

МЕХАНИЗМЫ РОСТА ПЛЕНОК In_2S_3 НА КРИСТАЛЛАХ InAs

© 2013 А. В. Буданов¹, Н. Н. Безрядин¹, Е. А. Татохин¹, Е. В. Руднев²

¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий,
пр. Революции 19, 394036 Воронеж, Россия

² Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 22.05.2012 г.

Аннотация. В работе проведен анализ механизмов, определяющих рост пленок In_2S_3 . Установлено, что наиболее существенными в процессе гетеровалентного замещения при росте пленок In_2S_3 являются: адсорбция молекул серы (эффективная энергия десорбции 5,3 эВ), инжекция атомарной серы в приповерхностный слой твердой фазы In_2S_3 и активация ее диффузии (3,3 эВ). Определены относительная диэлектрическая проницаемость ($\epsilon = 13,5 \div 13,6$) пленок In_2S_3 и геометрические размеры переходных областей в гетеросистемах $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{InAs}$, полученных методом термостимулированного гетеровалентного замещения в анионной подрешетке. Размер переходной области (порядка 30 нм) сохраняется для пленок толщиной от 200 нм до 2500 нм.

Ключевые слова: тонкие пленки, гетеровалентное замещение, диффузионно-кинетические процессы.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] показано, что при отжиге подложек InAs в парах серы в квазизамкнутом объеме [3] на их поверхности образуются тонкие пленки In_2S_3 в результате замещения атомов мышьяка в анионной подрешетке атомарной серой. При этом снижается эффективная плотность поверхностных состояний и открепляется электронный уровень Ферми на поверхности арсенида индия. Поэтому эти гетероструктуры представляются перспективными для создания активных приборов на InAs .

Цель работы — анализ механизмов, определяющих рост пленок In_2S_3 , полученных методом термостимулированного гетеровалентного замещения в анионной подрешетке InAs .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовались подложки InAs марки ИМЭ-2а, ориентации (100) и (111). Толщина пластин составляла (400 ± 20) мкм. Отжиг подложек в парах халькогена проводился в реакционной камере, представляющей собой квазизамкнутый объем, выполненный из графита марки ОСЧ, конструкция которого подробно описана в работе [3]. Давление паров (p) серы поддерживалось в интервале $(0,3 \div 1,3)$ Па, температура (T)

подложки варьировалась в пределах $(453 \div 523)$ К, а время обработки — в интервале $(10 \div 200)$ мин.

Толщины (d) пленок In_2S_3 определялись по изображениям поперечных сколов в растровом электронном микроскопе JSM-840. Полученные значения сопоставлялись с результатами измерений электрической емкости гетероструктур $\text{Al} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{InAs}$. Контроль толщин пленок и химического состава гетеросистем $\text{Al} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{InAs}$ проводился на основе изучения послойного распределения химических элементов по методике, основанной на использовании количественного рентгеноспектрального микроанализа в сочетании с распылением поверхности ионным аргонным пучком. Анализ проводился на рентгеновском сканирующем микроанализаторе JXA-840 с дисперсией по длинам волн, имеющим чувствительность 0,002—0,02 вес. %, в пересчете на предельную концентрацию $\sim 10^{18}$ ат/см³ и поверхностную плотность порядка $10^{15} - 10^{14}$ ат/см² и разрешение по энергии до 5 эВ. Для прибора JXA-840 диаметр первичного пучка не превышает 0,1 мкм, чем и определяется геометрическое разрешение микронзондового метода в плоскости. Разрешение связано также с чувствительностью рентгеновского детектора и предельными плотностями токов в первичном пучке. Чем больше энергия первичного пучка, тем выше

интенсивность полезного сигнала. Однако при изучении многослойных структур с целью предотвращения эмиссии вторичных рентгеновских лучей из нижних слоев приходится ограничивать энергию первичного электронного пучка за счет уменьшения ускоряющего напряжения (10—30 кВ). Напряжение менее 10 кВ может не обеспечить энергию, достаточную для возбуждения характеристического рентгеновского излучения. Работа на микроанализаторе JXA-840 (обеспечивает ускоряющее напряжение до 40 кВ) проводилась с использованием делителя тонкой регулировки ускоряющего напряжения в диапазоне 10—15 кВ. Ионный аргоновый пучок формировался посредством коллимирующего экрана с отверстием, находящимся вместе с анодом под потенциалом земли. Так как плотность ионного тока снижается от центра пучка к периферии, то на образце происходит образование клиновидного кратера. Контроль геометрических параметров клина осуществлялся на растровом электронном микроскопе JSM 840 по поперечному сколу и профилометре ALPHA-STEP 200. Образец перемещался с заданным шагом 10 мкм. Непрерывно измерялась координата по линии кратера (клина). Одновременно с этим контролировалась координата вдоль оси, направленной перпендикулярно перемещению образца. Профилограмма описывает форму линии поверхности образца. Анализ профилограммам показал, что угол клина кратера составляет 10^{-3} радиан. По профилограмме проводилось измерение длины клина, а также вычислялось расстояние по глубине от поверхности подложки InAs в заданной точке и, соответственно, определялась величина d . Таким образом, такой анализ по клину контролируемой геометрии будет представлять разновидность метода послойной оценки концентраций компонентов подложки по глубине. Очень малые значения угла клина позволяют подробно контролировать состав гетеросистем Al – In₂S₃ – InAs. Абсолютное, стандартное отклонение при определении концентраций элементов составляло (0,07—0,08) вес. % для серы и (0,10—0,13) вес. % для индия и мышьяка во всем интервале концентраций.

В указанном интервале времени процесса и для различных давлений пара халькогена толщины пленок были пропорциональны $t^{1/2}$, где t — время процесса (см. также работу [1]). Такая зависимость характерна для процессов роста, ограниченных квазистационарной доставкой реагента в зону реакции при постоянной концентрации реагента на внешней поверхности и тонком переходном слое,

значительно меньшем толщине растущей пленки. Последнее подтверждено экспериментально (по изображениям сколов) и обосновано теоретически в работе [4]. Из экспериментальных данных измерений низкочастотной ($5 \cdot 10^2$ Гц) емкости структуры Al – In₂S₃ – InAs определена толщина слоев In₂S₃ для разного времени процесса формирования, а по наклону линейного графика (рис. 1) зависимости этой толщины от значения, полученного в растровом электронном микроскопе, рассчитана относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 13,5 \div 13,6$ слоев In₂S₃. Смещение этой прямой относительно начала координат может свидетельствовать о наличии переходных слоев толщиной d_0 порядка 30 нм для пленок толщиной от 200 нм до 2500 нм. Переходные области переменного элементного состава такой же протяженности обнаружены в этих системах методом рентгеноспектрального микроанализа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Механизм реакции замещения на микроуровне сводится к термостимулированному образованию вакансии мышьяка в анионной подрешетке InAs и ее последующему заполнению атомарной серой, диффундирующей сквозь пленку к границе раздела In₂S₃ – InAs. Освобождающийся мышьяк транспортируется на внешнюю поверхность и испаряется. Структурно-химическая единица соединения In₂S₃ содержит лишь два атома индия. Поэтому избыточный индий в структуре In₂[In]S₃ (после образования валентных связей и релаксации координационного окружения атомов серы) оказывает-

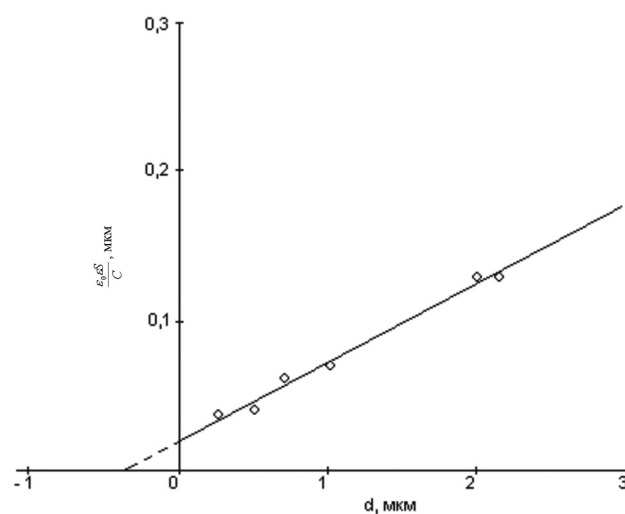


Рис. 1. Определение относительной диэлектрической проницаемости (ε) и ширины переходной области в гетеросистемах In₂S₃ – InAs при температуре подложки $T = 250$ К, $p \approx 1,3$ Па

ся в вакансии катионной подрешетки [5] и является продуктом реакции замещения. Обладая высокой диффузионной подвижностью в In_2S_3 , он выводится из зоны реакции на внешнюю поверхность растущей пленки и взаимодействует с серой. Это приводит к росту пленки в двух направлениях: 2/3 толщины пленки наращивается внутрь кристалла, что смещает границу раздела и зону реакции от исходной поверхности, 1/3 толщины пленки нарастает на внешней поверхности.

Если реакция замещения мышьяка серой протекает «мгновенно» (не лимитирует скорость образования сульфида индия), в рамках отмеченных приближений рост толщины пленки описывается уравнением:

$$\frac{d(d)}{dt} = \frac{3}{2} V_0 D (S|_{-d/3}) d^{-1}, \quad (1)$$

где V_0 — удельный объем на один атом серы в кристаллической структуре In_2S_3 , D — коэффициент диффузии атомарной серы в сульфиде индия (диффузия молекулярной серы в твердом кристалле In_2S_3 практически невозможна по геометрическим соображениям), символом $(S|_{-d/3}) = S_s$ обозначена концентрация атомарной серы в приповерхностной области растущей пленки. Решение уравнения (1) имеет вид:

$$d^2 = 3 V_0 D S_s t. \quad (2)$$

На рис. 2 представлена активационная зависимость реакции гетеровалентного замещения при формировании гетеросистем $\text{Al} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{InAs}$. Видно нетипичное для активационных процессов изменение угловых коэффициентов участков АВ и ВС (при низких температурах энергия активации выше, чем при высоких). Это можно объяснить,

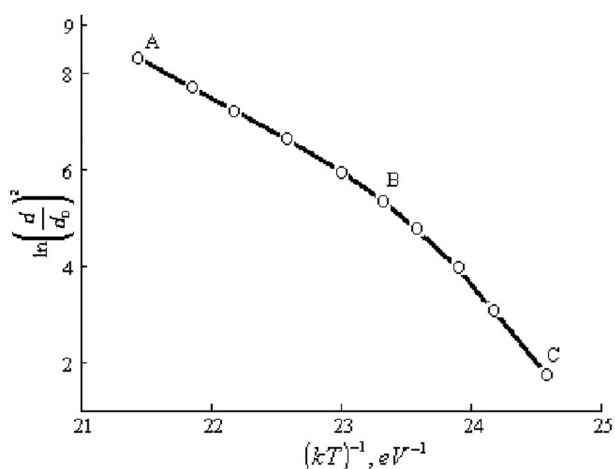


Рис. 2. Активационная зависимость толщины пленок In_2S_3 ; $t = 20$ мин, $p \approx 1,3$ Па, $d_0 = 30$ нм

учитывая процессы, протекающие в адсорбированном слое молекулярной серы.

В условиях динамического равновесия газ — адсорбированный слой потоки частиц на свободную поверхность адсорбента и из адсорбированного слоя должны быть равны. Поэтому:

$$v_0 \theta \left(1 - \frac{Q}{Q_0}\right) = Q_0 v_D \left(\frac{Q}{Q_0}\right)^x e^{-\frac{E_D}{kT}}, \quad (3)$$

где v_0 — частота столкновений молекул с поверхностью; v_D — частотный фактор десорбции; E_D — энергия десорбции; Q_0 — поверхностная плотность атомарных площадок при монослойном атомарном покрытии; Q — поверхностная плотность атомарных площадок в молекулярно-атомном адсорбате; θ — коэффициент конденсации; k — постоянная Больцмана; x — целое число, описывающее порядок кинетики десорбции (например, для кинетики второго порядка при рассмотрении комбинации двух адсорбированных атомов, десорбирующихся в виде двухатомной молекулы, $x = 2$) [6].

В приповерхностную область твердой фазы по геометрическим соображениям может проникать только атомарная сера, поэтому в условиях квазиравновесия адсорбат — твердая фаза должно выполняться равенство потоков атомарной серы из адсорбированного слоя на энергетический уровень диффузии (E_1) и обратного потока из приповерхностной области In_2S_3 в адсорбированный слой с энергией атомарного адсорбата E_0 . Уравнение баланса потоков имеет вид:

$$\alpha_{01} Q_a (N - S_s) = \alpha_{10} (Q_0 - Q_a) S_s, \quad (4)$$

где Q_a — поверхностная плотность атомизированного адсорбата; N — объемная плотность микроскопических потенциальных ям для атомарной серы в твердой фазе In_2S_3 ; α_{01} и α_{10} — частотные факторы соответствующих переходов. По энергетическим соображениям:

$$\frac{\alpha_{10}}{\alpha_{01}} = g \cdot e^{-\frac{E_1 - E_0}{kT}}, \quad (5)$$

где g — отношения частот колебания атомов в энергетических состояниях E_1 и E_0 . При написании уравнения (5) учтено, что переход возможен лишь в незанятое (свободное) равновесное положение атома. Из уравнения (4) получается выражение:

$$S_s = \frac{N}{1 + \frac{\alpha_{01}}{\alpha_{10}} \cdot \frac{Q_a}{Q_0 - Q_a}}. \quad (6)$$

Энергии активации, рассчитанные по зависимости, представленной на рис. 2, составляют 1,5 эВ

и 3,3 эВ для участков АВ и ВС соответственно. Энергия атомизации E_a конденсированной серы составляет 1,4 эВ/атом [7]. Пары серы содержат различные молекулы: S_2, S_4, S_6, S_8 , обладающие разными коэффициентами конденсации, а их атомизация в адсорбате может быть неполной. Поэтому следует иметь в виду, что состав адсорбата и энергия его атомизации могут существенно отличаться от состава и энергии атомизации конденсированной серы.

Из уравнения (3) видно, что зависимость Q/Q_0 от $1/kT$ имеет характер ступенчатой функции с асимптотами $Q = Q_0$ в области низких температур и $Q = v_0\theta/v_D$ в области высоких температур (предположительно $x = 1$).

Множитель $v_D Q_0/v_0\theta \gg 1$ и слабо (не экспоненциально) зависит от температуры. Поэтому можно считать, что в области низких температур имеется сплошное монослойное покрытие поверхности адсорбента атомарными площадками с плотностью Q_0 . При этом атомизация адсорбата не ведет к изменению степени покрытия. Тогда $Q_a \cong Q_0 - Q$. Известно, что коэффициент диффузии определяется соотношением [5]:

$$D \cong D_0 e^{-\frac{E_{Dif}}{kT}}, \quad (7)$$

где E_{Dif} — энергия активации диффузии серы. Тогда зависимость, представленная на рис. 2, в области низких температур с точностью до предэкспоненциальных множителей аппроксимируется соотношением:

$$\ln\left(\frac{d}{d_0}\right)^2 = \ln\left(\frac{d}{d_0}\right)_{01}^2 - \frac{E_{Dif} + E - E_0}{kT}, \quad (8)$$

а в области высоких температур:

$$\ln\left(\frac{d}{d_0}\right)^2 = \ln\left(\frac{d}{d_0}\right)_{02}^2 - \frac{E_{Dif} + E - E_0 - E_a}{kT}, \quad (9)$$

где $\ln\left(\frac{d}{d_0}\right)_{01}^2$ и $\ln\left(\frac{d}{d_0}\right)_{02}^2$ — величины, характеризующие толщину пленки при бесконечно большой температуре,

Анализ соотношений (8) и (9) объясняет уменьшение экспериментально наблюдаемой энергии активации на величину E_a при переходе от участка ВС к участку АВ активационной зависимости (рис. 2).

Сопоставляя протяженность и положение переходной области на экспериментальной зависимости (рис. 3) и зависимости (3) при $x = 1$, можно оценить и эффективную энергию десорбции адсорбата

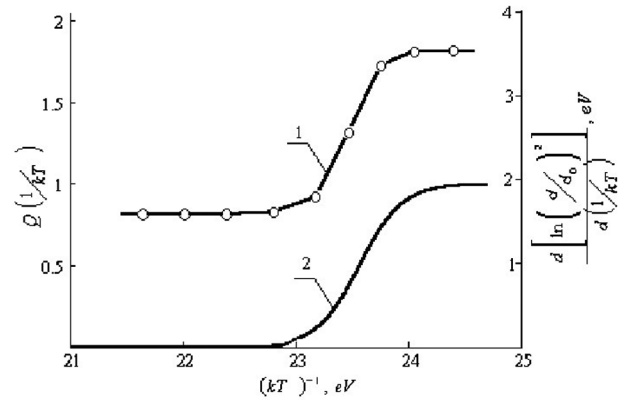


Рис. 3. Переходные области на экспериментальной за-

висимости $\frac{d \left[\ln \left(\frac{d}{d_0} \right)^2 \right]}{d \left(\frac{1}{kT} \right)}$ (кривая 1) и зависимости

$$Q = \left(1 + \frac{v_D Q_0}{v_0 \theta} \exp \left(-\frac{E_D}{kT} \right) \right)^{-1} \quad (кривая 2) \text{ по уравнению (3) при } x = 1, E_D = 5,3 \text{ эВ, } v_D Q_0/v_0\theta = 1,64 \cdot 10^{54}$$

$E_D \cong 5,3$ эВ, что близко к удельной (на атом серы) энергии диссоциации молекул In_2S_3 ($\cong 5,6$ эВ/атом) [8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в указанных технологических режимах роста пленок In_2S_3 наиболее существенными являются: адсорбция молекул серы (эффективная энергия десорбции $E_D \cong 5,3$ эВ); инжекция атомарной серы в приповерхностный слой твердой фазы In_2S_3 и активация ее диффузии ($E_{Dif} + E - E_0 \cong 3,3$ эВ). Такие же механизмы являются наиболее существенными и для гетерогенных систем типа $A_2^{III}C_3^{VI} - A^{III}B^V$, полученных методом термостимулированного гетеровалентного замещения в анионной подрешетке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сысоев Б. И., Безрядин Н. Н., Буданов А. В и др. // Микроэлектроника. 1990. Т. 19. Вып. 6. С. 591—594.
2. Безрядин Н. Н., Татохин Е. А., Буданов А. В. и др. // ФТП. 1999. Т. 33. Вып. 12. С. 1447—1449.
3. Безрядин Н. Н. Буданов А. В., Татохин Е. А. и др. // ПТЭ. 1998. № 5. С. 150—152.
4. Антюшин В. Ф., Буданов А. В., Татохин Е. А. и др. // Изв. ВУЗов. сер. Электроника. 2002. № 5. С. 9—12.
5. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: «Высшая школа», 1973. 655 с.
6. Гринглер Р. Применение термической десорбции, инфракрасной спектроскопии и эллипсометрии для ис-

следования поверхности / Под ред. В. Б. Сандомирского и А. Г. Ждана. М.: «Мир», 1977. С. 136—163.

7. Некрасов Б. В. Основы общей химии. М.: «Химия», Т. 1. 1973. 391 с.

8. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: «Наука», 1975. 220 с.

Буданов Александр Владимирович — доцент кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: (903) 8527719, e-mail: budanova9@gmail.com

Budanov Aleksandr V. — associate professor of department of Physics, Voronezh State University of Engineering Technology; tel.: (903) 8527719, e-mail: budanova9@gmail.com

Безрядин Николай Николаевич — профессор кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: (960) 1240579, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Bezryadin Nikolay Nikolaevich — professor of department of Physics, Voronezh State University of Engineering Technologies; tel.: (960) 1240579, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Татохин Евгений Анатольевич — доцент кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: (920) 2186892, e-mail: teakph43@gmail.com

Rudnev Evgeniy V. — associate professor of department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University; tel.: (951) 8764844, e-mail: rudneff@mail.ru

Руднев Евгений Владимирович — доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, тел.: (951) 8764844, e-mail: rudneff@mail.ru

Tatokhin Evgeniy A. — associate professor of department of Physics, Voronezh State University of Engineering Technology; tel.: (920) 2186892, e-mail: teakph43@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СТАБИЛЬНОМ ПЕНТАТОПЕ $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Li, K} \parallel \text{Cl, Br, MoO}_4$

© 2013 М. А. Демина, Е. М. Бехтерева, И. К. Гаркушин

Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская 244, 443100 г. Самара, Россия

Поступила в редакцию 15.10.2012 г.

Аннотация. Методом дифференциального термического анализа исследован стабильный пента топ $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Cl, Br, MoO}_4$, разграничены объемы кристаллизующихся фаз.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ (ДТА), T - x -диаграмма, фазовые равновесия, непрерывные ряды твердых растворов.

ВВЕДЕНИЕ

Солевые расплавы на основе галогенидов и молибдатов s^1 -элементов обладают многими ценными свойствами, такими как высокая электропроводность, термическая стойкость, возможность растворения солей для электролитического выделения металлов из расплавов в очень широком температурном диапазоне. Поэтому составы на их основе широко используются в качестве расплавляемых электролитов химических источников тока (ХИТ), рабочих тел тепловых аккумуляторов, сред для выращивания монокристаллов [1]. Подбор необходимых свойств, которыми должны обладать материалы функционального назначения, невозможен без подробного изучения T - x -диаграмм систем, что обуславливает актуальность данной работы.

Целью работы является исследование фазовых равновесных состояний в стабильном пента топе $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Cl, Br, MoO}_4$.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования выбран стабильный пента топ $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Cl, Br, MoO}_4$. На рис. 1 представлена развертка пятивершинника $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$, элементами ограничения которого являются восемь двухкомпонентных систем, четыре трехкомпонентные и одна трехкомпонентная взаимная система. Данные по двухкомпонентным системам взяты из: $\text{LiCl} - \text{LiBr}$,

$\text{KCl} - \text{KBr}$ [2]; $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{MoO}_4$ — [3]; $\text{LiBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4$ — [4]; $\text{LiCl} - \text{KCl}$, $\text{LiCl} - \text{KBr}$ — [6]; квазибинарные системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{KCl}$ [5] и $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{KBr}$ (исследована авторами ранее) являются стабильными диагоналями трехкомпонентных взаимных систем $\text{Li, K} \parallel \text{Cl, MoO}_4$ и $\text{Li, K} \parallel \text{Br, MoO}_4$ соответственно.

В трехкомпонентной системе $\text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4$ по данным литературы [7] присутствуют два поля кристаллизации: поле молибдата лития и поле твердых растворов $\text{LiCl}_{1-x}\text{Br}_x$ с минимумом. В стабильном треугольнике $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{KCl} - \text{KBr}$ авторами ранее установлено наличие двух полей кристаллизации: поле молибдата лития и поле твердых растворов $\text{KCl}_{1-y}\text{Br}_y$. Системы $\text{LiBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{KBr}$ (исследована авторами ранее) и $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{KCl}$ [5] являются стабильными треугольниками трехкомпонентных взаимных систем $\text{Li, K} \parallel \text{Br, MoO}_4$ и $\text{Li, K} \parallel \text{Cl, MoO}_4$ соответственно, в них определены тройные эвтектики. В трехкомпонентной взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{Cl, Br}$ образуются непрерывные ряды твердых растворов (НРТР) [8].

Изучение стабильного пента топа $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Cl, Br, MoO}_4$ проведено методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке ДТА в стандартном исполнении [9]. Используемые в исследовании реактивы квалификаций «хч» (LiCl , LiBr), «чда» (KCl , KBr) и «ч» (Li_2MoO_4) были предварительно обезвожены прокаливанием, а затем галогениды лития и калия переплавлены. Температуры плавления индивиду-

альных солей соответствовали справочным данным [10—11]. Все составы выражены в % экв.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ элементов ограничения стабильного пятивершинника $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li,K}|\text{Cl,Br,MoO}_4$ позволил предположить наличие в нем трех объемов кристаллизации: молибдата лития, твердых растворов на основе бромида и хлорида лития и твердых растворов на основе бромида и хлорида калия. В соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [12] выбрано политермическое сечение $k[\text{Li}_2\text{MoO}_4 - 77\%; \text{KBr} - 23\%]-n[\text{LiBr} - 23\%; \text{Li}_2\text{MoO}_4 - 77\%]-r[\text{LiCl} - 23\%; \text{Li}_2\text{MoO}_4 - 77\%]-q[\text{Li}_2\text{MoO}_4 - 77\%; \text{KCl} - 23\%]$ в объеме кристаллизации чистого компонента — молибдата лития (рис. 2). В сечении $knrq$ экспериментально

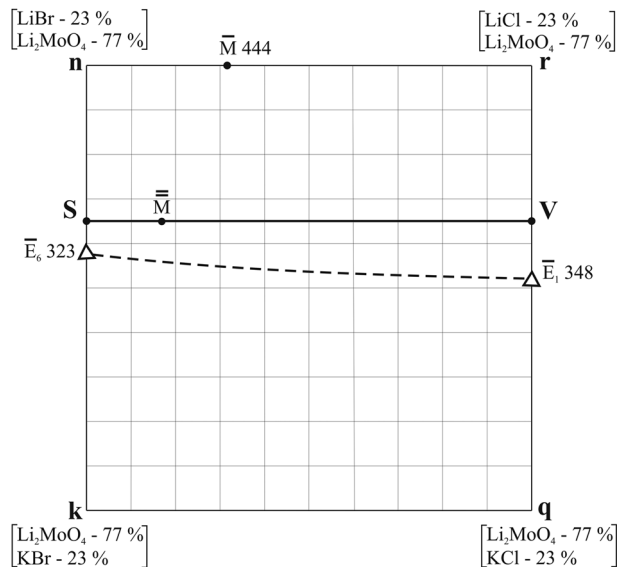


Рис. 2. Политермическое сечение $knrq$ стабильного элемента $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl}-\text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$

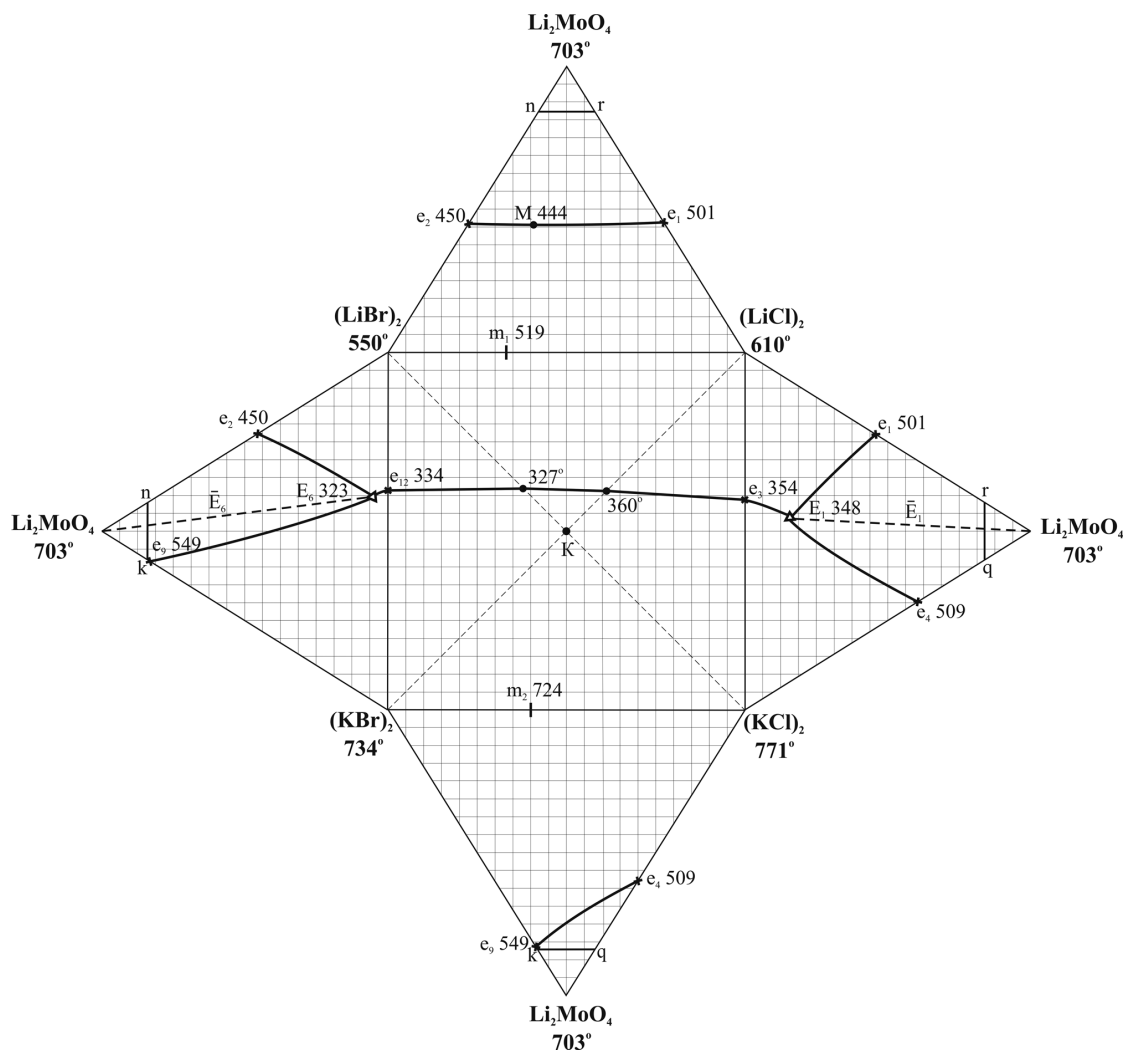


Рис. 1. Развертка граневых элементов пентагона $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li,K}|\text{Cl,Br,MoO}_4$

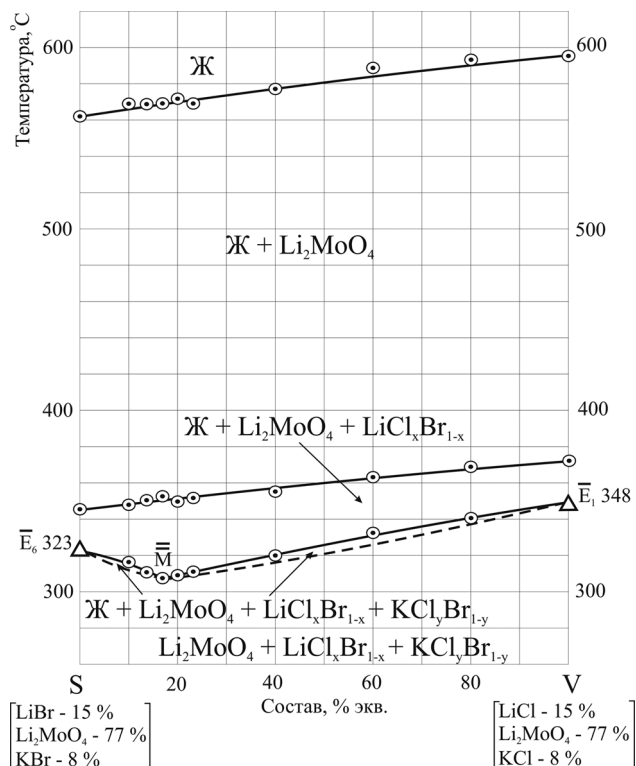


Рис. 3. *T-x*-диаграмма политермического разреза *S-V* стабильного элемента $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$

исследован политермический разрез *S* [$\text{LiBr} - 15\%$; $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - 77\%$; $\text{KBr} - 8\%$] — *V* [$\text{LiCl} - 15\%$; $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - 77\%$; $\text{KCl} - 8\%$], *T-x*-диаграмма которого представлена на рис. 3. В результате изучения данного разреза определено направление на проекцию минимума и его температура плавления в стабильном элементе $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате экспериментального исследования построен эскиз объемов кристаллизации стабильного пентавершинника $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$, представленный на рис. 4. В пентагопе подтверждено наличие трех объемов кристаллизации: молибдата лития, твердых растворов на основе хлорида и бромида лития, а также твердых растворов на основе хлорида и бромида калия. Температура минимума на кривой моновариантных равновесий, отвечающей совместной кристаллизации трех фаз пентагопа, составила 308°C , точное содержание компонентов не определялось. Фазовые равновесия, установленные в системе, приведены в табл.

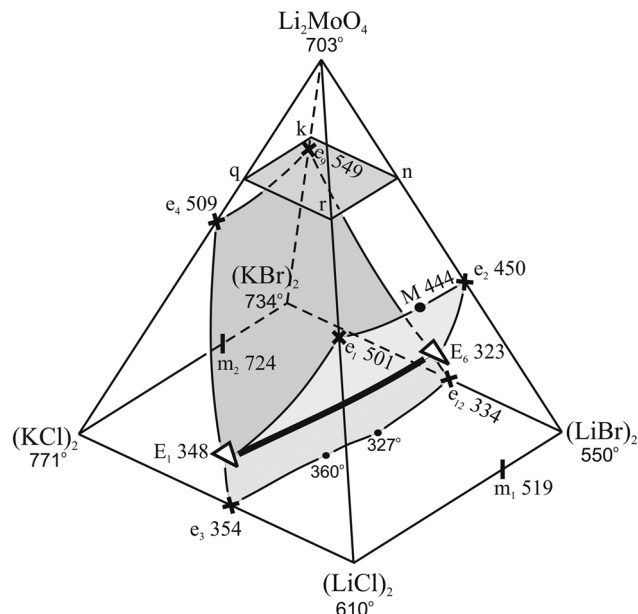


Рис. 4. Эскиз объемов кристаллизации стабильного элемента $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$

Работа проведена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009—2013 гг.».

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов» ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Багоцкий В. С., Скундин А. М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981. 360 с.
- Посыпайко В. И., Алексеева Е. А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: «Металлургия», 1979. 204 с.
- Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Петров А. С. и др. Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов некоторых щелочных металлов. М.: «Машиностроение-1», 2005. 118 с.
- Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Фролов Е. И. Фазовые равновесия в системах с участием солей лития. Екатеринбург: УрО РАН, 2010. 121 с.
- Сорокина Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В. // ЖНХ. 2011. Т. 56. № 11. С. 1908—1912.
- Посыпайко В. И., Алексеева Е. А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II. Двойные системы с общим анионом. М.: «Металлургия», 1977. 304 с.
- Фролов Е. И., Губанова Т. В., Гаркушин И. К. // ЖНХ. 2009. Т. 54. № 7. С. 1220—1223.
- Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы / Под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М.: «Химия», 1977. 392 с.

Таблица. Фазовые равновесия в стабильном пентатопе $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{KBr}$

Элементы диаграммы	Фазовые равновесия
объемы:	тривариантные:
$\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{e}_4\text{E}_1\text{e}_2\text{E}_6\text{e}_9\text{Li}_2\text{MoO}_4$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4$
$\text{KCl}_3\text{e}_{12}\text{E}_6\text{E}_1\text{e}_4\text{e}_9\text{KBrKCl}$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{KCl}_y\text{Br}_{1-y}$
$\text{LiCl}_3\text{e}_{12}\text{E}_6\text{E}_1\text{e}_2\text{LiBrLiCl}$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{LiCl}_x\text{Br}_{1-x}$
поверхности:	дивариантные:
$\text{e}_4\text{E}_1\text{E}_6\text{e}_9\text{e}_4$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{KCl}_y\text{Br}_{1-y}$
$\text{e}_1\text{E}_1\text{E}_6\text{e}_2\text{e}_1$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{LiCl}_x\text{Br}_{1-x}$
$\text{e}_3\text{E}_1\text{E}_6\text{e}_{12}\text{e}_3$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{LiCl}_x\text{Br}_{1-x} + \text{KCl}_y\text{Br}_{1-y}$
линии:	моновариантные:
E_1E_6	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{LiCl}_x\text{Br}_{1-x} + \text{KCl}_y\text{Br}_{1-y}$

9. Егунов В. П. Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.

