

## EFFECTS OF YTTRIUM OXIDE INCLUSIONS ON THE ORIENTATION AND SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF YBCO FILMS

© 2013 Mikhail E. Moyzykh<sup>1,2</sup>, Olga V. Boytsova<sup>3</sup>, Vadim A. Amelichev<sup>2</sup>, Sergey V. Samoilenkov<sup>2,4</sup>, Igor F. Voloshin<sup>5</sup>, Andrey R. Kaul<sup>1,2</sup>, Bertrand Lacroix<sup>6</sup>, Fabien Paumier<sup>6</sup>, Rolly J. Gaboriaud<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Moscow State University, Vorobievsky Gory, 1, str. 3, 119991 Moscow, Russia

<sup>2</sup> SuperOx Company

<sup>3</sup> Department of Materials Science, Moscow State University

<sup>4</sup> Institute of High Temperatures RAS

<sup>5</sup> All-Russian Electrical Engineering Institute

<sup>6</sup> Pôle Poitevin de Recherche pour l'Ingénieur en Mécanique, Matériaux et Énergie (PPRIMME), Département de Physique et Mécanique des matériaux

Received 20.04.2013

**Abstract.** The formation of  $Y_2O_3$  secondary phase in the films of  $YBa_2Cu_3O_7$  (YBCO) high-temperature superconductor is of large interest because  $Y_2O_3$  inclusions can increase the critical current density ( $J_c$ ) in YBCO films. We studied Y-rich and Y-poor YBCO films prepared by the MOCVD method.  $Y_2O_3$  phase appeared in the Y-rich films as small (20x10 nm) oriented particles distributed throughout the YBCO films. It was found that at the same growth conditions Y-rich YBCO films grew highly  $c$ -oriented, whereas in the Y-poor films both  $a$ - and  $c$ -oriented YBCO grains were present. The Y-rich films exhibited better superconducting properties ( $J_c$ ) because of better YBCO texture and magnetic flux pinning on the  $Y_2O_3$  inclusions.

**Keywords:** MOCVD, epitaxy, lattice mismatch, ordered nanostructure, HT-superconductor

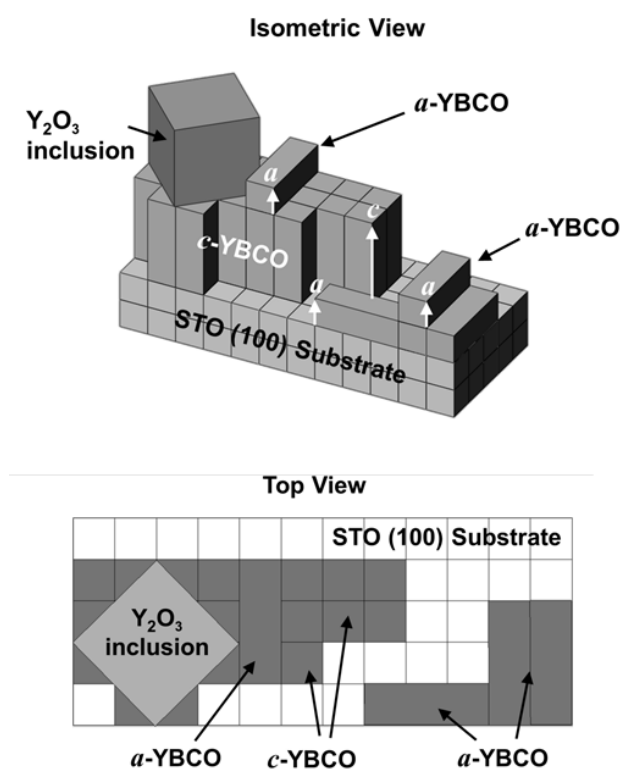
### INTRODUCTION

Since the discovery of high temperature superconductors (HTS) with critical temperatures above 77 K, to increase the critical current density,  $J_c$  (that is the maximum current which can be drawn through HTS without destructing superconductivity), has become one of the most important tasks in this field.

The so-called coated conductors or second generation (2G) HTS tapes contain  $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (RBCO, R = yttrium or rare earth elements) films as superconducting layers. The thickness of a HTS layer in a coated conductor architecture is in the order of 1  $\mu m$ , therefore to increase the  $J_c$  of RBCO films is important for practical application of 2G HTS tapes. The super-current in RBCO can flow only along the  $CuO_2$  planes, which are perpendicular to the crystallographic  $c$ -axis. This results in strongly anisotropic superconducting properties of RBCO [1], [2]. High  $J_c$ 's are observed when RBCO films grow with the RBCO  $c$ -axis perpendicular to the

substrate surface ( $c$ -oriented RBCO). Growth of RBCO films with other axial orientations (usually with  $a$ -axis perpendicular to the substrate surface -  $a$ -oriented RBCO) reduces superconducting current along the substrate surface and results in the formation of grain boundaries that decrease superconducting properties even further [3]. Possible growth orientations in RBCO epitaxial films are shown in Fig. 1, using YBCO as an example. It has been recognized that non-superconducting nanosized  $R_2O_3$  particles distributed within the matrix of RBCO film can increase  $J_c$  due to the formation of defects, which act like pinning centers [4—7] by stopping (pinning) magnetic flux creep in the superconductor. The orientation of  $Y_2O_3$  particles in the YBCO matrix is also shown in Fig. 1.

