм*см
	-200°C	0°C	$+100^{\circ}\text{C}$		
Li	95,5	11,3	7,9	0,00422	8,55
Na	187,0	33,5	23,3	0,00440	4,3
K	133,0	37,6	24,0	0,00550	6,1
Cu	296,5	42,1	29,4	0,00433	1,69
Ag	242,5	57,5	40,5	0,00410	1,47
Au	153,0	40,6	29,0	0,00400	2,44
Ni	-	13,3	8,0	0,00675	7,24
Co	-	13,0	7,9	0,00658	9,7
Fe	278,5	22,0	15,6	0,00411	8,85
Pt	72,0	11,0	7,9	0,00392	9,83

Сәйкес есаплаўлар қарсылықтың температуралық коэффициентине пленканың қалыңлығының тәсирин баҳалаўға имканият береді.

Егерде төмендеги параметрди киритип

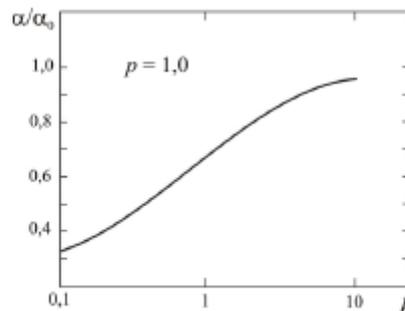
$$k = \frac{d}{\lambda} \quad (3.9)$$

хәм электронлардың белгили бир ρ бөлими серпимли, ал қалған электронлар диффузиялық тарқалады деп қабыл етсек, онда көлемли материалдың хәм жуқа пленканың қарсылықлары коэффициентлериниң қатнасы ушын төмендегини жазыўға болады:

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} = \frac{1-3(1-\rho)}{8k} (k \gg 1) \quad (3.10)$$

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} = \frac{1}{\ln(1/k)} + 0,423(k \gg 1) \quad (3.11)$$

3.5-сүўретте есапланған $\frac{\alpha}{\alpha_0}$ қатнасының k хәм ρ параметрлеринен ғәрезлиги көрсетилген.



3.5-сүўрет. Жуқа пленканың ҚТК хәм $\frac{\alpha}{\alpha_0}$ көлемли материалдың k хәм ρ параметрлеринен ғәрезлиги графиги

Терморезистор материаллары

Платина, термометр қарсылықлары таярланатуғын материалларға қойылатуғын талапқа жуўап береді. $\alpha_0 = 3,9250 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ болған жүдә таза платина Халықаралық әмелияттағы температуралық шкаланы ислеў ушын хызмет етеді.

Техникалық қарсылықлар термометрлери ушын жүдә таза платина қолланылады, оның қарсылықларының қатнасы $R_{100}/R_0 = 1,3910$ тең. Әдеттеги терморезисторлар ушын аз муғдарда қосымта менен легирленген платина қолланылады, оның қарсылықларының қатнасы $R_{100}/R_0=1,385$ тең. Бундай материаллардың қарсылығының температуралық коэффициентини патаслаўшы араласпалардың тәсиринен, таза платина қарсылығының температуралық коэффициентине қарағанда аз өзгериске ийе, сонлықтан терморезисторларды таярлаўда нормал хәм турақлы градуировканы алыўға болады.

Платина пленкасы қарсылығының температуралық коэффициентінің (ҚТК) материалдың химиялық инертлігіне қарамастан, термосезгір элементтің пайда болуы жағдайынан ғәрезлігі, араласпа концентрациясын төменлеуіне мүмкіншілік беріуіші технологиялық ұсылларды қолланыуы қолайлығын көрсетеді: майсыз сорығыш құралларына ийе бүркіуіші системаларын, геттерирлеуі эффектін, подложкада араластырылып бүркіуі хәм т.б. қолланыуы. Терморезистор үшін басқа қолайлы материал ретінде никель қолланылады, оның ҚТК платинаның ҚТК қарағанда еки есе жоқары, бул өз гезегінде температураны өлшеуідің дәллігін арттырады. Бирақта химиялық беккемлигі төмен болғанлығы хәм $T=300^{\circ}\text{C}$ өтіуі ноқатының бар болуы себеплі, ол 150°C температураға шекем ұзақ өлшеуі хәм “–“ тан 180°C шекем қысқа өлшеуі үшін қолланылады.