10. Термические константы веществ. Справочник / под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч 1. 300 с.

11. Термические константы веществ. Справочник /

Под ред. В. П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 2. 300 с.

12. Трунин А. С., Космынин А. С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Деп. ВИНТИ. Куйбышев, 1977. № 1372—77.

Демина Мария Александровна — аспирант химико-технологического факультета кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (846) 2423692, e-mail: masha.demina2010@yandex.ru

Бехтерева Екатерина Михайловна — к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (846) 2423692, e-mail: dvoryanova_kat@mail.ru

Гаркушин Иван Кириллович — д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (846) 2423692, e-mail: baschem@samgtu.ru

Dyomina Marya A. — the post-graduate student, chair of the Common and Inorganic Chemistry, Samara State Technical University; tel.: (846) 2423692, e-mail: masha.demina2010@yandex.ru

Behtereva Ekaterina M. — PhD (Chem.), associate professor of chair of the Common and Inorganic Chemistry, Samara State Technical University; tel.: (846) 2423692, e-mail: dvoryanova_kat@mail.ru

Garkushin Ivan C. — grand PhD (Chem.), professor, managing of chair of the Common and Inorganic Chemistry, Samara State Technical University; tel.: (846) 2423692, e-mail: baschem@samgtu.ru

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА, ДИОКСИДА МАРГАНЦА И ХИТОЗАНА

© 2013 Л. А. Земскова¹, А. В. Войт¹, Н. Н. Баринов², Т. А. Кайдалова¹

¹Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
пр. 100-летия Владивостока 159, 690022 Владивосток, Россия

²Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
пр. 100-летия Владивостока, 159, 690022 Владивосток, Россия

Поступила в редакцию 17.10.2012 г.

Аннотация. Композиты, содержащие диоксид марганца, хитозан и частицы диоксида марганца в пленке хитозана на поверхности углеродного волокна, были получены методом катодного осаждения хитозана с одновременным электросинтезом неорганических частиц с использованием углеродного волокна в качестве электрода. Полученные композиты охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии и циклической вольтамперометрии. Выполнен энергодисперсионный анализ поверхности композитов. Обсуждаются механизмы формирования пленки на поверхности углеродного волокна и электрохимические свойства композитов.

Ключевые слова: углеродное волокно, хитозан, диоксид марганца, органоминеральные композиты.

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы, в которых активная составляющая (металл, оксид металла, полимер) нанесена в виде тонкого слоя на поверхность какого-либо носителя, имеют определенные преимущества по сравнению с объемными образцами при использовании этих материалов в качестве электродных, каталитических или сорбционных. Тонкие наноструктурированные пленки на поверхности различных подложек, в том числе углеродных, могут быть получены хорошо известными методами. Для получения пленок (покрытий) применяются методы химического осаждения из паровой фазы — CVD-осаждение, методы пропитки и погружения в золь, послойного нанесения и др. [1].

Оксиды марганца с различным валентным состоянием и кристаллическими структурами, включающими шпинель, слоистые структуры и одномерные туннели, интенсивно изучаются в качестве молекулярных сит, электродных и сорбционных материалов, сенсоров. Для осаждения оксидов, в том числе оксидов марганца в виде слоев на проводящие подложки, эффективно использование

электрохимических методов. Электроосаждение реализуется с использованием методик как анодного, так и катодного осаждения в потенциостатическом или гальваностатическом режимах [2]. Последние исследования демонстрируют возможность совместного осаждения неорганических материалов и катионных полиэлектролитов для получения новых органоминеральных композитов [3—6], в том числе со слабым полиэлектролитом хитозаном (СНТ) [6—8]. Электросинтез наночастиц в присутствии полиэлектролитов способствует уменьшению размера образующихся частиц и осуществляется при обычных условиях [7, 8]. Кроме того, использование полиэлектролита, выступающего в таких композитах в качестве связующего, позволяет получать тонкие пленки, препятствуя их растрескиванию [7]. Электроосаждение неорганических частиц в присутствии полиэлектролитов может быть выполнено, в том числе на углеродный волокнистый материал, используемый в качестве катода. Так, на углеродном волокне (УВ) были получены пленки, содержащие оксид циркония в присутствии полиэтиленimina (PEI) или полиаллиламина гидрохлорида (РАН) [5], полидиаллилди-

метиламмоний хлорида (PDDA) [6] и гидроксид никеля в присутствии PDDA и PEI [9]. Показано также, что оксиды марганца, в свою очередь, соосажаются с хитозаном на металлических электродах в условиях катодной поляризации [7, 10].

Целью работы является получение в условиях катодного осаждения в растворах электролитов, в том числе в присутствии хитозана, новых материалов на основе оксидов марганца в составе композитов с углеродным волокном и исследование их электрохимических характеристик методом циклической вольтамперометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного УВ использовали волокно в виде жгута — Актилен (марки Б), для которого удельная поверхность, определенная по адсорбции азота методом БЭТ, объем пор и средний радиус пор равны $700 \text{ м}^2/\text{г}$, $0.4 \text{ см}^3/\text{г}$ и 0.4 нм соответственно (ЛенНИИ «Химволокно»). Предварительно волокно промывали дистиллированной водой в ванне под воздействием ультразвука. Для получения композиционных материалов использовали высокомолекулярный хитозан производства ЗАО «Восток-Бор», ТУ 9289-092-00472124-99.

Электроосаждение выполняли в стандартной электрохимической ячейке с разделенным анодным и катодным пространством в потенциостатическом режиме с использованием углеродного волокна в качестве рабочего электрода, графитового стержня — вспомогательного электрода. Все измерения проводили относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Осаждение хитозана на углеродное волокно с получением хитозан-углеродного материала (ХУМ) осуществляли по методике, разработанной в [11], из раствора, содержащего 0.065 % хитозана в фоновом электролите $\sim 0.1 \text{ М NaCl}$, с выдержкой при достигнутом катодном потенциале $E = -900 \text{ мВ}$ в течение 4.5 ч. Соотношение УВ/объем раствора около 200. Образец обозначен как ХУМ(-900).

Электроосаждение пленки диоксида марганца на поверхность УВ было выполнено в потенциостатическом режиме с выдержкой 2.5 ч при достигнутом потенциале $E = -700 \text{ мВ}$ в водном растворе MnCl_2 ($C_{\text{исх}} = 280 \text{ мг/л}$), содержащем хлорид аммония с концентрацией $\sim 0.05 \text{ М}$, при продувке раствора воздухом для окисления осаждаемого гидроксида марганца по методике, аналогичной представленной в работе [12]. Образец — УВ/Мп.

Композит $\text{MnO}_2/\text{СНТ}/\text{УВ}$ был получен путем совместного электроосаждения гибридной пленки

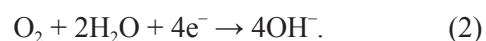
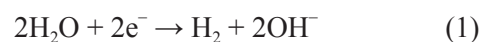
диоксида марганца и хитозана на поверхность УВ, выступающего в качестве катода из раствора, содержащего MnCl_2 ($C_{\text{исх}} = 170 \text{ мг/л}$), и хитозан (0.03 %) в электролите NH_4Cl с концентрацией $\sim 0.05 \text{ М}$ при потенциале $E = -700 \text{ мВ}$. Окисление осаждаемого гидроксида марганца также осуществляли кислородом воздуха.

Полученные композиционные материалы были изучены с использованием комплекса методов: сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) высокого разрешения (EVO 50XVP), энергодисперсионного анализа (INCA 350) для определения химического состава поверхности, метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) (потенциостат П 5848).

Циклические вольтамперограммы (I, E -кривые) полученных материалов в качестве электродов снимались как в области заряжения двойного электрического слоя в интервале $\pm 50 \text{ мВ}$ от потенциала погружения электрода со скоростью развертки потенциала в интервале от 0.04 до 2.0 мВ/с, так и в широком диапазоне потенциалов в 0.1 М растворе Na_2SO_4 . Его выбор связан с тем, что из ряда нейтральных электролитов, используемых для исследования емкостного поведения различных оксидов марганца, в растворе Na_2SO_4 наблюдается максимальная удельная емкость [13]. По кривым, снятым в диапазоне $E_{\text{погр}} \pm 50 \text{ мВ}$, были вычислены удельные емкости по уравнению $C = I/(v \cdot m)$, где I — ток, v — скорость развертки потенциала, m — масса активного материала [13, 14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе пленки оксида марганца, хитозана, а также сосаженных оксида марганца с хитозаном на поверхности углеродного волокна были получены в условиях катодной поляризации УВ и выдержки при заданном достигнутом потенциале определенное время. При катодном электросинтезе ионы металлов или их комплексы гидролизуются электрогенерируемым основанием с образованием коллоидных частиц в приэлектродном слое с последующим осаждением на катод. Катодными реакциями, которые генерируют OH^- , являются [8]:



Катионный полиэлектролит хитозан, обладающий рН-зависимой растворимостью, растворим в кислой среде:



При pH 6.5 первичные аминогруппы хитозана депротонируются, растворимый хитозан флокулирует при этом значении pH и осаждается в нерастворимой форме:



В результате этого появляется возможность осадить хитозан в нерастворимой форме (основания) на поверхность УВ при катодном потенциале -900 мВ с образованием композиционного материал ХУМ(-900) [11]. Кроме того, электросинтез неорганических частиц (оксидов и гидроксидов металлов) и катодное осаждение хитозана можно совместить с образованием гибридных пленок [6–8].

Поскольку хитозан обладает комплексообразующими свойствами, возможно формирование комплексов полимер – металл, которые также могут участвовать в образовании новых композитов [6]. Возможно, что в результате формирования таких комплексных ионов некоторые органо-неорганические композиты, основанные на хитозане, не могут рассматриваться как простая смесь хитозана и неорганических частиц оксидов и гидроксидов металлов [8].

К особенностям метода электроосаждения относится то, что продукты электросинтеза зачастую являются плохо окристаллизованными или содержат аморфные примеси [2], что, в частности, характерно для оксидов марганца в составе рассматриваемых композитов. Переосаждение хитозана также сопровождается аморфизацией полимера

[15]. Это затрудняет характеристику полученных композитов методом РФА.

На рис. 1 приведены изображения поверхности композитов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, и представлены энергодисперсионные спектры выделенных участков поверхности. Осаждение хитозана на поверхность УВ при катодной поляризации волокна происходит в виде нерастворимой пленки (рис. 1 а), толщина которой в общем случае зависит от времени осаждения, потенциала электрода и концентрации хитозана в растворе. Толщина пленки, осажденной в области катодных потенциалов, может составлять от десятков нанометров до нескольких микрон [6]. Присутствие марганца в приведенных спектрах подтверждает возможность получения композитов как с осаждением MnO_2 , так и в составе хитозан – MnO_2 на поверхности УВ.

Характерно, что осаждение частиц диоксида марганца и гибридной пленки происходит на внешней поверхности волокна (рис. 1 б, в).

Анализ поверхности модифицированных углеродных волокнистых материалов (а именно, тонких покрытий в виде слоев или частиц модификаторов, внесенных в матрицу гетероатомов) требует использования различных физико-химических методов анализа. Наиболее эффективными являются атомно-силовая и электронная сканирующая микроскопия, рентгеновские методы, ИК- и КР-спектроскопия. Вместе с тем, при анализе полученных композитов использование этих методов

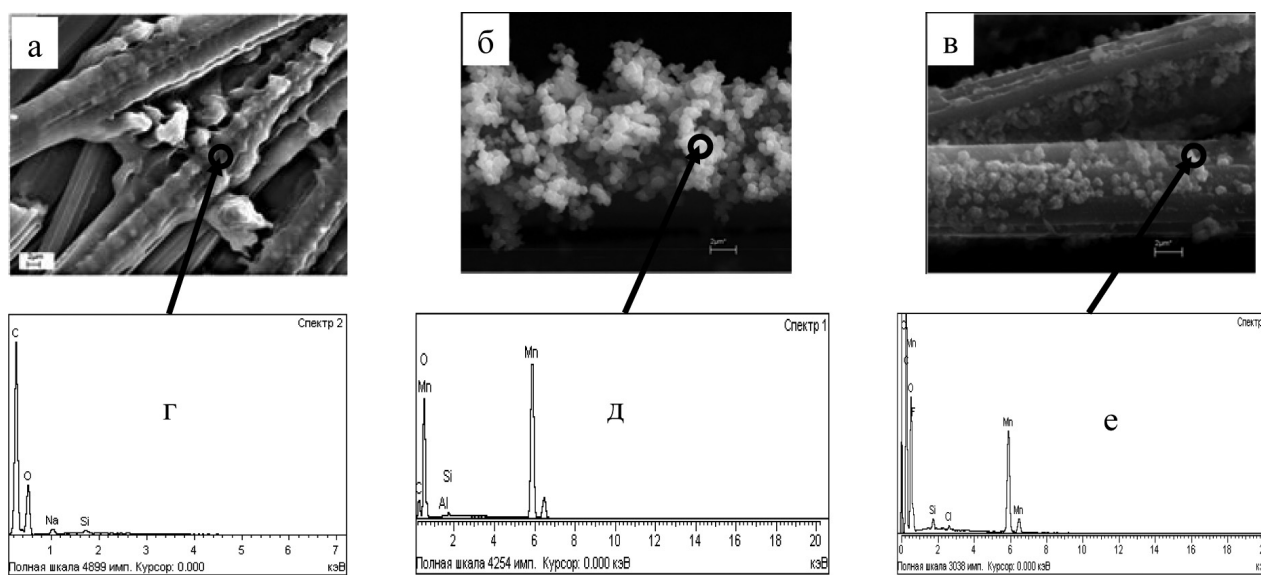


Рис. 1. Микрофотографии поверхности композитов, полученные методом СЭМ и энергодисперсионные спектры выделенных участков поверхности: а, с — ХУМ(-900); б, д — УВ/Мn; в, е — $\text{MnO}_2/\text{CHIT}/\text{УВ}$

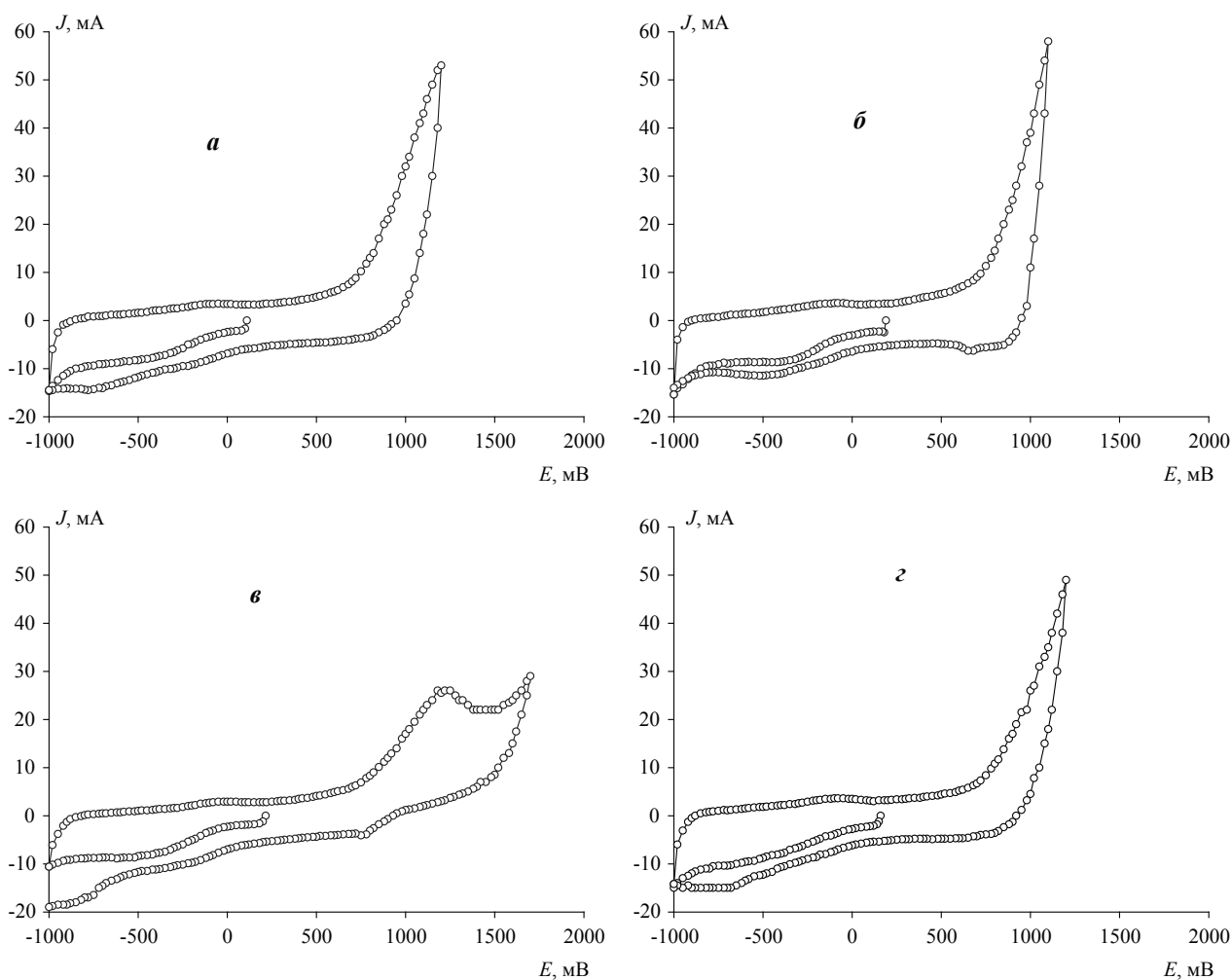


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, полученные в 0.1 M Na₂SO₄ при скорости развертки потенциала 1 мВ/с для: а — ХУМ(-900); б — УВ/Мn; в — MnO₂/СНІТ/УВ; з — исходного волокна

является достаточно трудоемким, а иногда и малоэффективным. Для их характеристики могут быть использованы электрохимические методы. Методы циклической вольтамперометрии (ЦВА) широко применяются для исследования поверхности углеродных материалов (в т. ч. УВ), модифицированных химическим или электрохимическим окислением, сорбционно/десорбционным взаимодействием ионов металлов с поверхностью углеродного материала, распознавания их каталитических свойств [17].

Циклическая вольтамперометрия может быть успешно использована для того, чтобы охарактеризовать тонкие пленки на поверхности при исследовании полученных композитных материалов в качестве электродов [7].

На рис. 2 приведены циклические вольтамперограммы композитов на основе УВ, оксидов

марганца и хитозана, полученных катодным осаждением, снятые в растворе Na₂SO₄ в широкой области потенциалов со скоростью сканирования потенциала 1 мВ/с.

Нанесение хитозана в нерастворимой форме на УВ практически не сказывается на электрохимическом поведении модифицированного электрода: незначительно изменяется потенциал погружения от +160 до +100 мВ (рис. 2 а, з). При нанесении диоксида марганца несколько сужается окно потенциалов (разница между потенциалом выделения водорода и кислорода) по сравнению с исходным волокном, потенциал выделения кислорода смещается примерно на 100 мВ в катодную область, потенциал погружения композита совпадает с $E_{\text{погр}}$ для исходного волокна (рис. 2 б).

В то же время совместное осаждение оксида марганца и хитозана приводит к получению ком-

позита с характеристиками, значительно отличающимися от исходного волокна. Существенно расширяется окно потенциалов в анодную область до +1.7 В, $E_{\text{погр}}$ изменяется до +215 мВ. Кроме того, наблюдаются небольшие пики восстановления в диапазонах +700...+800 мВ и -700...-800 мВ. Образец характеризуется электрохимической активностью (рис. 2 в).

Действительно, полученный композит не может рассматриваться как простая смесь хитозана и неорганических частиц оксидов и гидроксидов марганца. Можно предположить, что такое поведение обусловлено образованием комплексов ионов марганца с хитозаном, в которых марганец выступает в качестве сшивающего агента для хитозана, что, в свою очередь, препятствует свободному доступу ионов электролита к поверхности волокна и сопровождается изменением электрохимических свойств. Подобным электрохимическим поведением в анодной области потенциалов с присутствием идентичного пика при 1200 мВ характеризуется композитный материал, в котором хитозан осажден на поверхность в присутствии сульфат-ионов, участвующих в сшивке молекул хитозана [18].

Оценить эффективность заряжения электродов из полученных композиционных материалов и, соответственно, их пористую структуру можно на основании зависимости емкости электродов от скорости сканирования потенциала, приведенной на рис. 3. Композиты ХУМ(-900) и УВ/Mn (рис. 3, кривые 1, 2) имеют примерно одинаковые удельные емкости в использованном электролите, значения которых почти не изменяются с увеличением скорости развертки потенциала. Слабое уменьшение емкости с увеличением скорости сканирования

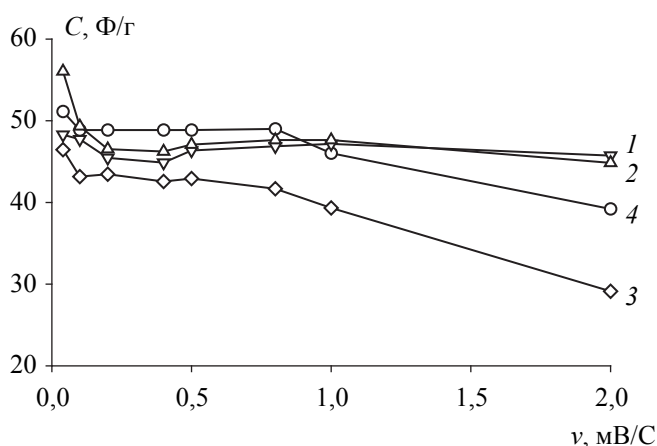


Рис. 3. Зависимость емкости от скорости сканирования потенциала: 1 — ХУМ(-900); 2 — УВ/Mn; 3 — MnO₂/СНІТ/УВ; 4 — исходное волокно

обычно указывает на то, что композиты обладают структурой, позволяющей осуществляться быстрой диффузии ионов [16]. В то же время в композите MnO₂/СНІТ/УВ, так же как и в исходном волокне (рис. 3, кривые 3, 4), наблюдается падение удельной емкости, свидетельствующее о затруднении движения ионов к поверхности волокна.

Таким образом, методом катодного соосаждения диоксида марганца и хитозана на УВ был получен новый органоминеральный композит MnO₂/СНІТ/УВ. По данным СЭМ рост частиц оксида происходит в пленке биополимера, что позволяет изолировать частицы друг от друга. Вместе с тем композит, как показывают данные ЦВА, имеет электрохимические характеристики, которые не могут быть получены простым сложением свойств отдельных компонентов.

ВЫВОДЫ

Получение композитов на основе углеродного волокна при катодном осаждении компонентов диоксида марганца, хитозана и их совместном соосаждении сопровождается изменением пористой структуры исходного волокна. Метод циклической вольтамперометрии может быть использован для оценки состояния поверхности композиционных электродов на основе УВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суздальев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
2. Therese G. H. A., Kamath P. V. // Chem. Mater. 2000. V. 12. № 5. P. 1195—1204.
3. Zhitomirsky I. // Adv. Colloid Interface Sci. 2002. V. 97. P. 279—317.
4. Nakayama M., Tagashira H. // Langmuir. 2006. V. 22. № 8. P. 3864—3869.
5. Pang X., Zhitomirsky I. // Langmuir. 2004. V. 20. № 7. P. 2921—2927.
6. Zhitomirsky I. // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. № 24. P. 8186—8195.
7. Nagarajan N., Cheong M., Zhitomirsky I. // Mater. Chemistry and Physics. 2007. V. 103. P. 47—53.
8. Zhitomirsky I., Hashambhoy A. // J. Mater. Processing Technol. 2007. V. 191. № 1—3. P. 68—71.
9. Zhitomirsky I. // J. Appl. Electrochem. 2004. V. 34. P. 235—240.
10. Chen X., Zang X., Yang W., Evans D. G. // Mater. Sci. Engineering C. 2009. V. 29. P. 284—287.
11. Земскова Л. А., Шевелева И. В., Сергиенко В. И. Пат. РФ 2281160 (2006) // БИ № 22.
12. Земскова Л. А., Глуценко В. Ю., Авраменко В. А. Пат. РФ 2218209 (2003) // БИ № 34.

13. *Ragupathy P., Park D. H., Campet G., et al.* // J. Phys. Chem. C 2009. V. 113. P. 6303—6309.
14. *Devaraj S., Munichandraiah N.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 4406—4417.
15. *Piron E., Accominotti M., Domard A.* // Langmuir. 1997. V. 13. № 6. P. 1653—1658.
16. *Dong X., Shen W., Gu J., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 6015—6019.
17. *Biniak S., Świątkowski A., Pakula M.* // Chemistry and physics of carbon. A series of advances / Ed. L.R. Radovic. N.Y.; Basel: Marcell Dekker, Inc, 2001. V. 27. Ch. 3. P. 125—225.
18. *Земскова Л. А., Войт А. В., Баринов Н. Н. и др.* // Материалы VI Всерос. конф. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах — ФАГРАН 2012», 15—19 окт., Воронеж. С. 411—413.

Земскова Лариса Алексеевна — д.х.н., с.н.с., Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН); тел.: (423) 2215298, e-mail: zemskova@ich.dvo.ru

Zemskova Larisa A. — grand PhD (Chem.), senior researcher, Institute of Chemistry Far East Branch of RAS; tel.: (423) 2215298, e-mail: zemskova@ich.dvo.ru

Войт Алексей Владимирович — н.с., Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН); тел.: (423)2215298, e-mail: avoit@ich.dvo.ru

Voit Alesei V. — researcher, Institute of Chemistry Far East Branch of RAS; tel.: (423) 2215298, e-mail: avoit@ich.dvo.ru

Баринов Николай Николаевич — к. геол.-минерал. н., с.н.с., Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения РАН (ДВГИ); тел.: (423) 2318276, e-mail: office@fegi.ru

Barinov Nikolai N. — PhD (Geology), senior researcher, Far East Geological Institute Far East Branch of RAS; tel.: (423) 2318276, e-mail: office@fegi.ru

Кайдалова Таисия Александровна — к.х.н., с.н.с., Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН); тел.: (423) 2215246, e-mail: kaidalova@ich.dvo.ru

Kaidalova Taisia A. — PhD (Chem.), senior researcher, Institute of Chemistry Far East Branch of RAS; tel.: (423) 2215246, e-mail: kaidalova@ich.dvo.ru

ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСИНЫ

© 2013 Н. С. Камалова, Н. Ю. Евсикова, Н. А. Саврасова

Воронежская государственная лесотехническая академия, ул. Тимирязева 8, 394087 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 15.10.2012 г.

Аннотация. В работе анализируются термодинамические и релаксационные процессы в макромолекулах древесной целлюлозы и показывается, как измерение методом электротно-термического анализа полимеров разности потенциалов в тонких слоях древесины при наличии неоднородности температуры по толщине позволяет получить данные о тепловых флуктуациях числа микрокристаллов целлюлозы. Подобные исследования могут лечь в основу новых методов определения качества древесины на микроуровне.

Ключевые слова: целлюлоза, лигнин, разность потенциалов, неоднородное температурное поле.

ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии используют в практических целях процессы, происходящие в областях, приближающихся к размерам атомов. Так, например, одним из перспективных объектов являются углеродные трубки, представляющие собой цилиндрические поверхности, образованные правильными шестиугольниками из атомов углерода. В последнее время благодаря своей уникальной микроструктуре широкое внимание исследователей привлекают высокопористые биоуглеродные материалы, получаемые путем карбонизации натурального дерева. Поэтому исследования флуктуаций микроструктуры основных составляющих древесины становится очень актуальным.

Целью данной работы является теоретическое обоснование возможности получения данных о надмолекулярной структуре целлюлозы непосредственно в образцах древесины без их предварительного разрушения путем измерения разности потенциалов, возникающей в тонком слое древесины в неоднородном температурном поле, используя оборудование для электротно-термического анализа [1].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Древесина — композиционный материал, структура которого обусловлена биологическим происхождением. Основными компонентами клеточных стенок древесины являются высокомолекулярные вещества: целлюлоза и лигнин. Макромолекулы целлюлозы, составляющей половину всего вещества древесины, объединяются и образуют элементарные фибриллы, включающие участки с упорядоченным (кристаллические области) и неупорядоченным (аморфные области) расположением молекул. Лигнин не имеет регулярной структуры и представляет собой аморфную субстанцию, исследуемую методами моделирования.

Установлено [2—4], что в неоднородном температурном поле в древесине за счет взаимодействия высокомолекулярных компонент клеточных стенок вследствие различия в тепловом расширении составляющих системы, пьезо- и пироэлектрических свойств кристаллитов целлюлозы и поляризации свободных боковых групп молекул последней возникает электрическое поле. При градиенте температуры $\nabla T = 2 \cdot 10^4$ К/м в образцах толщиной 100 мкм, вырезанных перпендикулярно волокнам, экспериментально измеренная разность потенциалов составляет 35—50 мВ.

Возникающая разность потенциалов прямо пропорциональна градиенту температуры:

$$U = \alpha_p \nabla T, \quad (1)$$

где α_p — коэффициент пропорциональности, характеризующий (подобно коэффициенту Зеебека в полупроводниках) взаимовлияние компонент биоконструкта. Данный эффект связывают с кристаллической частью целлюлозы и дальнейшей поляризацией относительно свободных боковых групп

макромолекулы в вязкой среде лигнина. В рамках такого подхода флуктуации надмолекулярной структуры целлюлозы будут оказывать сильное влияние на отклик биокompозита в целом на неоднородность температуры.

Флуктуации надмолекулярной структуры целлюлозы зависят от мелкомасштабных движений боковых групп и малых участков макромолекул (так называемые γ - и β -переходы). Эти процессы характеризуются временами релаксации τ_γ и τ_β . Общее время релаксации: $\tau = \tau_\gamma(1 + \tau_\beta/\tau_\gamma)$. Поскольку обычно $\tau_\beta \ll \tau_\gamma$, то с достаточной степенью точности можно считать вклад β -переходов минимальным. Моделируя γ -переход затухающим колебательным процессом, получим оценочное выражение для времени релаксации:

$$\tau_\gamma = 2\pi\sqrt{m_\gamma/K_\gamma} \exp(U_\gamma/kT). \quad (2)$$

Здесь U_γ — энергия активации данного процесса, m_γ — масса боковой группы, K_γ — коэффициент упругости связи боковой группы с окружающей средой, учитывающий влияние лигнина, T — температура, при которой протекает процесс, k — постоянная Больцмана. Полагая, что для комнатных температур $U_\gamma \ll kT$, вводя обозначение $\tau_0 = 2\pi\sqrt{m_\gamma/K_\gamma}$, для оценки длительности релаксационного процесса можно использовать более простое выражение:

$$\tau_\gamma = \tau_0(1 + U_\gamma/kT). \quad (3)$$

В случае, когда биокompозит находится в температурном поле с постоянным градиентом в выделенном направлении x ($\mu = dT/dx$), время релаксации зависит от пространственной координаты (с учетом того, что обычно $\mu x/T_0 \ll 1$) следующим образом:

$$\begin{aligned} \tau_\gamma &= \tau_0(1 + U_\gamma/kT_0 \cdot 1/(1 + \mu x/T_0)) \approx \\ &\approx \tau_0(1 + (U_\gamma/kT_0)(1 - \mu x/T_0)) \end{aligned} \quad (4)$$

Процесс перегруппировки кинетических единиц является релаксационным, поэтому число боковых групп, изменивших свое первоначальное положение, можно оценить как

$$\Delta n = n_0 \exp(-\Delta t/\tau), \text{ или } \ln(\Delta n/n_0) = -\Delta t/\tau. \quad (5)$$

После подстановки (4) в (5) получаем:

$$\frac{\Delta n}{n_0} = \exp\left(-\frac{\mu x}{T_0} \cdot \frac{\delta}{1 + \delta}\right), \quad (6)$$

где $\delta = U_\gamma/kT_0$. Следовательно, возникающую в силу взаимодействия обладающих пьезо- и пироэлектрическими свойствами микрокристаллов целлюлозы с неравномерно расширяющимся в неоднородном температурном поле лигнином разность потенциалов можно оценить как

$$U \approx n_k \frac{\Delta n}{n_0} \Delta U_i = n_k \alpha_i \mu x \exp(-\mu x/T_0 (\delta/1 + \delta)). \quad (7)$$

Здесь α_i — коэффициент, характеризующий пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства микрокристаллов целлюлозы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, измеряя возникающую в неоднородном температурном поле в образцах древесины разность потенциалов, можно получать данные о надмолекулярной структуре целлюлозы различных пород деревьев в зависимости от условий произрастания. Кроме того, предлагаемые исследования позволяют оценивать энергию активации рассматриваемых релаксационных процессов для разных типов древесины и приблизиться к удельным характеристикам лигнина. Все это может служить научной основой для разработки новых методов определения качества древесины на микроуровне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луцкейкин Г. А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988, 160 с.
2. Евсикова Н. Ю., Камалова Н. С., Матвеев Н. Н. и др. // Известия РАН. Серия физическая. 2010. Т. 74. № 9. С. 1373—1374.
3. Евсикова Н. Ю., Матвеев Н. Н. и др. // Молодые ученые — 2008 / Материалы V Международной научно-технической школы-конференции. М.: МИРЭА. Энергоатомиздат, 2008. Ч. 3. С. 72—74.
4. Лисицын В. И., Кумицкий Б. М., Саврасова Н. А. // Материалы 4-ой международной научно-практической конференции «Современные энергосберегающие технологии СЭТТ-2011» 20—23 сентября 2011 г. Москва / ФГОУ ВПО «Московский государственный агроинженерный университет им. Горячкина (МГАУ)», 2011. Т. 1. С. 264—266.

Камалова Нина Сергеевна — к.ф.-мат.н., доцент кафедры общей и прикладной физики, Воронежская государственная лесотехническая академия; тел.: (473) 253-7712, e-mail: rc@icmail.ru

Kamalova Nina S. — PhD (Phys.-Math.), associate professor of the General and Applied Physics Chair, Voronezh State Academy of Forestry and Technologies; tel.: (473) 253-7712, e-mail: rc@icmail.ru

Евсикова Наталья Юрьевна — к.ф.-мат.н., преподаватель кафедры общей и прикладной физики, Воронежская государственная лесотехническая академия; тел.: (473) 253 7712, e-mail: rc@icmail.ru

Саврасова Наталья Александровна — к.ф.-мат.н., доцент кафедры общей и прикладной физики, Воронежская государственная лесотехническая академия; тел.: (473) 253 7712, e-mail: rc@icmail.ru

Evsikova Natalya Yu. — PhD (Phys.-Math.), lecturer of the General and Applied Physics Chair, Voronezh State Academy of Forestry and Technologies; tel.: (473) 253 7712, e-mail: rc@icmail.ru

Savrasova Natalya A. — PhD (Phys.-Math.), associate professor of the General and Applied Physics Chair, Voronezh State Academy of Forestry and Technologies; tel.: (473) 253 7712, e-mail: rc@icmail.ru

ОБРАЗОВАНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В ПЛЕНКАХ МНОГООСНЫХ ФЕРРОИКОВ

© 2013 А. П. Лазарев

ООО «Росбиоквант», пр-т Труда 46, оф. 202 А, 394026 Воронеж, Россия

Аннотация. Методами Ландау — Гинзбурга — Девоншира рассмотрен фазовый переход второго рода в кристаллах указанных ниже классов. Построены термодинамические потенциалы с учетом смешанных инвариантов для кристаллографических классов S_4 , D_{2d} , D_{3h} . Установлен факт несобственного сегнетоэлектрического перехода, при котором компоненты намагниченности M_1 , M_2 , являющиеся ведущими параметрами порядка, индуцируют компоненту вектора поляризации P_3 . Рассчитаны параметры доменной структуры в пленках несобственных сегнетоэлектрических кристаллов указанных выше классов.

