

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

УДК 537.87; 621.371, 544.576

С. С. Милкин, аспирант,
А. В. Стародубов, канд. физ.-мат. наук,
ст. науч. сотр.,
С. В. Герман, аспирант,
А. В. Маркин, инженер,
Д. А. Горин, д-р хим. наук, доц., проф.,
С. Б. Вениг, д-р физ.-мат. наук, проф., декан,
Ю. А. Калинин, д-р техн. наук, проф.,
руководитель ОФНС НИИ ЕН,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Саратовский государственный университет
имени Н. Г. Чернышевского",
e-mail: StarodubovAV@gmail.com

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНИКИ ИЗМЕРЕНИЯ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ И ЭМУЛЬСИОННЫХ СИСТЕМ НА СВЕРХВЫСОКИХ ЧАСТОТАХ

Поступила в редакцию 18.07.2012

Рассмотрены особенности техники измерения свойств коллоидных и эмульсионных систем на сверхвысоких частотах. Разработаны конструкции коаксиальных измерительных ячеек. Проведена оптимизация их конструкции для исследований в диапазоне частот от 9 кГц до 3 ГГц. Представлены результаты измерения спектров коэффициентов отражения и передачи электромагнитных волн тестовых образцов нефти, керосина, коллоидного раствора оксида железа, обратной эмульсии (вода/керосин), дисперсионная среда которой содержала наночастицы оксида железа.

Ключевые слова: коллоидные и эмульсионные системы, взаимодействие электромагнитных волн с веществом, физический эксперимент

Одним из важных фундаментальных направлений научных исследований в настоящее время является изучение взаимодействия электромагнитных полей с нано- и микроструктурированными объектами, созданными как искусственным путем (например, различного рода коллоидные и эмульсионные системы), так и образованными в результате естественных процессов в природе (например, нефть, которая представляет собой сложно структурированный объект на микро- и наномасштабе с наличием естественных капсул—глобул с бронирующими оболочками, состоящими из асфальтенов [1]. Дан-

ные исследования способствуют более глубокому пониманию происходящих физических процессов в таких системах и уточнению теории взаимодействия электромагнитного излучения с веществами искусственного и естественного происхождения. Практическая значимость этого направления исследований заключается в разработке перспективных технологий по изменению физико-химических свойств различных веществ в целях получения материалов с заданными и дистанционно-управляемыми свойствами.

Одним из объектов, вызывающих интерес исследователей, являются наночастицы оксида железа. Наночастицы оксида железа могут иметь различный состав и тип кристаллической решетки, наиболее распространенными модификациями наночастиц оксида железа являются: гематит (α - Fe_2O_3), магемит (γ - Fe_2O_3) и магнетит (Fe_3O_4) [2]. Максимальные значения диэлектрических и магнитных потерь наблюдаются для композитов, содержащих наночастицы магнетита. Это определяет их высокую восприимчивость к поглощению микроволнового излучения [3]. Уникальные свойства магнетита определяют его возможные области практического применения. В частности, наночастицы магнетита, будучи встроенными в оболочку микрокапсул, могут быть использованы в системах адресной доставки биологически активных веществ с возможностью контролируемого дистанционного высвобождения посредством микроволнового излучения [4, 5]. Вместе с тем, добавление коллоидных растворов магнетита в водонефтяные эмульсии может усилить эффекты воздействия микроволнового излучения на нефть и водонефтяные эмульсии [6], что будет способствовать их лучшей очистке. Таким образом, изучение физических процессов взаимодействия микроволнового излучения с коллоидными и эмульсионными системами, в частности коллоидными растворами и эмульсиями наночастиц магнетита, будет способствовать поиску и открытию новых перспективных применений коллоидов наночастиц оксида железа в электронике, химической промышленности, биологии и медицине.

