

и 2, 11). Для планарного поля, перпендикулярного вектору скорости ДГ, критическое планарное поле имеет промежуточное значение.

Таким образом, при спонтанном размагничивании исследованных феррит-гранатовых пленок в нулевом поле смещения доменные границы испытывают преобразование, сопровождающееся зарождением и накоплением ВБЛ, которые сохраняются после полного размагничивания пленки. Наложение внешнего поля, параллельного плоскости пленки, изменяет процесс размагничивания. Существует зависящее от направления критическое планарное поле, выше которого зарождение ВБЛ затруднено.

Литература

- [1] Nishida H., Kobayashi T., Sugita Y. // IEEE Trans. Magn. 1973. Vol. 9. P. 517—520.
- [2] Барьялтар Ф. Г., Линник А. И., Прудников А. М. и др. // Сб. научных трудов. М., 1986. С. 84—93.
- [3] Барьялтар Ф. Г., Карпий С. П. // XVII Всесоюз. конф. по физике магнитных явлений. Донецк, 1985. С. 57—58.
- [4] Малоземов А., Слонзуски Дж. Доменные стенки в материалах с цилиндрическими магнитными доменами. М.: Мир, 1982. 382 с.

Донецкий физико-технический институт АН УССР

Поступило в Редакцию
5 апреля 1988 г.

11; 05

Журнал технической физики, т. 59, в. 6, 1989

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ФОСФОРА И СЕРЫ В АНОДНЫХ ОКИСНЫХ ПЛЕНКАХ НА НИОБИИ

Л. П. Бокий, Ю. П. Костиков

Анодные окисные слои на ниобии и тантале, используемые в качестве диэлектрика электролитических конденсаторов, могут быть образованы в различных по составу электролитах.

Экспериментально установлено [1-3], что вещество электролита внедряется в окисную пленку и его количественное содержание определяется условиями образования пленки, химическими свойствами и концентрацией электролита. Радиоактивные индикаторы P^{32} и S^{35} , вводимые в электролит (водные растворы кислот H_3PO_4 и H_2SO_4) до начала процесса формовки анодного окисла, распределяются в нем равномерно на глубину, составляющую 0.7 от общей толщины окисла.

Вполне допустимо предположение, что внедрившееся из электролита вещество может оказывать действие на механизм электронного переноса в анодных окислах. В этой связи особо важное значение представляет химическое состояние примеси в окислах.

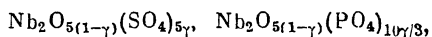
В настоящей работе было проведено рентгеноспектральное определение химических форм, в которых существуют частицы вещества электролита, вошедшие в анодную окисную пленку на ниобии. Химические сдвиги рентгеновских эмиссионных линий (т. е. изменение энергии рентгеновской линии при переходе от одной химической формы изучаемого элемента к другой) несут информацию о ближайшем окружении излучающего атома, поэтому могут быть использованы для идентификации его химического состояния (валентность, координационный полиэдр).

Измерения химических сдвигов K_{α} линий фосфора и серы проведены по методике [4] с использованием рентгеновского микронда САМЕСА MS-46. Химический сдвиг рентгеновских эмиссионных линий определяется только ближайшим окружением излучающего атома [5] и не зависит от состава второй координационной сферы. Поэтому идентификацию состояния атома в исследуемом объекте проводят путем сопоставления химического сдвига в изучаемом объекте с химическим сдвигом в соединении, в котором состояние изучаемого элемента хорошо установлено. В данном случае для определения состояния серы и фосфора в анодном окисле ниобия были выбраны вещества сравнения $BaSO_4$ и $Ba_3(PO_4)_2$. Результаты измерений представлены в таблице.

Сдвиги измерены относительно ВР и ZnS. Ошибка в измерении химических сдвигов составляет 0.03 эВ. Полученные данные согласуются с известными в литературе и позволяют утверждать, что в анодных окисных пленках на ниобии сера и фосфор находятся в виде SO_4^{2-} и PO_4^{3-} .