In this work we aimed to clarify the relationship between the formation of  $a$ -oriented YBCO and the presence of  $Y_2O_3$  particles in YBCO films, and to study the effect of  $Y_2O_3$  particles on the  $J_c$  of YBCO films.



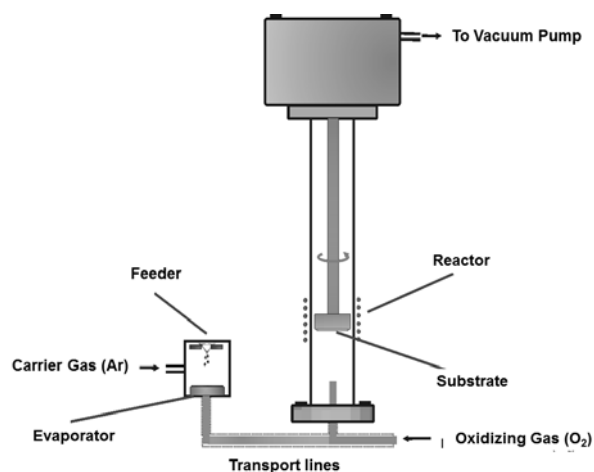
**Fig. 1.** Crystallographic orientation of YBCO and  $Y_2O_3$  inclusions within the YBCO matrix in an yttrium-rich epitaxial YBCO film on  $SrTiO_3$  substrate

## EXPERIMENTAL SECTION

### FILM DEPOSITION

Epitaxial YBCO films were grown via the MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) technique on (100)  $SrTiO_3$  (STO) single crystal substrates. The schematic drawing of the MOCVD system used for film deposition is shown in Fig. 2. The MOCVD precursor compounds used were  $Y(thd)_3$ ,  $Ba(thd)_2 \cdot 2Phen$ , and  $Cu(thd)_2$  (Hthd = 2,2,6,6-tetramethylheptanedion-3,5; Phen = *o*-Phenatroline). Microportions (~1 microgram) of a mixture of the three precursors were introduced into the pre-heated evaporator from the mechanical feeder unit. Precursor vapor was transported by Ar gas via heated lines to the vertical hot-wall quartz reactor, where the precursors mixed with oxygen and decomposed at the heated substrate forming a metal oxide film. Cation composition of the films was controlled by varying the amount of the yttrium precursor in the initial precursor mixture.

The substrate temperature  $T_s$  was controlled with the accuracy of  $\pm 2^\circ C$  in the 800–860  $^\circ C$  range. Partial oxygen pressure,  $p(O_2)$ , was kept at 0.5 mbar, with total pressure of 2.5 mbar. After deposition the films



**Fig. 2.** Schematic drawing of the MOCVD system

were annealed at 450  $^\circ C$  in 1 bar of oxygen, to increase the oxygen content of YBCO. The post-deposition oxygenation annealing resulted in films of orthorhombic  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  with  $\delta < 0.1$  (YBCO *c*-lattice parameter 11.680–11.700  $\text{Å}$ ).

Some films after oxygenation at 450  $^\circ C$  in 1 bar of oxygen and characterization were reduced by annealing at 450  $^\circ C$  in 1 bar of Ar for 60 minutes, and then re-oxygenated at 450  $^\circ C$  in 1 bar of oxygen, to study stress and relaxation processes in the films.

Film thickness determined by RBS was in the 200–250 nm range.

### FILM CHARACTERIZATION

Phase composition, lattice parameters and phase orientation were studied by X-ray diffraction (XRD) performed with Rigaku SmartLab diffractometer ( $CuK_\alpha$  radiation, Ge monochromator) using the  $\theta$ - $2\theta$ ,  $\varphi$ - and  $2\theta$ - $\varphi$ - $\chi$ -scanning techniques.

Film surface morphology was studied by scanning electron microscopy (SEM) using LEO Supra 50VP microscope (acceleration voltage – 20 kV, magnification 5000–100000).

Rutherford backscattering (RBS) measurements were used to estimate the film thickness, and they were performed using an EG-8 device with a semiconductor  $\alpha$ -particle detector (2 mm ion beam diameter at the sample, 160 $^\circ$  scattering angle, 2.0–2.5 keV per detector channel, 2000 sec spectrum collection time). We used SIMNRA 6.03 software for spectrum fit.

Phase composition and morphology across the film cross-section were studied with high resolution electron microscopy (HREM). HREM studies were performed with JEOL 3010 ARP microscope (300 kV operating voltage, up to  $6 \cdot 10^5$  magnification) at P\^ole Poitevin de Recherche pour l'Ing\^enieur en M\^ecanique,