При измерении свойств коллоидных и эмульсионных сред необходимо учитывать, в особенности при математической обработке экспериментальных данных, что они могут обладать комплексными диэлектрической и магнитной проницаемостями. Кроме того, в некоторых работах пренебрегают частотной дисперсией параметров, характеризующих диэлектрические или магнитные свойства, что является не совсем корректным [7, 8]. Таким об-

разом, совершенствование метода измерения частотных зависимостей коэффициентов передачи и отражения электромагнитных волн сверхвысокой частоты при их взаимодействии с коллоидными и эмульсионными системами является важной задачей. Для ее решения необходимо создание измерительной ячейки оптимальной конструкции для жидких гетерогенных сред и программы математической интерпретации получаемых данных. С учетом перспектив использования для управления свойствами коллоидных растворов и эмульсий СВЧ нагрева для исследований выбран диапазон частот, характерный для промышленных установок обработки микроволновым излучением [6]. Цель настоящей работы — разработка инструментария и метода экспериментального измерения параметров взаимодействия СВЧ излучения с коллоидными и эмульсионными системами.

В настоящее время известно несколько методов измерения диэлектрических и магнитных параметров материалов на сверхвысоких частотах [9—12]. Не все эти методы подходят для исследования гетерогенных структур.

Для коллоидных и эмульсионных систем одним из корректных методов измерения свойств является волноводный метод. Для его использования в рассматриваемом диапазоне частот необходимо иметь коаксиальную ячейку, предназначенную для размещения в ней исследуемого вещества. Схема измерительной установки изображена на рис. 1. Измерительная ячейка представляла собой отрезок коаксиальной волноведущей линии, ограниченный с обоих концов пробками из фторопласта и заполняемый исследуемой жидкостью. В качестве контрольно-измерительного и исследовательского оборудования был использован цифровой двухпортовый анализатор СВЧ-цепей Agilent Technologies ENA-L RF Network Analyzer E5062A, подключаемый к измерительной ячейке с помощью гибких коаксиальных кабелей Agilent Technologies 11500D Cable Assembly (Type-N (m) to Type-N (m), DC to 18 GHz) и специализированных переходов с волновым сопротивлением 50 Ом. Измерительная ячейка представляется четырехполюсником, параметры матрицы рассеяния которого S_{11} , S_{21} , S_{22} , S_{12} подлежат измерению с помощью цифрового анализатора СВЧ цепей в ходе эксперимента. Предусматривалось, что система должна быть симметричной в плане эквивалентности соответствующих параметров матрицы рассеяния ($S_{11} = S_{22}$, $S_{12} = S_{21}$). При этом коэффициент поглощения

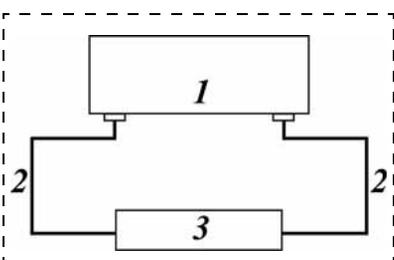


Рис. 1. Принципиальная схема установки:

1 — цифровой анализатор цепей; 2 — гибкий коаксиальный соединительный кабель с волновым сопротивлением 50 Ом; 3 — коаксиальная измерительная ячейка, заполненная исследуемым веществом

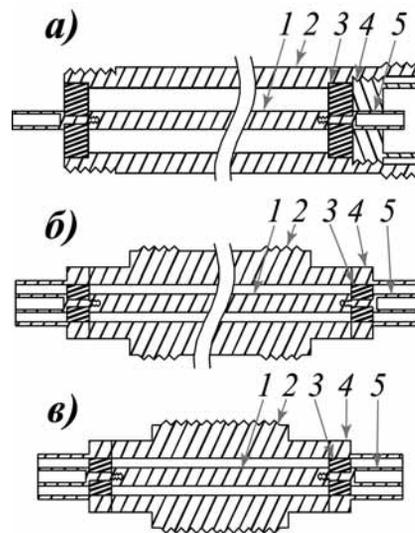


Рис. 2. Конструкции коаксиальных измерительных ячеек со следующими отношениями внутренних диаметров проводников:

а — 16/7 мм, длиной 200 мм; б — 10/4,3 мм, длиной 40 мм; в — 10/4,3 мм, длиной 20 мм. Цифрами на рисунке обозначены: 1 — внутренний проводник; 2 — внешний проводник; 3 — пробка из фторопласта; 4 — фиксирующий зажим; 5 — конектор разъема

структуры по мощности A можно вычислить по следующей формуле [13]:

$$A = 1 - R \cdot R^* - T \cdot T^*,$$

где R и T — амплитудные коэффициенты отражения и передачи структуры соответственно, знак * означает комплексное сопряжение.