Терморезистордың топологиясын есаплау программасы

ТЕРМО–2 программасы белгили материаллар (Pt, Ni) хәм s мәніси берілген белгисиз материаллар үшін берілген бөлімде терморезистордың топологиясын моделлестіріуі үшін арналған.

Киритилиуіші белгилілер болып төмендегілер аталады.

Белгили материаллар үшін:

- терморезистор бөлімінің ені L (мкм);
- терморезистор бөлімінің ұзынлығы W (мкм);
- терморезистордың қарсылығы R (Ом);
- терморезистор материалы (Pt ямаса Ni).

Белгисиз материаллар үшін:

- терморезистор ені L (мкм);
- терморезистор бөлімінің ұзынлығы W (мкм);
- терморезистордың қарсылығы R (Ом);
- пленка материалының салыстырмалы көлемлік қарсылығы ρ_v (мкОм см).

Шығыуышы белгилілер болып төмендегілер аталады:

- контактлік майданшалар менен биргеликтегі терморезистор бөлімі $L \times W$ (мкм);
- терморезистордың меншикли ийелеген бөлімі $L \times W$ (мкм);
- $N_s \times Q$ квадратларында терморезистордың меншикли ийелеген бөлімі (мкм²);
- терморезистордың қарсылығы R (Ом);
- R қарсылыққа ийе терморезистор үшін пленканың ρ_s ;

- R қарсылыққа ийе терморезистор үшін бетлик қарсылық ρ_s' .

Берілген анық материал үшін ангстремлерде өлшениўши терморезистор пленкасының қалыңлығы алынады.

Бул программа анық материалды сайлап алыўда терморезисторлардың топологиясын моделлестириўге мүмкиншилик береді. Бунда пленканың хәрқыйлы қалыңлықлары үшін ρ_s хәм ρ_s' алынады хәм пленка қалыңлығы Δd артыўы ангстремлерде алынып төмендегише есапланады

$$\rho_s(i+1) = \frac{\rho_s}{d_i + \Delta d}$$

Тәжирийбе өткерийге көрсетпе

Оқытыўшы тәрәпинен берілген қарсылық шеги үшін терморезистор материалын таңлап алыў хәм топологиясын ислеп шығыў

ТЕРМО-2 программасын қолланып пленканың қалыңлығын хәм берілген шектеги терморезистордың топологиясын есапланады. Берілген материал пленкасының қалыңлығынан, резистордың есапланған ениниң хәм бетлик қарсылығының ғәрезлиги дүзиледи. «Партланыў» литографиясы мүмкиншилигинен келип шыққан халда L хәм W оптимал мәнислери баҳаланады, хәм бунда интеграцияның киши хәм орта дәрежели интеграл схемаларының фотошаблонларына қойылатуғын мүмкиншиликлер есапқа алынады.

Өлшеў үшін тесттен өтиўши структураңың өлшемлери (квадратлар муғдары) анықланады (өлшеўши микроскоп жәрдемінде).

Терморезистор структурасының дүзилиўи хәм оның характеристикасын изертлеў

Ионлы–плазмалық отырғызыў усылын қолланып терморезисторлардың тестлик структурасын дүзиў.

Жуқапленкалы терморезистордың қалыңлығынан ғәрезли алынған жуқа пленканың R_s хәм ρ_s мәнислерин есаплаў.

Вакуумлық отжиг усылын қолланып терморезистордың стабиллениў процессин өткерий.

Терморезистордың ҚТК шамасының қалыңлықтан ғәрезлигин тәжірийбеде анықлау, қалыңлықтан ҚТК ғәрезлигин дүзиу хәм алынған шамаларды массив материалдық ҚТК менен салыстырыу. Усы материаллар тийкарында массив материал хәм жуқа пленка ҚТК мүмкин болған аўысыу себеплерин анықлау.