Для подтверждения этого вывода были исследованы рентгеноэлектронные спектры (ЭСХА спектрометр НР 5950 А) серы и фосфора в этих же пленках. Полученные энергии связи уровней P_{2p} ($E_{св}=131.6$ эВ) и S_{2p} ($E_{св}=169.4$ эВ) характерны для ионов PO_4^{3-} , и SO_4^{2-} [6].

Таким образом, эти результаты позволяют предположить, что анодные окисные пленки на ниобии, образованные электрохимическим способом в водных растворах H_2SO_4 и H_3PO_4 , представляют собой оксосоли (оксосульфат и оксофосфат), которым можно приписать формулы



где γ — доля кислорода, замещенного анионом кислоты.

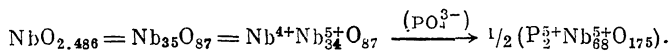
Предположение о возможном влиянии внедренных из электролита анионов на электроперенос в анодных окисных пленках на ниобии может быть основано на представлениях о разупорядоченности структуры оксидов ниобия.

Известно [7], что пятиокись ниобия довольно легко восстанавливается (или в условиях электрохимического процесса не достигает предельного содержания кислорода) с образованием фаз с дефицитом кислорода или определенным количеством низковалентных форм ниобия. Оба типа разупорядоченности структуры предполагают образование соответствующего им числа избыточных электронов, которые при определенных условиях могут быть электронами проводимости.

В работах А. Д. Уодсли (например, [8]) фазы с дефицитом кислорода выделены в индивидуальном виде (сдвиговые структуры) и исследованы их структуры: например, $NbO_{2.490}$ индивидуализирована как соединение $Nb_{55}O_{132}$ ($NbO_2 \cdot 26Nb_2O_5$), $NbO_{2.488}$ как $Nb_{35}O_{87}$ ($NbO_2 \cdot 17Nb_2O_5$) и т. д. Структуры этих соединений описываются как состоящие из блоков идеальной неискаженной структуры Nb_2O_5 (где Nb^{5+} расположен в октаэдрах NbO_6), которые соединяются между собой тетраэдрами NbO_4 , в которых ниобий четырехвалентен.

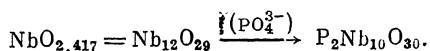
Наряду с этими соединениями существуют изоструктурные с ними (или очень близкие по структуре) фосфорсодержащие соединения, где фосфор занимает позиции четырехвалентного ниобия в тетраэдрической (чрезвычайно характерной для фосфора) координации [8].

По-видимому, можно предполагать, что внедрение в анодный окисел фосфора связано с образованием именно соединений типа $P_2Nb_{65}O_{175}$, тогда переход от нестехиометрического окисла ниобия с дефицитом по кислороду к фосфорсодержащему окислу (при внедрении ионов PO_4^{3-}) с предельным содержанием кислорода можно выразить схемой



Согласно этой схеме, замещение четырехвалентного ниобия в тетраэдрической координации ионами PO_4^{3-} (тетраэдрическими) будет способствовать уменьшению четырехвалентного ниобия и, следовательно, уменьшению числа избыточных электронов в окисле. Эта концепция позволяет объяснить наблюдаемое в [9] снижение проводимости анодных оксидов ниобия при увеличении концентрации формовочного электролита (H_3PO_4).

Предельное содержание фосфат-ионов в анодной окисной пленке зависит от предельно возможного ($NbO_{2.417}$ [8]) отступления от стехиометрического состава. Экспериментально определенное в [3] в условиях анодного окисления в растворах H_3PO_4 количество фосфора в пленке составляет $[P]/[Nb]=0.16$, что близко к ожидаемому значению для процесса



Аналогичные серосодержащие соединения неизвестны, и, по-видимому, именно этим объясняется незначительное воздействие ионов SO_4^{2-} на электропроводность анодных оксидов ниобия [9].