Ключевые слова: сегнетоэлектричество, несобственные сегнетоэлектрики, ферроики, поляризация, намагниченность, доменная структура, фазовый переход, параметр порядка.

ВВЕДЕНИЕ

Для многоосных ферроиков, в качестве которых рассматриваются несобственные сегнетоэлектрики, в качестве параметров, играющих роль ведущих в процессе фазового перехода второго порядка, при котором спонтанная поляризация P возникает как вторичный эффект, могут выступать такие физические характеристики, как тензор деформации U_{ij} , угол поворота атомных групп φ , не обладающих собственным дипольным моментом, аксиальный вектор магнитного момента M_i . Термодинамическое, теоретико-групповое описание таких несобственных сегнетоэлектрических фазовых переходов приведено в работах [1—7].

В работах [5—9] изложена термодинамическая теория Ландау сегнетоэлектрических фазовых переходов второго рода для кристаллов, которые характеризуются многокомпонентным параметром порядка.

Были установлены правила формирования неравновесных термодинамических потенциалов в виде линейных комбинаций всех инвариантов до четвертой степени кристаллов различных классов, запись которых облегчается тем, что достаточно знать выражения для редуцированного термодинамического потенциала, зависящего только от тех параметров порядка η_i , которые участвуют в формировании данной фазы вещества. Выбор этих параметров осуществляется путем рассмотрения инвариантов второй степени. Определены смешанные инварианты, входящие в термодинамический потенциал. Целью работы является определение

параметров доменной структуры в несобственных сегнетоэлектриках, когда ведущим параметром порядка является намагниченность и деформация.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СМЕШАННЫХ ИНВАРИАНТОВ, ВХОДЯЩИХ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Рассматривается несобственный сегнетоэлектрический фазовый переход, когда ведущим параметром порядка является аксиальный вектор магнитного момента M_j . Чтобы такой переход был возможен, необходимо присутствие в термодинамическом потенциале членов типа $P_i M_j$, инвариантных ко всем преобразованиям, входящих в группу симметрии кристалла. Поскольку симметрия магнитного момента определяется векторным произведением $[\vec{r} \times \vec{j}]$, изменение знака времени ведет к изменению знака тока, и магнитный момент является нечетной функцией по времени [3]. Требование инвариантности термодинамического потенциала к преобразованию по времени приводит к присутствию в термодинамическом потенциале членов, содержащих только четные степени компонент вектора намагниченности M_i .

Отсюда следует невозможность смешения компонент P_i и M_j в виде инвариантов типа $M_j P_i$. Таковы требования о фазовых переходах, являющихся собственными фазовыми переходами второго рода по магнитным компонентам M_i и несобственным по электрическим P_i в кристаллах с группой симметрии, не содержащей центра симметрии. Полностью данный вопрос рассмотрен в [8].

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ P_i

Исследование температурной зависимости $P_i = P_i(T)$ рассмотрено для несобственных сегнетоэлектрических фазовых переходов в кристаллах с симметрией, когда ведущим параметром перехода является магнитный момент.

1) Класс $S_4(\bar{4})$

Начало системы координат $Ox_1x_2x_3$ совмещено с центром кристалла несобственного сегнетоэлектрика в виде пленки, ось Ox_3 которого ориентирована перпендикулярно поверхности пленки. Термодинамический потенциал Φ записывается для случая, когда магнитный момент M_i возникает в плоскости x_1x_2 , а поляризация P_i вдоль оси x_3 , то есть компоненты M_1, M_2, P_3 отличны от нуля, и учитываются члены по M до четвертой степени.

Соответствующий термодинамический потенциал Φ , редуцированный на компоненты P_3, M_1, M_2 для случая фазового перехода второго рода из парамагнитной в ферромагнитную однородную фазу, в которой спонтанная поляризация возникает как вторичный эффект, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \Phi = & -\frac{\beta}{2}(M_1^2 + M_2^2) + \frac{\alpha_3}{2}P_3^2 + \gamma_1P_3(M_1^2 - M_2^2) + \\ & + \gamma_2P_3M_1M_2 + \frac{\mu_1}{2}(M_1^2 + M_2^2) + \frac{\mu_2}{4}(M_1^4 + M_2^4) + \\ & + \mu_3(M_1^3M_2 - M_2^3M_1) + \frac{(\Delta\phi_p)^2}{8\pi}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

В (2.1), $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \mu_i$ — коэффициенты разложения термодинамического потенциала в ряд по степеням компонент вектора поляризации и намагниченности, причем все они являются положительными. Температурно зависящим коэффициентом является β , причем $\beta = \beta_0(T_c - T)$. Равновесные значения P_3, M_1, M_2 находятся из условия минимума термодинамического потенциала:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial M_1} = 0, \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial\Phi}{\partial M_2} = 0, \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial\Phi}{\partial P_2} = -4\pi E_3. \quad (2.4)$$

Из (2.4) компонента P_3 есть:

$$P_3 = -\frac{\gamma_1(M_1^2 + M_2^2) + \gamma_2M_1M_2}{(4\pi + \alpha_3)}. \quad (2.5)$$

Температурная зависимость спонтанной поляризации P_3 определяется из (2.5) через зависимость компонент M_j от $\Delta T = (T_c - T)$, которая имеет вид:

$$M_j = \pm \sqrt{\frac{\beta}{(2\mu_1 + \mu_2 + \mu_3)}}. \quad (2.6)$$

Поскольку температурно зависимой в выражении (2.6) является только параметр β , то $M_j \sim \Delta T^{1/2}$, что характерно для фазового перехода второго рода. Зависимость же P_i от T имеет вид $P \sim \Delta T$, [3, 9].

2) класс $D_{2d}(\bar{4}2m)$

Начало системы координат $Ox_1x_2x_3$ снова помещено в центре пленочного образца несобственного сегнетоэлектрика, ось x_3 ориентирована перпендикулярно поверхности пластины.

Термодинамический потенциал записывается для случая, когда магнитный момент M возникает в плоскости x_1x_2 , поляризация P вдоль оси x_3 , то есть компоненты M_1, M_2, P_3 отличны от нуля. Учитываются члены по M до четвертой степени.

Термодинамический потенциал P для кристалла симметрии D_{2d} имеет вид:

$$\begin{aligned} \Phi = & -\frac{\beta}{2}(M_1^2 + M_2^2) + \frac{\alpha}{2}P_3^2 + \gamma P_3M_1M_2 + \\ & + \frac{\mu_1}{4}(M_1^2 + M_2^2)^2 + \frac{\mu_2}{4}(M_1^4 + \\ & + M_2^4 + M_1^2M_2^2) + \frac{(\nabla\phi_p)^2}{8\pi}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Из выражения (2.7) и выше указанных условий $\frac{\partial\Phi}{\partial M_1} = 0, \frac{\partial\Phi}{\partial M_2} = 0, \frac{\partial\Phi}{\partial P_3} = -4\pi P_3$ следует температурная зависимость компонент M_j и P_i :

$$P_3 = -\frac{\gamma M_1M_2}{(4\pi + \alpha)}, \quad (2.8)$$

$$M_j = \pm \sqrt{\frac{\beta}{2\mu_1 + \mu_2}}, \quad j = 1, 2. \quad (2.9)$$

Из (2.9) видно, что существуют четыре возможных набора решений, два из которых (при $M_i > 0$) дают значение поляризации $P_3 = P_0$, что дает два возможных направления спонтанной поляризации.

Поскольку температурно зависимой является только β из (2.6), то $M_1 \sim \Delta T^{1/2}, M_2 \sim \Delta T^{1/2}$, что характерно для фазового перехода второго рода. Тогда как зависимость P от T пропорциональна $\Delta T = (T_c - T)$.

Таким образом, в кристаллах S_4, D_{2d} при магнитном фазовом переходе из парафазы может

возникнуть поляризованное состояние кристалла по механизму несобственных фазовых переходов, при этом вектор поляризации направлен вдоль оси четвертого порядка и принимает значение разных знаков в четных и нечетных четвертях плоскости (x_1, x_2) .

3. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ДОМЕННОЙ СТЕНКИ

Рассматривается кристалл в виде пленки толщиной L , относящийся к группе симметрии S_4 , в котором происходит несобственный сегнетоэлектрический фазовый переход. Направление спонтанной поляризации совпадает с зеркальной осью четвертого порядка, параллельной оси x_3 , магнитный момент является параметром перехода и лежит в плоскости x_1, x_2 , перпендикулярной главной оси симметрии. Толщина L рассматриваемого кристалла много меньше его длины. Рассматривается доменная стенка, перпендикулярная оси x_1 , (рис. 1).

Выражение для термодинамического потенциала Φ выражается интегралом по объему в виде:

$$\begin{aligned} \Phi = \int_V & \left[\frac{\alpha_3}{2} P_3^2 - \frac{\beta}{2} (M_1^2 + M_2^2) + \gamma_1 P_3 M_1 M_2 + \right. \\ & + \gamma_2 P_3 (M_1^2 - M_2^2) + \frac{\mu_1}{4} (M_1^2 + M_2^2)^2 + \\ & + \frac{\mu_2}{4} (M_1^4 + M_2^4) + \frac{\mu_3}{2} M_1^2 M_2^2 + \frac{\mathfrak{a}_1}{2} \left(\frac{\partial P_3}{\partial E_1} \right)^2 + \left. (3.1) \right. \\ & + \frac{\mathfrak{a}_2}{2} \left[\left(\frac{\partial M_1}{\partial x_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial M_2}{\partial x_1} \right)^2 \right] + \frac{(\nabla \phi_m)}{8\pi} \Big] dV \end{aligned}$$

Здесь от температуры зависит только коэффициент $\beta = \beta_0 (T_c - T)$; параметр $\mathfrak{a} \sim a^2$, a — посто-

янная решетка. Члены с $\partial M_1 / \partial x_1, \partial M_2 / \partial x_2, \partial P_3 / \partial x_1$ учитывают вклад энергии неоднородности магнитного момента и поляризации внутри доменной стенки. В глубине домена эти члены обращаются в ноль.

Для нахождения характера изменения магнитного момента внутри доменной стенки запишем систему уравнений, которая получена из условия минимума термодинамического потенциала (3.1), которые дополнены уравнением Максвелла для магнитного поля:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial M_1} = H_1, \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} -\beta M_1 + \mu_1 (M_1^2 + M_2^2) M_1 + \mu_2 M_1^3 + \\ + \mu_3 M_1 M_2^2 - \mathfrak{a}_2 \frac{\partial^2 M_1}{\partial x_1^2} = H_1 \end{aligned}, \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial M_2} = 0, \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} -\beta M_2 + \mu_1 (M_1^2 + M_2^2) M_2 + \mu_2 M_2^3 + \\ + \mu_3 M_1^2 M_2 - \mathfrak{a}_2 \frac{\partial^2 M_2}{\partial x_1^2} = 0 \end{aligned}, \quad (3.5)$$

$$\text{div} \vec{B} = 0. \quad (3.6)$$

Из (3.6) следует, что $M_1 = \text{const}$. Следовательно, при переходе через доменную стенку изменение вектора магнитного момента происходит только за счет изменения компоненты M_2 , а M_1 остается неизменной внутри границы, равна равновесному значению в глубине домена и определяется выражением (2.6). Второе уравнение системы (2.11) можно переписать в виде:

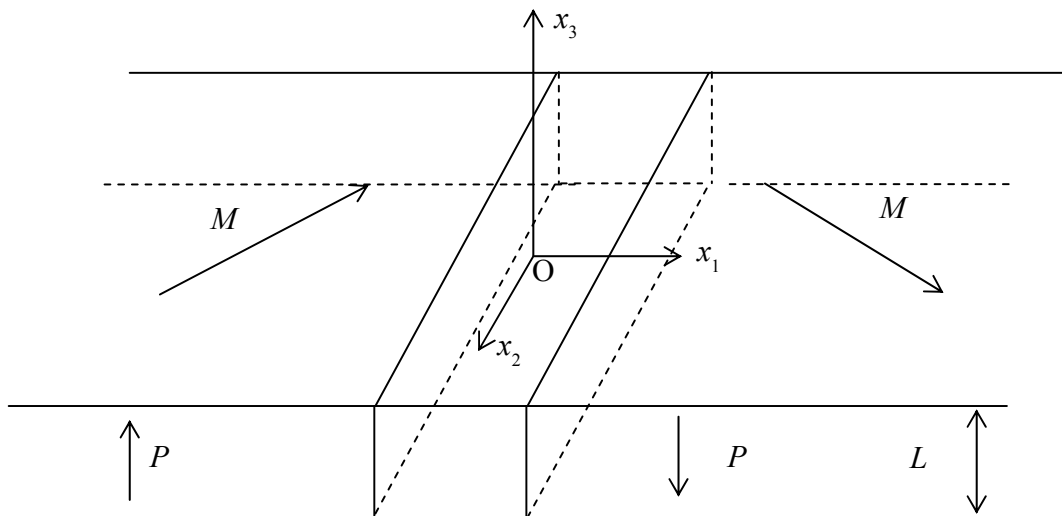


Рис. 1. Ориентация системы координат, компонент P_i, M_i в доменной границе

$$\begin{aligned} & [(\mu_1 + \mu_2)M_2^2 - \beta]M_2 + \\ & + (\mu_1 + \mu_3)M_1^2M_2 - \alpha_2 \frac{\partial^2 M_2}{\partial x_1^2} = 0 \end{aligned} \quad (3.7)$$

Из (3.7) и (2.6) следует:

$$\begin{aligned} & -\frac{(\mu_1 + \mu_3)}{(\mu_2 + \mu_3 + 2\mu_1)}\beta M_2 + \\ & + (\mu_1 + \mu_2)M_2^3 - \alpha_2 \frac{\partial^2 M_2}{\partial x_1^2} = 0 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Обозначая:

$$A = -\frac{(\mu_1 + \mu_3)}{(\mu_2 + \mu_3 + 2\mu_1)}\beta, \quad (3.9)$$

$$B = (\mu_1 + \mu_2), \quad (3.10)$$

(3.8) переписывается в вид:

$$AM_2 + BM_2^3 - \alpha_2 \frac{\partial^2 M_2}{\partial x_1^2} = 0. \quad (3.11)$$

Выражение (3.11) есть нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка с граничными условиями $M_2 \rightarrow |M_{20}|$ при $x_1 \rightarrow +\infty$, $M_2 \rightarrow -|M_{20}|$ при $x_1 \rightarrow -\infty$. M_{20} (равновесное значение в глубине домена) определяется выражением (2.6). Для решения этого уравнения можно воспользоваться методом физической аналогии. [9]

Уравнение (3.11) совпадает с уравнением движения материальной точки с массой α и координатой (M_2), если под x_1 понимать не координату, а время t .

Подробное рассмотрение этого выражения проведено в [9—11].

Результатом является выражение:

$$M_2(x_1) = \pm \sqrt{\frac{A}{B}} \operatorname{th} \frac{x_1}{2r_A}. \quad (3.12)$$

Разные знаки перед корнем отвечают двум возможным направлениям M_2 в данном направлении, например при $x_1 > 0$. Величина r_A играет роль эффективной ширины доменной стенки или радиуса корреляции параметра порядка, т.е. это расстояние, на котором M_2 спадает от равновесного значения до нуля.

Подставляя значения A и B в (3.12), получаем:

$$M_2(E_1) = \pm \sqrt{-\frac{\beta}{(\mu_2 + \mu_3 + 2\mu_1)}} \operatorname{th} \frac{x_1}{2r_c}, \quad (3.13)$$

$$r_A = \left(\frac{\alpha(\mu_2 + \mu_3 + 2\mu_1)}{-2(\mu_2 + \mu_3)\beta} \right)^{1/2}. \quad (3.14)$$

Поверхностная энергия доменной стенки определяется выражением:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} (\Phi^{(E)} - \Phi_0^{(E)}) dx, \quad (3.15)$$

где Φ — термодинамический потенциал кристалла с доменной стенкой, Φ_0 для монодоменного кристалла [9,10].

После интегрирования выражение для σ есть:

$$\sigma = \frac{2\sqrt{2\alpha(\mu_1 + \mu_2)}}{3(\mu_2 + \mu_3 + 2\mu_1)^{3/2}} \beta^{3/2}. \quad (3.16)$$

Полученные результаты позволяют определить равновесную доменную конфигурацию.

4. ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА В ПЛАСТИНАХ НЕСОБСТВЕННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ, ОТНОСЯЩИХСЯ К КЛАССАМ S_4 И D_{2d}

Рассмотрим возможность образования доменной структуры в кристаллах, испытывающих несобственные сегнетоэлектрические переходы. Так как такого рода переход происходит по механизму фазового перехода первого рода, то образование доменной структуры уже нельзя рассматривать в рамках механизма потери устойчивости исходной парафазы.

Фазовый переход первого рода с образованием доменов происходит в момент, когда выполняется условие равенства термодинамических потенциалов однородной и неоднородной поляризованной фазы вещества.

Термодинамический потенциал Φ для однородной фазы вещества есть:

$$\Phi_I = \Phi_0 + \Phi_{\text{од.деф.}} + \Phi_{\text{од.электр.}} \quad (4.1)$$

Термодинамический потенциал для неоднородной фазы вещества есть:

$$\Phi_{II} = \Phi_0 + \Phi_{\text{од.деф.}} + \frac{\sigma L}{d} + \frac{3,4}{1 + \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_3}} P_0^2 d. \quad (4.2)$$

В выражениях (4.1), (4.2):

- Φ_0 — термодинамический потенциал в исходной парафазе;
- $\Phi_{\text{од.деф.}}$ — термодинамический потенциал, связанный с однородной деформацией кристалла;
- $\Phi_{\text{од.электр.}}$ — термодинамический потенциал, связанный с однородной поляризацией пленки;
- σ — поверхностная плотность энергии доменных границ;
- L — толщина пленки;
- d — равновесный размер домена;
- P_0 — поляризация в середине домена;
- ϵ_1, ϵ_3 — диэлектрические проницаемости кристалла в направлении x_1 и x_2 соответственно.

Слагаемое $\frac{\sigma h}{d}$ представляет энергию доменных границ, последнее слагаемое в правой части выражения (4.2) есть энергия деполяризующего поля.

Фазовый переход первого рода в неоднородное состояние происходит в момент выполнения условия:

$$\Phi_I(P, T) = \Phi_{II}(P, \partial P / \partial x_1; T). \quad (4.3)$$

Выражение для равновесного размера доменов определяется из условия:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial d} = 0, \quad (4.4)$$

что дает значение для d в виде:

$$d = \sqrt{\frac{\sigma L(1 + \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_3})}{3,4P_0^2}}, \quad (4.5)$$

где σ и P_0 определяются выражениями (2.5), (3.16).

Соответствующий температурный сдвиг ΔT в пленке несобственного сегнетоэлектрика, при котором реализуется равновесная доменная структура, определяется как $\Delta T \sim \alpha / L^2$, в отличие от обычного сегнетоэлектрика, для которого $\Delta T \sim \sqrt{\alpha} / L$. Равновесный размер d доменной структуры определяется температурным сдвигом ΔT , как $d \sim (\Delta T \sim \sqrt{\alpha} / L)^{-1/4}$.

Аналогичным образом рассматривается образование доменной структуры в кристаллах класса D_{3h} , для которых ведущим параметром является деформация U_{ij} , вызывающая возникновение поляризации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение отметим, что сегнетомагнитные материалы могут быть использованы в качестве компонентов в запоминающих устройствах, функционирующих на основе новых физических эффектов. Например, в качестве управляющего сигнала

может быть использовано электрическое поле, превосходящее коэрцитивное, а для регистрации поляризации элемента памяти может быть использован магнитооптический эффект, возникающий при отражении поляризованного света. Поскольку при считывании состояния поляризации не происходит ее изменение, процесс проходит безинерционно и не требует реполяризации. Это является важным преимуществом данного способа считывания.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП по ГК №16.513.11.3014 от 08.04.2011г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иденбом В. Л. // Кристаллография. 1960. Т. 5. С. 115—125.
2. Иденбом В. Л. // Известия АН СССР серия физическая. 1960.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. С. 620.
4. Леванюк А. П., Санников Д. Т. // Успехи физических наук». 1974. Т. 112. С. 561.
5. Александров К. С., Анисатов А. Т., Безносиков Б. Н. и др. «Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений АВХ₃» Новосибирск: Наука, 1981. С. 264.
6. Шувалов Л. А., Урусовская А. А., Желудев И. С. Современная Кристаллография. Т. 4. Физические свойства кристаллов. М.: Наука, 1981. С. 1196.
7. Даринский Б. М., Дьяченко А. А., Сапронов Ю. И. и др. // Известия РАН. Сер. физ. 2004. Т. 68. № 7. С. 920.
8. Григорьев С. В. «Фазовые переходы в магнитных ферроиках». Дисс... канд. физ.-мат. наук. Воронеж: ВГТУ, 2005. С. 80.
9. Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, Физмат лит. 1995. С. 304.
10. Холоденко Л. П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига: Издательство «Знание», 1971. С. 88.
11. Журнов В. А. // ЖЭТФ. 1958. Вып. 5. С. 1175—1180.

Лазарев Александр Петрович — к.ф.-мат.н., ООО «Росбиоквант», Воронеж; тел.: (915) 5424262, e-mail: me144@phys.vsu.ru

Lazarev Aleksandr P. — PhD (Phys.-Math.), LLC «Rosbiokvant», Voronezh; tel.: (915) 5424262, e-mail: me144@phys.vsu.ru

АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ И АДАПТИВНОСТИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫХ ФАЗ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ ГЕРМАНИЯ

© 2013 Е. С. Машкина, М. В. Гречкина

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 22.10.2012 г.

Аннотация. Изучена эволюция частотного спектра флуктуаций теплоты диссипации предплавления как индикатора структурирования фаз предплавления Ge. Методом вейвлет-анализа проведена параметризация процессов формирования переходных фаз предплавления Ge в различных кинетических режимах. На основе экспериментальных данных, полученных при изучении переходных процессов при плавлении Ge, проведены расчеты радиусов кластеров, формирующихся в предплавлении. Проанализированы зависимости меры устойчивости кластерных структур переходных фаз при плавлении. Показано, что ослабление корреляций в системе за счет уменьшения скорости нагревания приводит к уменьшению размеров кластеров и снижению их устойчивости.

Ключевые слова: германий, предплавление, тепловые флуктуации, вейвлет-анализ, кластер, корреляции, устойчивость, адаптивность.

ВВЕДЕНИЕ

В классических работах А. Р. Регеля и В. М. Глазова [1, 2] было показано, что элементарные полупроводники (кремний, германий), соединения $A^{III}B^V$ плавятся по типу полупроводник-металл. При исследовании температурных зависимостей плотности, вязкости, теплофизических и электрофизических свойств обнаружено, что расплавы полупроводников вблизи точки плавления микро неоднородны [3, 4]. Утверждается, что структурные изменения при переходе твердое — жидкое тело распространяются на некоторый температурный интервал при нагреве выше T_m , что свидетельствует о наличии эффекта постплавления.

С помощью проведенных нами исследований выявлено, что при плавлении кристаллических веществ в динамических и квазистатических режимах вблизи точки плавления возникают особые диссипативные состояния [5—7]. Особенности этих состояний следующие: система становится чувствительной к внешним воздействиям по мере приближения к точке фазового перехода (T_m); при достижении критической точки — температуре начала эффекта предплавления (T'_{pre-m}) происходит скачкообразное флуктуационное выделение тепла, которое связано с изменением структуры вещества — возникновением кластеризованных фаз

предплавления. Таким образом, переход системы в диссипативное состояние связан с нарушением устойчивости системы.

Целью настоящей работы является анализ устойчивости кластеризованных фаз предплавления германия к структурным перестройкам на основе универсального алгоритма самоорганизации структур в системах с управляемой обратной связью.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ. МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ

Для исследования переходных процессов при плавлении германия была использована цифровая методика регистрации и обработки сигналов ДТА [6], имеющая чувствительность по каналу «температура» 0.1 К и по каналу «разность температур» 0.01 К. Постоянная времени регистрации ограничивалась инерционностью термопар и составляла 0.1—1 с, что позволяет фиксировать низкочастотные колебания (0.01—10 Гц). Исследования проводились как в динамическом ($v = 5, 10$ К/мин), так и в квазистатическом ($v = 1$ К/мин) режимах.

Для спектрального анализа флуктуаций теплоты диссипации и параметризации фаз предплавления Ge использовалась база данных — записи показаний дифференциальной термопары с по-

стоянным шагом записи 1 с. Длина записи в файлах определялась характером эксперимента и составляла от 200 до 500 отсчетов.

Временные ряды тепловых флуктуаций теплоты пред- и постплавления Ge исследовались методом вейвлет-анализа. В качестве базисной функции был выбран вейвлет Symlet8. Вейвлет-анализ дает нам возможность анализировать флуктуации теплоты диссипации переходных процессов при плавлении одновременно в физическом (время) и частотном пространствах [8]. Выявляя локальные особенности сигнала на разных масштабах, можно изучать локальные свойства процесса, выделяя характеристические частоты флуктуационного процесса.

Типичная вейвлет-диаграмма предплавления Ge в динамическом режиме при скорости нагревания 5 К/мин представлена на рис. 1. По оси абсцисс отложено время τ (или параметр сдвига b), по оси ординат — временной масштаб вейвлета a . На приведенной вейвлет-диаграмме видна воспроизводимая на разных масштабах иерархическая самоподобная структура локальных экстремумов вейвлет-коэффициентов $W(a, b)$ — ветвящихся «арок», что демонстрирует масштабное самоподобие флуктуаций теплоты диссипации германия в неравновесном состоянии предплавления. Такой тип ветвления и масштабного самоподобия характерен для случайных процессов типа броуновского шума [9].

С помощью спектра энергии коэффициентов вейвлет-преобразования $E_W(a, b) = W^2(a, b)$ — скейлограммы определяется коэффициент самоподобия β . Скейлограмма соответствует сглаженному спектру мощности Фурье-преобразования. Коэффициент самоподобия указывает на степень коррелированности разных частотных компонент.

Значения коэффициентов самоподобия β и частотных интервалов тепловых флуктуаций теплоты переходных процессов при плавлении Ge приведены в табл. 1.

Анализ спектральных данных показал, что в случае предплавления Ge коэффициент самоподобия флуктуаций теплоты диссипации β при переходе от квазистатического режима к динамическому уменьшается.

Таблица 1. Спектральные параметры флуктуаций теплоты диссипации переходных процессов при плавлении Ge

ν , К/мин	b	$\Delta f_{\text{pre-m}}$, Гц
1	2.1	0.002—0.01
5	1.9	0.01—0.11
10	1.7	0.02—0.14

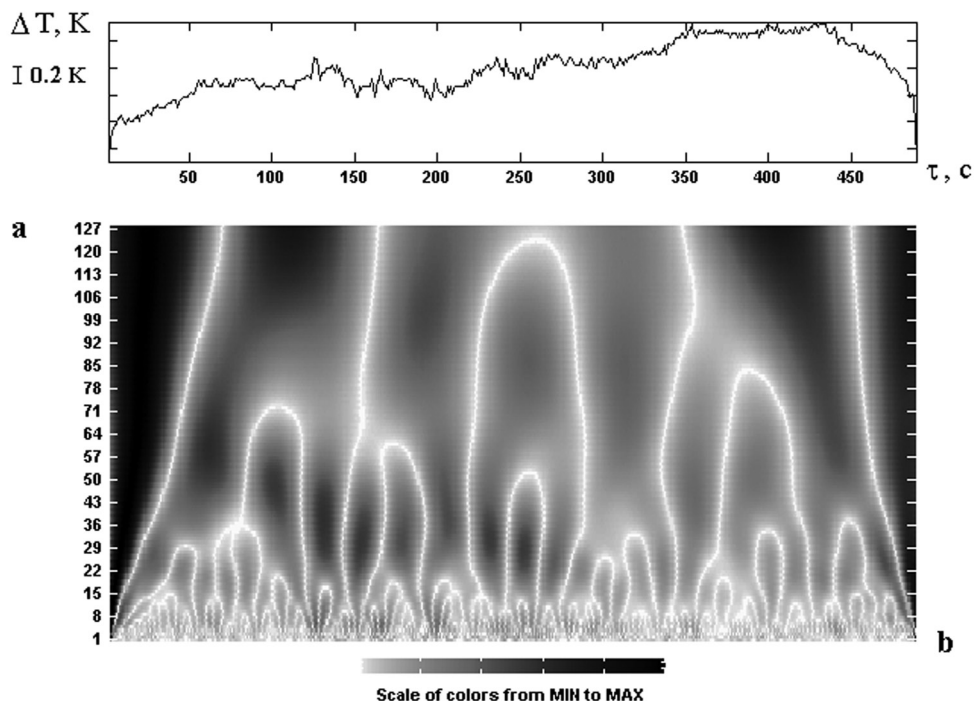


Рис. 1. Кривая ДТА флуктуаций теплоты диссипации и вейвлет-диаграмма эффекта предплавления Ge (динамический режим, $\nu = 5$ К/мин)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ вейвлет-диаграмм позволил выявить характерные частоты флуктуаций теплоты диссипации переходных процессов при плавлении Ge как индикаторы самоорганизованного динамического структурирования. При неравновесных фазовых пререходах частота флуктуаций теплоты диссипации в конденсированных средах связана с характеристической длиной корреляции A_i , определяющей размеры кластеров переходных фаз при плавлении [10]:

$$f = \Delta t_{01}^{-1} \exp \left[-\frac{3A_i^3 z(T) \left(\frac{\delta T_{pre-m}}{T} \right)^2}{2} \right], \quad (1)$$

$$\Delta t_{01} \approx \frac{A_i^2 a}{c_0},$$

где t_{01} — время жизни тепловой флуктуации, A_i , a — межатомное расстояние, $z(T)$ — теплоемкость на одну степень свободы, δT_{pre-m} — температурный интервал предплавления.

Через характеристическую длину корреляции A_i оценивался средний радиус кластеров r , формирующихся на этапе предплавления [7]:

$$A_i = \sqrt[3]{\frac{(T'_{pre-m})^2}{\delta T_{pre-m}^2 z(T'_{pre-m})}}, \quad r = A_i \cdot a. \quad (2)$$

где T'_{pre-m} — температура начала эффекта предплавления.

В табл. 2 приведены данные расчетов частотного интервала флуктуаций теплоты диссипации, корреляционных длин и радиусов кластеров переходных процессов при плавлении германия.

Для количественного описания устойчивости кластеризованных фаз предплавления германия к структурным перестройкам нами использован универсальный алгоритм самоорганизации структур в системах с управляемой обратной связью, примененный Ивановой В.С. для конденсированных сред [11]. Согласно [11] устойчивость системы контролируют критические значения управляющих

параметров. Динамика развития диссипативной системы описывается следующим образом. Исходная устойчивая структура в процессе эволюции достигает критического состояния, отвечающего порогу устойчивости структуры, начинает осциллировать, а возникающие флуктуации приводят к организации новой, более устойчивой структуры на данном иерархическом уровне эволюции. А переход «устойчивость — неустойчивость — устойчивость» как раз и будет контролироваться отрицательной обратной связью.

Адаптивность системы к структурным перестройкам (A_m) можно определить следующим образом [11]:

$$A_m = x_i / x_{i+1} = \Delta_i^{1/m}, \quad (3)$$

где: x_i и x_{i+1} — предыдущее и последующее критическое значение управляющего параметра; Δ_i — мера устойчивости структуры (константа самоподобия структурных перестроек); m — показатель способности структуры к перестройке или показатель обратной связи. При $\Delta_i = \text{const}$ адаптивность изменяется в геометрической последовательности $m = 1, 2, 4, 8, 16, \dots, m^*$, а m^* является пороговым показателем обратной связи.

Соотношение (3) содержит меры устойчивости симметрии системы, детерминированные спектром чисел обобщенной золотой пропорции. Это позволяет по критическим значениям управляющего параметра для предыдущей и последующей точек бифуркации, отношение которых равно $\Delta_i^{1/m}$, определить меру устойчивости системы Δ_i и показатель обратной связи m .

Функция самоподобия $\Delta_i^{1/m}$ базируется на законе деления целого на части и законе кумулятивной обратной связи. В качестве меры устойчивости структуры Δ_i , определяющей бифуркационные переходы, выделяется ряд универсальных мер устойчивости, отвечающих спектру чисел обобщенной золотой пропорции (обратные величины): 0.618, 0.465, 0.38, 0.324, 0.285, 0.255, 0.232, 0.213. Функция самоподобия контролирует адаптивность

Таблица 2. Рассчитанные параметры кластерной структуры фаз предплавления Ge в различных кинетических режимах

ν , К/мин	T'_{pre-m} , К	δT_{pre-m} , К	Δf_{pre-m} , Гц расч.	A_i	r , Å
1	1101.7	109.0	0.05—10	2.5	14.2
5	1157.9	48.2		4.3	24.5
10	1139.4	64.9		3.5	20.1

структуры к внешнему воздействию. Значение $m = 1$ отвечает линейной обратной связи, при которой реализуются мультипликативные свойства системы, а $m \geq 2$ — нелинейной обратной связи, при которой реализуются репликативные свойства системы.

Определим меру устойчивости кластеров, формирующихся на этапе предплавления Ge в различных кинетических режимах. Поскольку в нашем случае флуктуации теплоты диссипации предплавления f зависят от характеристической длины корреляции A_i , определяющей радиус кластеров в предплавлении (соотношение (1)), то интегральная частота тепловых флуктуаций выступает как индикатор динамической кластеризации фаз предплавления и рассматривается как управляющий параметр. Следовательно, изменение $F(f)$ будет характеризовать изменение устойчивости кластеров фаз предплавления Ge в различных кинетических режимах. В этом случае мера устойчивости кластерной структуры фазы предплавления представляется в виде [12]:

$$\Delta_i^{1/m} = A_m = f_i / f_{i+1}, \quad (4)$$

где f_i и f_{i+1} — предыдущее и последующее значение характерной частоты флуктуаций теплоты диссипации предплавления. Характерные частоты определяются программно сечением вейвлет-диаграммы по экстремумам для каждого временного интервала.

Изменение меры устойчивости Δ_i кластерной структуры предплавления Ge в различных кинетических режимах приведены на рис. 2. Средние значения меры устойчивости и показателя обратной связи в сравнении с радиусом кластера фаз предплавления Ge приведены в табл. 3.

Значения Δ_i , характеризующие образование кластерной структуры предплавления Ge, отвечают спектру чисел обобщенной золотой пропорции и имеют колебательный характер. В условиях сильной корреляции при скорости нагревания $v = 5$ К/мин мера устойчивости кластерной структуры фаз предплавления Ge выше, чем в динамическом режиме нагревания при $v = 10$ К/мин и сравнима со средней мерой устойчивости кластерной структуры предплавления, формируемой в условиях слабой корреляции (квазистатический режим нагревания).