Есабқа талаплар

Есаб төмендегилерди өз ишине алыуы керек:

- 1) жұмыстың теориялық бөлимин конспектлеу;
- 2) резистор топологиясын есаплаудың жуўмақлары;
- 3) ҚТК өлшеуі үшін оның тийкарғы өлшемлери көрсетилген тест үлгиниң схемасы;
- 4) отырғызылған пленка қалыңлығын МИИ-4 жәрдемінде өлшенген есаплаулар жуўмағы;
- 5) термостабилизацияның хәрқыйлы стадияларын өткен тест үлгилердиң ҚТК өлшеудиң жуўмақлары (вакуумлы хәм импульслы фотонлық отжиг);
- 6) жуқапленкалы резисторларды тәжірийбеде алынған үлгилериниң есапланған ҚТК жуўмақлары хәм берилген тәжірийбе кестеси.

Сынақ сораўлары

1. Терморезисторларға қойылатуғын талаптарды атап өтиң.
2. Металл өткізгішлердиң қарсылығының өзгеріуине алып келетуғн тийкарғы себеплер қандай?
3. Жуқапленкалы терморезисторлардың электрофизикалық қасиетлерине тәсир етиуіши қандай технологиялық факторларды билесиз?

Әдебиятлар

1. Введение в процессы интегральных микро- и нанотехнологий: учеб. пособие для вузов. В 2 т. / М.В. Акуленок, В.М. Андреев, Д.Г. Громов и др. / Под ред. Ю.Н. Коркишко. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. Т. 2: Технологические аспекты.
2. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. - СПб.: Лань, 2004.

Жуқа пленканың қалыңлығының кемеийі менен ериу температурасының өзгерисин үйрениу

Жумыстың мақсети:

1. Нанометрлик қалыңлыққа ийе жуқа пленканың ериу температурасын тәжирийбеде анықлау.
2. Жуқа пленканың қалыңлығынан ериу температурасының ғәрезлигин изертлеу.
3. Жуқа пленканың ериу температурасына беттин қәсийетиниң тәсирин үйрениу.

Аппаратура: жуқа пленканы ионлы–плазмалық отырғызыу құрылмасы; вакуумда жуқа пленканы отжиг өткеріу ушын құрылма; вакуумда қыздырыу процессинде жуқа пленка қарсылығын үзликсиз өлшеу ушын стэнд.

Жумыстың дауам етиу уақты: 4 саат.

Теоретиялық бөлим

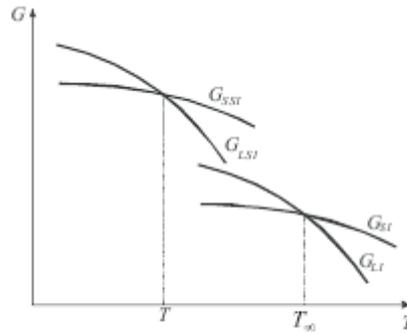
Нанообектлердиң өлшемлерин кемеийтуде ериу температурасының төменлеуи

Нанообектлердиң өлшемлери қаншама киши болса, оның ериу температурасы макроөлшемлерге ийе болған материалдың әдеттеги ериу температурасына салыстырғанда соншама төмен болатуғынлығы белгили.

Буның себеби теңсалмақлы термодинамика көз қарасы менен түсиндириледи. Теңсалмақлы термодинамикалық системада қатты ҳалдан суйық ҳалға өтиудеги теңсалмақлық температурасы T_{∞} , қатты хәм суйық фазалардың Гиббс потенциялының теңлесіуінде байқалатуғын температура болып табылады (4.1–сүүрет):

$$G_{iv} = G_j \quad (4.1)$$

$$H_{iv} - T_{\infty} S_{iv} = H_j - T_{\infty} S_j \quad (4.2)$$



4.1-сүүрет. Биркомпоненттін шексіз G_{LI} хәм ярымшексіз G_{SI} системалардың қатты хәм сұйық фазаларының температураларынан Гиббс энергиясының өзгерісін

(4.2) теңлемесінен қатты халдан сұйық халға өтiудегі энтропияның өзгерiуін

$$\Delta S(T_{\infty}) = \frac{\Delta H(T_{\infty})}{T_{\infty}} \quad (4.3)$$

бул жерде $\Delta H(T_{\infty})$ - фазалық өтiу нәтижесінде T_{∞} температурасында энтальпияның өзгерiуi.