Химические сдвиги K_{α_1} линий δ фосфора и серы в анодных окисных пленках на ниобии

Объект	δ , эВ	
	Измеренное	По литературным данным
$Ba_3(PO_4)_2$	1.16	1.14 [5]
$Nb_2O_5(P)/Nb$	1.17	
$BaSO_4$	1.4	1.35 [5]
$Nb_2O_5(S)/Nb$	1.38	

Таким образом, проведенные исследования выявили существенную роль электролита в формировании структуры анодных окислов ниобия. Этот факт необходимо учитывать при изучении процессов электропереноса в окисных пленках, а также при разработке технологического процесса изготовления конденсаторных элементов на основе анодных окислов ниобия.

Литература

- [1] *Бокий Л. П., Дьяконов М. Н.* // Электронная техника. 1970. Т. 8. Вып. 3 (20). С. 67—70.
- [2] *Бокий Л. П.* // Электронная техника. 1972. Т. 5. Вып. 2 (27). С. 33—36.
- [3] *Бокий Л. П., Дьяконов М. Н., Одынец Л. Л.* // Электрохимия. 1972. Т. 8. № 2. С. 289—291.
- [4] *Андрущенко Н. С., Костиков Ю. П.* // Тез. докл. VII Междунар. конф. по оптике рентгеновских лучей и микроанализу. М., 1974. С. 38—39.
- [5] *Баритский Р. Л., Нефедов В. И.* Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах. М.: Наука, 1966. 246 с.
- [6] *Нефедов В. И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
- [7] *Дьяконов М. Н., Костиков Ю. П., Костров Д. В., Ханин С. Д.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16 (5). С. 881—883.
- [8] *Wadsley A. D., Andersson S.* // Perspectives in Structural Chemistry / Ed. J. A. Ibers. New York, 1970. Vol. 3. P. 58—117.
- [9] *Бокий Л. П., Дьяконов М. Н., Костров Д. В., Башмаков П. Г.* // Электронная техника. 1976. Т. 5. Вып. 6 (19). С. 3—10.

Ленинградское научно-производственное
объединение «Позитрон»

Поступило в Редакцию
18 апреля 1988 г.

02; 10

Журнал технической физики, т. 59, в. 6, 1989

ЭВОЛЮЦИЯ МНОГОЗАРЯДНЫХ КЛАСТЕРОВ В ИОННЫХ ПУЧКАХ

С. О. Ширяева, А. И. Григорьев

При различных способах создания ионных пучков, использующих явления полевого испарения с жидкого электрода и электродиспергирования проводящих жидкостей, в составе ионного пучка, кроме самих ионов, имеются кластеризованные многозарядные ионы и заряженные микрокапельки [1-4]. Исследование эволюции во времени ансамблей капель и кластеров, входящих в состав пучка, представляет известный интерес в связи с многочисленными применениями интенсивных ионных пучков в самых различных отраслях науки и техники — от литографии и микроскопии до ионных реактивных двигателей [1-5]. Появление капельной фазы при указанных способах получения ионных пучков связано с эмиссией заряженных капелек поверхностью проводящей жидкости при развитии в ней неустойчивости Тонкса—Френкеля (НТФ). Как показано в [6], обычно капельки заряжены выше предела в смысле неустойчивости по Релею (предельный по Релею заряд соответствует минимуму свободной энергии изолированной заряженной капли) и распадаются, выбрасывая порядка сотни еще более мелких капель, уносящих примерно треть заряда и 0.5 % массы исходной капли, также неустойчивых по Релею (которые в свою очередь распадутся). Остатки распавшихся капель, сохранившие почти всю свою массу и ~70 % заряда, как раз и образуют капельную фазу ионного пучка. На финальной стадии описанной серии распадов формируется кластерная фаза ионного пучка: распады прекратятся, когда на капельках, образовавшихся после последнего распада, останется заряд, равный заряду протона. Радиус капелек на этой стадии снизится до величины порядка нескольких ангстрем, т. е. они будут состоять из нескольких десятков атомов и должны именоваться кластерами.

Несложно видеть даже из общефизических соображений, что функции распределения по размерам капельной и кластерной фаз будут меняться со временем как при наличии газа в окружающей атмосфере [1-2], так и в вакууме [3-5]. Максимумы функций распределения будут смещаться в сторону меньших размеров по мере удаления сечения пучка, в котором происходит измерение, от эмиттера.