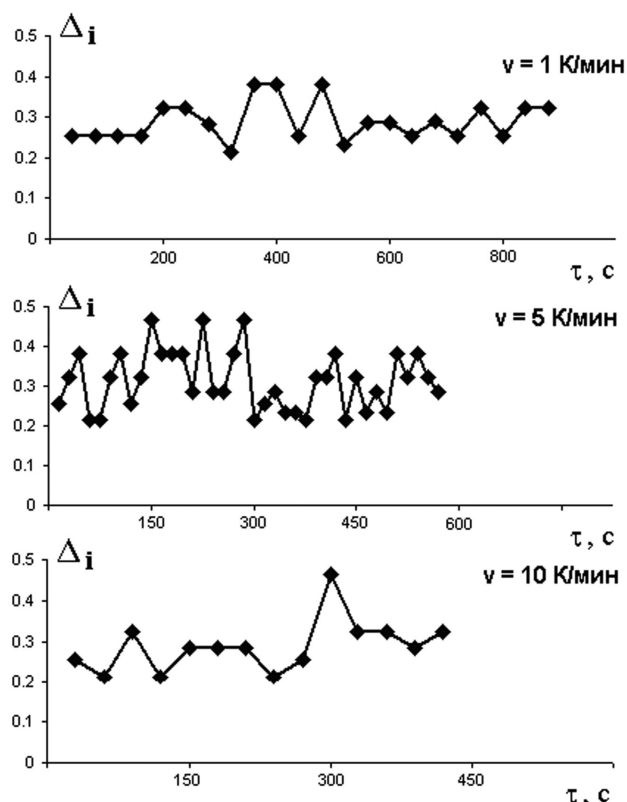


Рис. 2. Динамика изменения меры устойчивости Δ_i кластерной структуры фаз предплавления Ge в различных кинетических режимах

Рассмотрим соотношение адаптивности системы к структурным перестройкам A_m с показателем обратной связи. Для этого построим зависимости меры устойчивости Δ_i от A_m , т. е. спектр мер устойчивости кластерной структуры фазы предплавления, отражающий тип обратной связи. На рис. 3—5 приведены теоретические спектры мер устойчивости $\Delta_i(A_m)$ (сплошные линии) при значении $m = 1, 2, 4, 8 \dots$ и определяемые экспериментально как $A_m = f_i / f_{i+1}$ (точки) значения мер устойчивости кластерной структуры фаз предплавления Ge, формирующейся в различных кинетических режимах. Как видно из приведенных рисунков значения мер устойчивости кластерной структуры фаз предплавления Ge укладываются на теоретическую зависимость $\Delta_i(A_m)$, что подтверждает правильность выбора частоты флуктуаций теплоты диссипации переходных процессов в качестве управляющего параметра.

Таблица 3. Параметры устойчивости кластерной структуры фазы предплавления Ge в различных кинетических режимах

v , К/мин	Δ_i ср	m ср	r , Å
1	0.324	2	14.2
5	0.324	4	24.5
10	0.285	2	20.1

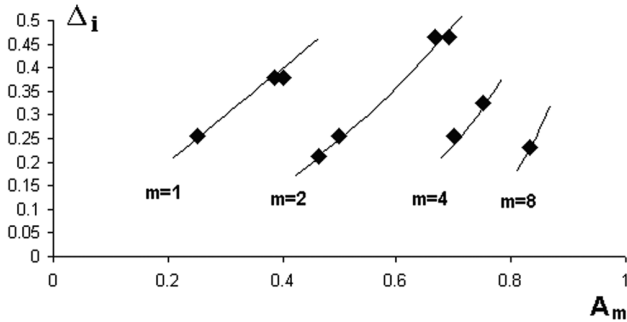


Рис. 3. Спектр мер устойчивости кластерной структуры фазы предплавления Ge в квазистатическом режиме при $\nu \sim 1$ К/мин

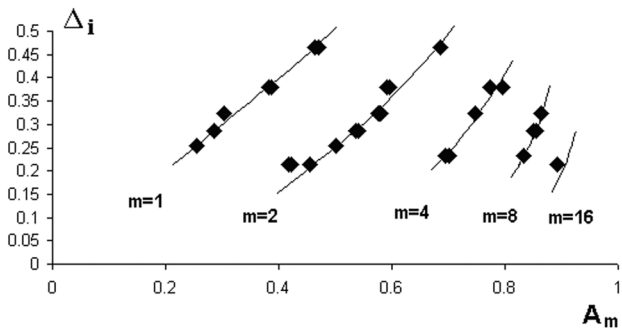


Рис. 4. Спектр мер устойчивости кластерной структуры фазы предплавления Ge в динамическом режиме при $\nu = 5$ К/мин

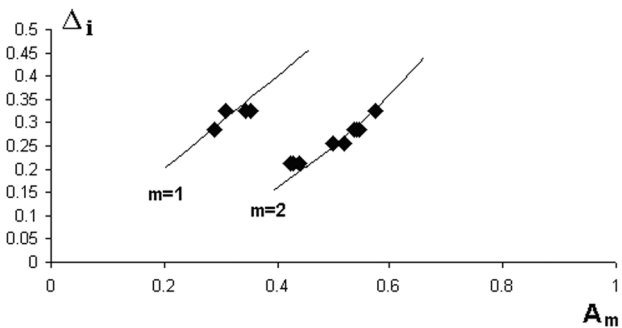


Рис. 5. Спектр мер устойчивости кластерной структуры фазы предплавления Ge в динамическом режиме при $\nu = 10$ К/мин

Из приведенных спектров видно, что для Ge показатель обратной связи m в условиях сильной корреляции, изменяется в пределе от 1 до 16 при $\nu = 5$ К/мин и от 1 до 2 при $\nu = 10$ К/мин. Для Ge в условиях сильной корреляции характерно образование кластерных структур предплавления как по мультипликативному (геометрическое подобие системы), так и репликативному (качественное изменение структуры вещества) механизмам. Однако в квазистатическом режиме в условиях слабой корреляции влияние линейной обратной связи ослабевает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, частотный спектр флуктуаций теплоты диссипации эффектов предплавления Ge представляет собой нелинейный броуновский шум или шум типа $1/f^\beta$, отражающий наличие корреляций во временной последовательности флуктуирующей динамической переменной. К тому же шум типа $1/f^\beta$ несет информацию о микроскопических параметрах системы и стадиях перестройки системы в возбужденной переходной области.

При плавлении германия в динамических режимах нагревания (5, 10 К/мин) по сравнению с квазистатическим режимом (1 К/мин) происходит увеличение корреляционной длины, а соответственно увеличение размеров кластеров. В квазистатическом режиме ($\nu \sim 1$ К/мин) фазу предплавления можно рассматривать как систему со слабой корреляцией. Ослабление корреляций в системе за счет уменьшения скорости нагревания (квазистатический режим) приводит к уменьшению размеров кластеров и снижению их устойчивости. В динамическом режиме при скорости нагревания $\nu = 5$ К/мин формируется оптимальная кластерная структура фазы предплавления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Регель А. Р., Глазов В. М. Физические свойства электронных расплавов. М.: Наука. 1980. 296 с.
2. Глазов В. М., Чижевская С. Н., Глаголева Н. Н. Жидкие полупроводники. М.: Наука. 1967. 244 с.
3. Глазов В. М. // Неорган. мат. 1996. Т. 32. № 11. С. 1287—1305.
4. Булярский С. В., Львов П. Е., Светухин В. В. // ЖТФ. 2001. Т. 71. № 9. С. 9—14.
5. Битюцкая Л. А., Машкина Е. С. // ЖТФ. 1999. Т. 69. № 12. С. 57—61.
6. Bityutskaya L. A., Mashkina E. S. // Phase Transition. 2000. V. 71. P. 317—330.
7. Машкина Е. С. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 3. С. 309—314.
8. Астафьева Н. М. // УФН. 1996. Т. 166. № 11. С. 1145—1170.
9. Малинецкий Г. Г., Подлазов А. В. // Известия вузов. Прикладная нелинейная динамика. 1997. Т. 5. № 5. С. 89—106.
10. Khait Yu. L. // Phys. Stat. Sol. (b). 1985. V. 131. P. K19-K22.
11. Иванова В. С. Введение в междисциплинарное материаловедение. М.: Сайнс-пресс. 2005. 208 с.
12. Битюцкая Л. А., Машкина Е. С., Хухрянский М. Ю. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 1. С. 7—11.

Машкина Екатерина Сергеевна — к.ф.-мат.н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский госуниверситет

Гречкина Маргарита Владимировна — инженер кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский госуниверситет; e-mail: me22-1@phys.vsu.ru

Mashkina Ekaterina S. — PhD (Phys.-Math.), lecturer of the Physics of Semiconductors and Microelectronics chair, Voronezh State University

Grechkina Margarita Vladimirovna — leading engineer of the Physics of Semiconductors and Microelectronics chair, Voronezh State University; e-mail: me22-1@phys.vsu.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОГО ТЕТРАЭДРА $\text{LiF} - \text{LiBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{KBr}$ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, MoO}_4$

© 2013 М. А. Радзиховская, И. К. Гаркушин, Е. Г. Данилушкина

Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, 443100 Самара, Россия

Поступила в редакцию 15.10.2013 г.

Аннотация. Проведено разбиение на симплексы четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, MoO}_4$. Методом дифференциального термического анализа (ДТА) исследованы стабильные треугольники $\text{LiF} - \text{KBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4$, $\text{LiF} - \text{KBr} - \text{K}_2\text{MoO}_4$ и $\text{LiF} - \text{KBr} - \text{LiKMoO}_4$ для экспериментального подтверждения разбиения. Определены температуры плавления и составы трехкомпонентных эвтектик в стабильных треугольниках. Методом дифференциального термического анализа (ДТА) исследован стабильный тетраэдр $\text{LiF} - \text{LiBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{KBr}$. Установлены температура и состав четырехкомпонентной эвтектики. Определены объемы кристаллизующихся фаз. Описаны фазовые равновесия внутри стабильного тетраэдра.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, четырехкомпонентная взаимная система, объединенный стабильный тетраэдр, точки невариантных равновесий.

ВВЕДЕНИЕ

Большое значение для разработки новых материалов различного функционального назначения имеет исследование свойств смесей на основе галогенидов щелочных элементов, поэтому изучение фазовых превращений в таких системах является актуальным. Галогениды щелочных металлов нашли широкое применение в различных областях современной промышленности. Разработка новых функциональных материалов невозможна без представления о характере фазовых диаграмм. Разделом общей химии, который имеет своей целью определение соотношений между составом и свойствами равновесных систем, результатом чего является графическое построение диаграмм состав — свойство (по определению Н. С. Курнакова) является физико-химический анализ [1]. Физико-химические исследования многокомпонентных систем (МКС) интенсивно развиваются. Многие природные объекты (руды, минералы, морская вода), а также технологические объекты (сплавы металлов, рудные концентраты, солевые, водно-солевые, оксидные, органические и другие смеси) являются многокомпонентными системами.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В данной работе представлено исследование одного из стабильных тетраэдров четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, MoO}_4$. Эле-

ментами ограничения данной системы являются двухкомпонентные ($\text{LiF} - \text{LiBr}$, $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{MoO}_4$, $\text{LiBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4$, $\text{KF} - \text{KBr}$, $\text{KF} - \text{K}_2\text{MoO}_4$, $\text{KBr} - \text{K}_2\text{MoO}_4$, $\text{LiF} - \text{KF}$, $\text{LiBr} - \text{KBr}$, $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_2\text{MoO}_4$), трехкомпонентные ($\text{LiF} - \text{LiBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4$, $\text{KF} - \text{KBr} - \text{K}_2\text{MoO}_4$) и трехкомпонентные взаимные системы ($\text{Li, K} \parallel \text{F, Br}$, $\text{Li, K} \parallel \text{F, MoO}_4$, $\text{Li, K} \parallel \text{Br, MoO}_4$). Двухкомпонентные системы $\text{LiF} - \text{LiBr}$ [2], $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{MoO}_4$ [3], $\text{LiBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4$ [4], $\text{KF} - \text{KBr}$ [5], $\text{KBr} - \text{K}_2\text{MoO}_4$ [6], $\text{LiF} - \text{KF}$ [7], $\text{LiBr} - \text{KBr}$ [8] являются эвтектическими. В двухкомпонентных системах $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_2\text{MoO}_4$ [3] и $\text{KF} - \text{K}_2\text{MoO}_4$ [9] образуются соединения конгруэнтного плавления D_1 (LiKMoO_4) и D_2 (K_3FMoO_4). Трехкомпонентные системы с общим катионом $\text{LiF} - \text{LiBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4$ [10] и $\text{KF} - \text{KBr} - \text{K}_2\text{MoO}_4$ [11] являются эвтектическими с образованием одной и двух тройных эвтектик соответственно. Все трехкомпонентные взаимные системы являются эвтектическими: в системе $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br}$ [2] образуются две тройные эвтектики, в системе $\text{Li, K} \parallel \text{Br, MoO}_4$ (была исследована впервые) — три трехкомпонентные эвтектики и в системе $\text{Li, K} \parallel \text{F, MoO}_4$ [12] — три трехкомпонентные эвтектики и перитектика.

Наличие полной информации по топологии ликвидусов, характеристикам сплавов, отвечающих точкам невариантных равновесий элементов ограничения изучаемой системы, позволяет нанести данные на комплексный чертеж-развертку (рис. 1) и

провести разбиение исследуемой системы на симплексы с применением теории графов [13]. Матрица смежности системы представлена в табл. 1.

На основании данных табл. 1 составлено логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$(X_1 + X_5X_6X_7X_8)(X_2 + X_5X_6)(X_3 + X_5X_6).$$

Решая полученное логическое выражение с учетом закона поглощения получим набор однородных несвязных графов:

$$(X_1X_2X_3 + X_1X_5X_6 + X_5X_6X_7X_8).$$

Путем выписывания недостающих вершин для несвязных графов, получена совокупность симплексов:

I) $X_4X_5X_6X_7X_8$ KBr – K₂MoO₄ – K₂WO₄ – D₁ – D₂

II) $X_2X_3X_4X_7X_8$ Li₂MoO₄ – Li₂WO₄ – D₁ – D₂ – KBr

III) $X_1X_2X_3X_4$ LiBr – Li₂MoO₄ – Li₂WO₄ – LiBr

Общие элементы каждой пары смежных симплексов образуют стабильные секущие элементы (стабильные треугольники):

$$X_4X_7X_8 \quad \text{KBr} - D_1 - D_2$$

$$X_2X_3X_4 \quad \text{KBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$$

Исходя из проведенного разбиения, построено древо фаз системы, имеющее линейное строение и состоящее из четырех стабильных треугольников LiF – KBr – Li₂MoO₄, LiF – KBr – K₂MoO₄, LiF – KBr – LiKMoO₄ и LiF – KBr – K₃FMoO₄ и пяти стабильных тетраэдров LiF – KBr – LiBr – Li₂MoO₄, LiF – KBr – Li₂MoO₄ – LiKMoO₄, LiF – KBr – LiKMoO₄ – K₂MoO₄, LiF – KBr – K₂MoO₄ – K₃FMoO₄, LiF – KBr – K₃FMoO₄ – KF. Остов составов представлен следующими полями кристаллизации —

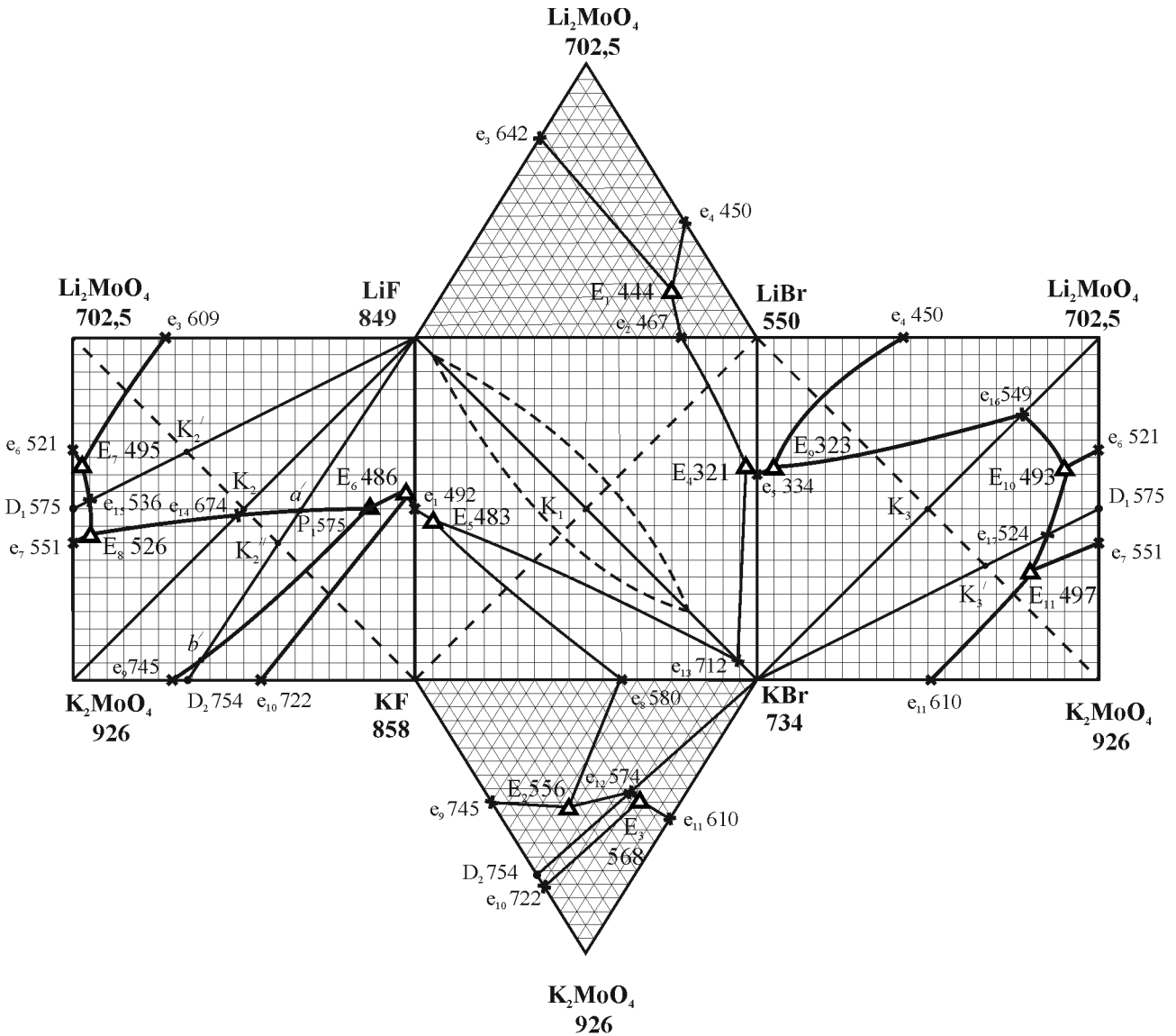


Рис. 1. Развертка граневых элементов четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Br,MoO₄

Таблица 1. Матрица смежности системы Li,K||F,Br,MoO₄

	Индексы	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈
LiF	X ₁	1	1	1	1	1	1	1	1
LiBr	X ₂		1	1	0	1	0	0	0
Li ₂ MoO ₄	X ₃			1	0	1	0	1	0
KF	X ₄				1	1	0	0	1
KBr	X ₅					1	1	1	1
K ₂ MoO ₄	X ₆						1	1	1
LiKMoO ₄ (D ₁)	X ₇							1	0
K ₃ FMoO ₄ (D ₂)	X ₈								1

Таблица 2. Характеристики тройных эвтектических точек в секущих треугольниках четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Br,MoO₄

Секущий треугольник	Характер точки	Содержание компонентов, экв. %			Температура плавления, °С
		I	II	III	
LiF – KBr – Li ₂ MoO ₄	E ₁₂	17	8,2	75,8	525
LiF – KBr – LiKMoO ₄	E ₁₃	7	8	85	504
LiF – KBr – K ₂ MoO ₄	E ₁₄	9,5	34,5	56	579

фторида лития, фторида калия, бромида лития, бромида калия, молибдата лития, молибдата калия, соединения конгруэнтного плавления LiKMoO₄ и соединения конгруэнтного плавления K₃FMoO₄. Для подтверждения разбиения четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Br,MoO₄ было проведено экспериментальное исследование трех секущих треугольников: LiF – KBr – Li₂MoO₄, LiF – KBr – K₂MoO₄, LiF – KBr – LiKMoO₄.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке в стандартном исполнении [14]. Исходные реактивы квалификации «хч» (LiF, KF, LiBr, KBr, Li₂MoO₄, K₂MoO₄) были предварительно обезвожены. Температуры плавления веществ соответствовали справочным данным [15, 16]. Исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях. Индифферентное вещество — свежепрокаленный Al₂O₃ (хч). Масса на-

весок составляла 0.3 г. Скорость охлаждения (нагрева) 15 К/мин. Составы — молярные концентрации эквивалентов, выраженные в %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью подтверждения разбиения исследуемой системы было произведено экспериментальное исследование секущих треугольников LiF – KBr – Li₂MoO₄, LiF – KBr – K₂MoO₄ и LiF – KBr – LiKMoO₄. Было установлено, что все эти треугольники являются эвтектическими. В табл. 2 представлены температуры и составы трехкомпонентных эвтектик в исследованных секущих треугольниках.

Объектом исследования является стабильный тетраэдр LiF – LiBr – Li₂MoO₄ – KBr четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Br,MoO₄. Развертка граневых элементов стабильного тетраэдра приведена на рис. 2. Тетраэдр состоит из одного секущего треугольника LiF – KBr – Li₂MoO₄, трехкомпонентной системы с общим катионом LiF – LiBr – Li₂MoO₄ и двух стабильных треуголь-

ников — LiF – LiBr – KBr и LiBr – KBr – Li₂MoO₄ трехкомпонентных взаимных систем Li,K||F,Br и Li,K||Br,MoO₄.

Для нахождения температур плавления и составов, отвечающих точкам невариантных равновесий, а также для установления характера взаимодействия компонентов внутри стабильного тетраэдра в объеме кристаллизации фторида лития

для экспериментального исследования было выбрано двухмерное политермическое сечение *abc* (*a* [70 % KBr+30 % LiF], *b* [70 % LiBr+30 % LiF], *c* [70 % Li₂MoO₄+30 % LiF]) (рис. 3). Точка □ является проекцией соответствующей эвтектики из вершины фторида лития на сечение *abc*. В двухмерном политермическом сечении *abc* для экспериментального изучения был выбран одномерный политер-

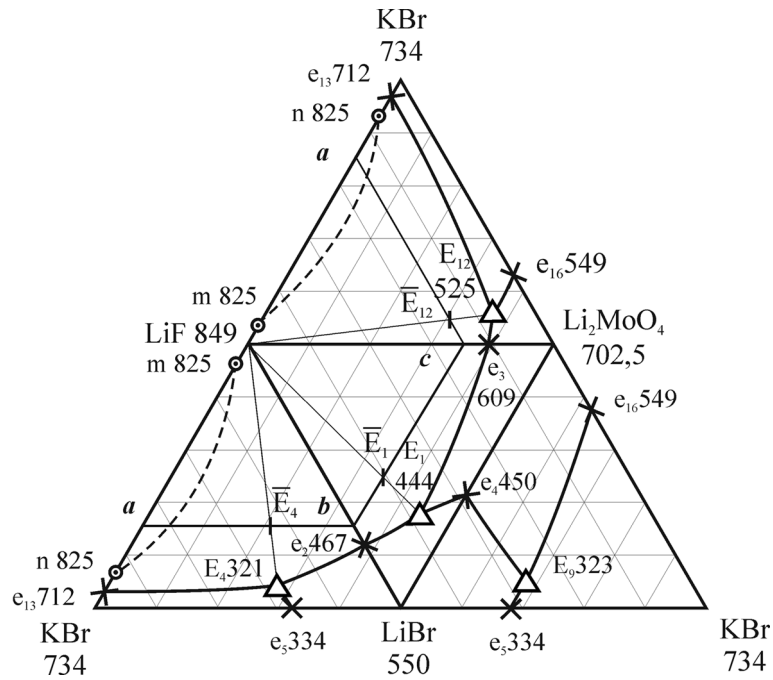


Рис. 2. Развертка граневых элементов стабильного тетраэдра LiF – LiBr – Li₂MoO₄ – KBr четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Br,MoO₄

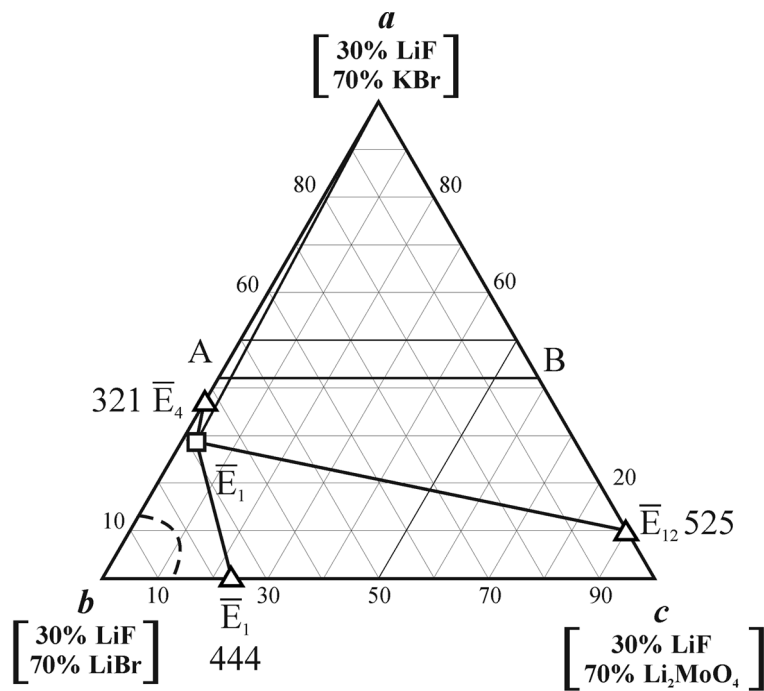


Рис. 3. Политермическое сечение *abc*

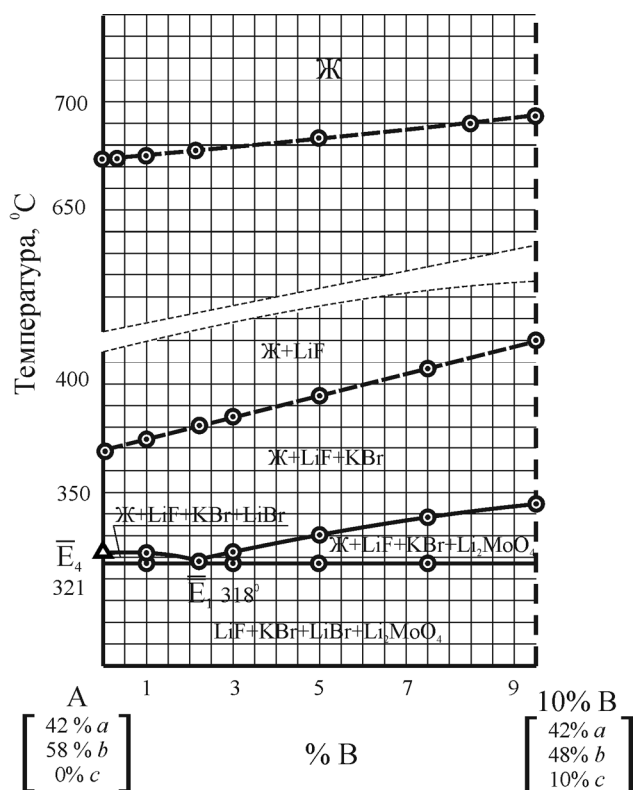


Рис. 4. T-x-диаграмма политермического сечения АВ

мический разрез АВ (А [42 % а + 58 % b] В [42 % а + 58 % с]) (рис. 4). Проекция ликвидуса на плоскость разреза АВ представлена кривой кристаллизации фторида лития. Линия вторичной кристаллизации (Ж + LiF + KBr) также представлена в виде плавной кривой. Пересечение ветвей третичной кристаллизации определило положение проекции \bar{E}_1 четверной эвтектической точки на разрез АВ.

Изучением политермического разреза $a \rightarrow \bar{E}_1 \rightarrow \bar{E}_1$, проходящего из вершины а через точку \bar{E}_1 найдена точка \bar{E}_1 , являющаяся проекцией четверной эвтектики на двумерное политермическое сечение abc. Таким образом, найдено соотношение бромида лития, бромида калия и молибдата лития в E_1 .

Определение состава четырехкомпонентной эвтектики сводилось к постепенному уменьшению концентрации фторида лития без изменения известных соотношений трех остальных компонентов по разрезу, выходящему из вершины фторида лития через точку \bar{E}_1 . В результате исследования найдены характеристики (температура и состав), отвечающий четверной эвтектике \bar{E}_1 : 318 °С, 5 % LiF, 58 % LiBr, 1 % Li₂MoO₄, 36 % KBr.

На рис. 5 представлен эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра LiF – KBr – LiBr –

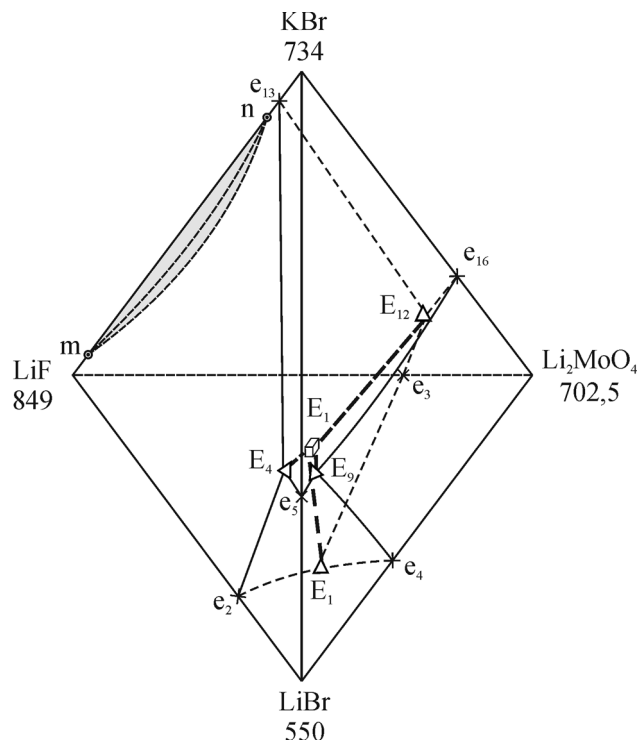


Рис. 5. Эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра LiF – LiBr – Li₂MoO₄ – KBr четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Br,MoO₄

Li₂MoO₄. Тетраэдр состоит из четырех объемов кристаллизации: фторида лития, бромида калия, бромида лития и молибдата калия. В табл. 3 приведены фазовые реакции в изученной четырехкомпонентной системе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведено разбиение четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Br,MoO₄ на симплексы с помощью теории графов. Остов составов представлен восьмью объемами кристаллизации: LiF, KF, LiBr, KBr, Li₂MoO₄, K₂MoO₄, LiKMoO₄, K₃FMoO₄. Древо фаз четырехкомпонентной системы представлено пятью тетраэдрами LiF – LiBr – Li₂MoO₄ – KBr, LiF – KBr – Li₂MoO₄ – LiKMoO₄, LiF – KBr – LiKMoO₄ – K₂MoO₄, LiF – KBr – K₂MoO₄ – K₃FMoO₄, LiF – KBr – K₃FMoO₄ – KF, которые соединены между собой стабильными треугольниками LiF – KBr – Li₂MoO₄, LiF – KBr – LiKMoO₄, LiF – KBr – K₂MoO₄, LiF – KBr – K₃FMoO₄.

Теоретическое разбиение системы было подтверждено при помощи экспериментального исследования секущих треугольников четырехкомпонентной взаимной системы LiF – KBr – Li₂MoO₄, LiF – KBr – LiKMoO₄, LiF – KBr – K₂MoO₄. Все секущие треугольники являются эвтектическими.

Таблица 3. Фазовые равновесия в стабильном тетраэдре LiF – KBr – LiBr – Li₂MoO₄

Элементы диаграммы	Фазовые равновесия
Поверхности:	Дивариантные:
$e_{13}E_4E_1 \square E_{12}e_{13}$	$ж \rightleftharpoons LiF+KBr$
$e_2E_4E_1 \square E_1e_2$	$ж \rightleftharpoons LiF+LiBr$
$e_3E_{12}E_1 \square E_1e_3$	$ж \rightleftharpoons LiF+Li_2MoO_4$
$e_5E_4E_1 \square E_9e_5$	$ж \rightleftharpoons KBr+LiBr$
$e_{16}E_{12}E_1 \square E_9e_{16}$	$ж \rightleftharpoons KBr+Li_2MoO_4$
$e_4E_1E_1 \square E_9e_4$	$ж \rightleftharpoons LiBr+Li_2MoO_4$
Линии:	Моновариантные:
$E_4E_1 \square$	$ж \rightleftharpoons LiF+KBr+LiBr$
$E_{12}E_1 \square$	$ж \rightleftharpoons LiF+KBr+Li_2MoO_4$
$E_1E_1 \square$	$ж \rightleftharpoons LiF+LiBr+Li_2MoO_4$
$E_9E_1 \square$	$ж \rightleftharpoons KBr+LiBr+Li_2MoO_4$
Точки:	Нонвариантные:
$E_1 \square$	$ж \rightleftharpoons LiF+KBr+LiBr+Li_2MoO_4$

Исследование стабильного тетраэдра LiF – LiBr – Li₂MoO₄ – KBr **четырёхкомпонентной** взаимной системы Li,K||F,Br,MoO₄ было проведено методом дифференциального термического анализа. В результате экспериментального исследования были определены температура плавления и состав, которые соответствуют четверной эвтектической точке E₁. Остов составов стабильного тетраэдра LiF – LiBr – Li₂MoO₄ – KBr представлен четырьмя объемами кристаллизации: LiF, LiBr, KBr, Li₂MoO₄.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Словарь-справочник по физико-химическому анализу / И. К. Гаркушин, М. А. Истомова. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2011. 260 с.
2. Егорцев Г. Е., Гаркушин И. К., Истомова М. А. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в системах с участием фторидов и бромидов щелочных металлов. Екатеринбург: УрОРАН, 2008. 132 с.
3. Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Петров А. С., и др. Фазовые равновесия в системах с участием молибдатов некоторых щелочных металлов. М.: «Машиностроение-1», 2005. 118 с.
4. Губанова Т. В., Фролов Е. И., Гаркушин И. К. // Журн. неорганической химии, 2007. Т. 52. № 12. С. 2095—2098.
5. Волков Н. Н., Дубинская Л. А. // Изв. физ.-хим. науч.-исслед. ин-та при Иркут. гос. Ун-те. 1953. Т. 2. Вып. 1. С. 45—47.
6. Сухаренко М. А., Гаркушин И. К., Данилушкина Е. Г. // Актуальные проблемы химии. Теория и практика. Тезисы докладов Всероссийской научной конференции. Уфа: РИЦ БашГУ, 2010. 136 с.
7. Воскресенская Н. К., Евсеева Н. Н., Беруль С. И. и др. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т. 1. Двойные системы. М.-Л.: АН СССР, 1961. 848 с.
8. Арабаджан А. С., Бергман А. Г. // Журн. неорганической химии. 1963. Т. VIII. Вып. 3. С. 720.
9. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III // Под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М.: Металлургия, 1977. 204 с.
10. Фролов Е. И., Губанова Т. В., Данилушкина Е. Г. // Труды междунар. науч. конф. Т. 1. Новые материалы и химические технологии. Пермь, 2006. С. 243—244.
11. Вердиев Н. Н., Арбуханова П. А., Искендеров Э. Г. и др. // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2007. Т. 50. Вып. 12. С. 15—18.
12. Малышева Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В. и др. // Башкирский химический журнал. 2010. Т. 17. № 4. С. 57—60.
13. Оре О. Теория графов. М.: Наука, 1980. 336 с.
14. Егунов В. П. Введение в термический анализ. Самара: ПО «САМВЕН». 1996. 270 с.
15. Термические константы веществ. Вып. X. Ч. I. Таблицы принятых значений / Под ред. В. П. Глушко. М.: ИВТ АН СССР, 1981.
16. Термические константы веществ. Вып. X. Ч. II. Таблицы принятых значений / Под ред. В. П. Глушко. М.: ИВТ АН СССР, 1981.