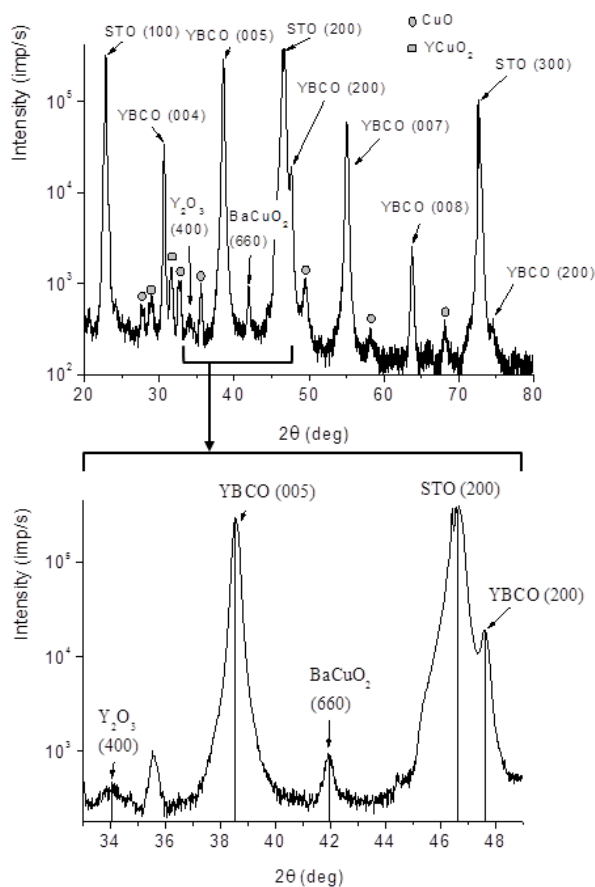
Matériaux et Énergétique (PPRIMME), Département de Physique et Mécanique des matériaux.

To characterize the superconducting properties of the thin film materials, AC magnetic susceptibility measurements were performed using APD-Cryogenics AC magnetometer.  $J_c$  values were calculated using the widths of the obtained magnetization loops and sample dimensions according to the Bean model of critical state.

## RESULTS AND DISCUSSION

### PHASE COMPOSITION OF THE FILMS

A typical XRD  $\theta$ - $2\theta$ -scan of a near-stoichiometric YBCO film is shown in Fig. 3, revealing the following phases: YBCO (both *c*- and *a*-oriented),  $Y_2O_3$ ,  $YCuO_2$ ,  $BaCuO_2$ , and  $CuO$ . Although seemingly thermodynamically impossible, the situation with too many phases present simultaneously in near-stoichiometric YBCO films, especially in those grown by the incongruent MOCVD method, is quite common. Particles of various secondary phases, which often belong in



**Fig. 3.** Typical XRD pattern of a near-stoichiometric YBCO film

different phase fields on the equilibrium phase diagram, form because of local and temporary compositional fluctuations during the growth and then get spatially separated from each other in the crystallized film.

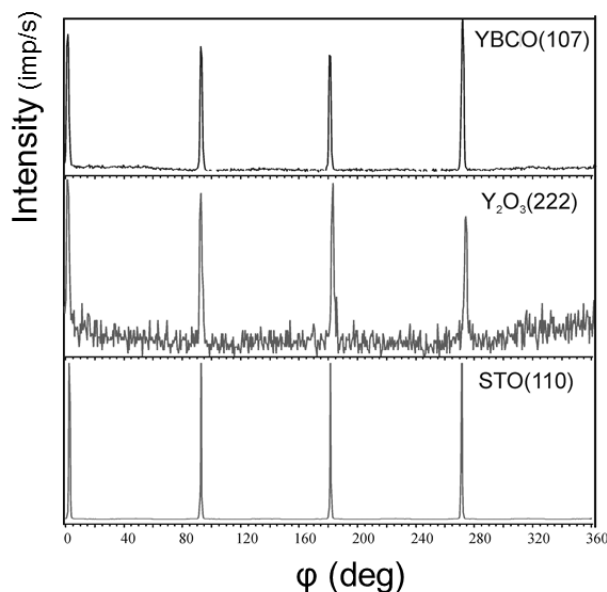
We designated a phase ratio as the intensity of the strongest reflections of the respective phase: (200) for *a*-oriented YBCO (*a*-YBCO), (400) for  $Y_2O_3$ , (660) for  $BaCuO_2$  and (005) for *c*-oriented YBCO (*c*-YBCO). For all samples, the intensities were normalized to the intensity of the *c*-oriented YBCO (005)-reflection, in order to compensate for the film thickness variation:

$$I_n(a\text{-YBCO}) = I[(200)YBCO]/I[(005)YBCO] (\%)$$

$$I_n(Y_2O_3) = I[(400)Y_2O_3]/I[(005)YBCO] (\%)$$

$$I_n(BaCuO_2) = I[(660)BaCuO_2]/I[(005)YBCO] (\%)$$

The YBCO films were preferentially *c*-oriented, growing epitaxially in the “cube-on-cube” mode (see  $\phi$ -scans in Fig. 4), which is typical for YBCO growth on (100) STO. The (100) and (200) reflections of *a*-oriented YBCO were also observed in the  $\theta$ - $2\theta$ -scans, in some films the intensity of the *a*-oriented YBCO XRD reflections reaching up to 50% of that of the *c*-oriented YBCO reflections.