Системаның улыўма энергиясына бетлик энергия үлесиниң тәсири болмаған шексіз ситемалар ушын (4.2) теңлиги орынлы болады. Фазалық өтiу нәтижесінде көлем өлгермейтуғын, оның бетин шегаралаўшы ярымшексіз системалар ушын (4.2) теңлиги төмендегі аңлатпаға айланады

$$H_{iv} - TS_{iv} + \sigma_{iv} \frac{A_{iv}}{V} = H_j - TS_j + \sigma_j \frac{A_j}{V} \quad (4.4)$$

бул жерде T – ярымшексіз системаның фазалық өтiу температурасы; σ - бетлик энергия; A – беттиң майданы; V - көлем.

H хәм S шамалары көлем бирлигине ийе өлшемде болыў кереклигине дыққат бөлиў керек (Дж/м³).

(4.4) теңлигинде (4.2) теңлигине салыстырғанда қосымша қосындылардың пайда болыўы Гиббс потенциалының мәнисиниң артыўына, сұйық хәм қатты фазалардың изобаралық–изотермалық потенциалы иймеклигиниң жылжыўына алып келеди (4.1–сүүретке қараң), усының нәтижесінде фазалардың теңсалмақлық ноқаты T_{∞} – әдеўир төмен температура T – шекем аўысады. (4.4) теңлигиндегі қосылыўшыларды қайта топарлаў төмендегі аңлатпаны береді:

$$T\Delta S(T) = \Delta H(T) + \frac{\sigma_j A_j - \sigma_{lv} A_{lv}}{V} \quad (4.5)$$

Энтропия системадағы тәртіп дәрежесін сыпатлаушы термодинамикалық функция болып табылады. Тәртіпленген кристаллық халдан тәртіпленбеген сұйық халға өтуде тәртіп дәрежесі күшлі өзгереді. Энтропияның өзінің система температурасынан ғәрезлиги төмендегін айтыуға тийкар болады, яғнай кристаллық халдан сұйық халға өтуде энтропияның өзгерісі температурадан азғана ғәрезли болады.

$$\Delta S(T) \approx \Delta S(T_\infty) \quad (4.6)$$

Шексіз системаның еріу температурасы T_∞ хәм ярымшексіз системаның T арасындағы қатнасты алыу үшін (4.3) аңлатпасын есапқа алған халда (4.6) аңлатпаны (4.5) аңлатпаға қоямыз

$$T = T_\infty \left(\frac{\Delta H(T)}{\Delta H(T_\infty)} + \frac{\sigma_j A_j - \sigma_{lv} A_{lv}}{V \Delta H(T_\infty)} \right) \quad (4.7)$$

Әдетте төмендегі есапқа алынуы керек, яғнай еріу жыллылығы фазалық өтулер болып өтетугын температурадан ғәрезли болмайды:

$$\Delta H(T) \approx \Delta H(T_\infty) \quad (4.8)$$

Фазалық өтуде $A_j = A_{lv}$ деп қабыл етип хәм (4.8) қабыл етилгенлерди есапқа алып хәм $V = Ah$ екенлігін билип, төмендегін белгилі аңлатпаны аламыз, яғнай жуқа пленканың еріу температурасының оның қалыңлығынан h ғәрезли төменлеуін тәрийплейди:

$$T = T_\infty \left(1 + \frac{\Delta \sigma}{\Delta H(T_\infty)} \frac{1}{h} \right) \quad (4.9)$$