Радзиховская Мария Александровна — аспирант кафедры общей и неорганической химии Самарского Государственного технического университета; тел.: (908) 3960713, e-mail: radzihovskaya@mail.ru

Гаркушин Иван Кириллович — д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (846) 2423692, e-mail: baschem@samgtu.ru

Данилушкина Елена Григорьевна — к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (846) 2783692, e-mail: baschem@samgtu.ru

Radzihovskaia Mariia A. — the postgraduate student of the Common and Inorganic Chemistry chair, Samara State Technical University

Garkushin Ivan C. — grand PhD (Chem.), professor, head of the Common and Inorganic Chemistry chair, Samara State Technical University; tel.: (846) 2423692, e-mail: baschem@samgtu.ru

Danilushkina Elena G. — PhD (Chem.), lecturer of the Common and Inorganic Chemistry chair, Samara State Technical University; tel.: (846) 2783692, e-mail: baschem@samgtu.ru

СУПЕРИОННЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$

© 2013 Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, Н. А. Теплякова, Е. Ю. Обрядина

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Академгородок 26а, 184209 Апатиты, Россия*

Поступила в редакцию 10.10.2012 г.

Аннотация. По спектрам комбинационного рассеяния света исследовано преимущественное «плавление» подрешетки щелочного металла в твердых растворах $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ при фазовом переходе в суперионное состояние. Установлено, что термическое разупорядочение структуры твердых растворов, вносимое подвижными ионами лития, облегчается разориентацией и значительной деформацией кислородных октаэдров, при которой кардинально изменяется их симметрия. При увеличении статического разупорядочения структурных единиц в подрешетке Nb^{5+} и Ta^{5+} точка фазового перехода сегнетоэлектрик — антисегнетоэлектрик и точка перехода в суперионное состояние смещаются в сторону низких температур.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние света, твердые растворы, суперионная проводимость, фазовые переходы.

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы (ТР) $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ имеют структуру перовскита и относятся к новому классу соединений сегнетоэлектриков (СЭ) — высокотемпературных ионных проводников. Проводимость обеспечивается подвижными катионами Li^+ , а проявление сегнетоэлектрических свойств — ионами Nb^{5+} и Ta^{5+} [1, 2]. Структура ТР образована кислородными октаэдрами $\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_6$, соединенными вершинами. Помимо октаэдрических пустот (BO_6) в структуре существуют гораздо большие по размерам кубооктаэдрические пустоты — полиэдры AO_{12} (B-Nb^{5+} или Ta^{5+} , A-Li^+ или Na^+). В ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ с повышением температуры реализуется такое упорядочение катионов Li^+ и Na^+ и такие деформации и развороты октаэдров (BO_6), когда позиции, свободные от катионов Na^+ , могут образовывать в структуре своеобразные каналы проводимости. Это и обуславливает возможность существования при высоких температурах фазового перехода (ФП) в суперионное (СИ) состояние [2]. При этом соотношение концентраций катионов Nb^{5+} и Ta^{5+} определяет тип дипольного упорядочения кристаллической структуры вдоль полярной оси и, следовательно, сегнетоэлектрические свойства. Определенное влияние на это оказывают также различия электронных конфигураций катионов [2—4].

При ФП в СИ состояние в ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ должно происходить «плавление» подрешетки щелочного металла (Li^+ и Na^+) при сохранении относительной «жесткости» остальных подрешеток структуры. Обычно ФП в СИ состояние обнаруживается как резкий скачок на температурной зависимости проводимости при одновременном уменьшении энергии активации проводимости [2, 5]. Преимущественное «плавление» подрешетки щелочного металла в ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ можно обнаружить и исследовать по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС). Нарушение скоррелированного колебательного движения катионов Li^+ в кристалле их интенсивными перескоками должно привести к уширению и уменьшению интенсивностей линий, соответствующих колебаниям этих катионов. В пределе, когда корреляция в колебательном движении катионов Li^+ полностью нарушена их интенсивным транспортом, в фоннном спектре КРС должно наблюдаться полное размытие соответствующих линий в крыло линии Рэлея. При этом линии, не соответствующие колебаниям структурных единиц подрешетки щелочного металла, должны сохраняться в спектре ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$.

В данной работе по изменениям в фоннном спектре КРС, связанном с колебаниями катионов Li^+ и Na^+ , Nb^{5+} и Ta^{5+} и с колебаниями кислородно-

го каркаса структуры, исследованы процессы структурного разупорядочения, предшествующие фазовому переходу в СИ состояние в ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$. При этом также рассмотрено влияние на СИ ФП статического разупорядочения структурных единиц в подрешетке ниобия и тантала.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Керамические ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ получены твердофазным синтезом смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3$ путем двукратного обжига заготовок и спекания керамики при температуре 1100—1300 °С. Суммарно карбонаты щелочных металлов и пентаоксиды ниобия и тантала были взяты в мольном соотношении 1:1. Подробно методика синтеза образцов описана в [2]. Фазовый и химический состав контролировался методами рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализов, а также по спектрам КРС. Плотность полученной керамики составляла не менее 96 % от теоретической. Микроструктура керамики равномерная, средний размер зерна — 13—14 мкм.

Для регистрации спектров КРС использовались модернизированный автоматизированный спектрометр ДФС-24, спектрометр Ramanor U-1000 и тройной многоканальный спектрометр, изготовленный в Институте спектроскопии РАН [6]. В качестве источника возбуждения спектров применялись аргоновые лазеры ILA-120, Spectra Physics ($\lambda_B = 488.0$ и 514.5 нм). Мощность возбуждающего излучения не превышала 200 мВт. Спектры регистрировались в геометрии «на отражение». Точность измерения частоты, ширины и интенсивности линии составляла, соответственно, $\pm 1 \text{ см}^{-1}$, $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ и 5 %.

Для исследований при различных температурах использована оптическая печь с шестью выходными двойными оптическими окнами из кварца. Образцы в виде таблеток диаметром до 10 мм, закрепленные в специальном держателе из платины, позволяющем перемещать их вдоль оси и поворачивать вокруг этой оси на любой угол, помещались в центре печи. Установка температуры и ее стабилизация производились с помощью терморегулятора. Точность термостатирования составляла ± 1 °С. Все измерения выполнялись в воздушной атмосфере.

При исследовании температурных зависимостей объемной ионной проводимости проводились измерения составляющих комплексного адмитанса по методу анализа амплитудно-фазочастотных

характеристик. Исследования проводились на автоматизированной установке, созданной на базе измерителя иммитанса E7-20, позволяющего проводить диэлектрические измерения на частоте электрического поля от 25 Гц до 1 МГц с дискретностью 1 Гц. Измерительные керамические образцы ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ приготавливались в геометрии плоского конденсатора (электроды Ag) Измерения проводились в диапазоне частот $25 \div 10^6$ Гц в режиме ступенчатого нагрева. Измерительная система состоит из термостата с измерительным кристаллодержателем, малогабаритного безмасляного откачного агрегата и магистрали заполнения объема кристаллодержателя любым неагрессивным газом. Методика измерений более подробно описана в [2]. Она позволяет корректно разделить вклады различных физико-химических процессов в измеряемые параметры и рассчитать значения статической удельной проводимости [1, 2, 5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ФП в ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ в состоянии с высокой ионной проводимостью обнаруживается по температурной зависимости проводимости (рис. 1) и наблюдается для разных составов при температурах 400÷460 °С [1, 5]. Для керамических образцов может иметь место высокая межзеренная проводимость вследствие диффузии ионов серебра по межзеренным границам. Однако для плотной керамики возможность подобной проводимости маловероятна [2]. Необходимо отметить, что высокая проводимость была обнаружена только для составов ТР с $x = 0.12$. Для ТР с $x \neq 0.12$ аномалии на температурной зависимости проводимости, соответствующих СИ ФП, не были обнаружены.

На наш взгляд, это можно объяснить следующим образом. В [1, 2] было показано, что к ТР сложных перовскитов $(A'_x A''_{1-x})(B'_y B''_{1-y})\text{O}_3$ можно применить методы рассмотрения процессов позиционного упорядочения катионов, развитые для бинарных ТР $(B'_x B''_{1-x})$. В таких бинарных системах выделяются особые концентрационные точки: $x_i = 0.125, 0.25, 0.5, 0.75$ [2]. Для составов, соответствующих особым концентрационным точкам и их окрестностям, существуют эффекты ближнего и дальнего порядка [1, 2]. Поскольку степень упорядочения структуры значительно определяет физические свойства материалов, то таким составам ТР могут соответствовать аномалии физических свойств, в том числе, и аномалии проводимости.

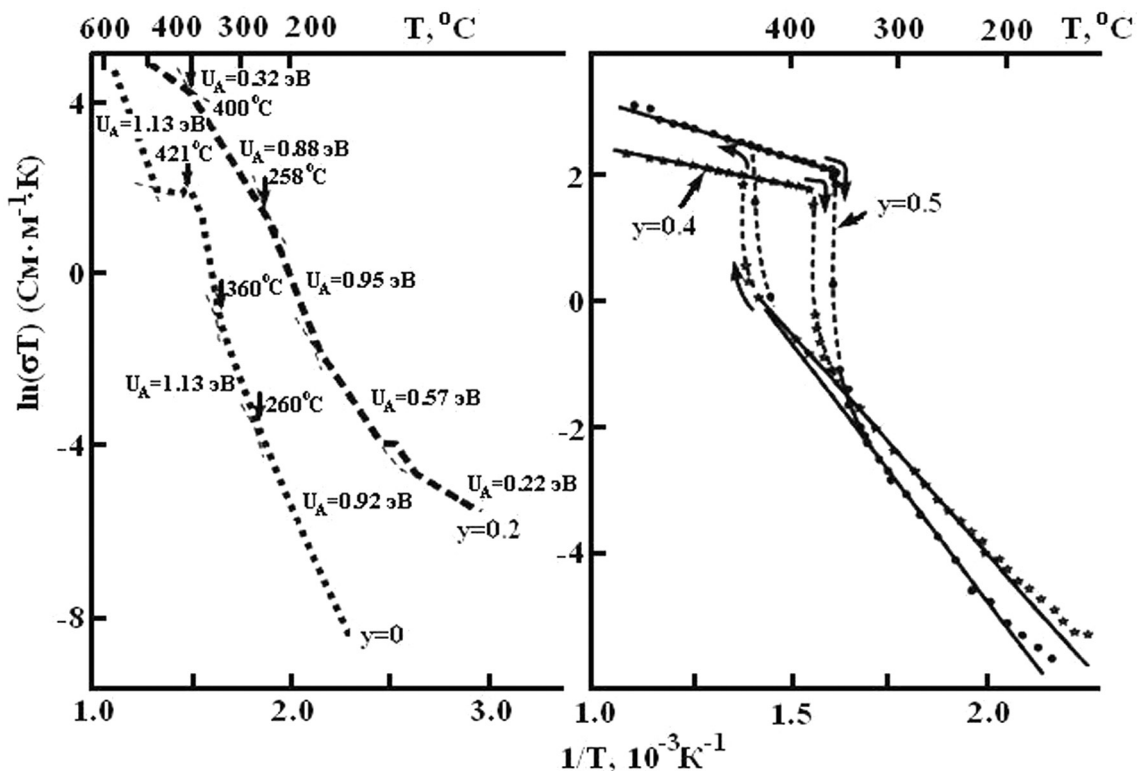


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости TP $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$: $y = 0, 0.2, 0.4, 0.5$

Из рис. 1 видно, что величина проводимости TP с $y = 0.2$ значительно отличается от величин проводимости TP с $y = 0, 0.4$ и 0.5 . Возможно, это связано с тем, что состав TP $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ с $y = 0.2$ близок к особой концентрационной точке ($y_i = 0.25$). Для TP с $y = 0$, в отличие от составов TP с $y = 0.2, 0.4$ и 0.5 , отсутствует резкое уменьшение энергии активации проводимости, характерное для СИ ФП (рис. 1).

Для осуществления суперионного транспорта в TP $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ необходимым условием является геометрическая возможность перемещения Li^+ из полости в полость через общие грани соприкасающихся полиэдров $\text{Li}^+(\text{Na}^+)\text{O}_{12}$ [1]. В структуре TP $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ несоответствие размеров катионов Li^+ и Na^+ объему кубооктаэдров $\text{Li}^+(\text{Na}^+)\text{O}_{12}$ приводит к существенной деформации кислородного каркаса идеальной перовскитовой ячейки. Это может проявляться в разворотах кислородных октаэдров $\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_6$, как целого, и в их деформациях при изменении состава как анионной, так и катионной подрешеток. При этом и происходит образование в структуре TP $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ каналов проводимости для осуществления быстрого ионного транспорта. Такие изменения структуры TP можно проследить по спектрам КРС.

На рис. 2 приведены концентрационные изменения в спектрах КРС TP $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$. При изовалентном замещении ионов Nb^{5+} на ионы Ta^{5+} происходят значительные изменения во всем фоновом спектре КРС: в области либраций кислородных октаэдров $\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_6$ как целого (80 см^{-1}); в области колебаний катионов Li^+ и Na^+ , Nb^{5+} и Ta^{5+} соответственно, в кубооктаэдрах $\text{Li}^+(\text{Na}^+)\text{O}_{12}$ и в кислородных октаэдрах $\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_6$ ($100\div350\text{ см}^{-1}$); в области колебаний кислородных октаэдров ($500\div700\text{ см}^{-1}$); в области валентных мостиковых колебаний (ВМК) атомов кислорода ($850\div910\text{ см}^{-1}$). Наличие в спектре КРС линии, соответствующей ВМК атомов кислорода (рис. 2), однозначно указывает на отсутствие центра симметрии элементарной ячейки TP $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ и наличие сегнетоэлектричества [7].

Линии в областях $80, 200\div350, 550\div650\text{ см}^{-1}$, отвечающие, соответственно, колебаниями кислородных октаэдров $\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_6$ как целого, колебаниям катионов Nb^{5+} и Ta^{5+} в кислородных октаэдрах и колебаниям кислородных октаэдров, значительно интенсивнее, чем линии в областях $100\div160$ и $850\div910\text{ см}^{-1}$, отвечающие, соответственно, колебаниям катионов Na^+ и Li^+ в кубооктаэдрических пустотах и ВМК атомов кислорода вдоль полярной

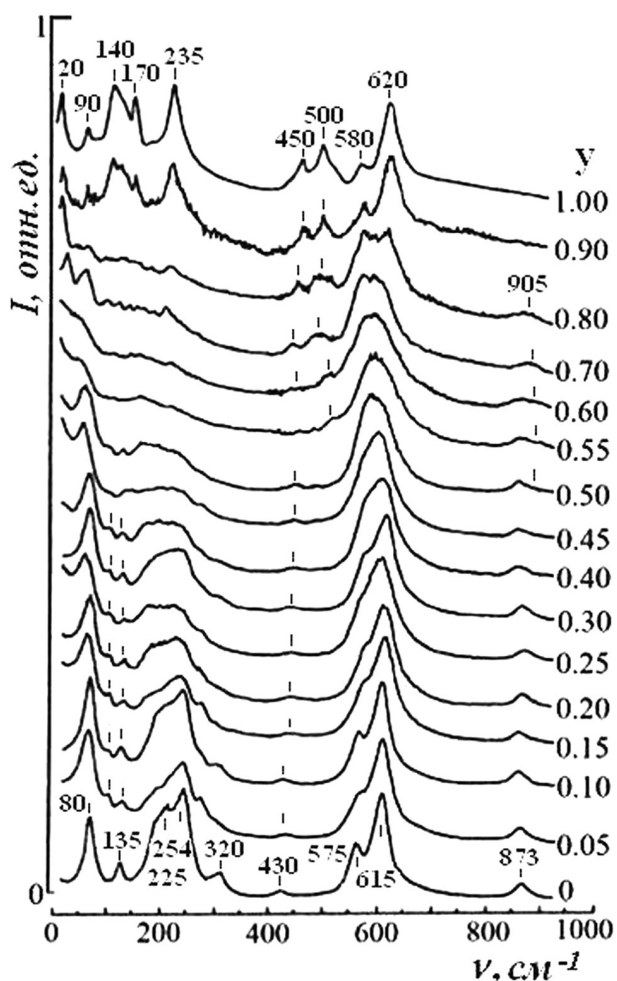


Рис. 2. Концентрационные изменения в спектрах КРС TP $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, $t = 20^\circ\text{C}$

оси, рис. 2. Это свидетельствует о более сильном изменении поляризуемости элементарной ячейки (и, соответственно, дипольного момента) при колебаниях катионов Nb^{5+} и Ta^{5+} в октаэдрах и колебаниях кислородного каркаса в целом, чем при колебаниях катионов Na^+ и Li^+ в кубооктаэдрах $\text{Li}^+(\text{Na}^+)\text{O}_{12}$. Из спектров КРС (рис. 2) видно также, что кислородные октаэдры TP $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ при $y < 0.2$ искажены незначительно и соответствуют кислородным октаэдрам сильного сегнетоэлектрика LiNbO_3 , которые близки к идеальным [8]. Спектры КРС $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ при $y < 0.2$ в области колебаний кислородных октаэдров ($550\div 650\text{ см}^{-1}$), рис. 2, практически идентичны спектру LiNbO_3 [2].

В TP $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ существует возможность (изменяя y) варьировать статическое разупорядочение катионов Nb^{5+} и Ta^{5+} и, соответственно, дипольное упорядочение в подрешетке ниобия и тантала. Это облегчает ФП в СИ состояние, а так-

же изменяет температуру ФП и степень его размытости. Таким образом, реализацию СИ ФП облегчает сильный композиционный беспорядок, как в подрешетке щелочного металла, так и в подрешетке ниобия и тантала.

При $y \rightarrow 0.5$ искажение кислородных октаэдров $\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_6$ как целого заметно возрастает, что проявляется в уширении соответствующих линий в спектре КРС в области $550\div 650\text{ см}^{-1}$, рис. 2. При этом структурная деформация всего кислородного каркаса, наиболее заметно проявляющаяся при $y \geq 0.6$ (после концентрационного ФП) в появлении новых линий в спектрах КРС в области $450\div 500\text{ см}^{-1}$ (рис. 2), по-видимому, определяется эффектами ближнего и дальнего порядка в подрешетке ниобия и тантала и неравноценностью связей $\text{Nb}-\text{O}$ и $\text{Ta}-\text{O}$ [1]. При $y \approx 0.9$ происходит ФП СЭ-АСЭ, проявляющийся в исчезновении из спектра КРС линий с частотами 873 и 905 см^{-1} , отвечающих ВМК атомов кислорода $\text{Nb}(\text{Ta})-\text{O}-\text{Nb}(\text{Ta})$ вдоль полярной оси, рис. 2. Это колебание активно в нецентросимметричной СЭ фазе и запрещено правилами отбора в центросимметричной АСЭ фазе [7]. В АСЭ фазе, согласно данным КРС, кислородные октаэдры структуры значительно искажены по сравнению с октаэдрами в СЭ фазе, о чем свидетельствует высокая интенсивность линий с частотами 450 , 500 см^{-1} , отсутствующих в спектре СЭ фазы, рис. 2. При $y \rightarrow 0.5$ не наблюдается исчезновение из спектра линий с частотами в области $100\div 160\text{ см}^{-1}$, соответствующих колебаниям катионов Na^+ и Li^+ в полиэдрах AO_{12} , рис. 2.

При $y \approx 0.5$, когда степень дальнего порядка в подрешетке Nb^{5+} и Ta^{5+} близка к нулю [1—2], наблюдаются разрывы частот некоторых линий спектра КРС (рис. 3) и появление новых линий в спектре (рис. 2). Это указывает на наличие концентрационного структурного ФП, при котором происходит кардинальная перестройка всей кристаллической структуры. Это обусловлено как изменением порядка расположения катионов Nb^{5+} и Ta^{5+} в кислородных октаэдрах $\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_6$, так и значительным искажением и изменением симметрии кислородных октаэдров. При этом, при $y \rightarrow 0.55\div 0.60$ происходит постепенное уширение и уменьшение интенсивности и размытие в крыло линии Рэля линии с частотой 80 см^{-1} , соответствующей либрациям кислородных октаэдров $\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_6$ как целого. Это свидетельствует о нарушении корреляции в либрациях октаэдров вследствие разориентации октаэдров в структуре. После концентрационного ФП, происходящего при $y \approx 0.55\div 0.60$, с увеличе-

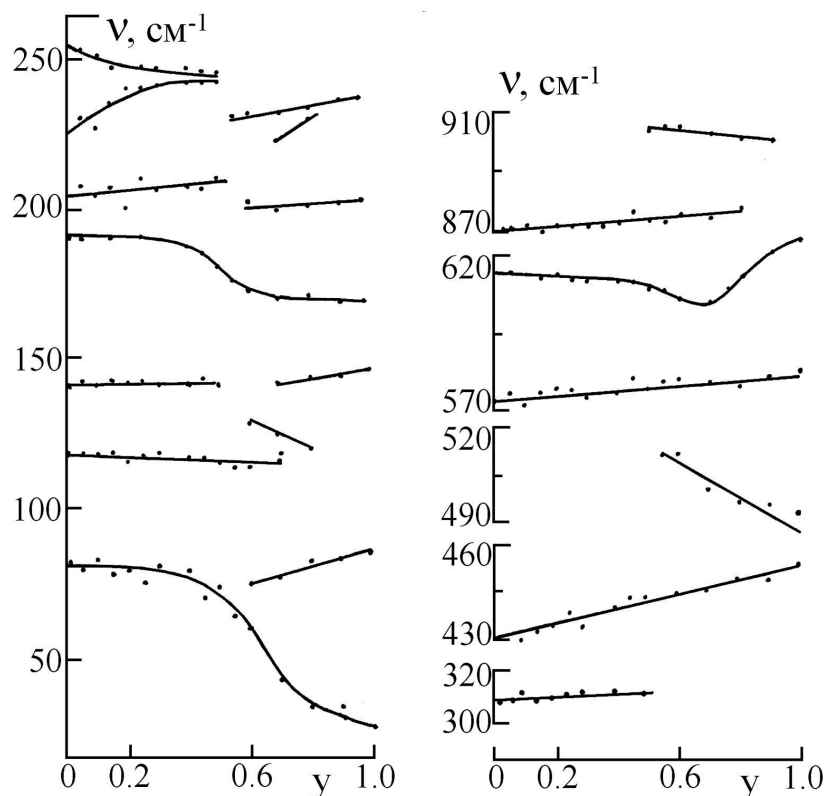


Рис. 3. Концентрационные изменения частот спектра КРС ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$

нием концентрации Ta^{5+} частота этой линии понижается, а при $y \approx 0.7$ происходит ее расщепление на две линии, рис. 2. Разориентация кислородных октаэдров как целого, а также их деформация, уверенно проявляющиеся в спектрах КРС в появлении новых линий в области $450\div 500\text{ см}^{-1}$ (рис. 2), будут увеличивать геометрические возможности для осуществления транспорта ионов Li^+ при высоких температурах.

На рис. 4 а, б, в приведены температурные изменения в спектрах КРС ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ для составов $y = 0, 0.2$ и 0.4 . Видно, что в спектрах разупорядочение структуры ТР с повышением температуры проявляется постепенно. Линии в спектре заметно уширяются, а весь спектр с повышением температуры постепенно размывается в крыло линии Рэлея. При этом наблюдаются отличия в температурном поведении разных участков спектра для керамик разного состава. Для ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{NbO}_3$ (рис. 4 а) в спектре наблюдается сохранение во всем исследованном диапазоне температур ($20\div 472\text{ }^\circ\text{C}$) линии с частотой 80 см^{-1} , соответствующей либрациям кислородных октаэдров как целого, а также линий в области $100\div 160\text{ см}^{-1}$, соответствующих колебаниям катионов Li^+ и Na^+ в кубооктаэдрах AO_{12} . В тоже время, для ТР

$\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$ и $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$, отличающихся более сильным беспорядком в подрешетке Nb^{5+} и Ta^{5+} , линия с частотой 80 см^{-1} размыта в крыло линии Рэлея уже при температурах 250 и $422\text{ }^\circ\text{C}$, рис. 4 б, в. Линия, соответствующая ВМК атомов кислорода, присутствует в спектре исследованных ТР вплоть до точки ФП в centrosymmetric ACЭ фазу, рис. 5. В ACЭ фазе эта линия отсутствует.

Энергетически выгодным является, чтобы ФП в СИ состояние осуществлялся не из упорядоченной СЭ фазы, а из дипольно разупорядоченной ACЭ фазы [1, 9]. Поэтому ФП в СИ состояние предшествует размытый ФП СЭ-ACЭ, происходящий для разных составов ТР при температурах $-100\div 360\text{ }^\circ\text{C}$ и сопровождающийся приобретением центра симметрии элементарной ячейки [1, 9]. Согласно данным [2], для составов, обогащенных ниобием, проводимость приобретает преимущественно ионный характер уже в области существования сегнетоэлектрической фазы при температурах $\sim 260\div 300\text{ }^\circ\text{C}$, что значительно ниже температуры ФП СЭ-ACЭ. Увеличение с температурой ангармонизма колебаний всех катионов и трансляционной подвижности катионов Li^+ облегчает разориентацию кислородных октаэдров. Это проявляется в

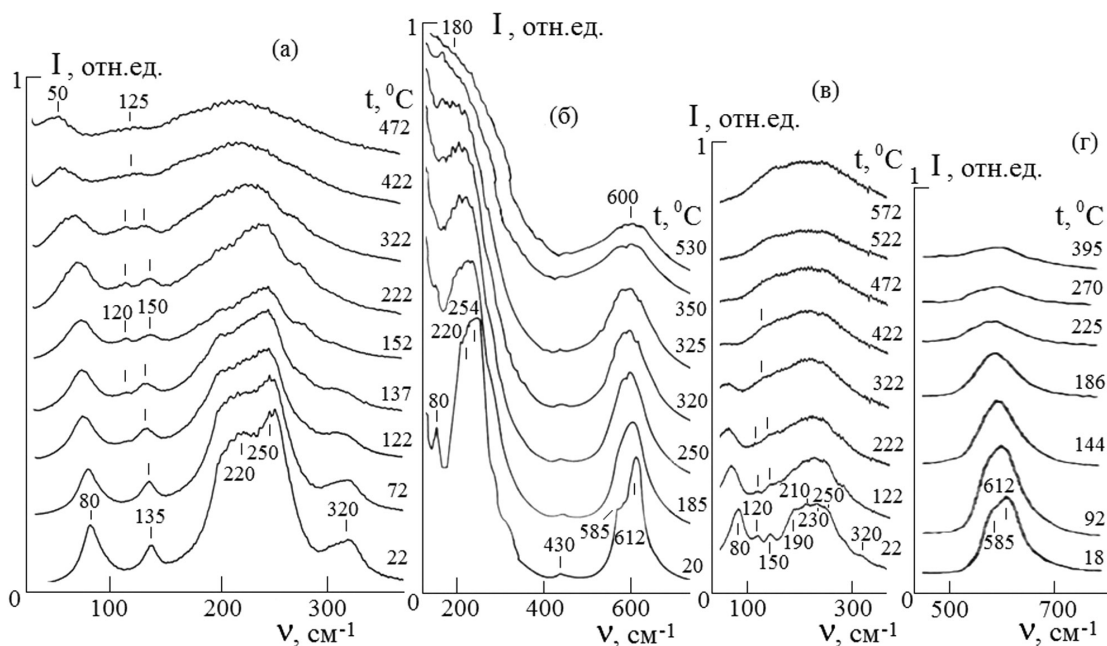


Рис. 4. Спектры КРС ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ при различных температурах: а — $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{NbO}_3$; б — $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$; в — $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$

спектрах КРС в исчезновении линии с частотой 80 см^{-1} , соответствующей либрациям октаэдров, как целого. Кроме того, в спектрах КРС с повышением температуры наблюдалось уширение и уменьшение интенсивности линий в области $100\text{—}160\text{ см}^{-1}$, отвечающих колебаниям катионов Li^+ и Na^+ в кубооктаэдрах и полное исчезновение их из спектра вблизи точки ФП в СИ состоянии, рис. 2, рис. 4. Этот факт, по нашему мнению, соответствует «плавлению» подрешетки щелочного металла при ФП в СИ состоянии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных данных следует, что реализацию суперионного ФП в ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ облегчает композиционный беспорядок как в подрешетке Li^+ и Na^+ , так и подрешетке Nb^{5+} и Ta^{5+} , а также развороты кислородных октаэдров как целого. При этом статическое разупорядочение катионов в подрешетке Nb^{5+} и Ta^{5+} , а также неравноценность связей $\text{Nb}\text{—}\text{O}$ и $\text{Ta}\text{—}\text{O}$ приводят к искажению структуры, изменению геометрии кислородных октаэдров и к смещению точки ФП СЭ-АСЭ в сторону низких температур. Увеличение с температурой ангармонизма колебаний катионов и трансляционной подвижности катионов Li^+ облегчает разориентацию кислородных октаэдров как целого. Кроме того, в спектрах КРС с повышением температуры наблюдается уширение и уменьшение интенсивности линий в области $100\text{—}160\text{ см}^{-1}$, от-

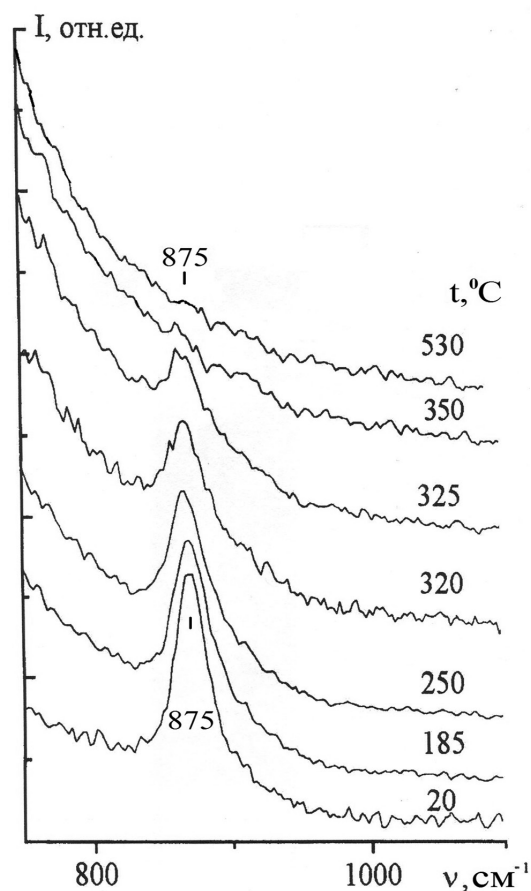


Рис. 5. Спектры КРС ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$ в области валентных мостиковых колебаний атомов кислорода В—О—В октаэдрического аниона VO_6 при различных температурах

вечающих колебаниям катионов Li^+ и Na^+ в кубооктаэдрах и полное исчезновение их из спектра вблизи точки ФП в СИ состояние. Этот факт, по нашему мнению, соответствует «плавлению» подрешетки щелочного металла при ФП в СИ состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ на поддержку ведущих научных школ НШ-1937.2012.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинин В. Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик. СПб: Наука, 2001. 350 с.

2. Палатников М. Н. Дис. ... д-ра техн. наук. Апатиты, 2011. 471 с.

3. Кравченко О. Ю., Фоменко Д. С., Резниченко Л. А. // Электронный журнал «Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы». 2010.

4. Ивлиев М. П., Раевская С. И., Кравченко О. Ю. // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 10. С. 1988.

5. Палатников М. Н., Сандлер В. А., Серебряков Ю. А. и др. // Неорганич. мат. 1992. Т. 28. № 9. С. 1995.

6. Гончаров А. Ф. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94, Вып. 11. С. 321.

7. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Калинин В. Т. // Неорганич. мат. 1998. Т. 35. № 2. С. 213.

8. Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н. и др. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 250 с.

9. Теплякова Н. А. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 2012. 24 с.

Сидоров Николай Васильевич — зав. сектором, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева; тел.: (81555) 79194, e-mail: sidorov@chemy.kolasc.net.ru

Sidorov Nikolay V. — head of the sector, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials; tel.: (81555) 79194, e-mail: sidorov@chemy.kolasc.net.ru

Палатников Михаил Николаевич — зав. лабораторией, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева; тел.: (81555) 79395, e-mail: palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Palatnikov Mikhail N. — head of the laboratory, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials; tel.: (81555) 79395, e-mail: palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Теплякова Наталья Александровна — м.н.с., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева; тел.: (81555) 79118, e-mail: tepl_na@chemy.kolasc.net.ru

Tepliyakova Natalia A. — researcher, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials; tel.: (81555) 79118, e-mail: tepl_na@chemy.kolasc.net.ru

Обрядина Екатерина Юрьевна — м.н.с., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева; тел.: (81555) 79118, e-mail: obryadina@chemy.kolasc.net.ru

Obryadina Ekaterina Yu. — researcher, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials; tel.: (81555) 79118, e-mail: obryadina@chemy.kolasc.net.ru

ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ УГЛЕРОДА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛЕНОК SiO_2 :NC-Si/Si ПО ДАННЫМ БЛИЖНЕЙ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

© 2013 В. А. Терехов¹, Д. И. Тетельбаум², С. Ю. Турищев¹, Д. Е. Спирин¹, К. Н. Панков¹, Д. Н. Нестеров¹, А. Н. Михайлов², А. И. Белов², А. В. Ершов²

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

²Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, пр. Гагарина 23, корп. 3, 603950 Нижний Новгород, Россия

Аннотация. Методом спектроскопии ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (XANES) исследовано влияние ионной имплантации углерода в пленки SiO_x/Si на их фазовый состав. Обнаружена существенная перестройка тонкой структуры XANES после имплантации углерода, зависящая от ориентации подложки. Также проявляется тонкая структура, связанная с образованием карбида кремния.

Ключевые слова: спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения, нанокристаллы кремния, тонкая структура спектров и фазовый состав, инверсия тонкой структуры спектра квантового выхода рентгеновского фотоэффекта.

ВВЕДЕНИЕ

Формирование в матрице SiO_2 нанокристаллов кремния, люминесцирующих в красной и ближней инфракрасной области (1,4—1,8 эВ) [1] — актуальное направление современной опто- и наноэлектроники. Сдвиг полосы люминесценции в более коротковолновую сторону ($h\nu > 2$ эВ) с перекрытием всего видимого диапазона расширил бы возможности использования кремниевых структур в различных устройствах оптоэлектроники. В работе [2] расширение спектрального диапазона фотолюминесценции в видимой и ультрафиолетовой области было осуществлено с помощью ионной имплантации углерода в нанесенные на подложку кремния пленки SiO_x , в которых фаза нанокристаллического кремния образуется в результате распада нестехиометрического оксида ($\text{SiO}_x \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$) при высокотемпературном отжиге. В настоящей работе методом рентгеновской спектроскопии близ краевого поглощения рентгеновских лучей (XANES), обладающей высокой чувствительностью к локальному окружению поглощающих атомов, проведено исследование фазового состава пленок SiO_x на Si после ионной имплантации углерода. Обнаружены интересные особенности, свидетельствующие о влиянии на спектры XANES химических связей кремния, в том числе связей Si-C на глубинах, превышающих толщину слоя, которая обычно счита-

ется глубиной зондирования в методе XANES, что отражает специфику применения данного метода для наноструктурированных систем.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки толщиной ~300 нм нестехиометрического оксида кремния (SiO_x) наносились на подложки кремния КДБ-0,005 (111) и КДБ-12 (100) по методике, приведенной в [2]. После чего проводилась имплантация углерода с последующим отжигом в той же атмосфере (2 ч). Дозы имплантации ($6 \cdot 10^{16}$, $9 \cdot 10^{16}$ и $1,2 \cdot 10^{17}$ см⁻²) и энергия ионов (40 кэВ) была такая же, как в работе [2].