**Fig. 4.** XRD  $\phi$ -scan of a YBCO film with  $Y_2O_3$  inclusions

XRD  $\theta$ - $2\theta$ -scans contained only (*h*00) reflections of yttrium oxide indicating that the phase grew oriented, with *a*-axis of the  $Y_2O_3$  crystal lattice perpendicular to the substrate surface:

$$(001) Y_2O_3 \parallel (001) YBCO \parallel (100) STO$$

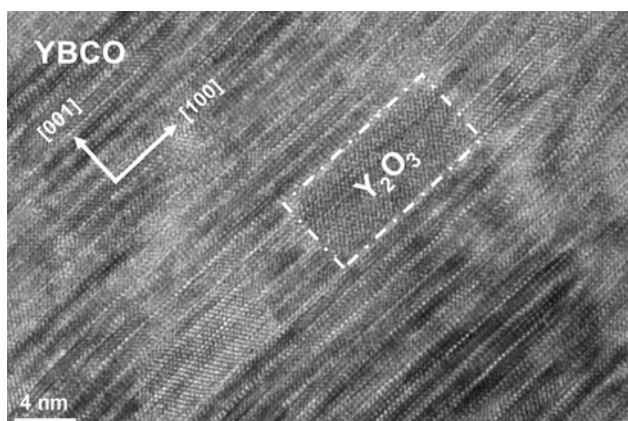
XRD  $\phi$ -scans clarified the in-plane orientation of  $Y_2O_3$  (Fig. 4): (222)  $Y_2O_3$  reflections were observed at

the same angles as (107) YBCO reflections, confirming the following epitaxial in-plane relation:

$$[110] \text{Y}_2\text{O}_3 \parallel [100] \text{YBCO}$$

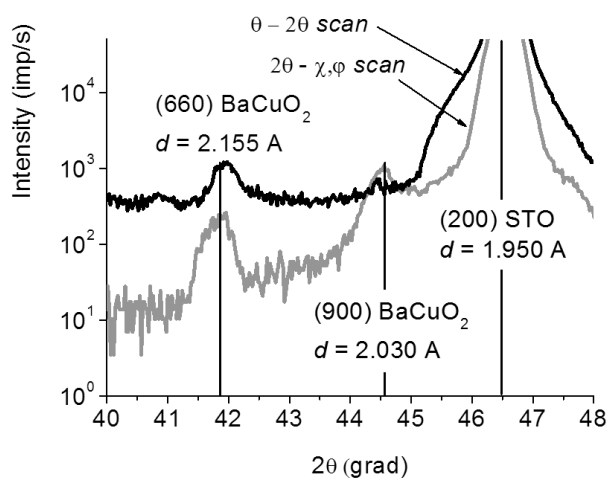
Figure 1 depicts the orientation of yttrium oxide in the YBCO matrix corresponding to the epitaxial relations we determined.

Using high-resolution electron microscopy (HREM), we found that  $\text{Y}_2\text{O}_3$  grows in the YBCO matrix as nanosized (20x10 nm), densely distributed particles (Fig. 5). Co-orientation of the  $\text{Y}_2\text{O}_3$  particles and YBCO matrix determined with HREM coincides with the XRD results.



**Fig. 5.** HREM microphotograph of a YBCO film cross-section [8] showing a nanosized yttrium oxide inclusion in the YBCO matrix

XRD  $\theta$ - $2\theta$ -scans of Y-poor films showed a peak of an impurity phase at  $2\theta = 41.89^\circ$  and grazing incidence XRD scans ( $2\theta$ - $\chi$ - $\phi$ ) of the same films showed 2 peaks at  $2\theta = 41.89^\circ$  and  $44.53^\circ$  (Fig. 6). We attributed these



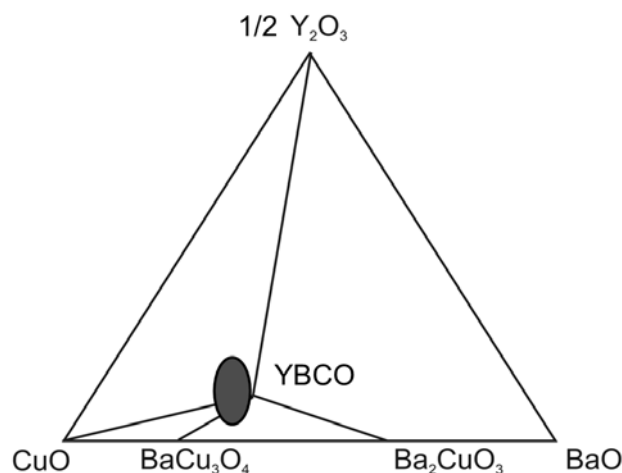
**Fig. 6.** XRD  $\theta$ - $2\theta$ - and  $2\theta$ - $\chi$ ,  $\phi$ - (grazing incidence beam) scans of an Y-poor YBCO film containing the  $\text{BaCuO}_2$  impurity phase

reflections to the  $\text{BaCuO}_2$  phase (cubic lattice,  $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ ,  $d = 18.27 \text{ \AA}$ ), the peak at  $2\theta = 41.89^\circ$  corresponding to the (660) plane, and at  $2\theta = 44.53^\circ$  to the (009) plane. Since only the (660) reflection appeared in XRD  $\theta$ - $2\theta$ -scans, we concluded that the  $\text{BaCuO}_2$  phase grew oriented, with the [110] direction of the  $\text{BaCuO}_2$  lattice parallel to the  $c$ -axis of YBCO:

$$[110] \text{BaCuO}_2 \parallel [001] \text{YBCO}$$

It is noteworthy that the  $\text{BaCuO}_2$  reflections were clearly seen in the grazing incidence ( $2\theta$ - $\phi$ ,  $\chi$ ) XRD scan, meaning that the  $\text{BaCuO}_2$  crystals were located at the YBCO surface, similar to other low-melting barium cupric impurity phases, which are pushed to the top of the film during the step-flow growth of YBCO [9].