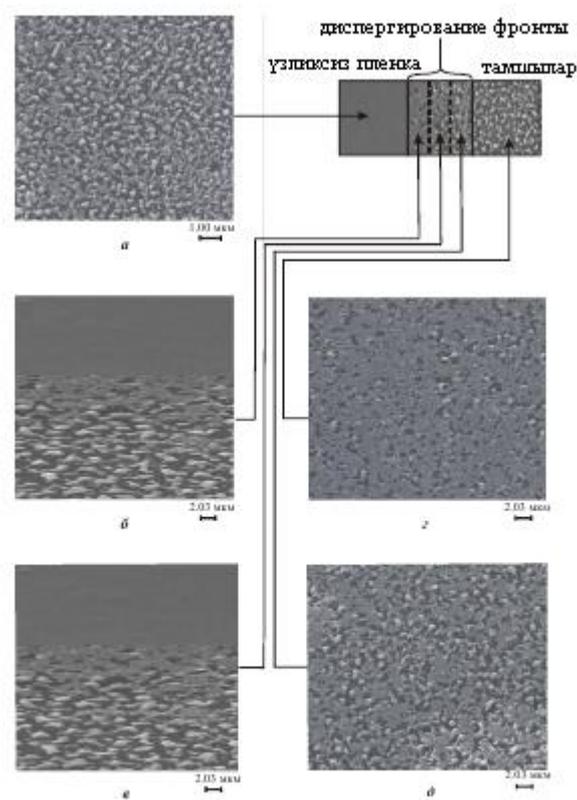
бул жерде $\Delta \sigma$ - кристаллық халдан сұйық халға өтуде бетлик энергияның өзгерісі.

Макроөлшемлерге ийе объектлердің еріу температурасын экспериментте анықлау ұсылы, ұсы процести бақлап барыушы жыллылық эффектін өлшеуге тийкарланған. Жуқа пленка сыяқлы киши өлшемлі системада жыллылық эффектіннің шамасын анықлау үшін бул ұсылды қолланыу заттың муғдарының хәм фазалық өту процессінде жутылуы ямаса шығуы жыллылығының аз болғанлығы себепли жүдә қыйыншылық туудырады. Сонлықтан, еріу процессін хәм оның температурасын анықлау үшін баска ұсылларды ізлеу керек болады.

**Инертли бетлерде жуқа пленкалардың өзін тутыуы:
термо қайта ислеуде жуқа пленканың тамшыларға ыдырауы**

Қалыңлығы бирнеше бирликтен бирнеше жүз нанометр болған инертли бетке (яғный химиялық жақтан бет пенен тәсир етиспейтуғын) отырғызылған жуқа пленканы термоқайта ислеудің жууғағы, оның микроөлшемли тамшыларға ыдырауына алып келеди. Бул процесс жуқа пленка материалының қатты қалдан суйық қалға өтиуде фазалық өтиу нәтийжеси болып табылады.

Бирақта жуқа пленканың тамшыға ыдырауы процессинің анық белгили температурасы жоқ. Ол қандайда бир температура аралығында болып өтиуі мүмкин. Мәселен, қалыңлығы 30 нм болған никел пленкасы 973К температурада 70 с кейин тамшыға ыдырай баслайды, ал бул процесс 863К температурада ~ 4000 с кейин басланады. Қалыңлығы 5 нм болған пленка 753 К температурада 130 с кейин ыдырай баслайды, усы ўақытта ол 673 К температурада, бирақ ~10000 с кейин майда бөлеклерге баслайды. Никел жуқа пленкасының ыдырауы үлгинің белгили бир орынларында пайда болады хәм кейин барлық тәрепке жайылып көп орынды ийелей баслайды (4.2–сүүрет). Усының нәтийжесинде үлгиде үш бөлим пайда болады: пленка едеде тутас болып қалған бөлим (4.2,а–сүүрет); пленка толығы менен тамшы бөлеклерине (4.2,д–сүүрет), хәм майда бөлеклерге бөлиниў процесси болып өтетуғын қысыңқы бөлим фронты



4.2-сүрөт. Никельдин жуқа пленкасының ериу процессиндеги стадиялардың РЭМ алынган микрофотографиясы, а–пленканың үзлексіз қалатутғын бөлімі, б–г–пленканың тамшыға айналуы болып өтетутғын бөлім, д–пленканың тамшыға айланған бөлімі

Ериудің хақыйқый процессинің гетерогенлик сыпаты

Биз ериу процессинде хақыйқый байқалатутғын, бетке ийе ярымшексиз системалар менен жумыс алып барамыз.