Структуры исследовались методом XANES на синхротроне SRC университета Висконсин — Мэдисон (Стоутон, США). Регистрация XANES в области $\text{Si}L_{2,3}$ проводилась на канале MARK V с аппаратурным уширением — 0,05 эВ. Измерения спектров осуществлялись путем записи величины тока, протекающего в цепи образца при вариации энергии квантов синхротронного излучения. При таком способе регистрируется спектральная зависимость интегрального выхода фото- и оже-электронов с поверхности, который в традиционном методе XANES пропорционален коэффициенту поглощения рентгеновских лучей, зависящему от энергетической структуры атомов и их окружения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим результаты исследований SiL_{2,3} спектров XANES до и после имплантации углерода. На рис. 1 представлены спектры структур, сформированных на подложке с ориентацией (111), а на рис. 2 — спектры SiL_{2,3} «эталонных» образцов c-Si, SiO₂ и β-SiC. Толщина зондируемого методом XANES слоя для SiL_{2,3}-края, согласно [3], составляет ~ 5 нм. Так как «эталонные» образцы c-Si и β-SiC имели на поверхности слой естественного окисла SiO₂, (с толщиной порядка 1 нм), пики в районе 106 и 108 эВ на рис. 2 обусловлены присутствием этого окисла. Как видно из рис. 1, для исходной пленки мы наблюдаем типичный для стехиометрического SiO₂ спектр, что, по-видимому, также обусловлено доокислением на поверхности SiO_x до SiO₂.

После отжига этой пленки в энергетической области, начинающейся при 100 эВ и соответствующей краю поглощения элементарного кремния, наблюдается инверсная структура, т.е. вместо

обычного возрастания тока имеет место его снижение, и на спектре образуется область «провала» при 100—104 эВ. Подобная инверсия ранее нами уже наблюдалась [5] для напыленных и затем отожженных пленок SiO_x. В работе [5] это явление связывалось с тем фактом, что регистрируемый в данной методике выход электронов (ток) фактически пропорционален интенсивности электромагнитного поля рентгеновского пучка в приповерхностном слое, откуда эмитируются из образца электроны. Интенсивность поля в этом слое определяется не только падающим пучком фотонов, но и обратно рассеянным с больших глубин пучком; при наличии в пленке нановключений, состав и оптические свойства которых отличаются от матрицы. Амплитуда и фаза обратно рассеянного пучка, в свою очередь, определяются несколькими процессами: упругим рассеянием фотонов, поглощением первичного и рассеянного пучков, отражением (в общем случае многократным) от внутренних гетерограниц. Каждый из этих факторов

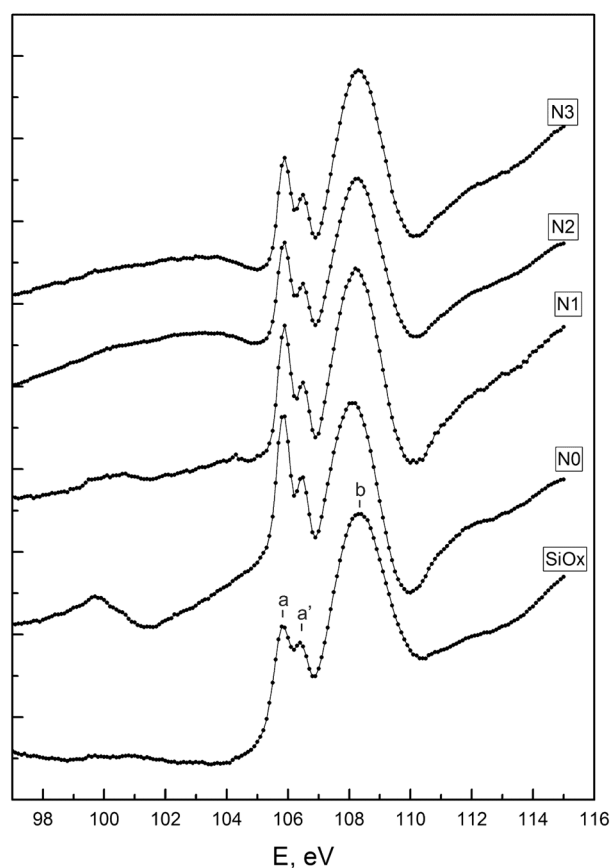


Рис. 1. Si L_{2,3} XANES спектры структур SiO_x (111). SiO_x — исходная пленка, N0 — пленка без имплантации и отжига, N1 — после имплантации $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и отжига, N2 — имплантация $D = 9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и отжига, N3 — имплантация $D = 1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и отжиг

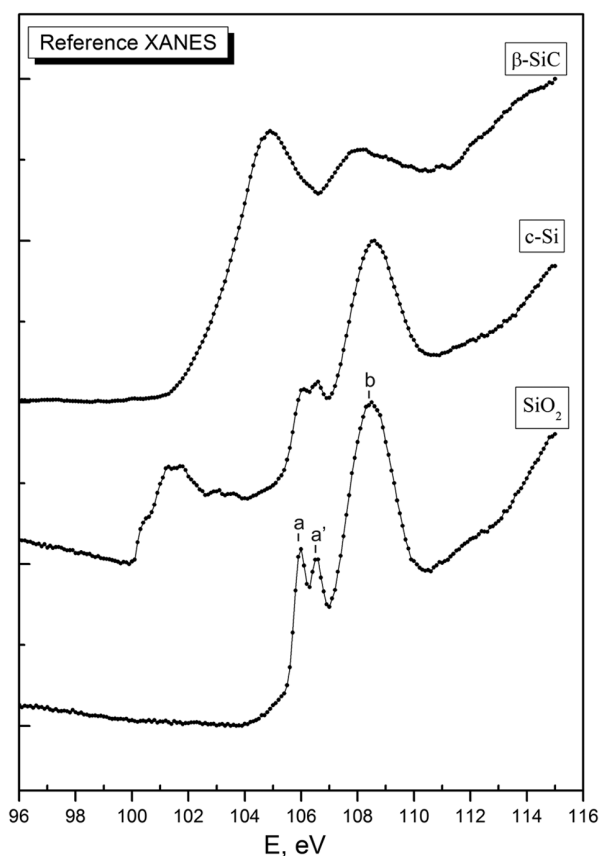


Рис. 2. Si L_{2,3} XANES спектры эталонов

в случае нанокompозитной системы зависит от элементного и фазового состава, концентрации, размера и формы нановключений, их распределения по глубине. При энергиях квантов, при которых становится возможной ионизация определенной оболочки атомов (когда обычно в случае однородных образцов наблюдается скачок тока), в нанокompозитной системе возможно как усиление, так и ослабление выхода электронов, в зависимости от относительного вклада тех или иных процессов. В нашем случае, по-видимому, основную роль в формировании «провала» в области, соответствующей краю поглощения $SiL_{2,3}$, играет ослабление обратного потока квантов вблизи поверхности вследствие усиления поглощения первичного и обратно рассеянного пучков при наличии нанокристаллов кремния под поверхностным слоем SiO_2 . Кроме того, в образовании провала в спектре XANES в области края поглощения атомов, входящих в состав наночастиц, может оказывать существенное влияние аномальное упругое рассеяние [6], сечение которого имеет резкий минимум при совпадении энергии фотона и энергии ионизации основного уровня.

Как видно из рис. 1, после имплантации углерода для образцов с ориентацией подложки (111) инверсия исчезает. (Ее следы сохраняются лишь в виде перегиба кривой при энергии $\sim 100,0$ эВ). Исчезновение инверсии свидетельствует об изменении фазового состава (и, соответственно, оптических свойств пленки). Действительно, если элементарный кремний связывается с углеродом, «провал», обусловленный краем поглощения $SiL_{2,3}$ в элементарном кремнии, должен стать менее выраженным или исчезнуть. Увеличение дозы для данной ориентации подложки не приводит к существенным изменениям в форме спектра.

В случае облучения C^+ пленок, нанесенных на подложку кремния с ориентацией (100), спектры XANES в области 100—105 эВ до и после отжига практически не отличаются от таковых для ориентации (111). В этом случае также при минимальной дозе C^+ ($6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) инверсия в области 100—105 эВ, связанная с присутствием элементарного кремния, исчезает (рис. 3). Однако, в отличие от ориентации (111), в данном случае «провал» (инверсия) наблюдается в области 105—112 эВ (где для эталонного образца и пленки SiO_2 , нанесенной на Si, расположены пики, обусловленные связями Si с кислородом в диоксиде кремния). С ростом дозы C^+ инверсия становится менее выраженной, и при дозе $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ указанная об-

ласть спектра принимает почти «нормальный» вид. При дозе $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ инверсия ослабляется, а спектр приближается к «нормальному» также и с уменьшением угла скольжения рентгеновского пучка (рис. 4). Так как изменение угла скольжения излучения должно приводить к вариации эффективной толщины взаимодействия излучения с материалом пленки, то последнее обстоятельство свидетельствует о том, что инверсия связана с особенностями структурного и фазового состояния пленки в заглубленных слоях, расположенных за пределами окисленного при отжиге слоя. Обращает на себя внимание, что в образце с минимальной дозой имплантации при всех углах скольжения (рис. 3 и 4) в $SiL_{2,3}$ — спектрах наблюдается заметно выраженная особенность при $E \sim 105$ эВ, что соответствует положению главного максимума спектра в карбиде кремния (рис. 2) и свидетельствует об его образовании в толще пленки SiO_2 . В меньшей степени эта особенность проявляется в образце с большей дозой имплантации ($D = 9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) (рис. 3).

По аналогии с рассмотренной выше инверсией в области 100—105 эВ можно считать, что инверсия в области 105—112 эВ обусловлена особенностями наноструктуры, влияющими на поведение обратно рассеянного пучка. Поглощение рентгеновских квантов с энергиями, соответствующими краю поглощения $SiL_{2,3}$ кремния, связанного с кислородом и углеродом, приводит к ослаблению обратно рассеянного пучка, что вызывает уменьшение интенсивности выхода электронов и фиксируется как «провал» в спектре. (Заметим, что экстремумы в спектре эталонного образца, обусловленные фазой β -SiC, попадают в ту же область энергий, где расположены экстремумы от SiO_2 , см. рис. 3). Существенную роль в поглощении обратного рассеянного излучения слоем чистого SiO_2 , находящегося между поверхностью и слоем в котором располагаются рассеивающие нанокристаллы, демонстрирует разностный спектр между спектрами снятыми при углах скольжения 60° и 90° (рис. 4). Этот спектр практически совпадает со спектром поглощения в SiO_2 (рис. 2). Однако возникает вопрос: почему «провал» существует только при дозе углерода $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и только для ориентации (100)? По-видимому, инверсия может иметь место лишь при определенном сочетании условий, связанных со структурно-фазовым состоянием обратно рассеивающего фотона слоя. Одним из таких условий, вероятно, является соизмеримость размеров нановключений, с одной стороны, и промежутков

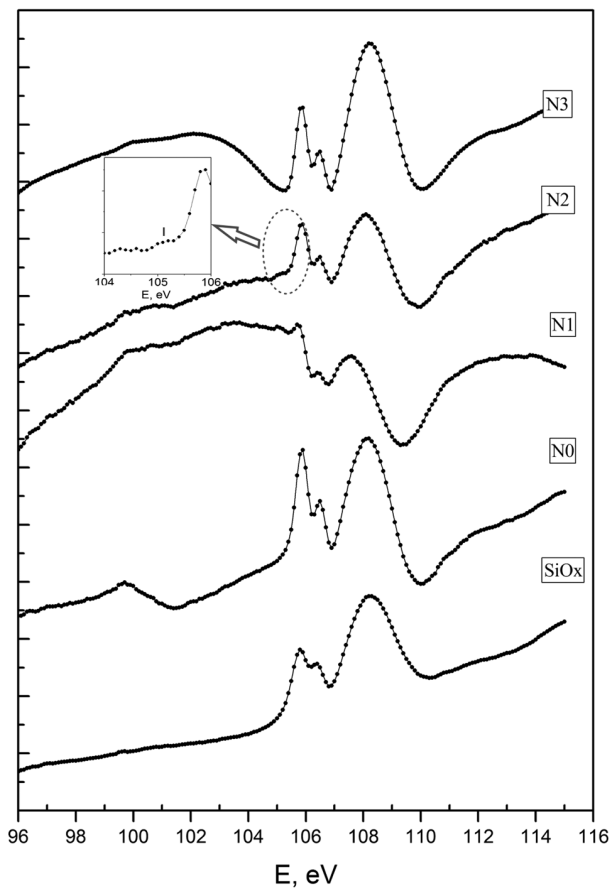


Рис. 3. Si $L_{2,3}$ XANES спектры структур SiO_x (100). SiO_x — исходная пленка, N0 — пленка без имплантации и отжига, N1 — после имплантации $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ мс}^{-2}$ и отжига, N2 — имплантация $D = 9 \cdot 10^{16} \text{ мс}^{-2}$ и отжига, N3 — имплантация $D = 1,2 \cdot 10^{17} \text{ мс}^{-2}$ и отжиг

между ними, с другой. Например, в [7], где исследовались наноструктуры SiO₂:nc-Si, полученные путем имплантации Si⁺ в SiO₂, инверсии вблизи края поглощения Si $L_{2,3}$ не наблюдалось. В тех структурах объемная доля нанокристаллов Si была достаточно низкой — порядка 10 %, так что расстояние между нанокристаллами было больше, чем в настоящей работе и нанокристаллы кремния находились уже в поверхностных слоях SiO₂ без промежуточного слоя чистого SiO₂. Конкретные условия, приводящие к явлению инверсии, еще подлежат изучению.

С чем связано различие в поведении спектров для двух ориентаций подложки? В [8] нами было установлено, что в образцах, аналогичных использованным в данной работе, нанокристаллы Si ориентированы не хаотически, и их преимущественная ориентация совпадает с ориентацией подложки; ориентация нанокристаллов влияет на оптические свойства наноструктур вследствие

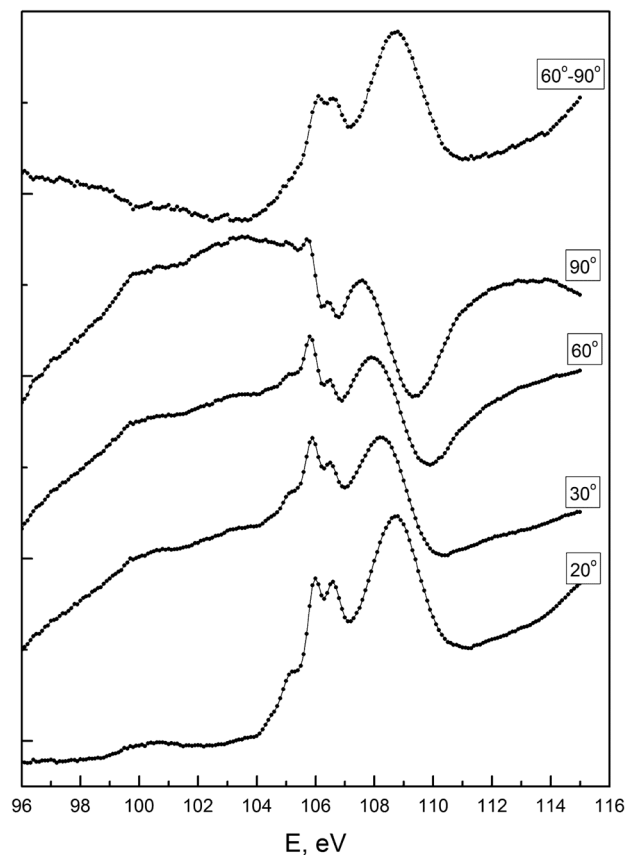


Рис. 4. Si $L_{2,3}$ XANES спектры образца N1 ($D = 6 \cdot 10^{16} \text{ мс}^{-2}$) на подложке (100) при разных углах скольжения, а также разностный спектр (60°—90°)

анизотропии оптических констант и является причиной различия в интенсивности обратно рассеянного рентгеновского пучка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в настоящей работе и в [4, 5] результаты показывают, что при интерпретации спектров XANES наноструктурированных систем необходимо учитывать вклад не только прямого, но и обратно рассеянного рентгеновского пучка. Это обстоятельство, с одной стороны, усложняет интерпретацию спектров, а с другой — создает дополнительные диагностические возможности для анализа структуры и морфологии подобных систем неразрушающим методом XANES. Однако практическая реализация этих возможностей требует проведения дополнительных исследований.

Результаты работы подтверждают формирование нановключений карбида кремния при облучении пленок SiO_x ионами углерода.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.132.21.1682.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yi L. X., Heitmann J., Scholz R., et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. № 22. P. 4248—4250.
2. Белов А. И., Михайлов А. Н., Тетельбаум Д. И. // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. Вып. 11. С. 1498—1503.
3. Kasrai M., Lennard W. N., Tan K. H. // Appl. Surf. Science. 1996. V. 99. P. 303—312.
4. Терехов В. А., Турищев С. Ю., Панков К. Н. // По-

верхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. 2011. № 10. С. 46—55.

5. Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Pankov K. N. // Surf. Interface Anal. 2010. V. 42. P. 891—896/
6. Хонперский А. Н., Явна В. А. Аномальное упругое рассеяние рентгеновского фотона атомом. СКНЦ ВШ. Ростов-на-Дону, 2002. 168 с.
7. Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Kashkarov V. M. // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 2007. Vol. 38. № 1—2. P. 16—20.
8. Терехов В. А., Тетельбаум Д. И., Занин И. Е. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2012. № 4. С. 54—59.

Терехов Владимир Андреевич — д. ф.-мат. н., профессор, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Terekhov Vladimir A. — grand PhD (Phys.-Math.), professor, Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Тетельбаум Давид Исаакович — д.ф.-мат.н., профессор, в.н.с., Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского; тел.: (831) 4623188, e-mail: tetelbaum@phys.unn.ru

Tetelbaum David I. — grand PhD (Phys.-Math.), professor, leading research scientist, Physico-Technical Research Institute of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod; tel.: (831) 4623188, e-mail: tetelbaum@phys.unn.ru

Турищев Сергей Юрьевич — к.ф.-мат.н., с.н.с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Turishchev Sergey Yu. — PhD (Phys.-Math.), senior researcher, Department of Solid State Physics and nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Спирин Дмитрий Евгеньевич — аспирант, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Spirin Dmitry E. — the postgraduate student, Department of Solid State Physics and nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Панков Константин Николаевич — к. ф.-мат. н., м.н.с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Pankov Konstantin N. — PhD (Phys.-Math.), junior researcher, Department of Solid State Physics and nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Нестеров Дмитрий Николаевич — аспирант, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Nesterov Dmitriy N. — the postgraduate student, Department of Solid State Physics and nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Михайлов Алексей Николаевич — к.ф.-мат.н., с.н.с., Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского; тел.: (831) 4623188, e-mail: mian@nifti.unn.ru

Mikhaylov Alexey N. — PhD (Phys.-Math.), senior research scientist, Physico-Technical Research Institute of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod; tel.: (831) 4623188, e-mail: mian@nifti.unn.ru

Белов Алексей Иванович — к.ф.-мат.н., м.н.с., Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского; тел.: (831) 4623188, e-mail: belov@nifti.unn.ru

Belov Alexey I. — PhD (Phys.-Math.), junior researcher, Physico-Technical Research Institute of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod; tel.: (831) 4623188, e-mail: belov@nifti.unn.ru

Ершов Алексей Валентинович — к.ф.-мат.н., доцент,
Научно-исследовательский физико-технический инсти-
тут Нижегородского государственного университета им.
Н. И. Лобачевского; тел.: (831) 4623188, e-mail: [ershov@](mailto:ershov@phys.unn.ru)
phys.unn.ru

Ershov Alexey V. — PhD (Phys.–Math.), associate
professor, Physico-Technical Research Institute of
Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod; tel.:
(831) 4623188, e-mail: ershov@phys.unn.ru

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МАССИВОВ СУБМИКРОННЫХ СТОЛБИКОВ НИКЕЛЯ В МАТРИЦЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ МИКРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

© 2013 С. Ю. Туришев¹, Е. В. Парина¹, Ю. А. Федотова²,
А. В. Мазаник³, А. К. Федотов³, П. Ю. Апель⁴

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

²Национальный Центр физики частиц и высоких энергий БГУ, ул. Богдановича 153-206, 220040 Минск, Беларусь

³Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, Минск 20030, Беларусь

⁴Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио Кюри 6, 141980 Московская область, Дубна, Россия

Поступила в редакцию 31.12.2012 г.

Аннотация. Массивы столбиков Ni диаметром ~ 500 нм в матрице SiO₂, сформированных при помощи трековой технологии, исследовались методами растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и фотоэмиссионной электронной микроскопии с использованием высокоинтенсивного синхротронного излучения. Показано, что с применением технологии темплатно-ассистированного синтеза на основе электрохимического осаждения металлического никеля, столбики металла формируются случайным образом и преимущественно группами, внутри которых они в основном соединены тонкими перегородками шириной ~ 50 нм. Формирование столбиков также сопровождается образованием «шляпки», отстоящей от поверхности матрицы диоксида кремния. Получены микроскопические данные по распределению остаточной намагниченности.

Ключевые слова: магнитные материалы, трековая технология, растровая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия и фотоэмиссионная электронная микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается устойчивый рост затрат на производство нанoeлектронных приборов, что приводит к поиску новых альтернативных электронных технологий, позволяющих уменьшать размеры приборных структур до нанометровых, в том числе на основе темплатно-ассистированного синтеза [1—2]. Разработка технологии синтеза и применения композиционных/многослойных наноструктур на темплатной основе в качестве альтернативы стандартным литографическим методам в микро- и нанoeлектронике интенсивно развивается во многих странах. Это обусловлено тем, что научной основой предлагаемой технологии являются физико-химические процессы в высоко скоррелированных спинтронных наносистемах [1—3]. Таким образом, проблема разработки физико-технологических основ темплатного синтеза на полупроводниковых подложках массивов наноструктур, проявляющих эффект гигантского магнитосопротивления и

специфических магнитных свойств, с возможностью электрической подстройки последних, является весьма актуальной [4—6].

Целью данной работы являлась характеристика морфологии массивов субмикронных столбиков никеля, сформированных в матрице SiO₂, методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и фотоэмиссионной электронной микроскопии с использованием высокоинтенсивного синхротронного излучения (РЕЕМ — Photoemission Electron Microscopy).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Массивы столбиков никеля были сформированы электрохимическим осаждением из раствора NiSO₄ в поры субмикронного диаметра, созданные селективным химическим травлением треков после облучения тяжелыми быстрыми ионами ¹⁹⁷Au²⁶⁺ с энергией 350 МэВ и флюенсом 5·10⁸ см⁻². Слой SiO₂ толщиной 700 нм был получен посредством термического окисления (1100 °С, 10 ч, чистый кис-

лород) пластин кремния марки КЭФ 4,5 (ориентация поверхности (100)). Более детально методика формирования массивов наностолбиков никеля описана в [5].

Образцы исследовались методом растровой (сканирующей) электронной микроскопии (РЭМ) на приборе LEO1455-VP и методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе SolverPro.

С применением высокоинтенсивного синхротронного (ондуляторного) излучения накопительного кольца BESSY II Гельмгольц центра — Берлин (интенсивность синхротронного излучения $\sim 10^{22}$ фот/сек) был использован метод фотоэмиссионной электронной микроскопии РЕЕМ [7]. Данные РЕЕМ были получены путем регистрации электронного выхода в области ближней тонкой структуры $L_{2,3}$ края рентгеновского поглощения никеля (XANES — X-ray Absorption Near Edge Structure) с использованием излучения круговой поляризации и с разрешением по энергии сканирования 0,1 эВ. Измерения проводились при комнатной температуре. Для изучения морфологии поверхности, а также транспортных свойств путем регистрации распределения остаточной намагниченности (с использованием эффекта магнитного циркулярного дихроизма регистрация распределения остаточной намагниченности наблюдаемого поля зрения) использовалось поле зрения 10 мкм. Остаточное давление в камере составило 10^{-10} Торр, оценочная глубина информативного слоя (глубина выхода регистрируемых фотоэлектронов) ~ 10 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований морфологии поверхности и сколов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) поверхности сформированных образцов приведены на рис. 1. Согласно информации, полученной при изучении микроскопических изображений скола и поверхности, следует отметить, что столбики металла распределены в целом равномерно по поверхности (рис. 1 *a*) со средним покрытием 20 столбиков на 50 мкм^2 .

Нетрудно заметить, что в сформированных «грибообразных» столбиках имеются два основных морфологических элемента — полусферическая «шляпка», лежащая на поверхности, и «ножка» конусообразной формы, расположенная в матрице SiO_2 . При этом средний размер сформированных столбиков составляет $\sim 100\text{—}150$ нм в основании «ножки» (на границе с кремнием), ~ 250 нм — в диаметре «ножки» у поверхности темплата SiO_2 при диаметре «шляпки» столбика ~ 500 нм. Явно

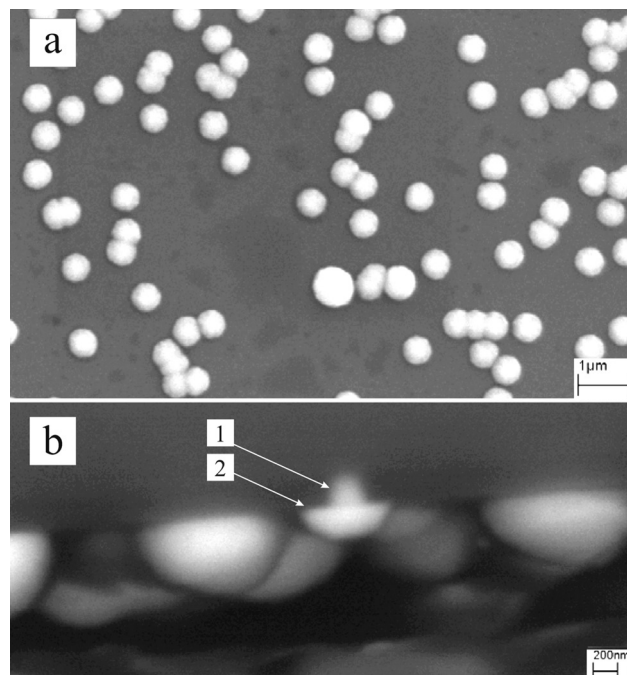


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности (*a*) массива столбиков никеля в матрице SiO_2 , и скола (*b*) исследуемого образца, содержащего столбики никеля (1 — «ножка» столбика, 2 — «шляпка» столбика)

конусообразная форма «ножки» столбика коррелирует с данными [5] и соответствует геометрии сформированной поры в матрице SiO_2 , заполняемой металлом [5].

Морфология поверхности по данным метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) представлена на рис. 2. Приведенное изображение подтверждает результат, полученный методом растровой электронной микроскопии, тем не менее, можно отметить, что, согласно данным РЭМ и АСМ, столбики формируются отдельно друг от друга.

Результаты исследования морфологии поверхности и микроскопического распределения остаточной намагниченности, полученные методом РЕЕМ, приведены на рис. 3. Это распределение позволяет отметить, что магнитные образования

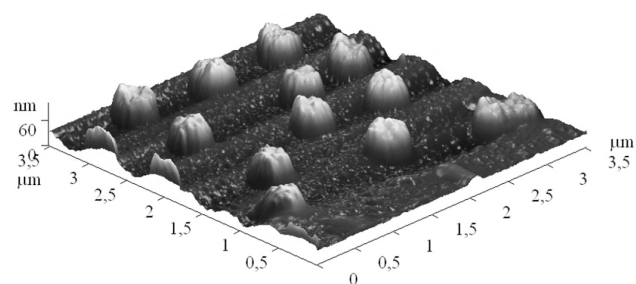


Рис. 2. АСМ изображения поверхностной части массива субмикронных столбиков никеля в матрице SiO_2

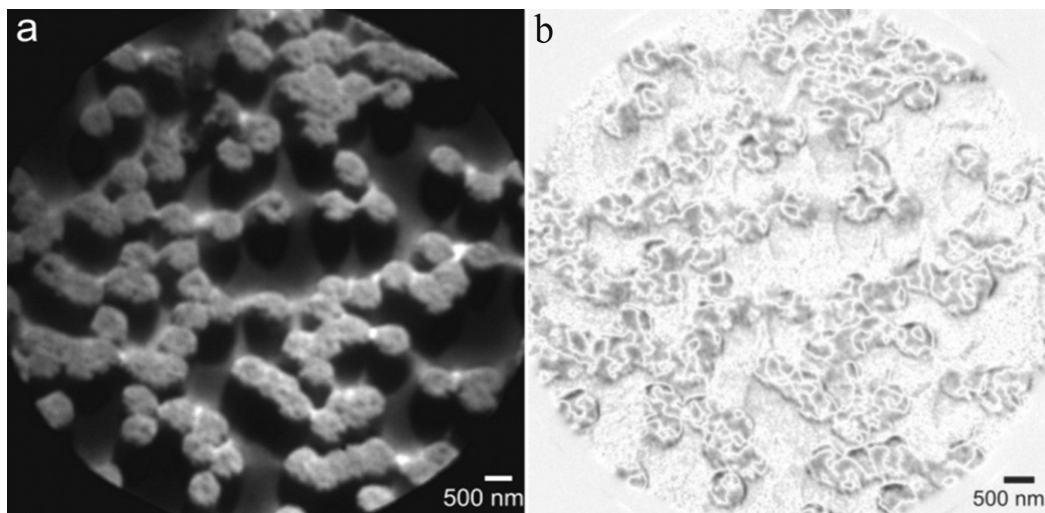


Рис. 3. РЕЕМ изображение морфологии (а) сформированных столбиков никеля в матрице SiO_2 совместно с распределением остаточной намагниченности (b)

из никеля на поверхности темплата не совсем совпадают с данными электронной и атомно-силовой микроскопии. Как видно, столбики формируются как единично, так и группами, от трех до свыше пятнадцати, образуя группировки размером, не превышающие 7 мкм, в которых, тем не менее, можно выделить и отдельные столбики с тем же диаметром шляпок ~ 500 нм. Необходимо отметить, что все столбики в упомянутых группировках соединены перегородками длиной до 300 нм и шириной менее 50 нм (рис. 3). Изображение РЕЕМ формируется при сканировании (изменении) энергии налетающих фотонов синхротронного излучения [7]. Полученное изображение зарегистрировано при энергии, соответствующей краю поглощения металлического никеля (852,9 эВ [8]), в отличие от оксида никеля NiO (энергия края поглощения 853,2 [8]). Соответственно, имея в данном случае изображение химического контраста, полученное при энергии указанного выше края поглощения, можно говорить о том, что исследованные столбики состоят из металлического никеля, ограниченные матрицей оксида кремния. Распределение остаточной намагниченности также регистрировалось с того же участка поверхности образца и в поле зрения микроскопа 10 мкм. Принимая во внимание факт регистрации изображения, приведенного на рис. 3 (b) при комнатной температуре и в отсутствии внешних магнитных полей, распределение остаточной намагниченности поверхности образца с распределенными столбиками Ni в матрице SiO_2 в целом нейтрально.

Анализ данных химического контраста интерфейса столбик/столбик (Ni/Ni), иначе соединительной перегородки (рис. 4 a), формирование которого отмечено во всех случаях неединичных столбиков (в группировках), показывает следующее. Образующийся Ni/Ni интерфейс (перегородки) также представляет собой металлический никель.

Распределение остаточной намагниченности (рис. 4 b) в единичном столбике, как и в поле зрения 20 мкм (рис. 3 b), в целом свойственно металлическому никелю. Тем не менее, отметим, что в области перегородки Ni/Ni интерфейса (рис. 4 б) встречается нулевое распределение остаточной намагниченности, что требует дополнительного изучения.

Проведенный выше анализ указывает на то, что, поскольку обнаруженные методом РЕЕМ перегородки между «шляпками» никелевых столбиков в группах не фиксируются методами АСМ, РЭМ (и EDX), они могут быть обусловлены остаточным тонким слоем никельсодержащей фазы, сформированной на поверхности темплата в процессе электрохимического заполнения пор.

ВЫВОДЫ

С применением ряда микроскопических методов показано формирование массивов столбиков металлического никеля с диаметром ~ 500 нм при их электрохимическом осаждении из раствора NiSO_4 в поры субмикронного диаметра, созданные трековым методом в матрице SiO_2 .

В работе продемонстрирована эффективность применения метода фотоэмиссионной электронной

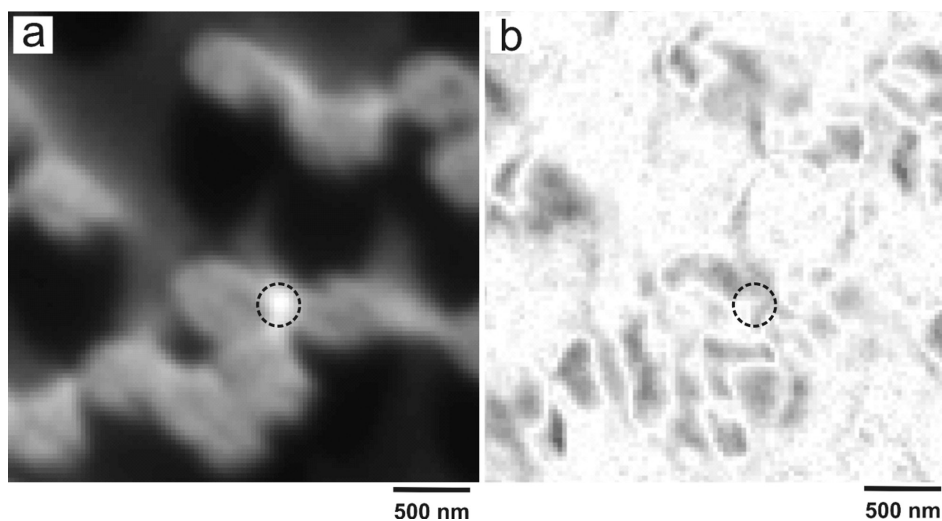


Рис. 4. РЕЕМ изображение морфологии (а) сформированных столбиков никеля в области перегородки (интерфейс Ni/Ni), распределение остаточной намагниченности в той же области (б)

микроскопии (РЕЕМ) с использованием высокоинтенсивного синхротронного (ондуляторного) излучения для характеристики массивов субмикронных столбиков никеля в матрице SiO₂ и распределения магнитного контраста по поверхности темплата.

Показано, что столбики металла формируются преимущественно группами, внутри которых они в основном соединены перегородками шириной ~50 нм (интерфейс Ni/Ni). Полученные при комнатной температуре данные по распределению остаточной намагниченности на поверхности образца подтверждают формирование соединенных перегородками столбиков никеля в матрице диэлектрика.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ № 12-02-31702, Гранта БРФФИ-ОИЯИ №Ф11Д-005 и при поддержке ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы» Республики Беларусь (задание 2.4.08).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Imry Y.*, in: *Nanostructures and Mesoscopic Systems*, Eds. W.P. Kirk, M.A. Reed, Academic, New York 1992. P. 11.
2. *Shang H., Cao G.*, in: *Springer Handbook of Nanotechnology*, Ed. B. Brushan, Springer, Berlin 2007. P. 161.
3. *Fink D., Sinha D., Opitz-Coutureau J., et al.* in: *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures (Reviews and Short Notes to Nanomeeting. 2005, Minsk, Belarus 2005)*, Eds. V. E. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin, World Scientific, Singapore, 2005. P. 474.
4. *Fedotova J., Ivanou D., Ivanova Y., et al.* // *Acta Physica Polonica A*. 2011. V. 120. P. 133—135.
5. *Ivanova Yu. A., Ivanou D. K., Fedotov A. K., et al.* // *J Mater Sci*. 2007. V. 42. P. 9163—9169.
6. *Seifarth O., Krennek R., Tokarev I., et al.* // *Thin Solid Films*. 2007. V. 515. 16. P. 6552—6556.
7. Рентгеновская оптика и микроскопия: Пер. с англ. / под ред. Г. Шмаля и Д. Рудольфа. М.: Мир, 1987. 464 с.
8. *Regan T. J., Ohldag H., Stamm C., et al.* // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 64. P. 214422.

