

лах 1–15 кэВ минимальные дозы обеспечивающие проявление линий шириной ~ 100 нм достигали 15–20 мкКл/см². Для энергий электронов 20–50 кэВ D_{\min} увеличивается до 50–100 мкКл/см². Отметим также, что D_{\min} зависит от экспозиционного тока и уменьшается с его ростом.

Разрешение оксидно–ванадиевого резиста. При 50 кВ экспонировании было получено разрешение меньше 100 нм (~ 70 нм). Экспозиционные дозы при этом достигали значений 200 – 300 мкКл/см². Уменьшение размера зерен металлического ванадия или переход на альтернативные методы получения оксидных слоев обеспечивает более высокое разрешение.

Термо- и плазмостабильность оксидно–ванадиевого резиста. Каждый из слоев оксидно–ванадиевого резиста обладает высокой термо и плазмостабильностью, характерной для неорганических материалов. Это позволяет проявлять резист сухими плазменными процессами, которые обеспечивают высокое разрешение.

Для оптимального литографического процесса необходимо обеспечить отношение высоты линии резиста к ширине ~ 1: 1. Высокая стабильность оксида ванадия позволяет проводить подобный режим травления.

В заключение рассмотрим возможные механизмы трансформации свойств оксидов переходных металлов под действием электронного облучения. При больших дозах облучения характер модификации свойств аналогичен процессам, наблюдаемым при термической обработке оксидных пленок. Доминирующей причиной модификации свойств в данном случае являются кристаллизационные процессы в исходно аморфных структурах. Естественно предположить развитие процессов кристаллизации и при ЭЛ обработке оксидов. Это подтверждается прямыми рентгенографическими исследованиями изменения структуры аморфных оксидов ванадия [3].

Определенные сложности возникают при анализе эффекта модификации свойств оксидов при низких плотностях энергии (малых дозах). Мы полагаем, что наиболее вероятным процессом в данном случае является электронно–лучевое возбуждение перехода металл–изолятор в VO₂ и переход пленки в металлическое состояние. При этом также происходит электронно–индуцированное изменение стехиометрии оксида за счет перераспределения кислорода между внешними (V₂O₅) внутренними (VO₂) слоями оксида, а также металлической подложкой. Дальнейшая генерация, под действием облучения, дефектов нестехиометрии типа кислородных вакансий, играющих роль донорных центров, будет стабилизировать металлическую фазу VO₂.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства Образования РФ и Американского Фонда Гражданских Исследований и Развития (CRDF) № PZ-013-02.

1. E.H. Anderson, G.G. Barclay, L.E. Ocola, R.L. Brainard // *Microelectronic Engineering*, 2002, V.61-62, P.707-715.

2. A.L. Pergament, G.B. Stefanovich, E.L. Kazakova, D.G. Stefanovich, A.A. Velichko // *Sol. St. Phenomens*, 2003, V. 90-91, P.97-102.

3. Г. Б. Стефанович, А.Л. Пергамент, А.А. Величко, Д.Г. Стефанович, Н.А. Кулдин, П. П. Борисков // Сбор. док. 15-го Межд. симпозиума «Тонкие пленки в оптике и электронике, Харьков, 2003, С.263-267.

Интенсификация коллоидного растворения дисперсных красителей

Виссарионова О.Н., Ворончихина Л.И.
Тверской государственный университет, Тверь

Солубилизационная способность поверхностно-активных веществ (ПАВ) является одним из решающих факторов перевода дисперсных красителей (ДК) в коллоидно-растворимое состояние, обеспечивающее более равномерное окрашивание химических волокон. В последнее время в текстильно-отделочной технологии для интенсификации отделки текстильных материалов используют физические методы воздействия: акустические, плазмохимические и др. [1]. В данной работе исследована специфика солубилизационного действия неионогенного ПАВ (синтаמיד-5) по отношению к двум ДК (прочно-жёлтый 2К-I и красный 2С-II) в условиях наложения ультразвуковых колебаний при 80⁰С: установлению основных факторов, влияющих на количество солубилизованного вещества, устойчивость солубилизированной системы.

Солубилизацию красителей проводили в водных растворах синтамида-5 в закрытых конических колбах в ультразвуковой ванне (источник УЗ-0250, частота колебаний 18-20 кГц) при 80⁰С. Концентрацию ПАВ варьировали в пределах выше критической концентрации мицеллообразования от 1 до 8г/л. Для сравнительного анализа параллельно была проведена солубилизация в тех же условиях, но без воздействия ультразвука (УЗ). Количество солубилизованного красителя определяли после установления равновесия в системе спектрофотометрически на приборе «Spesol-210» в максимумах полос поглощения при 365нм для I и 525нм для II.

Из полученных результатов следует, что с уменьшением концентрации синтамида-5 коллоидная растворимость обоих красителей возрастает. Причём солубилизация для красителя I выше, чем для красителя II, что связано с различной полярной природой данных соединений.