Y-rich films contained YBCO,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{CuO}_x$  phases. According to the bulk YBCO phase diagram, an equilibrium phase assembly cannot contain these three phases at the same time. However, in the thin film state these three phases can coexist due to epitaxial stabilization of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in the YBCO matrix [10]. There have been numerous reports in the literature of coexistence of YBCO,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{CuO}_x$  in epitaxial YBCO films. Thin-film phase diagram in Fig. 7 summarizes our observations of phase assemblies in epitaxial YBCO films.



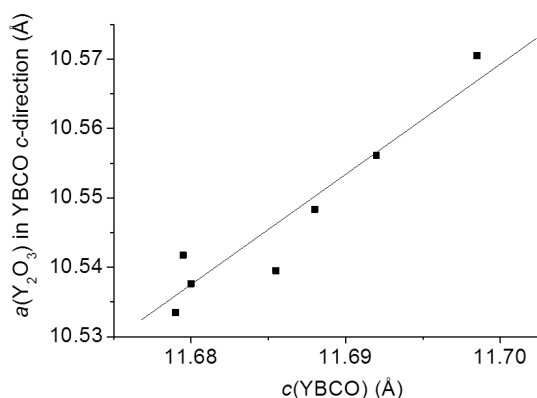
**Fig. 7.** Phase diagram of the  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{BaO}$ - $\text{CuO}$  system for YBCO epitaxial films ( $T = 820^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{O}_2) = 2 \text{ mbar}$ ) showing phase assemblies in the vicinity of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  composition. Triangulation in the Ba-rich field is not available yet. The oval shows the range of compositions for the films discussed in this paper

#### STRAINED STATE OF $\text{Y}_2\text{O}_3$ PARTICLES IN THE YBCO MATRIX

Using XRD  $\theta$ - $2\theta$ -scans we calculated the  $\text{Y}_2\text{O}_3$  out-of-plane lattice parameter. It appeared that  $\text{Y}_2\text{O}_3$

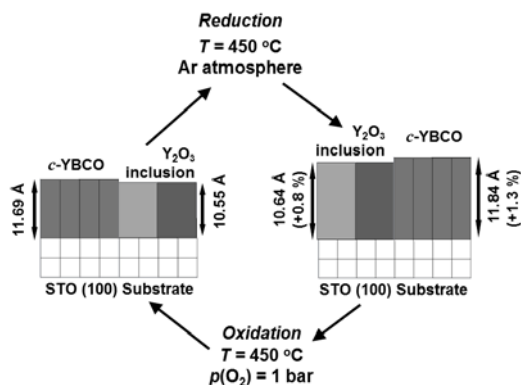
inclusions were compressed in the [001] direction, perpendicular to the substrate surface. The  $Y_2O_3$  lattice parameter along this direction (parameter  $c$ ) is 0.32—0.66% smaller than the bulk value (10.604 Å, cubic lattice). Since  $Y_2O_3$  is a stoichiometric oxide and, therefore, the variation of its lattice parameter cannot be accounted for by a change in its oxygen content, its axial compression must be driven externally by the YBCO matrix.

Fig. 8 shows the observed linear dependence of the  $Y_2O_3$   $c$ -parameter on the YBCO  $c$ -parameter in the oxygenated films (the YBCO  $c$ -parameter varied in different oxygenated films due to slight deviation of oxygen content): larger YBCO  $c$ -parameter resulted in larger  $Y_2O_3$   $c$ -parameter.



**Fig. 8.** Correlation between the YBCO  $c$ -parameter and the  $Y_2O_3$   $c$ -parameter, illustrating the elastic compression of the  $Y_2O_3$  inclusions along  $c$ -axis in the YBCO matrix

We suggested that  $Y_2O_3$  inclusions undergo compression by the YBCO matrix during YBCO oxygenation. To verify this suggestion, we ran a series of experiments with repeated reduction and oxygenation of the films.



**Fig. 9.** Reversible compression and stretching of the  $Y_2O_3$  inclusions during repeated oxygenation and reduction of the YBCO films

In oxygenated films, the YBCO  $c$ -parameter was 11.69 Å, and that of  $Y_2O_3$  was 10.55 Å. After annealing of the films in 1 bar Ar YBCO was reduced and its lattice stretched along the  $c$ -axis by 1.3% to  $c = 11.84$  Å. The structure of the  $Y_2O_3$  particles stretched with the YBCO matrix (Fig. 9), so the  $Y_2O_3$  out-of-plane  $c$ -parameter increased by 0.8% to 10.64 Å.