В качестве одного из вариантов измерительной ячейки был использован отрезок коаксиальной линии передачи с отношением внутренних диаметров проводников 16/7 мм, длиной 200 мм, ограниченный с обоих концов слабопоглощающими пробками из фторопласта (рис. 2, а). В диапазоне частот 600...3 МГц частотные зависимости коэффициента отражения и коэффициента передачи электромагнитной волны в ячейке без заполнения представлены на рис. 3, а, б (кривые 1). Полученные результаты свидетельствуют о том, что в измерительном тракте отсутствуют паразитные эффекты, вызванные несогласованностью элементов тракта или их неработоспособностью, которые могут негативно повлиять на результаты измерений.

Измерение параметров матрицы рассеяния, проведенные для ячейки, заполненной керосином, показало, что в рассматриваемом диапазоне частот наблюдаются периодические изменения коэффициента отражения (рис. 3, в кривые 1). Данный факт свидетельствует о том, что отрезок волноведущей линии ячейки играет роль полуволнового коаксиального резонатора [14]. При этом часть энергии электромагнитной волны вследствие многократных переотражений поглощается средой заполнения линии, что искажает реальную картину частотной зависимости параметров матрицы рассеяния. Это делает проблематичным использование ячейки таких раз-

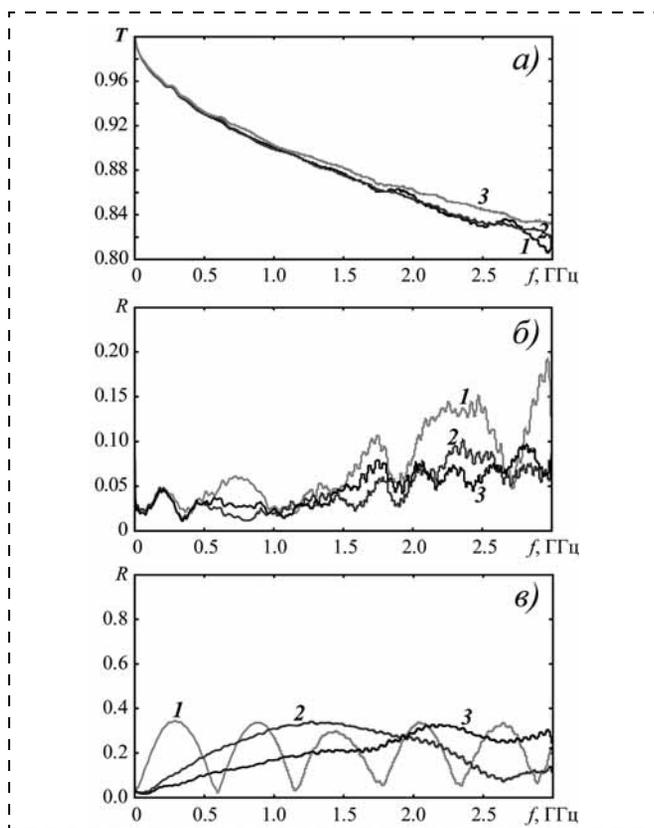


Рис. 3. Частотные зависимости коэффициентов отражения R (б), передачи T (а) пустых ячеек и частотная зависимость коэффициентов отражения R с керосиновым заполнением (в) для трех конструкций коаксиальных измерительных ячеек:

1 — ячейка с отношением внутренних диаметров проводников 16/7 мм, длиной 200 мм, 2 — ячейка с отношением внутренних диаметров проводников 10/4,3 мм, длиной 40 мм, 3 — ячейка с отношением внутренних диаметров проводников 10/4,3 мм, длиной 20 мм

меров для проведения количественного анализа свойств заполняющей жидкости, а также может послужить причиной некорректной интерпретации результатов эксперимента при качественном анализе.