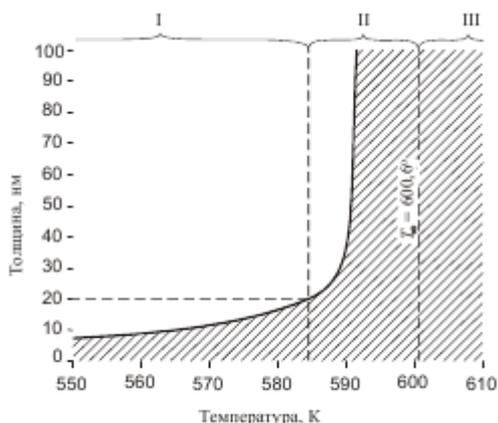
Ярымшексиз системада бетти пайда етиу ушын энергия жумсау ғәрезлиги болмағанлығы себепли, барлық ўақытта шексиз системаның теңсалмақлы ериу температурасына салыстырғанда қызып кетиуді талап етпейтуғын гетерогенлик ериуге алып келеди. Бул қубылыстың тийкары төмендегиден ибарат, яғный материалдың ериу температурасынан T_{∞} әдеуір төмен температураларда қәлеген кристаллық денениң бетинде тәртиби бузылған суйық қатлам пайда болады. Суйық қатламның қалыңлығы температураның артыуы менен дәслеп әстелик пенен, ал кейин жүдә секирмели түрде артып, теңсалмақлылық температурада T_{∞} оның толық ериуине алып келеди. Б. Плюис хәм оның бирге ислеушилери бул қубылысты «бет тәрпинен әмелге асырылған ериу» (surface-induced melting) деп атады. Гетероген ериудің пайда болыу физикасы бирнеше мәрте баян етилди. Бет үш өлшемли кристаллық пәнжерениң тийкарғы кемшилиги (дефекти) болып табылғанлығы себепли, оның тербелмели

спектри көлемліліктен парқ қылады. Бетте жайласқан атомлардың тербеліс амплитудасы, көлемге салыстырғанда барлық ұақытта жоқары. Буннан келип шыққан халда төмендеги орнатылған, яғный металллар хәм ярымөткізгішлердің монокристалларының кең класы үшін бетлик қатламдағы Дебай температурасы көлемлик фазаларға тән шаманың 1/2 курайды. Бул кристал бетиниң ериуі, материалдың көлемлик ериу температурасының 1/2 тең болған температурада болып өтетуғынын көрсетеди. Усы себепли ериу барлық ұақытта бетте басланып, ериген фронт кристалл ишине қозғалады.

(4.9) теңлигинен температурадан ғәрезли болған ериген бет қатламының теңсалмақлы қалыңлығын бахалау үшін төмендеги аңлатпаны алыуға болады

$$h = \frac{T_{\infty} \Delta \sigma}{(T - T_{\infty}) \Delta H(T_{\infty})} \quad (4.10)$$

(4.10) теңлигин қолланған теориялық есаплаулар хәм экспериментал изертлеулер төмендегини көрсетеди, яғный ярымшексиз кристаллық заттың бетиндеги ериген қатламның қалыңлығы– қорғасын мысалында 4.3–сүүреттеги түрге ийе болады.



4.3–сүүрет. Қорғасынның гетерогенлик Балқуы: ериген бетлик қатламның қалыңлығының температурадан есапланған ғәрезлиги

Гетерогенли ериу қубылысында еки түрдеги бөлимди ажыратыуға болады (4.3–сүүретке қараң). Теңсалмақлы ериу температурасынан T_{∞} жоқарыда жайласқан I бөлим- бул кристаллық фаза толығы менен ериген хәм тек суйық фаза бар бөлим. Заттың кристаллық хәм суйық халлары теңсалмақлықта бирге болған II бөлим.

Хәқыйқатқа келгенде, II бөлимди бет тәрәпинен әмелге асатуғын ериу процесси бөлими деп атауға болады.

Жуқа пленканың ериу температурасы

Майда бөлешелерге бөлиниў процессиниң пайда болыў себеби, бул жуқа пленкада артық бетлик энергия болып табылады. Жуқа пленканың бетлик А майданын кемейтиў хәм энергияның салыстырмалы бетин кемейтиў арқалы бетлик энергияны кемейтиўге ерисиўге болады.