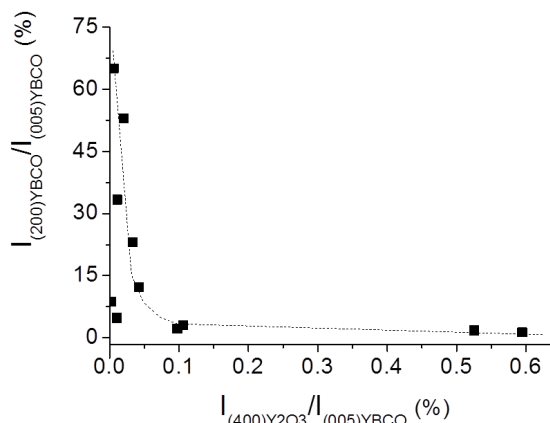
Such a behavior is possible because the  $Y_2O_3$ -YBCO interface along the  $c$ -direction is semi-coherent, and the  $Y_2O_3$  epitaxial inclusions follow the change in the YBCO cell parameter caused by oxygenation and reduction of the YBCO structure.

#### INFLUENCE OF YTTRIUM OXIDE INCLUSIONS ON YBCO ORIENTATION

Authors in ref. [11] reported that in NdBCO films on STO (100) substrates  $a$ -oriented growth appeared when the films were deposited at relatively low temperatures, and the films were fully  $c$ -oriented at deposition temperatures above 730 °C

We found, however, that in nearly stoichiometric MOCVD-derived YBCO films a mixture of  $a$ - and  $c$ -oriented YBCO grains grew even at 860 °C, so there must be another driver for the formation of  $a$ -oriented YBCO besides temperature.

We analyzed the intensities of the YBCO and  $Y_2O_3$  XRD peaks in the films. As shown in Fig. 10, the Y-rich films demonstrated much less tendency to  $a$ -oriented growth comparing to the Y-poor films, and even minor amount of  $Y_2O_3$  in the film strongly suppressed  $a$ -oriented YBCO growth. This indicates that the ratio between the amount of  $a$ - and  $c$ -oriented YBCO grains depends on the cation stoichiometry of a film being deposited, namely on the phase field into which the film composition falls: Y-rich YBCO- $Y_2O_3$ -CuO<sub>x</sub> or Y-poor YBCO-BaCuO<sub>2</sub>-CuO<sub>x</sub>.



**Fig. 10.** Dependence between the relative XRD peak intensities of  $a$ -oriented YBCO and  $Y_2O_3$ . Even minor amount of  $Y_2O_3$  in the film strongly suppresses  $a$ -oriented YBCO growth

Trying to understand the orientation behavior of YBCO films of different composition, we should consider the following two correlations generalized in ref. [12]: (1) growth of *c*-oriented YBCO is thermodynamically preferred because the (001) YBCO plane has the lowest surface energy, and (2) *a*-oriented YBCO growth occurs preferentially on very closely crystallographically matched substrates, such as STO (in-plane mismatch with *a*-oriented YBCO below 0.5%). Thus, a strong tendency to *a*-oriented YBCO growth is an intrinsic feature of YBCO films on the well-matched STO substrates.

Fundamentally, in both phase fields, YBCO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO<sub>x</sub> and YBCO-BaCuO<sub>2</sub>-CuO<sub>x</sub>, the liquidus temperature is lower than that for stoichiometric YBCO, which results in higher diffusion mobility in the growing media of off-stoichiometric composition than in the stoichiometric media. This should make more favorable the growth of the thermodynamically preferred *c*-oriented YBCO grains in off-stoichiometric films.

On the other hand, in off-stoichiometric films the nature of secondary phases and localization of their crystallites with respect to the film surface and film-substrate interface play a very important role in the nucleation and growth of YBCO grains with certain orientation. As we discussed above, the BaCuO<sub>2</sub> crystallites localized mostly on the surface of the YBCO films, whereas the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusions were uniformly distributed throughout the film. This difference in secondary phase localization could contribute to the difference in the ratio in *a*- and *c*-oriented YBCO grains in the Y-rich and Y-poor films.

In this paper, we limit ourselves to reporting the practically important result of intentional deposition of Y-rich films, in order to suppress *a*-oriented YBCO growth. Further extensive experiments are required to provide conclusive evidence of the nature and the mechanism of this phenomenon. That should become the subject of a future publication.

### SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF YBCO FILMS

A typical temperature dependence of magnetic susceptibility (real  $\chi'$  and imaginary  $\chi''$  values) graph is shown in Fig. 11; we used these data to calculate the critical current density,  $J_c$ , of the films using the Bean model. Although oxygen content of YBCO is crucial for superconducting properties,  $J_c$  of the oxygenated films showed no dependence on the minor variations of the YBCO *c*-parameter, which reflected minor variations in the oxygen content. This means that the  $\delta$  index variation in the YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  formula in the

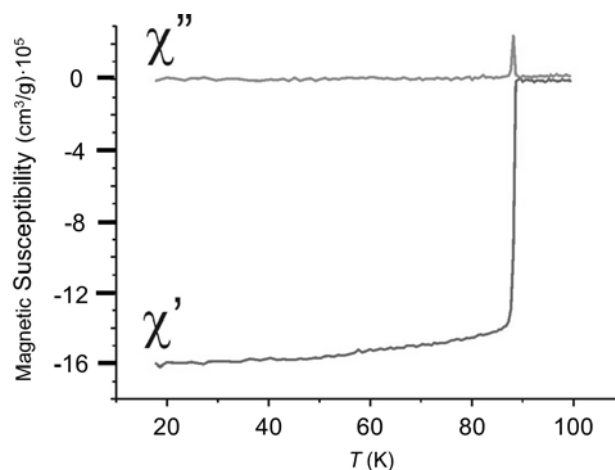


Fig. 11. Typical temperature dependence of magnetic susceptibility for a YBCO film

films was too small to affect superconductivity, but at the same time it was high enough to influence the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *c*-parameter. The critical temperature of superconducting transition was 88 K for the majority of films with low or moderate Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content ( $I_n(\text{Y}_2\text{O}_3) < 0.75\%$ ) (Fig. 12). The Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rich samples ( $I_n(\text{Y}_2\text{O}_3) > 1.0\%$ )