Турищев Сергей Юрьевич — к.ф.-мат.н., с.н.с., кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Паринова Е. В. — аспирант, Воронежский государственный университет; e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Федотова Ю. А. — к.ф.-мат.н., зав. лабораторией, Национальный Центр физики частиц и высоких энергий БГУ; e-mail: fedotov@bsu.by

Turishchev Sergey Yu. — PhD (Phys.–Math.), senior researcher, Department of Solid State Physics and nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Parinova E. V. — the postgraduate student, Voronezh State University, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Fedotova J. A. — PhD (Phys.–Math.), head of Laboratory, National Center of Particles and High Energy Particles of Belarusian State University; e-mail: fedotov@bsu.by

Мазаник А. В. — к.ф.-мат.н., доцент, Белорусский государственный университет; e-mail: fedotov@bsu.by

Федотов А. К. — д.ф.-мат.н., профессор, Белорусский государственный университет; e-mail: fedotov@bsu.by

Апель П. Ю. — д.х.н., заместитель начальника Центра прикладной физики, Объединенный институт ядерных исследований; e-mail: apel@nrmail.jinr.ru

Mazanik A. V. — PhD (Phys.–Math.), associate professor, Belarusian State University; e-mail: fedotov@bsu.by

Fedotov A. K. — grand PhD (Phys.–Math.), ptofessor, Belarusian State University; e-mail: fedotov@bsu.by

Apel P. Yu. — grand PhD (Chem.), the deputy of the head of Applied Physics Center Joint Institute for Nuclear Research; e-mail: apel@nrmail.jinr.ru

ФРАКТАЛЬНАЯ КОАГУЛЯЦИЯ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ГИДРАТИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ ДОПИРОВАННЫХ УНТ

© 2013 Л. А. Битюцкая¹, П. А. Головинский², Д. А. Жукалин¹,
Е. В. Алексева², С. В. Авилов¹, А. Н. Лукин¹

¹ Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006, Воронеж, Россия

² Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
ул. 20-летия Октября 84, 394006, Воронеж, Россия

Аннотация: При исследовании раннего структурообразования в дисперсных гидратированных системах на основе ионогенных реагентов, допированных углеродными нанотрубками (УНТ): $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$, $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$, портландцемент – $\text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$, выявлено, что ядра коагуляции имеют характеристическую фрактальную морфологию. Методом ИК-спектроскопии для фрактальных агрегатов обнаружено слабое взаимодействие ионного реагента и УНТ. Для интерпретации экспериментальных данных использован метод итерированных аффинных преобразований.

Ключевые слова: дисперсность, гидратация, коллоидный, коагуляция, гетерогенность, самоорганизация, фрактал, аффинность, преобразование, нанокompозиты, допирование, углеродные нанотрубки

ВВЕДЕНИЕ

Минеральные дисперсные и ультрадисперсные системы, используемые для создания минеральных композитов, представляют собой сложные гетерофазные системы, структура которых зависит от концентрации компонентов, размеров и формы дисперсных частиц, толщины жидких прослоек, межчастичных расстояний и внешних воздействий [1, 2].

Параметрическая сложность дисперсных систем возрастает при наномодифицировании. В последнее время для наномодифицирования используются углеродные наноматериалы — УНТ, фуллерены и их производные. При оценке результатов допирования актуален выбор методики наномодифицирования, определяющей успех и достоверность результата. Допирование дисперсных систем УНТ часто проводят по классической методике добавкой сухого допирующего материала с заданной весовой концентрацией. Однако при таком способе введения нанодобавок возникает проблема равномерного распределения УНТ в объеме дисперсной фазы [3, 4]. И как результат — слабое проявление или отсутствие эффектов допирования. Наиболее достоверные результаты при создании нанокompозитов получают при использовании суспензий УНТ в воде и органических жидкостях с

добавками ПАВ [5]. Такой способ внесения УНТ позволяет также решить ключевую проблему формирования нанокompозитов: идентификацию раннего структурообразования нанокompозитного материала, допированного УНТ как результата самоорганизованного процесса [6, 7].

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование и моделирование раннего структурообразования высококонцентрированных минеральных дисперсных систем, допированных УНТ, полученных из коллоидных растворов. Для интерпретации экспериментальных результатов предлагается фрактальный подход, используемый для описания структур и явлений переноса в самоорганизованных системах [7—9].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения раннего структурообразования минеральных вяжущих веществ при допировании УНТ в качестве исходных объектов исследования были выбраны типичные фазы сухой строительной смеси (ССС): чистые компоненты марки х.ч. — двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; гипс $\text{CaSO}_4 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$; механоактивированный диоксид кремния $\text{SiO}_2 \cdot m(\text{H}_2\text{O})$ и сложная полиминеральная дисперсная композиция — механоактивированный портландцемент $\cdot m(\text{H}_2\text{O})$, соответ-

ствующий требованиям ГОСТ10178-85, с преобладанием по химическому составу оксида кальция CaO (64,27 %), и оксида кремния SiO_2 (19,97 %). Эти ионогенные компоненты легко гидратируют и являются вяжущими. Для допирования использовались УНТ, полученные электро-дуговым методом.

Исследование коагуляции и структурирования при допировании минеральных компонентов углеродными нанотрубками (УНТ) проводилось в гомогенной среде смешением разбавленных коллоидных растворов исходных веществ с последующим испарением диспергирующей среды — воды.

Исходные минеральные компоненты предварительно измельчались в агатовой ступке и фракционировались через металлочные сита до удельных поверхностей $S_{уд} \approx 300 \text{ кг/м}^2$. Разбавленные водные коллоидные растворы диоксида кремния, двухкальциевого силиката, гипса и портландцемента приготавливались из активированных порошков методом седиментации. Коллоидная водная взвесь УНТ приготавливалась предварительным ультразвуковым диспергированием взвеси на диспергаторе УЗДН-2Т в течение 2 минут с последующей седиментацией крупных агрегатов в течение 24 часов.

Размер частиц в разбавленных коллоидных растворах минеральных компонентов контролировался методом динамического и статического рассеяния света на спектрометре PhotoCore Complex. Коллоидные растворы представляли собой полидисперсные системы со средним размером частиц 200 нм и содержанием наноагрегатов: $\text{SiO}_2 \sim 2 \text{ нм}$ (18 %); $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \sim 2 \text{ нм}$ (27 %); $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O} \sim 4 \text{ нм}$ (53%); ПЦ500-ДО $\sim 2 \text{ нм}$ (23 %).

Смесь коллоидных растворов минеральных компонентов и УНТ наносилась на полированные монокристаллические кремниевые подложки. В процессе испарения диспергирующей среды (воды) при $T = 293 \text{ К}$ происходил переход разбавленного коллоидного раствора в высококонцентрированную дисперсную систему [1, 10]. Морфология слоев самопроизвольно образованных структур изучалась методами оптической (NU-2E) и электронной микроскопией (JOEL JSM-6380). ИК спектроскопия осуществлялась на приборе BRUKER.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение самопроизвольного структурирования из смеси коллоидных растворов минеральный компонент — УНТ проводилось сравнением со структурированием исходных коллоидных растворов. При одинаковых условиях формирования микроструктура всех исходных минеральных компонентов представляла конгломерат дисперсных частиц с характерной морфологией исследуемых реагентов (рис. 2—5 *a*), а микроструктура УНТ представляет собой совокупность хаотических фрактальных агрегатов типа Витена-Сандерра (рис. 1) [8].

При критической концентрации УНТ в коллоидных смесях систем $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$, $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$, портландцемент — $\text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$ происходит неклассический тип взаимодействия компонентов. Это взаимодействие сопровождается двумя эффектами — диспергированием минерального компонента и образованием композитных фрактальных структур

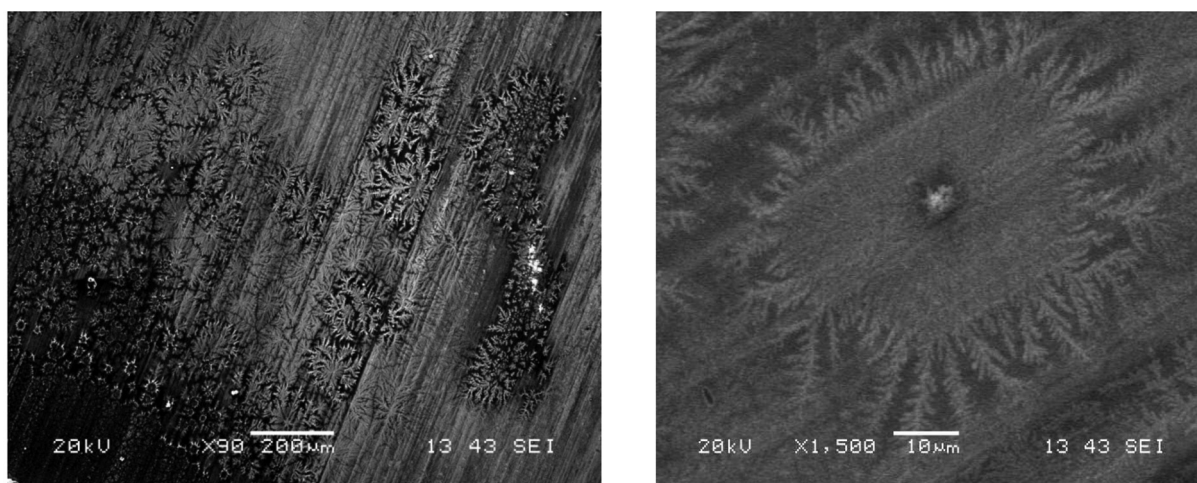


Рис. 1. Электронномикроскопическое изображение фрактальных кластеров УНТ, агрегированных на подложке монокристаллического кремния

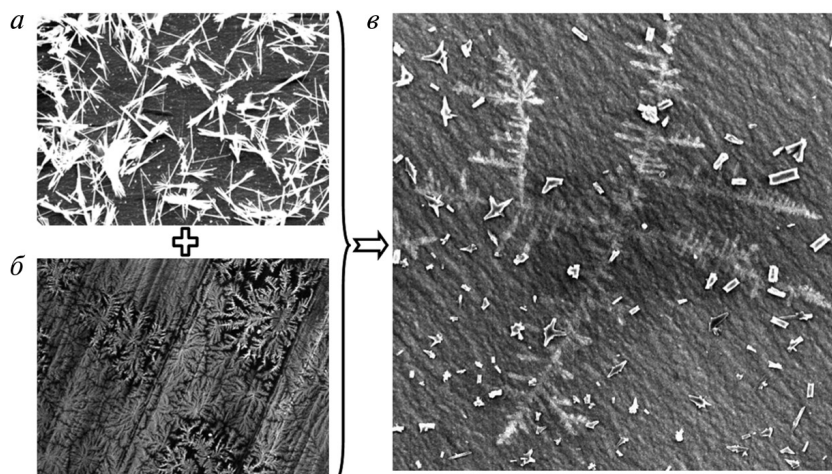


Рис. 2. Электронномикроскопическое изображение фрактального ядра коагуляции в дисперсной системе $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$ на подложке кремния: *а* — исходные микрокристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$; *б* — фрактальные кластеры УНТ; *в* — фрактальный кластер композита $\text{CaSO}_4 \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot k(\text{УНТ})$

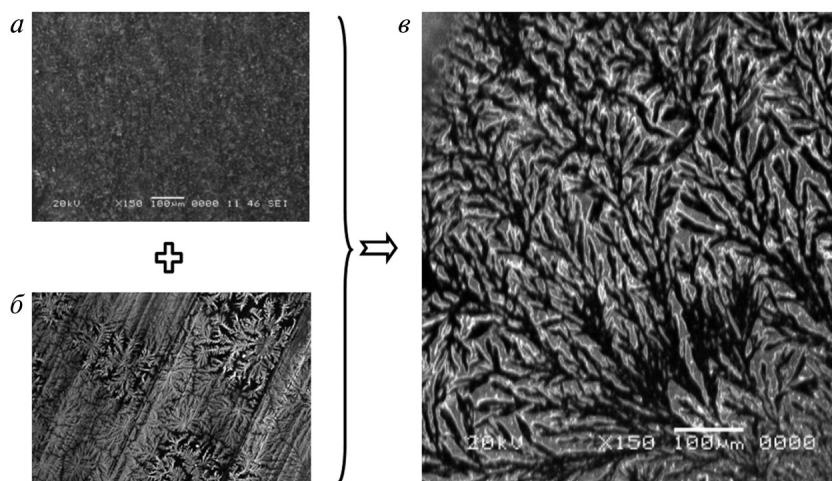


Рис. 3. Электронномикроскопическое изображение фрактального ядра коагуляции в дисперсной системе $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$: *а* — исходный механоактивированный гидратированный диоксид кремния, $S_{\text{уд}} = 300 \text{ кг/м}^2$; *б* — фрактальные кластеры УНТ; *в* — фрактальный кластер композита $\text{SiO}_2 \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot k(\text{УНТ})$

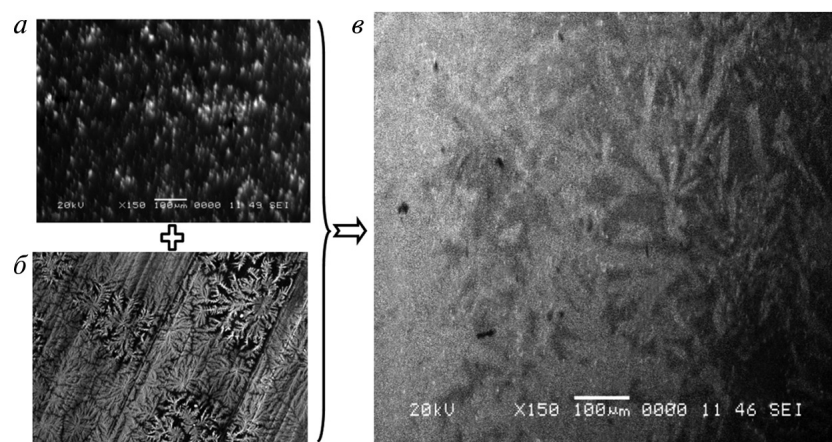


Рис. 4. Электронномикроскопическое изображение фрактального ядра коагуляции в дисперсной системе $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$: *а* — исходный гидратированный двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$; *б* — фрактальные кластеры УНТ; *в* — фрактальный кластер композита $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{УНТ}$

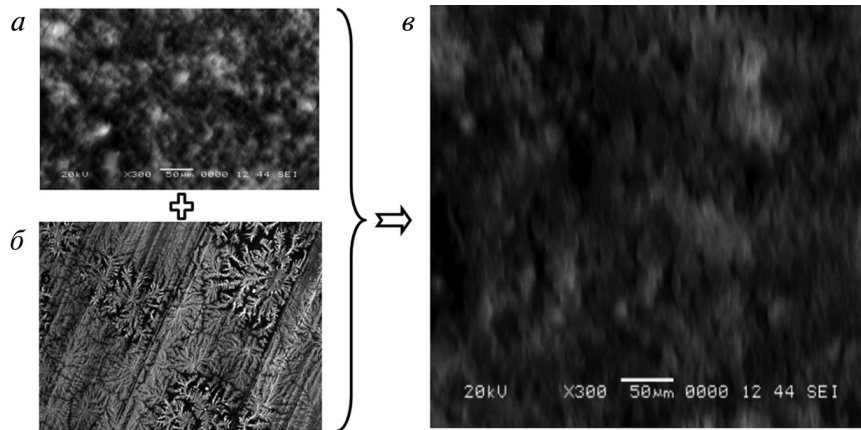


Рис. 5. Электронномикроскопическое изображение фрактального ядра коагуляции в дисперсной системе портландцемента – H_2O – УНТ, $S_{уд} = 500 \text{ кг/м}^2$: а — исходный механоактивированный дисперсный гидратированный портланд-цемент; б — фрактальные кластеры УНТ; в — волокнистая структура нанокompозита портландцемент $\times m (H_2O) \times k (УНТ)$.

$CaSO_4 \cdot m (H_2O) \cdot k (УНТ)$, $SiO_2 \cdot m (H_2O) \cdot k (УНТ)$, $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O \cdot УНТ$, портландцемент $\cdot m (H_2O) \cdot k (УНТ)$. Каждая из композитных фрактальных структур имеет свою характеристическую топологию: для систем $CaSO_4 - H_2O - УНТ$, $SiO_2 - H_2O - УНТ$, $2CaO \cdot SiO_2 - H_2O - УНТ$ – дендритные структуры различного типа (рис. 2–4 в), а для системы портландцемент – $H_2O - УНТ$ – упорядоченная волокнистая структура (рис. 5 в). В формировании такого рода структур определяющую роль играет способность УНТ к фракталообразованию и к взаимодействию с ионогенными реагентами. На ИК-спектрах изучаемых нанокompозитных фрактальных систем (рис. 6) обнаружены новые пики в спектральной области 3,43–4,32 мкм, что подтверждает наличие слабого взаимодействия между УНТ и ионогенными реагентами.

Обнаруженные пространственные преобразования фрактальных структур ядер коагуляции дисперсных систем при допировании УНТ не описываются в рамках классической теории структурообразования. Такие переходы можно формально осуществить методом итерированных аффинных преобразований [11]. Используем возможность описывать фрактальные объекты методом системы итерированных функций.

Представим пространство формирования фрактала в виде квадратной области, тогда действие аффинных преобразований наглядно представляется в виде ее отображений. В качестве примера, на рис. 7 представлены отображения единичного квадрата после применения следующих матриц аффинного преобразования:

$$T_1(x, y) = \begin{pmatrix} 0,25 & 0 \\ 0 & 0,25 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0,125 \\ 0,375 \end{pmatrix}$$

$$T_2(x, y) = \begin{pmatrix} 0,25 & 0 \\ 0 & 0,25 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0,375 \\ 0,625 \end{pmatrix}$$

$$T_3(x, y) = \begin{pmatrix} 0,25 & 0 \\ 0 & 0,25 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0,625 \\ 0,375 \end{pmatrix}$$

$$T_4(x, y) = \begin{pmatrix} 0,25 & 0 \\ 0 & 0,25 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0,375 \\ 0,125 \end{pmatrix}$$

$$T_5(x, y) = \begin{pmatrix} 0,5 & 0 \\ 0 & 0,5 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0,25 \\ 0,25 \end{pmatrix}.$$

Для моделирования агрегации УНТ в качестве прототипа был выбран фрактальный агрегат с пятью ветвями (рис. 1). Пространство формирования на всех масштабах состоит из шести областей, расположенных относительно друг друга как пять элементов вокруг центрального и повернутых как на вершинах, так и в центре правильного пятиугольника (рис. 8 а). Аналогично можно моделировать другой тип фрактального кластера, экспериментально наблюдаемый для композита $CaSO_4 \cdot m (H_2O) \cdot k (УНТ)$ (рис. 2 в). Для этого случая система аффинных преобразований задает пять ортогонально ориентированных областей (рис. 7). Результатом итерационного процесса изменения положения точки такими аффинными преобразованиями будет являться идеальный фрактальный объект (рис. 8 б).

Если внести в коэффициенты матриц аффинного преобразования малые случайные отклонения, получатся регулярные фрактальные объекты с не-

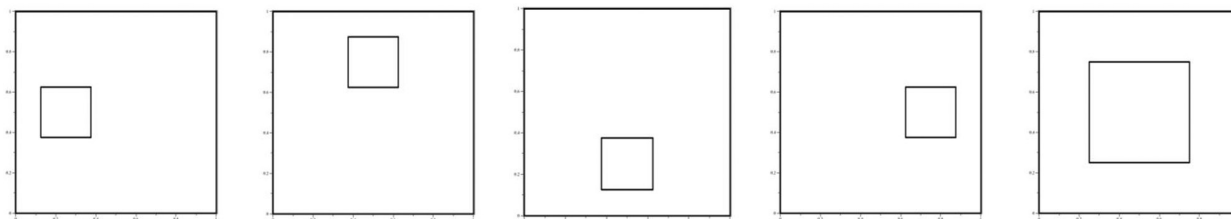


Рис. 7. Аффинные отображения, задающие взаимно-ортогональное расположение областей формирования фрактала

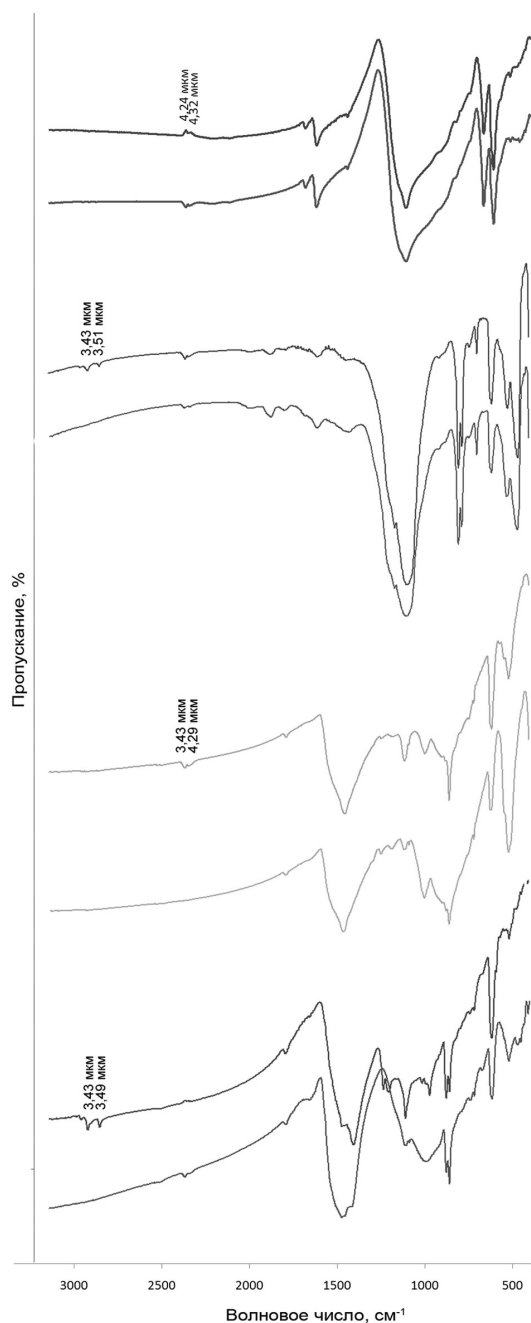
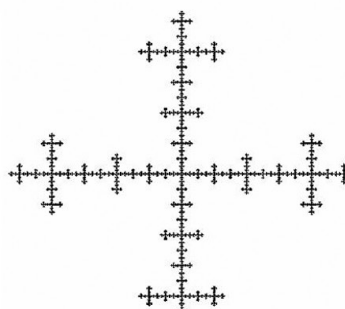


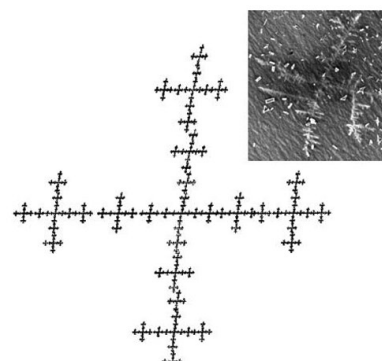
Рис. 6. ИК-спектры дисперсных минеральных систем, допированных УНТ: *a* — сульфат кальция $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$; *б* — $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$; *в* — $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$; *г* — портландцемент — $\text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$



a



б



в

Рис. 8. Представление фрактальных структур методом итерированных аффинных преобразований; *a* — агрегация УНТ; *б* — идеальная структура (тип $\text{CaSO}_4 \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot k(\text{УНТ})$); *в* — дефектная структура (тип $\text{CaSO}_4 \cdot m \text{H}_2\text{O} \cdot k \text{УНТ}$)

большими деформациями, схожие по строению с реальными (рис. 8 а и рис. 8 в).

ВЫВОДЫ

Разработана методика получения из коллоидных растворов и идентификации ядер коагуляции в гидратированных дисперсных системах при допировании УНТ.

Для дисперсных гидратированных систем на основе ионногенных реагентов, допированных УНТ: $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$, $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$, портландцемент – $\text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$, выявлено, что ядра коагуляции имеют характеристические фрактальные морфологии.

Топология фрактальных агрегатов для каждой из полученных структур определяется природой ионногенного реагента и фрактальностью агрегатов УНТ.

Методом ИК-спектроскопии для фрактальных агрегатов обнаружено появление новых пиков в спектральной области 3,43—4,32 мкм, свидетельствующих о наличии слабого взаимодействия ионного реагента и УНТ.

Топология обнаруженных фрактальных структур описывается в приближении модели итерированных аффинных преобразований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Урьев Н. Б. Высококонтрированные дисперсные системы // М.: Химия, 1980. — 320 с.

2. Полак А. Ф., Бабков В. В., Андреева Е. П. Твердение мономинеральных вяжущих веществ // ФА: Башк. КН. Изд-во, 1990. — 216 с.

3. Кривцов Е. Е., Никулин Н. М., Ясинская Е. В. Исследование характеристик нано-модифицированных сухих строительных смесей // Инженерно-строительный журнал, 2011, № 2. — С. 29—32.

4. Габидуллин М. Г., Хузин А. Ф., Сулейманов М. Н., Тогулев П. Н. Влияние нанодобавки наномодификатора на основе углеродных нанотрубок на прочность цементного камня // Строительные материалы и изделия. Известия КазГАСУ, 2011, № 2(16). -С.185-189.

5. Hilding J., Grulke E. A., Zhang Z. G., Lockwood F. J. Disp. Sci. and Tech., 24, #1, P. 107.

6. Битюцкая Л.А., Жукалин Д.А., Зиборов И.А. Нелинейные динамические процессы и структуры при формировании гибридных неорганических биоматериалов на основе УНТ // XI Международная научно-техническая конференция «Кибернетика и высокие технологии XXI века» // Т.1, 2010. — С. 238—242.

7. Алексеева Е. В., Бобрышев А. Н., Воронов П. В. и др. // Структурно-реологические свойства дисперсно-зернистых систем // Воронежский ГАСУ. 2010. — 196 С.

8. Смирнов Б.Ф. Физика фрактальных кластеров // М.: Наука, 1991. — 134 С.

9. Волощук В. М. Кинетическая теория коагуляции / Л: Гидрометеиздат, 1984. — 284 С.

10. Ребиндер П. А. Избранные труды // М.: Наука, 1978. — 371 с.

11. Кроновер Р. М. Фракталы и хаос в динамических системах// М.: -Постмаркет (точные и технические науки), 2000. — 350 С.

Битюцкая Лариса Александровна — к.х.н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники ВГУ; e-mail: me144@phys.vsu.ru

Головинский Павел Абрамович — д.ф.-м.н., профессор кафедры инноватики и строительной физики ВГА-СУ; e-mail: golovinski@bk.ru, тел.: (473) 2607283

Жукалин Дмитрий Алексеевич — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники ВГУ; e-mail: d.zhukalin@mail.ru

Алексеева Елена Валериевна — старший преподаватель кафедры физики и химии ВГАСУ; e-mail: alenaalekseewa@mail.ru

Авилон С. В. — магистрант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники ВГУ; e-mail: slava_avilov@hotmail.com

Лукин Анатолий Николаевич — к.ф.-м.н., доцент кафедры физики твердого тела и нано-структур ВГУ; e-mail: alukin43@mail.ru

Bityutskaya Larisa A. — PhD, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics of the Voronezh State University; e-mail: me144@phys.vsu.ru

Golovinski Pavel A. — PhD, Department of Innovation and Building Physics of Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; e-mail: golovinski@bk.ru

Zhukalin Dmitri A. — Graduate, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics of the Voronezh State University; e-mail: d.zhukalin@mail.ru

Alekseeva Elena V. — Senior teacher, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; e-mail: alenaalekseewa@mail.ru

Avilov Svyatoslav V. — Master, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics of the Voronezh State University; e-mail: slava_avilov@hotmail.com

Lukin Anatoly N. — PhD, Department of Solid State Physics and Nanostructures of the Voronezh State University; e-mail: alukin43@mail.ru

РЕЦЕНЗИЯ МОНОГРАФИИ В. В. ТОМАЕВА «СЕНСОРНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ»

© 2013 А. Г. Сырков

В 2011 году в издательстве LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG на русском языке вышла в свет монография В. В. Томаева «Сенсорные наноматериалы. Трех-, двух-, одно-, нольмерные наноструктуры», 301 с.

Автор книги — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета и доцент кафедры общей и технической физики Национального минерально-сырьевого университета «Горный» Владимир Владимирович Томаев — рассматривает проблемы синтеза, исследования и применения сенсорных наноматериалов. Рецензируемая монография, несомненно, будет полезна не только для специалистов высшей квалификации по электронике и материаловедению, но также для студентов и аспирантов, начинающих углубленно изучать физику и химию твердого тела, материаловедение, приборостроение. Особенность книги состоит в том, что она сочетает в себе черты учебника (главы 1—4) и научной монографии (главы 5—11).

Во введении автор, базируясь на мнении авторитетных экспертов и аналитиков, подчеркивает и обосновывает тезис о том, что в ближайшие годы использование нанотехнологий и наноматериалов будет являться одним из определяющих факторов научного и экономического развития многих государств.

Круг рассматриваемых в монографии вопросов может быть охарактеризован следующим образом.

Многообразие наномира: основные понятия и определения. Классификация наноматериалов. Квантово-размерное ограничение в наноматериалах. Размерные особенности свойств наноматериалов. Методы получения наноматериалов.

Анализ современных композитных сенсорных материалов, изготовленных с помощью нанотехнологий. В составе каждого материала содержится более, чем одна фаза. Материалы получены с применением высоких температур и больших давлений. Это способствует образованию развитой

межфазной области. Уже один этот факт позволяет отнести их к наноматериалам, так как толщина межфазной области составляет величины порядка единиц или десятков нанометров. Кроме того, в большинстве полученных материалов одна из фаз существует в виде частиц нанометровых размеров, а это в свою очередь стимулирует многократное увеличение объема межфазной области и еще больше повышает вероятность проявления квантовых размерных эффектов. Подобные материалы, как показано в работе, проявляют комплекс необычных физико-химических свойств, нетипичных для каждой фазы композита в отдельности.

Спроектировано, получено и исследовано несколько групп наноматериалов, которые могут быть использованы при изготовлении сенсоров.

Показана возможность получения трех-, двух-, одно- и нольмерных сенсорных материалов.

Детально рассмотрены вопросы механомодифицирования нанокристаллов AgI (глава 5), получения нанокompозитов на основе селенида свинца (глава 6), получения и исследования нанокристаллических пленок диоксида олова (глава 7). Кроме того, в работе В.В. Томаева анализируются проблемы ионной проводимости и структура нанофрагментов среднего порядка в стеклах на основе селенидов мышьяка и галогенидов серебра (глава 8). Глава 9 посвящена получению и исследованию металлооксидных нитевидных нанокристаллов; глава 10 — многослойным ионпроводящим пленкам на основе чередующихся нанослоев сульфидов и иодидов серебра. В заключительной главе 11 автор рассматривает пути применения полученных наноматериалов на практике, в том числе возможности расширения разновидностей сенсорных наноматериалов, проводимость и сенсорные свойства нанокompозитов и газочувствительность нанопленок SnO₂. На последних трех страницах книги В. В. Томаева перечислены более двадцати научных результатов в области сенсорных наноматериалов, которые получены им лично или в соавторстве и обсуждены в монографии. В каче-

стве примеров интересных результатов, имеющих научное и практическое значения, можно привести следующие:

— получен компактный композитный материал, состоящий из двух полиморфных фаз с частицами β -AgI, имеющими размер 500—1000 нм, на поверхности которых расположены более мелкие частицы γ -AgI с характерным размером порядка 40 нм.

— Разработаны гидропиролитические методы получения нанокристаллических слоев диоксида олова из водных или спиртовых растворов галогенида олова с использованием добавок, инициирующих образование наноразмерных частиц.

— В двухфазных нанокompозитах на основе селенида и селенита свинца наблюдали:

а) аномальное изменение сопротивления при температурах 293—392 К;

б) кристаллы PbSe нанометрового размера внутри матрицы из PbSeO₃;

в) аморфный биселенит на поверхности частиц двухфазного композита, который стимулирует протонную проводимость;

г) фазовый переход второго рода с температурой Кюри около 342 К с переходом типа смещения.

В работе В. В. Томаева описано получение новых сенсорных наноматериалов, проявляющих целый ряд квантовых размерных эффектов. Отличительные черты рецензируемой монографии — скрупулезность получения результатов и описания методик, осторожность автора при формулировании выводов и объяснении наблюдаемых эффектов. Применение современных физических и физико-химических методов и корректность сделанных допущений делают основные выводы работы достаточно обоснованными. Наличие большого количества подробных библиографических ссылок после каждой главы, обстоятельность рассмотрения общих и специальных вопросов по теме монографии можно отнести к достоинствам книги. И профессионал, и начинающий исследователь, с нашей точки зрения, сможет получить из монографии известного специалиста В. В. Томаева ценные и полезные сведения, в том числе энциклопедического характера, в области сенсорных наноматериалов. Книга написана хорошим языком, в достаточной степени и аккуратно иллюстрирована. Книга отличается широтой и разнообразием поставленных и обсуждаемых задач. Ее чтение может быть полезным не только для специалистов, но и для широкого круга читателей.

Сыркoв Андрей Гордианoвич — д.т.н., профессор, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»; тел. (812) 3289010, e-mail: syrkovandrey@mail.ru

Syrkov Andrey G. — grand PhD (technical science), professor, National Mineral Resources University «Mining»; ph: (812) 3289010, e-mail: syrkovandrey@mail.ru

К 80-ЛЕТИЮ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА ВОРОНЕЖСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

В 2013 году химический факультет ВГУ отмечает свое восьмидесятилетие. Однако первые учебные и научные химические лаборатории были созданы еще в 1918 году профессором А. Д. Богоявленским и ассистентом Н. И. Виноградовым. Первым деканом факультета был выдающийся ученый, член — корреспондент АН СССР, профессор А. В. Думанский. В разные годы в становлении и развитии факультета большую роль сыграли такие крупные российские ученые — химики, как профессора ВГУ Н. В. Култашев (ученик Г. Таммана), А. П. Палкин (ученик академика Н. С. Курнакова), Б. И. Михантьев (ректор ВГУ в 1953—1964 гг.), В. П. Мелешко (ректор ВГУ в 1964—1974 гг.), ректор ВГУ в годы Великой Отечественной войны Н. Н. Глистенко, проректоры профессора А. Я. Шаталов, Я. А. Угай, Ф. Г. Пономарев, Л. П. Залукаев, Г. А. Чикин. Не без влияния работ выдающегося русского ученого профессора М. С. Цвета (зав. кафедрой ботаники ВГУ в 1918 г.) на факультете сложилась научная школа профессора В. П. Мелешко в области ионного обмена и хроматографии. Впоследствии профессорами А. П.

Палкиным, Я. А. Угаем и А. Я. Шаталовым были созданы научные школы в области неорганической и физической химии, получившие широкое признание научной общественности. В 50—60-е годы профессора Я. А. Угай и Б. И. Михантьев открывают первые в стране кафедры химии полупроводников и химии высокомолекулярных соединений.

После А. П. Палкина, возглавлявшего факультет с 1939 по 1954 год, им руководили его выпускники — профессора С. В. Завгородний, Н. И. Глистенко, И. К. Маршаков, Ю. П. Афиногенов, Р. Э. Нейман, Г. А. Чикин, каждый из которых в разные годы внес определенный вклад в его развитие. С 2007 г. факультет возглавляет доктор химических наук, профессор В. Н. Семенов.

Подробно об истории факультета можно прочитать в книге «Химический факультет Воронежского государственного университета» (под редакцией Ю. П. Афиногенова, 2003 г.) и в ее втором издании, вышедшем в свет в 2008 году.