Для исключения резонансных явлений при создании измерительной ячейки был использован отрезок коаксиальной линии с отношением внутренних диаметров проводников 10/4,3 мм, длиной 40 мм (см. рис. 2, б). Конструкция перехода позволяет помещать исследуемый образец жидкости, надежно изолируя его от остального измерительного тракта. Частотная зависимость коэффициента отражения и коэффициента передачи ячейки без заполнения представлены на рис. 3, а, б (кривые 2). Полученные экспериментальные результаты показывают, что отрезок коаксиальной волноведущей линии согласован и не вносит ощутимого искажения. Следует также отметить, что изменение продольных размеров коаксиала приводит к уменьшению коэффициента отражения в области частот более 1,5 ГГц. Лучшее согласование ячейки с трактом обусловлено более простой конструкцией ячейки. Измерение параметров матрицы рассеяния, проведенное для ячейки, заполненной керосином, показало, что в рассматриваемом диапазоне частот наблюда-

ется локальный максимум зависимости коэффициента отражения, наличие которого объясняется проявлением резонансных свойств ячейки (рис. 3, в, кривые 2). Уменьшение длины ячейки снизило, но не исключило полностью проявление резонансных явлений в исследуемом диапазоне частот. Таким образом, данную ячейку для проведения измерений использовать также нецелесообразно, поскольку резонансные свойства ячейки в диапазоне частот до 3 ГГц будут искажать результаты измерений.

В работе [15] при изучении диэлектрических свойств нефтесодержащих пород показано, что при измерениях на частотах от 1 ГГц и выше или при высоких значениях мнимой и действительной частей коэффициента диэлектрической проницаемости для исключения резонансных явлений необходимо использовать коаксиальные измерительные ячейки длиной не более 20 мм. Одним из возможных вариантов уменьшения длины заполненного участка коаксиальной линии является введение дополнительных пробок из слабопоглощающего материала внутрь объема ячейки. Проведенные экспериментальные исследования показали, что при наличии дополнительных пробок из слабопоглощающего материала во внутреннем объеме ячейки наблюдается значительное увеличение коэффициента отражения электромагнитных волн. Данный эффект может внести сильные искажения в результат измерений свойств исследуемых образцов, что не позволяет использовать такое решение для создания измерительной ячейки. В связи с этим была разработана конструкция коаксиальной ячейки необходимой геометрии с отношением внутренних диаметров проводников 10/4,3 мм и длиной 20 мм (см. рис. 2, в), и изготовлен опытный образец коаксиальной измерительной ячейки, внешний вид которой представлен на рис. 4.

Преимуществами разработанной конструкции ячейки являются простота при изготовлении, возможность варьирования длины ячейки при наличии набора внутренних и внешних проводников разной длины, удобство разборки и сборки ячейки, легкость заполнения жидкостью и ее удаления, хорошая изоляция жидкости от остального тракта. Частотные зависимости коэффициентов передачи и отражения пустой ячейки изображены на рис. 3, а, б (кривые 3). Из результатов измерения следует, что данная ячейка имеет наименьший коэффициент отражения и наибольший коэффициент передачи практически во всем исследуемом диапазоне частот по сравнению с другими исследованными вариантами коаксиальных

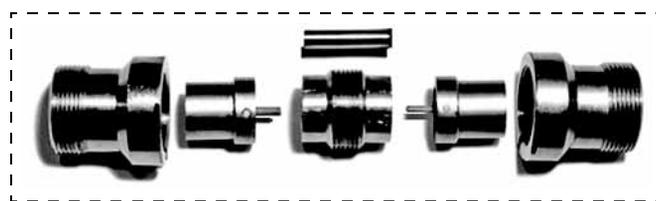
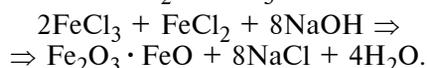


Рис. 4. Фотография разработанной коаксиальной измерительной ячейки с отношением внутренних диаметров проводников 10/4,3 мм, длиной 20 мм

измерительных ячеек. При измерении частотных зависимостей коэффициентов отражения и передачи электромагнитных волн, проходящих через заполненную керосином ячейку, резонансных эффектов не наблюдалось (см. рис. 3, в, кривые 3). Это позволило сделать вывод о приемлемости использования разработанной измерительной ячейки для проведения качественных и количественных экспериментов по изучению поглощения энергии микроволнового излучения различными коллоидными и эмульсионными системами.