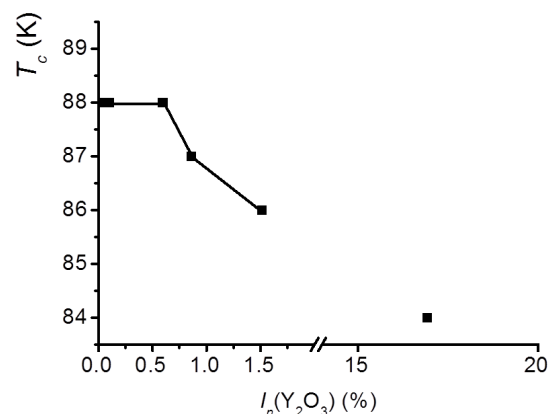


Fig. 12. Dependence of critical superconducting temperature on the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content

had reduced  $T_c$  due to the appearance of weak links in the YBCO matrix caused by too many Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusions.

The dependence of  $J_c$  (measured at 77K and H=100 Oe) on the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content is shown in Fig. 13: with increasing Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content,  $J_c$  increased from 0.5 to 0.9 MA/cm<sup>2</sup>. Further increase of  $J_c$  was limited by the distortion of the YBCO matrix discussed above.

The dependence of  $J_c$  on the amount of *a*-oriented YBCO grains,  $I_n(a\text{-YBCO})$ , is shown in Fig. 14: with increasing  $I_n(a\text{-YBCO})$ ,  $J_c$  dropped from 0.9 MA/cm<sup>2</sup> to very low values. As we show in this paper, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusions suppress the formation of *a*-oriented YBCO,

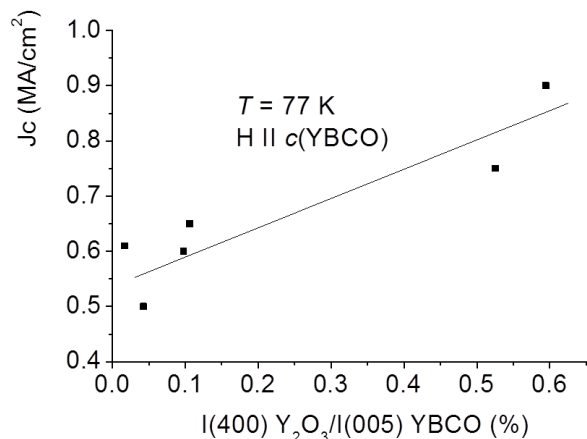


Fig. 13. Dependence of critical current at 77K ( $H=100$  Oe) on the  $Y_2O_3$  content

so the reason of the observed higher  $J_c$  in the Y-rich YBCO films is not solely the enhanced magnetic flux pinning on the  $Y_2O_3$  particles, but also the higher degree of  $c$ -orientation in YBCO.

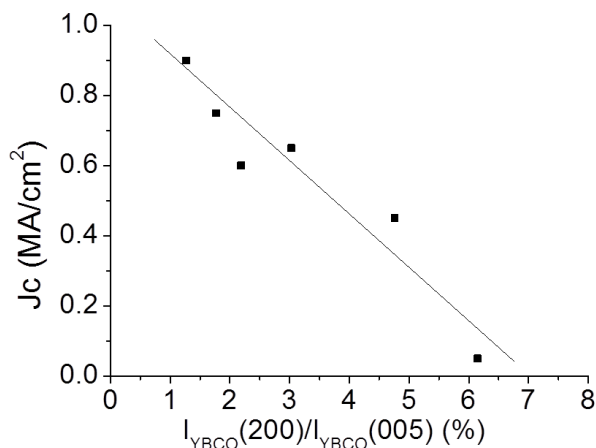


Fig. 14. Dependence of critical current 77K ( $H=100$  Oe) on the amount of  $a$ -oriented YBCO grains

### CONCLUSIONS

Studying the orientation and phase relations in the Y-Ba-Cu-O films prepared by MOCVD we observed a correlation between the presence of  $Y_2O_3$  inclusions and the amount of  $a$ -oriented YBCO grains. The presence of yttrium oxide inclusions strongly influences the YBCO orientation, possibly due to different film

growth mechanisms determined by the phase assembly in the crystalline film. As a result, Y-rich YBCO films grow highly textured, with complete domination of  $c$ -oriented YBCO. Y-poor films grow with a mixture of  $a$ - and  $c$ -oriented YBCO. Y-rich films demonstrate higher  $J_c$  values due to the better YBCO texture and enhanced magnetic flux pinning on the  $Y_2O_3$  inclusions.