Учебно-научно-воспитательный процесс на факультете обеспечивают в настоящее время кафедры общей и неорганической, органической, ана-

СОТРУДНИКИ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА — РЕКТОРЫ ВОРОНЕЖСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА



Н. И. Глистенко
(1941—1945)



Б. И. Михантьев
(1953—1965)



В. П. Мелешко
(1965—1972)

литической, физической химии, химии высокомолекулярных соединений и коллоидов, кафедра материаловедения и индустрии наносистем.

На факультете по направлению 020100 — Химия (бакалавриат, магистратура) обучается 550 студентов (дневная и вечерняя форма). Профили факультета: неорганическая, аналитическая, физическая, органическая химия, химия ВМС, медицинская химия; химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность, химия твердого тела. В магистратуре студенты обучаются по следующим программам: «Неорга-

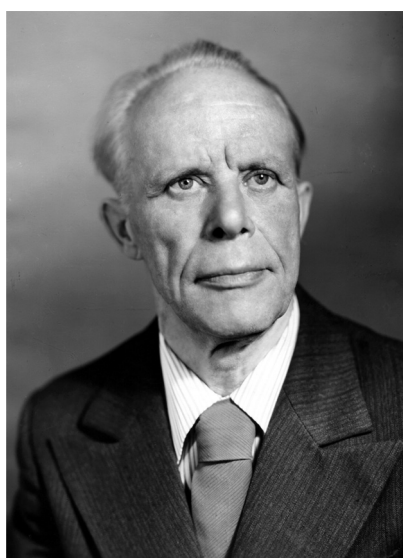
ническая химия», «Физическая химия», «Аналитическая химия», «Органическая химия», «Химия твердого тела», «Химия окружающей среды», «Электрохимия». По новому инновационному направлению «Химия, физика и механика материалов — 020300», открытому в 2008 году, факультет выпускает бакалавров и магистров материаловедения. С 2012 года осуществляется прием на специальность «Фундаментальная и прикладная химия — 020200».

В рамках специальности и направлений студенты приобретают глубокие знания в области совре-

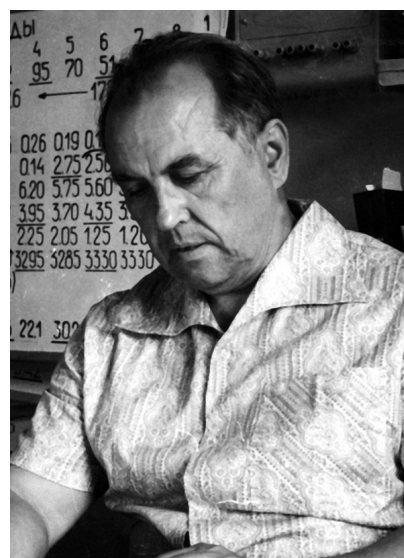
**СОТРУДНИКИ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА —
ПРОРЕКТОРЫ ВОРОНЕЖСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**



Ф. Г. Пономарев
(1946—1949)



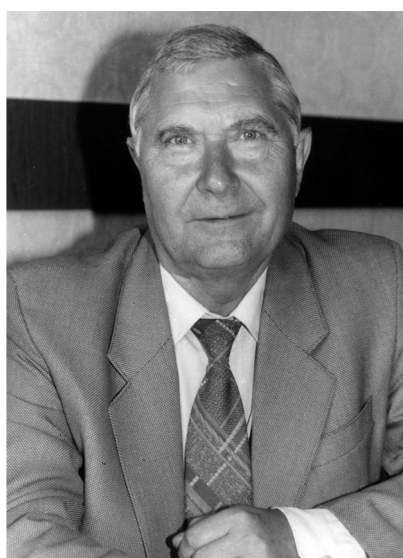
А. Я. Шаталов
(1959)



Л. П. Залукаев
(1962—1967)



Я. А. Угай
(1975—1984)



Г. А. Чикин
(1977—1999)

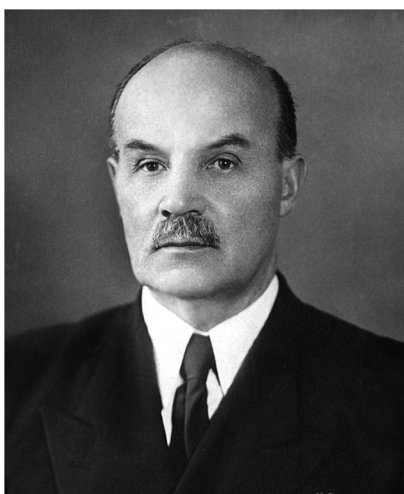


А. М. Ховив
(2006 — 2010)

ДЕКАНЫ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА



А. В. Думанский
(1933—1939)



А. П. Палкин
(1939—1954)



С. В. Завгородний
(1954—1957)



Н. И. Глистенко
(1957—1960)



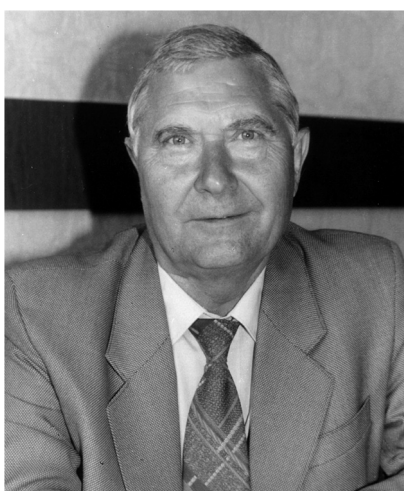
И. К. Маршаков
(1960—1964)



Ю. П. Афиногенов
(1964—1967; 1977—2007)



Р. Э. Нейман
(1967—1975)



Г. А. Чикин
(1975—1977)



В. Н. Семенов
(2007 — наст. время)

менного материаловедения (нанозлектроника, нано- и биоматериалы, технология новых материалов и т. п.), коррозии и защиты металлов, создания электрохимических источников токов, катализаторов. Они изучают и синтезируют разнообразные полимеры и биологически-активные вещества, которые могут быть использованы в качестве эффективных лекарственных препаратов, стимуляторов роста растений, ингибиторов коррозии металлов и т. п. Большое внимание уделяется подготовке специалистов, которые могут решать экологические проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды сточными водами, газовыми выбросами, создавать и применять экологически чистые технологии, осуществлять контроль за состоянием окружающей среды.

Кафедры факультета традиционно активно привлекают студентов в единый учебно-научный процесс, начиная со второго-третьего курсов. Тем самым обеспечивается высокий уровень дипломных работ и магистерских диссертаций, в большинстве своем защищаемых на отлично и рекомендуемых к публикации, стимулируется желание студентов заниматься самообразованием на основе современных информационных технологий. Лучшим студентам факультета присуждаются именные стипендии Президента и Правительства Российской Федерации, многие из них являются лауреатами различных конференций и конкурсов, награждены серебряными медалями РАН, дипломами и медалями Минобрнауки РФ за лучшую научную работу.

Все преподаватели и сотрудники факультета имеют ученые степени доктора (30 человек) или кандидата наук (62 человека). Среди них академик РАН, профессор, Заслуженный деятель науки РФ В. М. Иевлев, Заслуженные деятели науки и Заслуженные работники высшей школы РФ профессора И. К. Маршаков, В. А. Шапошник, Т. А. Кравченко, Е. Г. Гончаров, Ю. П. Афиногенов, В. Ф. Селеменев, Почетные работники высшего профессионального образования профессор А. М. Ховив и доцент А. С. Соловьев, Действительный член Академии инженерных наук им. А. М. Прохорова, профессор Б. М. Даринский, профессор И. Я. Миттова награждена знаком «Изобретатель СССР». Пять преподавателей награждены знаком «За заслуги перед Воронежским государственным университетом» (профессора И. К. Маршаков, Ю. П. Афиногенов, Е. Г. Гончаров, В. Ф. Селеменев, Г. В. Шаталов), одиннадцать человек являются Почетными работниками ВГУ (профессора Г. В. Ша-

талов, И. К. Маршаков, Ю. П. Афиногенов, В. Н. Вережников, Т. А. Кравченко, С. А. Калужина, доцент Ю. М. Бондарев, ассистенты Н. М. Тутукина и Л. В. Золотарева, инженер В. В. Бобринский, ведущий инженер Т. А. Ловчиновская).

В 2010 году профессор Т. А. Кравченко была признана лидером года в номинации «Наука» по Воронежской области, а профессор И. К. Маршаков в 2011 году был награжден Всероссийской ассоциацией коррозионистов медалью имени Г. В. Акимова «За выдающийся вклад в науку о коррозии и защите материалов».

Кафедры факультета активно работают в области подготовки кадров высшей квалификации через аспирантуру и докторантуру не только для внутренних потребностей, но и для области и региона. Успешно функционируют два специализированных совета по защите кандидатских и докторских диссертаций по специальностям: неорганическая, физическая, аналитическая, органическая химия, электрохимия, химия твердого тела.

Научные исследования на факультете традиционно развиваются на стыке различных дисциплин. В этом отношении имеются в виду не только совместные межкафедральные исследования внутри факультета, но и тесные связи кафедр факультета с кафедрами физического, биолого-почвенного, фармацевтического и других факультетов. Эти исследования сосредоточены на решение проблем по двум основным направлениям: «Катализ, фазовые равновесия, физико-химические процессы в растворах, расплавах, твердых телах», «Поверхностные явления, коллоидные и наночастицы, кластеры», «Направленный синтез и выделение химических соединений с физиологически активными свойствами и веществ специального назначения. Биологически активные синтетические и природные соединения и низкомолекулярные биорегуляторы».

В лабораториях кафедры общей и неорганической химии в рамках научного направления «Физико-химия гетерогенных систем» исследуются механизмы дефектообразования в металлических и полупроводниковых соединениях и твердых растворов на их основе. В результате удалось построить физико-химическую модель, учитывающую роль собственных структурных дефектов в процессах распада твердых растворов, что представляет особый интерес при эксплуатации приборов на основе этих материалов. Предложен механизм дефектообразования в многокомпонентных твердых растворах и разработана модель образо-



Зав. кафедрой общей и неорганической химии,
профессор В. Н. Семенов

вания экстремумов свойств в разбавленных твердых растворах.

Изучается механизм термодеструкции комплексов и его влияние на рост и фазовый состав осажденных слоев. Особое внимание отводится проблеме влияния природы комплексообразователя и лигандов на структурные превращения в системе комплексное соединение — сульфид, выяснению явления «наследования» первых координационных сфер, определяющие дефектную структуру и кристаллическое строение формируемых фаз. Разработанные технологии перспективны для создания лазеров определенного диапазона, устройств записи отображения информации, фотопреобразователей, солнечных и электрических элементов.

Еще одна область научных интересов сотрудников кафедры — разработка модели оксидирования полупроводников и металлов с учетом самоорганизации переходного слоя на межфазной границе раздела, численное моделирование процесса формирования тонкопленочных гетероструктур металл (полупроводник) — собственный оксид, теория и механизм лазерно-стимулированного формирования оксидных пленок на поверхности твердых тел, механизм формирования тонкопленочных гетеро- и наноструктур на основе металлов

и их оксидов в условиях термического, фотонного и лазерного воздействий, разработка физико-химических основ направленного синтеза тонкопленочных гетероструктур с заданными оптическими и электрическими свойствами.

В рамках темы «Тензиметрические исследования и нестехиометрия бинарных систем» решаются задачи, связанные с исследованием и регулированием нестехиометрии промежуточных фаз в бинарных системах при использовании новых авторских методов и методик. Основная работа связана с разработкой новых подходов к исследованию фазовых диаграмм и синтезу полупроводниковых веществ с заранее заданным составом и свойствами с использованием вспомогательного (транспортного) агента. Показано, что при определенных условиях фаза, сформированная при участии транспортного агента, является *индикаторной*. Такая фаза изменяет и передает состояние исследуемой конденсированной системы, являясь по отношению к последней *внешним телом*. Научными исследованиями сотрудников кафедры руководят профессора Е. Г. Гончаров, В. Н. Семенов, А. М. Ховив, Г. В. Семенова и А. Ю. Завражнов.

Сотрудники и студенты кафедры аналитической химии продолжают во главе с профессорами В.Ф. Селеменевым (заведующий кафедрой), В.А. Шапошником, О.В. Бобрешовой, Д.Л. Котовой, В.И. Васильевой, Е.В. Бутырской и В.Ю. Хохловым развивать традиции, заложенные научной школой «Ионный обмен и хроматография» Заслуженного деятеля науки РФ, профессора В.П. Мелешко.

Основные научные направления сосредоточены в области ионного обмена и хроматографии физиологически активных веществ и мембранных методов разделения, концентрирования и очистки веществ. Созданы новые математические модели электродиализа. Кафедра является ведущей в регионе по разработке принципов очистки и анализа природных вод и сточных вод гальванических производств, переработке отходов сельскохозяйственного производства, создания основ выделения физиологически активных веществ из полупродуктов пищевых и микробиологических производств. В настоящее время интенсивно развиваются методы сенсорного анализа различных природных и синтетических веществ, широко используются методы квантово-химических расчетов и математического моделирования в разработке технологий переработки отходов. Уже много лет успешно работает совместная научная лаборатория «Ионообменная хроматография» кафедры и ИФХ РАН. В юбилей-



Зав. кафедрой аналитической химии,
профессор В.Ф. Селеменов



Зав. кафедрой физической химии,
профессор А. В. Введенский

ном году на базе кафедры создается Научно-образовательный центр ВГУ «Иониты и мембраны» (руководитель-профессор В. Ф. Селеменов) для координации научных и прикладных исследований в области ионообменных, сорбционных и мембранных процессов, а также для оказания образовательных услуг вузам, предприятиям и организациям Центрально-черноземного региона и других регионов России. Кафедра является базовой организацией Научного совета по хроматографии РАН и Научного совета по физической химии РАН.

Научные исследования на кафедре физической химии проводятся в рамках научной школы Заслуженного деятеля науки РФ, профессора И. К. Маршакова «Электрохимия металлов и интерметаллических фаз». В рамках этого направления проведено систематическое изучение одного из самых опасных видов коррозионных поражений сплавов — селективной коррозии. К важнейшим результатам последних лет следует отнести обоснование нового принципа управления химическими и электрохимическими процессами на границе раздела металла, сплава или металлосодержащего сорбента с раствором электролита, использующего эффект взаимовлияния, сопряжения отдельных

стадий одновременно протекающих на электроде реакций.

В практическом плане развиваемая концепция в ближайшие годы получит практическую реализацию в виде эффективных и нетрадиционных технологий получения «скелетных» катализаторов, электрокаталитического синтеза или деструкции органических соединений, разработки сплавных электродов для химических источников тока и топливных элементов и т.д. Интенсивно в последние годы развиваются исследования по фотоэлектрохимии оксидных электродов. Еще одно актуальное научное направление кафедры — физикохимия и электрохимия металл — полимерных систем (редокситов). Руководят отдельными темами исследований профессора кафедры Т. А. Кравченко, И. Д. Зарцин, С. А. Калужина. Координирует научные исследования заведующий кафедрой профессор А. В. Введенский. Активно функционирует совместная научная лаборатория ВГУ и Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН «Сопряженные процессы в электрохимии и коррозии металлов».

Кафедра материаловедения и индустрии наносистем организована в 2008 году с целью реали-

зации инновационной междисциплинарной образовательной программы по направлению «Химия, физика и механика материалов» и развития материаловедения в университете. Основные научные направления кафедры — материаловедение конструкционных и функциональных материалов, физико-химия и технология тонкопленочных материалов и наноматериалов. Руководит кафедрой основатель признанной научной школы в области материаловедения тонких пленок и наноструктур, строения внутренних поверхностей в кристаллических материалах академик РАН, профессор В. М. Иевлев.

Научное направление «Хемостимулированное окисление полупроводников» развивает профессор И. Я. Миттова. В его рамках сформулирована и экспериментально подтверждена концепция транзитного взаимодействия, определяющего ускоренное формирование наноразмерных пленок и модификацию их свойств. Разработан каталитический механизм термоокисления полупроводников $A^{III}B^V$, реализованы новые процессы создания наноразмерных полупроводниковых и диэлектрических пленок с улучшенными характеристиками на поверхности Si, GaAs и InP. Профессор Б. М. Даринский — известный ученый в области

физики конденсированного состояния, руководитель научной школы «Релаксационные явления в конденсированных средах». Им с учениками разработаны теоретические представления о физических механизмах релаксационных явлений в кристаллических и аморфных материалах, атомная модель межкристаллитных и межфазных границ общего типа, физическая модель релаксационных явлений в сильно неравновесном состоянии вещества, модель атомного строения простых жидкостей, модели электронного строения дислокаций и перегибов в полупроводниковых кристаллах; установлены закономерности распространения волн в кристаллах, дана классификация и характеристика возможных структурных фазовых переходов в кристаллах, установлены закономерности и физико-химические механизмы роста нитевидных кристаллов. Сфера научных интересов профессора А. М. Самойлова — полупроводниковые соединения типа $A^{IV}B^{VI}$: методы синтеза и способы легирования монокристаллов и пленок таких соединений, повышающие чувствительность материалов к инфракрасному излучению.

По направлениям НИР кафедры успешно функционируют 2 научно-образовательных центра (НОЦ «Синтез» (ВГУ, ИМЕТ РАН, ФНМ МГУ им. М. В. Ломоносова) и НОЦ «Полупроводниковые гетероструктуры» (ВГУ, МГУ им. М. В. Ломоносова, ИФП им. А. В. Ржанова СО РАН).

Основной базой научных исследований сотрудников и студентов кафедры являются Технопарк ВГУ, межкафедральная лаборатория оже-электронной спектроскопии, лаборатория исследования механических свойств кафедры материаловедения и индустрии наносистем, лаборатории Центра коллективного пользования ВГУ, НИЛЭ-МиЭ ВГТУ.

Основным направлением фундаментальных научных исследований кафедры органической химии является разработка высокоселективных методов синтеза и исследование функциональных производных моно- и полиядерных гетероциклических соединений с широким спектром практически полезных свойств. В рамках данного направления разработаны новые типы каскадных реакций, включающих однореакторную комбинацию 2—4 процессов, в том числе в мультикомпонентных вариантах.

В научных исследованиях кафедры широко применяется современная методология «зеленой химии», в частности микроволновая активация органических реакций, позволяющая существенно



Зав. кафедрой материаловедение и индустрия наносистем, академик РАН, профессор В. М. Иевлев



Зав. кафедрой органической химии,
профессор Х. С. Шихалиев



Зав. кафедрой химии высокомолекулярных
соединений, профессор Г. В. Шаталов

повысить селективность процессов синтеза при одновременном значительном сокращении времени их протекания. Новизна разработанных способов синтеза гетероциклических соединений подтверждена патентами РФ.

Новыми направлениями прикладных исследований кафедры являются: биологический скрининг с целью поиска лекарственных кандидатов (совместно с ООО «ASINEX»), выявлены перспективные соединения, комплексно ингибирующие различные серин-треониновые киназы, в частности **Augoga A, JNK3, Haspin**); **разработка методов синтеза высокоэффективных органических и элементоорганических ингибиторов коррозии металлов** (совместно с Институтом физической химии РАН), регуляторов роста растений, селективных экстрагентов редкоземельных металлов; модификация биосенсоров для химического и биохимического анализа (совместно с Липецким государственным техническим университетом). Возглавляют исследования заведующий кафедрой профессор Х. С. Шихалиев, профессор М. Ю. Крысин, доцент А. С. Соловьев.

Научно-исследовательская работа кафедры химии высокомолекулярных соединений и коллоидов

проводится в рамках таких приоритетных направлений, как «Направленный синтез и выделение химических соединений с физиологически активными свойствами и веществ специального назначения»; «Поверхностные явления и наночастицы». Исследования осуществляются научным коллективом, состоящим из сотрудников трех кафедр — ВМСК, органической химии и фармацевтической химии и фармтехнологии (руководители — профессор Г. В. Шаталов, В. Н. Вережников, Х. С. Шихалиев, А. И. Сливкин).

Созданы продукты, представляющие интерес для медицины, ветеринарной практики, промышленности каучуков и латексов, производства материалов специального назначения. Получены многочисленные результаты, служащие теоретической основой как для создания полимерных материалов с новым комплексом свойств, так и для интенсификации промышленного синтеза на основе неиспользованных ранее соединений. Успешно развиваются работы по синтезу сетчатых полимеров, в том числе, с «молекулярными отпечатками» экстрагируемых веществ. Получены новые эффективные сорбенты для концентрирования и выделения из водных сред экологически вредных веществ ряда

фенолов, а также для извлечения аминокислот. Проводятся исследования с целью получения нанокомпозитов на основе низкомолекулярного хитозана и металлополимерных нанокомплексов для электрохимических процессов. Большое внимание уделяется научному обоснованию внедрения в промышленную практику нового типа высокоэффективных экономичных коагулянтов-катионных полиэлектролитов. Интенсивно развиваются коллоидно-химические исследования различных путей утилизации и переработки отходов масложировой промышленности. Кафедра работает в рамках Соглашения об учебно-научно-производственном сотрудничестве между ВГУ и ОАО «Воронежсинтезкаучук». В 2010 году создан и функционирует научно-образовательный центр на базе университета и Воронежского филиала НИИСК, в котором выполняются совместные исследования, работают аспиранты и студенты по проблеме синтеза и модификации полидиенов.

Химический факультет активно сотрудничает с научно-исследовательскими институтами РАН и вузами России (практики, выполнение дипломных работ, совместные научные исследования, стажировки, конференции, семинары и пр.). Это Институты Физической, Органической, Общей и неорганической химии, Металлургии, Химической физики, Элементоорганических соединений, Водных проблем РАН, Московская Академия тонкой химической технологии, ИОХ Сибирского отделения РАН (г. Иркутск) кафедры МГУ и Санкт-Петербургского госуниверситета, НИИСК (г. Воронеж), Северо-Кавказский федеральный университет и т.п. Ученые химфака имеют прочные связи и с зарубежными университетами городов Берлина, Галле, Ольденбурга, Стокгольма, Тарту, Гренобля, Высшей политехнической школой г. Парижа, университетами штатов Арканзас и Висконсин (США) и др. За последние годы факультетом был направлен на научные стажировки в университеты Бельгии, Франции, Германии ряд молодых преподавателей кафедр (В. В. Шкирский, О. В. Долгих, Д. В. Конев, Е. В. Бородин и др.).

Факультет издает собственные научные журналы: «Конденсированные среды и межфазные границы», «Сорбционные и хроматографические процессы», «Вестник ВГУ» (серия «Химия, Биология, Фармация» совместно с биолого-почвенным и фармацевтическим факультетами), входящие в перечень изданий ВАК. Регулярно проводятся научные конференции: Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсирован-

ных состояниях на межфазных границах (ФАГРАН — 2002, 2004, 2006, 2008, 2010, 2012); Всероссийская конференция — школа «Нелинейные процессы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)»; Межрегиональная научно-методическая конференция «Пути и формы совершенствования фармацевтического образования» (совместно с фармацевтическим и биолого-почвенным факультетами). Научные исследования ученых факультета поддерживаются многочисленными грантами РФФИ, Министерства образования РФ, Федеральной целевой программой, грантами Университетов России, Областной администрации, НТП исследований ВШ, Международными проектами, грантами Германской службы академических обменов (DAAD) и др.

Преподаватели факультета активно занимаются учебно-методической работой — издают учебники, учебно-методические пособия и указания. Наиболее значимые из них за последние годы получили грифы Министерства науки и образования, Здравоохранения РФ, УМО университетов: Я. А. Угай «Общая и неорганическая химия»; Ю. П. Афиногенов «Фазовые диаграммы многокомпонентных систем»; А. И. Сливкин, В. Ф. Селеменов и др. «Физико-химические и биологические методы оценки качества лекарственных средств»; В. Ф. Селеменов «Практикум по ионному обмену»; Ю. П. Афиногенов, Е. Г. Гончаров, Г. В. Семенова, В. П. Зломанов «Физико-химический анализ многокомпонентных систем»; А. И. Сливкин, В. Ф. Селеменов и др. «Фармхимия»; А. В. Кукуев, И. Я. Миттова, Э. П. Домашевская «Физические методы исследования тонких пленок и поверхностных слоев. В 2008—2012 годах вышли из печати учебные пособия: Ю. П. Афиногенов, И. А. Бусыгина, Е. Г. Гончаров «Биогенные элементы и их физиологическая роль» и Е. Г. Гончаров, Ю. П. Афиногенов, А. М. Ховив «Строение вещества и химическая связь в курсе неорганической химии» (с грифом УМО); А. В. Калач, А. Н. Зяблов, В. Ф. Селеменов «Введение в сенсорный анализ»; Е. Г. Гончаров, Ю. П. Афиногенов, А. М. Ховив «Общая химия» (с грифом УМО), В. Ю. Кондрашин, Е. Г. Гончаров, Ю. П. Афиногенов, А. М. Ховив «Теория химических процессов»; И. Я. Миттова, А. М. Самойлов «История химии с древнейших времен до конца двадцатого века» (т. 1 и 2, гриф УМО); В. М. Иевлев «Тонкие пленки неорганических материалов: Механизм и структура» (с грифом УМО); Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова,

В. А. Крысанов «Кинетика ионного обмена», А. В. Введенский, С. А. Калужина, Т. А. Кравченко «Сборник примеров и задач по электрохимии»; Т. Н. Пояркова, С. С. Никулина, И. Н. Пугачева и др. «Практикум по коллоидной химии латексов»; В. А. Шапошник «Филосовские проблемы химии»; Е. В. Бутырская «Компьютерная химия»; О. В. Бобрешова «Потенциометрические сенсоры на основе ионообменников для анализа водных растворов»; В. И. Васильева и др. «Спектральные методы анализа».

Химический факультет активно сотрудничает со школами, гимназиями, лицеями г. Воронежа и, что особенно важно, — с образовательными учреждениями, расположенными в сельской местности. Эта деятельность многопрофильна: консультации для учителей и школьников, подготовка методической литературы, чтение спецкурсов, организация работы научного общества учащихся, подготовка школьников к олимпиадам, регулярные занятия со школьниками 10—11 классов по программе «Химия» для поступающих в вузы, чтение лекций на подготовительных курсах и т.п. Это приносит свои плоды. Многие выпускники школ поступают на факультет.

Структура специальностей и направлений факультета соответствует потребностям региона. Выпускники устраиваются на работу по профилю, ежегодно до пятнадцати человек поступает в аспирантуру химфака, МГУ, НИИ РАН, вузов других городов, университетов зарубежья. Наиболее успешных выпускников факультет старается удерживать на кафедрах, в исследовательских лабораториях технопарка и института химии.

Все сказанное выше говорит об устойчивом функционировании факультета в настоящее время и создает предпосылки для дальнейшего его развития.

В ближайшее время в условиях негативной демографической ситуации необходимо приложить максимум усилий для обеспечения приема студентов на дневное и вечернее отделения факультета и организации учебного процесса в новых условиях полного перехода на двухуровневую систему подготовки кадров. Привлечению абитуриентов на факультет будет способствовать открытие новых направлений и магистерских программ (сейчас их — шесть), в том числе и междисциплинарных, разработка новых спецкурсов, направленных на решение проблем энергетики (например, связанных с использованием водорода), нефтехимии, получения новых современных функциональных мате-

риалов в условиях бурного развития нанотехнологий, на эффективное решение экологических проблем и т.п. Несомненно, что в новых экономических условиях все это необходимо связывать с потребностями предприятий города, области и региона. Следовательно, необходимо налаживать старые, ранее нарушенные связи с предприятиями, и организовывать — новые, развивать корпоративные отношения с ними. Одна из задач — это создание с предприятиями совместных инновационных программ, организация подготовки специалистов по индивидуальным учебным планам по заказу предприятия. С решением этих проблем остро связан и вопрос восстановления баз производственных практик, которые факультет потерял в годы резкого падения производства. В этом отношении можно рассчитывать на стратегическое партнерство в образовательной и научно-исследовательской деятельности с ОАО «НЛМК» в рамках подписанного соглашения. Лидера отечественной металлургии интересуют вопросы подготовки кадров, материаловедение, мониторинг и охрана окружающей среды и т.п.

Кафедры факультета в ближайшее время могут значительно расширить подготовку магистров химии за счет привлечения выпускников бакалавриатов большинства других воронежских вузов, поскольку магистратура в них практически отсутствует или только начинает создаваться.

Следует подумать и об организации подготовки на факультете специалистов со средним специальным образованием, потребность в которых ощущается все в большей и большей степени.

Продолжая развивать серьезные исследования в области фундаментальной науки, необходимо направить усилия и на решение прикладных задач, в которых остро нуждаются современные отрасли производства.

Факультет должен окончательно стать и центром подготовки кадров высшей квалификации для города и всего региона. Для этого есть все предпосылки: 30 профессоров, докторов наук; мощная докторантура и аспирантура; наличие двух докторских советов по защите диссертаций; активно развивающаяся материальная база на кафедрах, в Технопарке и Центре коллективного пользования научным оборудованием.

Факультет гордится своими выпускниками. Вот лишь некоторые из них: трижды лауреат Государственной премии СССР и РФ Л. В. Фомичева, член-корр. АН СССР А. А. Петров, лауреаты Государственных премий СССР и РФ И.И. Тюляев,

А. И. Базыкина, И. П. Галкин, Я. А. Угай, ректоры университета Н. И. Глистенко, В. П. Мелешко, проректоры Г. А. Чикин, Л. П. Залукаев, А. Я. Шаталов, Ф. Г. Пономарев, Заслуженный работник ВШ РФ Е. Г. Гончаров, Заслуженные деятели науки И. К. Маршаков, Т. А. Кравченко, В. Ф. Селеменев, В. И. Вигдорович, С. Е. Харин, В. А. Шапошник. Многие из выпускников возглавляли или возглавляют кафедры ведущих вузов города Воронежа: С. Е. Харин, Н. И. Исаев, В. М. Перелыгин, В. В. Котов, Л. И. Бельчинская, Т. А. Кучменко, А. В. Шапошник и др.). Ф. Реснер — Почетный доктор ВГУ (профессор Ольденбургского университета). Среди выпускников факультета известный режиссер документального кино Л. А. Гуревич, герой Социалистического труда Н. П. Богатырев, многократный чемпион города и области, чемпион Мира по шахматам (по переписке) по версии ФИФЕ Г. К. Санаков, чемпионка Олимпийских игр, Заслуженный мастер спорта по спортивной гимнастике Т. Л. Замотайлова, чемпионка Мира, Заслуженный мастер спорта И. Первушина, чемпионки РСФСР по спортивной гимнастике Л. Калиниченко, В. Радугина, мастера спорта Л. Сергеева, Л. А. Озеров, Т. Теткина, В. Беляев, А. Кучерявый, Заслуженный мастер спорта по подводному плаванию, чемпион Мира и Европы К. В. Янчук и многие другие.



К. В. Янчук



Л. В. Фомичева и Президент РФ В. В. Путин. Вручение Государственной премии РФ (Кремль, 2002 г.)



Заслуженный тренер СССР, мастер спорта по спортивной гимнастике Ю. Э. Штукман (преподаватель ВГУ) с членами сборных команд СССР и РСФСР, студентками химфака Т. Люхиной, Р. Александровой, Л. Калиниченко, В. Радугиной

Многие выпускники связали свою профессиональную деятельность с различными отраслями промышленности: И. В. Аристов — директор Инновационного центра «Промышленные нанотехно-

логии», Е. В. Кочкин — зам. главного металлурга ОАО «КБ химавтоматики», М. Д. Малыхин — генеральный директор ООО «Мастер Класс», А. Е. Буховец — ведущий инженер ООО «Воронеж-Аква».

РОВЕСНИК ФАКУЛЬТЕТА

В 2013 году исполняется 80 лет со дня основания химического факультета Воронежского государственного университета. В этом же году факультет отмечает 80 лет со дня рождения одного из ведущих ученых и преподавателей факультета профессора, доктора химических наук, Заслуженного работника высшей школы Российской Федерации Евгения Григорьевича Гончарова.

Е. Г. Гончаров родился 17 апреля 1933 г. После школы учился в Воронежском госуниверситете на химическом факультете, по окончании которого в 1955 в течение 8 лет работал инженером, начальником Центральной заводской лаборатории, заместителем главного металлурга КБ химавтоматики, занимаясь разработкой жидкостных ракетных двигателей для пилотируемых космических кораблей. В начале шестидесятых годов Евгений Григорьевич руководил лабораторией мощных транзисторов в ЦКБ Воронежского завода полупроводниковых приборов, занимаясь проблемой создания и внедрения в производство нового поколения полупроводниковых материалов. Впоследствии, уже работая на химфаке и исследуя новый класс полупроводниковых соединений типа $A^{IV}B^V$, он получил ряд авторских свидетельств, внедрив в производство арсенид кремния в качестве твердофазного диффузанта. Производственную деятельность в этот период времени Е. Г. Гончаров успешно сочетал с научной работой в области химии полупроводников, обучаясь в аспирантуре кафедры неорганической химии.

С 1965 года и по настоящее время Евгений Григорьевич непрерывно работает на химическом факультете Воронежского госуниверситета, пройдя путь от ассистента до профессора, доктора химических наук, заведующего кафедрой общей и неорганической химии. Область научных интересов Евгения Григорьевича — физико-химия гетерогенных систем. Первый этап его научной деятельности был связан с исследованием полупроводниковых систем классов $A^{III}B^V$, $A^{IV}B^V$, изучением механизмов дефектообразования в бинарных полупроводниках InP, InAs, InSb и природы фаз в таких сложных и взрывоопасных системах, как P – As, As – Sb. В последние годы на основе результатов исследования механизмов дефектоо-



бразования в металлических и полупроводниковых соединениях и твердых растворов на их основе возглавляемому им коллективу удалось построить физико-химическую модель, учитывающую роль собственных структурных дефектов в процессах распада твердых растворов, что представляет интерес при эксплуатации приборов на основе этих материалов. Предложен механизм дефектообразования в многокомпонентных твердых растворах и разработана модель образования экстремумов свойств в разбавленных твердых растворах.

Результаты научных исследований Е. Г. Гончарова изложены в трех монографиях и около 400 научных статьях. Под его руководством подготовлено 16 кандидатов химических наук и защищены три докторские диссертации.

Евгений Григорьевич — член Ученого совета химфака и двух Советов по защите докторских и

кандидатских диссертаций, он является бессменным членом редколлегии журнала «Конденсированные среды и межфазные границы», входящего в перечень ВАК.

Особого внимания заслуживает педагогическая деятельность Е. Г. Гончарова. Его лекции отличаются глубиной и содержательностью, нестандартным подходом к изложению как простых, так и сложных разделов программы.

В последнее десятилетие, основываясь на большом педагогическом опыте и глубоких профессиональных знаниях, Евгений Григорьевич с соавторами издал ряд учебных пособий, многие из которых получили грифы Минвуза или УМО по классическому университетскому образованию: «Фазовые диаграммы многокомпонентных систем» (гриф Минвуза, 2005 г.), «Строение вещества и химическая связь в курсе неорганической химии» (гриф УМО, 2008 г.), «Общая химия. Избранные главы» (гриф УМО, 2010 г.) и др. В стадии завершения находится весьма интересное учебное по-

собие с нестандартными подходами к изложению уже известных разделов общей химии.

Евгений Григорьевич — творчески одаренный, разносторонне образованный человек, знаток музыки, литературы и спорта. Он — один из старейшин химического факультета, внесший существенный вклад в его становление и развитие.

В 1999 году за плодотворную учебную и научную работу, подготовку кадров высшей квалификации Евгению Григорьевичу было присвоено почетное звание «Заслуженный работник высшей школы РФ», а в 2008 году Ученый совет ВГУ наградил его высшей наградой университета — знаком «За заслуги перед Воронежским государственным университетом».

Желаем Вам, дорогой Евгений Григорьевич, доброго здоровья, а вместе с ним — и дальнейших творческих успехов на благо факультета.

*Профессора химфака Ю. П. Афиногенов,
В. Н. Семенов, В. Ф. Селеменев*