Разработанная измерительная ячейка была использована для проведения измерения характеристик прохождения и отражения СВЧ волны при заполнении ее различными тестовыми образцами. Поскольку одним из объектов экспериментального исследования выступали коллоидные и эмульсионные системы с наличием наночастиц магнетита (Fe_3O_4), диспергированных в керосине и стабилизированных олеиновой кислотой, следует остановиться на методе получения магнитных наночастиц. Наночастицы оксида железа получали методом, представляющим собой модификацию метода, ранее предложенного Рене Массартом [16]. Суть метода заключается в следующем. К 0,1 М-раствору NaOH приливали смесь солей FeCl_2 и FeCl_3 :



Полученный раствор перемешивали в течение 30 мин. Затем осуществлялась промывка 100 мл H_2O .

Для получения магнитной жидкости на основе керосина наночастицы переводили в неполярный растворитель и стабилизировали олеиновой кислотой. Для этого сразу после промывки смешивали полученный водный коллоид и керосин в соотношении 1:1,5 (по объему) соответственно и добавляли олеиновую кислоту. В результате перемешивания с использованием ультразвука в течение 30 мин частицы оксида железа переводили в керосин (ГОСТ 11128—65) и были стабилизированы олеиновой кислотой. Полученную смесь разделяли с помощью центрифугирования.

Используя лазерный спектрометр комбинационного рассеяния света зондовой нанолaborатории Интегра Спектра ($\lambda_{\text{laser}} = 632,8$ нм, мощность 1 мВт, время накопления сигнала 60 с), установили, что химический состав наночастиц коллоида соответствует магнетиту. Данное заключение сделано на основании наличия в спектре коллоида (рис. 5) наночастиц оксида железа интенсивного пика при 670 см^{-1} , который соответствует магнетиту [17, 18]. Наличие стабилизатора доказывает присутствие пиков при 1070 и 1650 см^{-1} , относящихся к колебаниям карбоксильной группы олеиновой кислоты [19].

Используя коллоидный раствор магнетита, диспергированного в керосине, был приготовлен об-

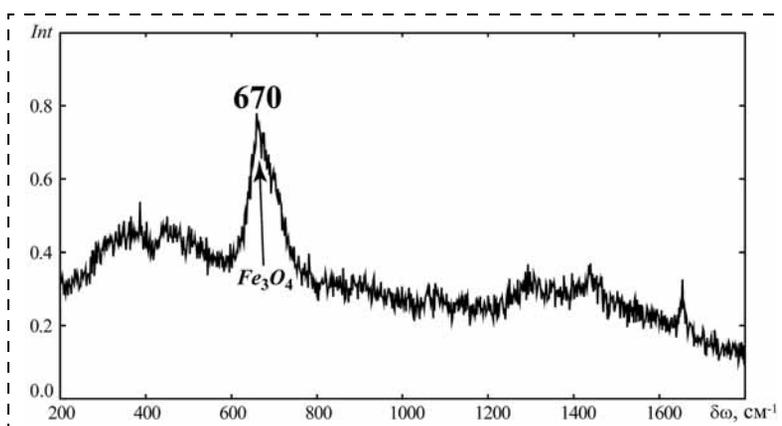


Рис. 5. Спектр комбинационного рассеяния света коллоидного раствора наночастиц магнетита