По кинетическим данным солубилизации установлено, что при воздействии УЗ скорость растворения красителей в растворах ПАВ увеличивается в 10-20 раз. Ускоренный процесс коллоидного растворения ДК в водных растворах ПАВ в присутствии УЗ при повышенной температуре, объясняется, по-видимому, возникновением в системе стабилизированной ультрамикрoэмульсионной ионной фазы в результате кавитации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 02-03-96004).

[1] Сафонов В.В. Текстильная пром-ть. 2002. №5. С. 39-42.

Характеристика пористой структуры оксидов металлов полученных электрохимическим синтезом с помощью переменного тока

Коробочкин В.В., Ханова Е.А., Жданова Н.В.
Томский политехнический университет

Большинство эксплуатационных (каталитических, сорбционных, пигментных) свойств оксидов металлов связано с текстурными характеристиками продуктов. Влияние таких параметров, как удельная площадь поверхности ($S_{уд}$), суммарный объем пор (V_{Σ}) и условный диаметр пор ($d_{пор}$) на протекание гетерогенных процессов носит определяющий характер.

Характер пористой структуры и размер частиц оксидов металлов зависит от способов получения

предшественников. Электрохимический синтез с помощью электролиза на переменном токе является одним из новых способов получения оксидов металлов. В связи с этим исследования в области изучения их пористой структуры приобретают особую актуальность.

Анализировались, в основном, продукты, полученные в условиях электролиза, где скорость процесса достигает максимальных значений. Свежеприготовленные образцы отмывались от электролита на фильтре и высушивались при 110 °С.

По данным ДТА высушенные продукты электролиза алюминия, титана, никеля, кадмия, цинка и свинца являются гидратированными. При электролизе олова и меди образуется смесь оксидов негидратированного характера. Значения параметров пористой структуры высушенных продуктов электролиза металлов приведены в таблице.

Таблица. Параметры пористой структуры продуктов электролиза металлов на переменном токе, высушенных при 110 °С

Продукт электролиза	$S_{уд(БЭТ)}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$V_{микро}$, см ³ /г	$d_{пор(ср)}$, Å
алюминия	371,6	0,9241	0,0093	99
титана	180,5	0,3192	0,0049	70
никеля	160,3	0,6244	0,0082	155
олова	35,5	0,1768	0,0014	216
цинка	34,8	0,1670	0,0015	203
кадмия	12,0	0,0281	0,0001	221
меди	8,3	0,0286	0,0001	173
свинца	5,1	0,0165	0,0000	128

Из табл. следует, что сухие гидратированные продукты электролиза алюминия, титана, никеля обладают значительным объемом пор и высокой удельной площадью поверхности. При этом они характеризуются крупнопористой структурой и минимальным объемом микропор. Уместно отметить, что метод осаждения позволяет синтезировать преимущественно гидратированные оксидные соединения, имеющие микропористую структуру. Полученные нами продукты более термодинамически устойчивы к температурным воздействиям, поскольку больший размер пор у исходного образца приводит к меньшему относительному сокращению его поверхности при нагреве. Именно такие характеристики твердых тел предпочтительны с точки зрения пригодности для проведения процессов сорбции и катализа, протекающих в диффузионной области. Различия между крупно- и микропористыми телами сглаживаются только при высоких температурах и, вследствие выравнивания коэффициентов объемной и поверхностной диффузии, процессы спекания протекают с соблюдением пропорциональности в изменениях удельной площади поверхности и суммарного объема пор.

Одной из важнейших эксплуатационных характеристик оксидов металлов является распределение пор по размерам. Исследования показали, что для никеля, титана, олова, свинца, меди и цинка преобладающий диаметр пор приходится на интервал 15-

60 нм. Более равномерное распределение пор по размерам в интервале 14-85 нм наблюдается для продукта электролиза алюминия. Все без исключения сухие продукты, полученные электрохимическим способом, характеризуются большим количеством мезопор.

Примечательно, что за счет более крупнопористой структуры сорбционный объем порошков SnO₂, полученных электролизом в 2-3 раза выше, чем для образцов, синтезированных методом осаждения в щелочной среде. Аналогичные результаты дали анализы продуктов электролиза титана и алюминия. Во всех случаях сорбционный объем наших образцов выше, чем гидратированных соединений титана, полученных методом осаждения или парофазного гидролиза, а также алюминия, синтезированных различными методами, включая гидротермальную обработку, электрохимическое осаждение с последующей финишной обработкой и гидролиз. Существенное преимущество по значениям $S_{уд}$, V_{Σ} и $d_{пор}$ продукты электролиза имеют перед оксидами кадмия и цинка, полученными методом осаждения и термическим окислением (промышленный метод).

Проведенные исследования пористой структуры оксидов металлов, синтезированных электрохимическим методом с использованием переменного тока, показали, что продукты обладают значениями удельной площади поверхности и суммарным