Бирақта кристаллық халда беттиң майданын киширейтиў жүдә қыйын. Сонлықтан қыздырыўда тезлик пенен гетерогенлик ериў пайда болады. Жуқа пленканың жоқарғы хәм төменги бетлеринде меншикли суйық фаза пайда болады, ол жуқа пленканың шегаралары бойлап кристаллық дәнешелерди дара еритеди (толық еритиўи шәрт емес) хәм жақсы ығалланады. Жақсы ығаллаў хәм дәнеше шегараларының бар болыўы ўақыттың өтиўи менен қызыўға алып келеди, буннан суйық фазаның барлық бөлими пленканың барлық қалыңлығына кирип барады. Ығаллаў нәтийжесинде суйықлықтың таралыўы жуқа пленканың майда бөлекшелерге бөлинип тамшыға айланыў процессиниң кинетикалық қураўшысын анықлайды:

әдеўир жоқары температурада суйықлықтың жабысқақлығы төмен, сонлықтан майда бөлекшелерге бөлиниў процесси тез басланады;

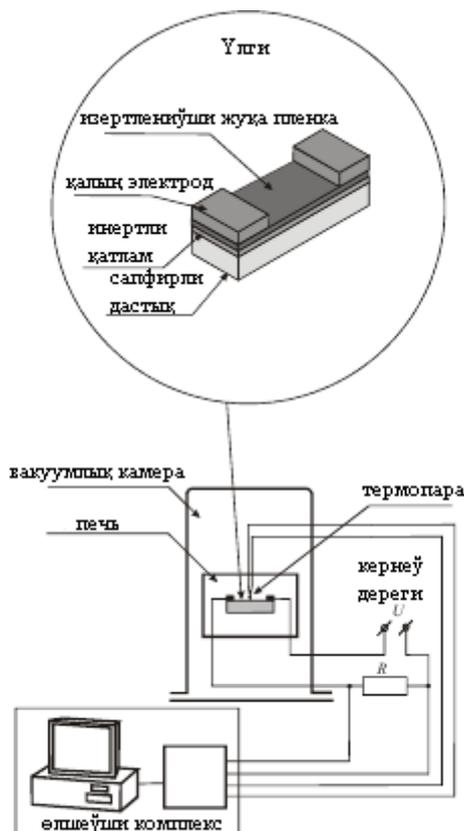
әдеўир төмен температурада жабысқақлық жоқары, сонлықтан ығалланыў әстелик пенен әмелге асады хәм майда бөлекшелерге бөлиниў әстелик пенен қандайда ўақыт аралығында болып өтеди.

Улыўма айтқанда, бул майда бөлекшелерге бөлиниў процессиниң қандайда бир температура аралығында болып өтетугынлығын түсиндиреди. Бирақта 4.3–сүўретте төмендеги келтирилген, яғный гетерогенлик ериўде теңсалмақлық ериў температурасы–бул қатты кристаллық фазаның толық жоғалыўындағы минимал температура. Жуқа пленканың тамшыларға ыдыраў процессин қараўда бул усылды қабыл етиўде төмендегини ядта тутыў керек, яғный инерт бетте жуқа пленканың теңсалмақлық температурасы – бул жуқа пленканың тамшыларға бир заматта ыдыраўдағы минимал температура.

Инертли бетте жуқа пленканың теңсалмақлық ериў температурасын анықлаў

Инертли бетте жуқа пленканың ериўиниң теңсалмақлық температурасын анықлаў ушын автоматластырылған өлшеў комплекси дүзилди, 4.4–сүўретте оның блок схемасы хәм үлги көрсетилген. Үлгилер өлшемлери $3 \times 25 \text{ mm}$ болған туўрымүйешли сапфир дастығында инерт материалдың қатламы отырғызылыўы менен дүзиледи. Үлгиниң жийеклери бойынша изертлениўши пленкада исенимли электр контакти болыўы ушын қалың пленкалы электродлар таярланады (4.4–сүўретке қараң). Кейин талап етилген қалыңлықтағы изертлениўши жуқа пленка орнатылады.