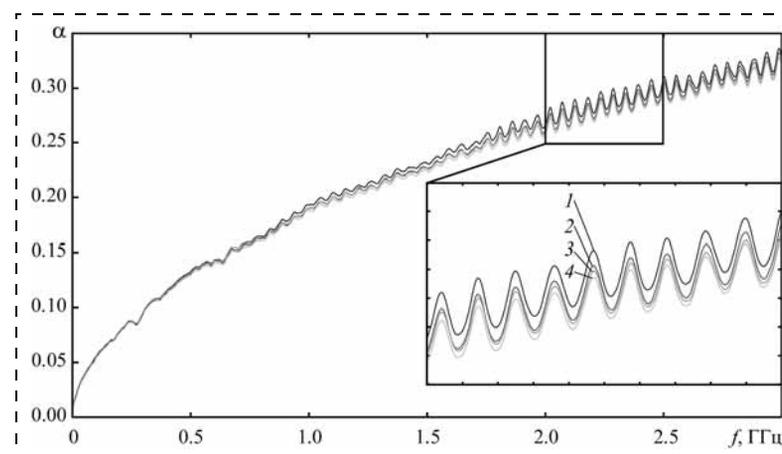


Рис. 6. Частотные зависимости коэффициента поглощения по мощности для различных образцов:

1 — коллоидный раствор наночастиц магнетита; 2 — обратная эмульсия наночастиц магнетита; 3 — нефть; 4 — керосин

разец обратной эмульсии (вода/керосин). Смесь растворов для приготовления эмульсии содержала 10 % (по объему) дистиллированной воды с добавлением полистиролсульфоната натрия в качестве стабилизатора (концентрация в воде 2 мг/мл). Эмульсию получали обработкой смеси зондовым ультразвуком в течение 30 с.

Было проведено исследование характеристик СВЧ волны при заполнении ячейки коллоидными растворами и эмульсиями различных составов: керосин осветительный (ГОСТ 11128—65), прошедшая предварительную очистку нефть (месторождение в Санкт-Петербургской области), коллоидный раствор наночастиц магнетита, диспергированных в керосине осветительном, эмульсия, содержащая наночастицы магнетита и микрокапли воды, с керосином в качестве основы. На рис. 6 представлены графики частотной зависимости коэффициента α поглощенной в образце мощности микроволнового излучения.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что использование разработанной коаксиальной ячейки позволяет проводить измерения коллоидных и эмульсионных систем с близкими значениями диэлектрической проницаемости. Измерения показали, что разрешающая спо-

способность измерительной установки позволяет выявить наличие наночастиц магнетита в растворе. Для увеличения чувствительности к изменениям свойств исследуемых жидкостей следует улучшить согласование измерительной ячейки с трактом и, возможно, использовать для пробок, изолирующих тракт от жидкости, материал с меньшей диэлектрической проницаемостью и потерями на СВЧ.

Таким образом, показана возможность использования разработанной конструкции коаксиальной измерительной ячейки для проведения исследований свойств коллоидных и эмульсионных систем в диапазоне частот до 3 ГГц.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ 09-03-00245-а.

Список литературы

1. Саяхов Ф. Л., Хакимов В. С., Арутюнов А. И. и др. Диэлектрические свойства и агрегативная устойчивость водонефтяных эмульсий // Нефтяное хозяйство. 1979. № 1. С. 36–39.
2. Jubb A. M., Allen H. C. Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition // Appl. Mater. & Interf. 2010. V. 10. P. 2804–2812.
3. Kingman S. W., Rowson N. A. Microwave treatment of minerals — a review // Minerals Engineering. 1998. V. 11, N. 11. P. 1081–1087.
4. Buske V. N., Sukhorukov G. B., Antipov A. A., Leporatti S., Lichtenfeld H., Baumler H., Donath E., Moehwald H. Novel polyelectrolyte multilayer micro- and nanocapsules as magnetic carriers // J. Magnetism Magnetic Mater. 2001. V. 225, N 1–2. P. 59–66.
5. Hu S.-H., Tsai C.-H., Liao C.-F., Liu D.-M., Chen S.-Y. Controlled Rupture of Magnetic Polyelectrolyte Microcapsules for Drug Delivery // Langmuir. 2008. V. 24. P. 11811–11818.
6. Калинин Ю. А., Стародубов А. В., Березин С. В. О взаимодействии микроволнового излучения с микро- и наноструктурами водонефтяных эмульсий // Наука и технологии в промышленности. 2009. № 3. С. 28–31.

7. Fannin P. C., Marin C. N., Malaescu I., Stefu N. Microwave dielectric properties of magnetite colloidal particles in magnetic fluids // Journal of Physics: Condensed Matter. 2007. V. 19, N 3. P. 036104.

8. Kirschvink J. L. A Possible Mechanism for Coupling Nonthermal Levels of Radiation to Biological Systems // Division of Geological and Planetary Sciences, The California Institute of Technology. 1996. V. 17 (3). P. 187–194.

9. Шестопалов В. Д., Яцук П. Методы измерения диэлектрических проницаемостей вещества на сверхвысоких частотах // Успехи физических наук. 1961. Т. 74. № 4. С. 721–755.

10. Беляев Б. А., Лексиков А. А., Тюрнев В. В. Микрополосковый метод исследования диэлектрической проницаемости материалов на сверхвысоких частотах // Приборы и техника эксперимента. 1995. № 6. С. 123.

11. Демьянов А. А., Семенов М. Г., Тамарин В. А. Измерение комплексной диэлектрической проницаемости сильнопоглощающих жидкостей // Приборы и техника эксперимента. 1974. № 3. С. 132–133.

12. Дьяконова О. А., Казанцев Ю. Н., Маречек С. В. Измерения коэффициента генерации гармоник радиопоглощающим материалом в СВЧ-диапазоне // Приборы и техника эксперимента. 2011. № 2. С. 58–65.

13. Бреховских Л. М. Волны в слоистых средах. М.: Академический ин-т АН СССР, 1973. 343 с.

14. Козарь А. В., Колесников В. С., Пирогов Ю. А. Резонансное поглощение волновой энергии в слоистых средах // Материалы Всесоюзного симпозиума "Приборы, техника и распространение миллиметровых и субмиллиметровых волн в атмосфере". 1976. С. 131.

15. Эпов М. И., Миронов В. Л., Бобров П. П., Савин И. В., Репин А. В. Исследование диэлектрической проницаемости нефтесодержащих пород в диапазоне частот 0,05–16 ГГц // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 5. С. 613–618.

16. Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media // IEEE Trans. Magn. 1981. V. 17. P. 1247–1248.

17. Slavov L., Abrashev M. V., Merodiiska T., Gelev Ch., Vandenberghe R. E., Markova-Deneva I., Nedkov I. Raman spectroscopy investigation of magnetite nanoparticles in ferrofluids // J. Magn. Mater. 2010. V. 322. P. 1904–1912.

18. Shebanova O. N., Lazor P. Raman study of magnetite (Fe₃O₄): laser-induced thermal effects and oxidation // J. Raman Spectroscopy. 2003. V. 34. P. 845–852.

19. Zhang L., He R., Gu H.-Ch. Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles // Applied Surface Science. 2006. V. 253, Is. 5. P. 2611–2617.

УДК 621.382

Д. В. Латохин, мл. науч. сотр.,
Учреждение Российской академии наук институт нанотехнологий микроэлектроники РАН,
г. Москва, e-mail: dimonstrik@list.ru,
Э. Н. Воронков, д-р физ.-мат. наук, проф.,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский университет "МЭИ", г. Москва

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРОПЛАЗМЕННОГО ПРОБОЯ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУРАХ

Поступила в редакцию 16.08.2012

Сообщается о численном моделировании микроплазм в неупорядоченных полупроводниковых структурах при условиях, аналогичных условиям возникновения микро-

плазменного пробоя в пленках As₂Se₃ — одного из широкозонных халькогенидных стеклообразных полупроводников. Предложена модель, позволяющая описать процесс микроплазменного пробоя в аморфных пленках.

Ключевые слова: полупроводники, микроплазма, электропроводность, пробой

Введение

Электрический пробой в тонких пленках стеклообразных полупроводников достаточно интенсивно исследуется в последнее время и возникает при полях, превосходящих некоторое пороговое $E_{th} = (3...6) \cdot 10^5$ В/см. В широкозонных полупроводниках, таких как As₂Se₃, пробой может сопровождаться возникновением плазменного канала, в котором материал плавится или выгорает [1, 2]. В работе [3] было обнаружено, что в свеженанесенных пленках As₂Se₃ при полях, значительно меньших E_{th} , могут возникать токовые неустойчивости, по своим свойствам напоминающие микроплазменный