Қурылма қалдықлы газлардың басымы $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. болған вакуумда қыздырыуда изертленип атырған үлгинің өткізгішлігін өлшеуге мүмкіншілік береді. Қыздырыу үшін резистив қыздырыушы печь қолланылады, оның температурасын бақылап барыу термопара жәрдеминде әмелге асырылады. Қыздырыу нәтижесінде үлгі қарсылығының өзгеріуі менен үлгі арқалы өтіп атырған токтың артыуы ямаса кемейіуі байқалады, бул турақлы резисторда сәйкес кернеудің артыуына ямаса түсіуіне алып келеді, оны өзі жазыушы электрон үскенде бақылауға болады. Бул усыл жуқа пленканың тамшыға таралыуының басланғыш температурасын жүдә дәл анықлауға мүмкіншілік береді, себеби төменде жайласқан инерт қатлам әдеуір жоқары қарсылыққа ийе. Сонлықтан өткізгішліктің өлшеніуші шамасы, ең алды менен изертленіуші жуқа пленкада анықланады. Себеби, инертли дастықта жуқа пленканың ериу процесси тамшыға таралыу менен әмелге асады, процесстің басланыу моментінде өткізіушілік сигнал фонына шекем түседі. Солай етип жуқа пленканың ериу температурасы өткізіушіліктің бирден түсіуінің басланыуында есапқа алынады. Жуқа пленканың ериу температурасының анықланыу дәллігі үлгинің қызыу температурасын белгілеп қалыу анықлығы менен анықланады хәм бизің жағдайда ол ± 10 К.



4.4–сүрет. Вакуумда қыздыру процессінде үлгинің өткізгішлігін өлшеу үшін арналған автоматтқ комплексстің схемасы

Тәжірийбе өткеріўге көрсетпе

Жуқапленкалы үлгини таярлаў

Магнеторнлы бүркіп шашыратыў усылы нәтийжесинде берилген қалыңлықтағы жуқа пленканы алыў.

МИИ-4 өлшеўши микроскопы жәрдеминде алынған жуқа пленканың қалыңлығын анықлаў.

Магнеторнлы бүркіп шашыратыў усылы жәрдеминде жуқа пленкада контактлик майданшаларды пайда етиў.

Үлгиниң қарсылығын вакуумда отжиг(кептириў) процессинде изертлеў

Автоматластырылған өлшеў комплексин қолланыў арқалы үлги қарсылығының өзгерисин вакуумда отжиг процессинде изертлеў.

Үлги қарсылығының өзгеріў хәм вакуумда отжиг процессинде ўақыт бойынша оның қызыў температурасының графиклери бойынша хәрқыйлы бетлерде хәм жуқа пленканың хәрқыйлы қалыңларында ериў температурасын анықлаў.

Хәрқыйлы отырғызылған бетлер ушын жуқа пленканың ериў температурасының қалыңлықтан ғәрезлилик графигин дүзиң.

Алынған нәтийжелерди анализлеў.

Есабқа талаплар

Есаб төмендегилерди өз ишине алыўы керек:

- 1) жұмыстың теориялық бөлимин конспектлеў;
- 2) отырғызылған жуқа пленканың қалыңлығының МИИ-4 жәрдеминде өлшенген нәтийжелери;
- 3) қыздырыў процессинде үлги қарсылығының өзгеріў хәм оның температурасының ўақытқа байланыслы графиги;
- 4) хәрқыйлы отырғызылған бетлер ушын ериў температурасының жуқа пленканың қалыңлығынан ғәрезлилик нәтийжелериниң кестеси;

5) хэрқыйлы отырғзылған бетлер ушын ериў температурасының жуқа пленканың қалыңлығынан ғәрезлилик графиги.

Сынақ сораўлары

1. Үлкен материалдың ериў процессиниң айырмашылығы қандай?
2. Үлкен материалға салыстырғанда жуқа пленканың ериў температурасының өзгериўи қандай себеплерге байланыслы?
3. Жуқа пленканың тамшыларға ыдыраў процессиниң пайда болыў себеплери қандай?
4. Не ушын жуқа пленканың тамшыларға ыдыраў процесси анық белгили температураға ийе емес?

Әдебиятлар

1. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. - М.: Академия, 2005.
2. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. - М.: Физматлит, 2001.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. - М.: Физматлит, 2005.
4. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. - М.: Атомиздат, 1979.
5. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. - М.: КомКнига, 2006.