$Y_2O_3$  particles in YBCO films are strained due to their small size and strong bonding with the YBCO matrix provided by the semi-coherent epitaxial interface. In oxygenated YBCO films,  $Y_2O_3$  particles are compressed in the  $c$  direction (normal to the substrate surface) in comparison to bulk  $Y_2O_3$ , and in reduced YBCO films  $Y_2O_3$  particles are under tensile strain along the  $c$  direction. The stress state of the  $Y_2O_3$  inclusions can be reversibly switched by performing oxygenating or reducing anneals.

### Acknowledgements

The financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under contract No. 16.523.11.3008 is acknowledged.

### REFERENCES

1. Iwasaki H., Inaba S., Sugioka K., et al. // Physica C. 1997. V. 290. P. 113.
2. Freyhardt H. C., Hellstrom E. E. High-Temperature Superconductors: A Review of  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  and  $(Bi, Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ . Springer Verlag. 2007. 309 p.
3. Dimos D., Chaudhari P., Mannhart J. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 4038.
4. Murakami M., Gotoh S., Fujimoto H., et al. // Supercond. Sci. Technol. 1991. V. 4. P. 843.
5. Ni B., Kiuchi M., Otabe E. S. // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2003. V. 13. P. 3695.
6. Broussard P. R., Cestone V. C., Allen L. H. // IEEE Trans. Appl. Supercond. 1995. V. 5. P. 1222.
7. Campbell T. A., Hagan T. J., Maartense I., et al. // Physica C. 2005. V. 423. P. 1.
8. Boytsova O. V., Samoilenkov S. V., Voloshin I. F., et al. // Proceedings of EUCAS-2009.
9. Samoilenkov S. V., Gorbenko O. Yu., Graboy I. E., et al. // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 2417.
10. Kaul A. R., Gorbenko O. Yu., Graboy I. E., et al. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 4026.
11. Granozio F. M., Salluzzo M., Scotti di Uccio U., et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 1.
12. Kaul A. R., Molodyk A. A., Samoilenkov S. V., et al. // Proceedings of the MSU-HTSC. 1998.

Mozykh Mikhail E. — postgraduate student, Department of Chemistry, Moscow State University; tel.: (495) 9390029, e-mail: mozykh@gmail.com

Boytsova Olga V. — Doctoral Candidate, Department of Materials Science, Moscow State University; tel.: (495) 9390029, e-mail: boytsova@gmail.com

*Amelichev Vadim A.* — Engineer, SuperOx-Innovations Company; tel.: (495) 6697995, e-mail: vadim.amelichev@gmail.com

*Samoilenkov Sergey V.* — Senior Staff Scientist, Institute of High Temperatures RAS, Director, SuperOx-Innovations Company; tel.: (495) 4858244, e-mail: ssv@superox.ru

*Voloshin Igor F.* — Leading Scientist, All-Russian Electrical Engineering Institute; tel.: (495) 3625617, e-mail: voloshin@vei.ru

*Kaul Andrey R.* — Professor, Department of Chemistry, Moscow State University, Research Supervisor, SuperOx-Innovations Company; e-mail: kaul@inorg.chem.msu.ru

*Bertrand Lacroix* — Maître de conférences, Pôle Poitevin de Recherche pour l'Ingénieur en Mécanique, Matériaux et Énergétique (PPRIMME), Département de Physique et Mécanique des matériaux; tel.: (+33) 231452654, e-mail: bertrand.lacroix@ensicaen.fr

*Fabien Paumier* — Maître de conférences, Pôle Poitevin de Recherche pour l'Ingénieur en Mécanique, Matériaux et Énergétique (PPRIMME), Département de Physique et Mécanique des matériaux; tel.: (+33) 549496747, e-mail: fabien.paumier@univ-poitiers.fr

*Rolly J. Gaboriaud* — Professor, Pôle Poitevin de Recherche pour l'Ingénieur en Mécanique, Matériaux et Énergétique (PPRIMME), Département de Physique et Mécanique des matériaux; tel.: (+33) 549496743, e-mail: roly.gaboriaud@univ-poitiers.fr



## СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СПЛАВОВ СОСТАВА $Ti_xV_{1-x}$ ПО ОТНОШЕНИЮ К ВОДОРОДУ

© 2013 П. В. Головин, Н. А. Медведева, Н. Е. Скрыбина

Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, 614990, Пермь, Россия

Поступила в редакцию 15.10.2012 г.

**Аннотация.** Исследована электрокаталитическая активность сплавов  $Ti_{0,7}V_{0,3}$  и  $Ti_{0,6}V_{0,4}$  методами поляризационных кривых и электрохимической экстракции. Установлен механизм реакции выделения водорода на исследуемых материалах, рассчитаны кинетические параметры сорбционной способности сплавов: количество поглощенного водорода, эффективный коэффициент диффузии, константа скорости реакции перехода атома водорода из металла на поверхность.

**Ключевые слова:** сплавы Ti-V, электрокаталитическая активность, механизм реакции выделения водорода (РВВ), электрохимическая экстракция

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время важной задачей в области водородной энергетики является выявление экономически обоснованного способа производства, хранения и транспортировки водорода [1, 2]. С этой точки зрения гидриды переходных металлов представляют особый интерес, поскольку они могут быть использованы в качестве «энергонасителей» для хранения экологически чистого топлива [3]. Среди них выделяются сплавы на основе титана с ОЦК решеткой, такие как Ti-V [4—6]. Одним из недорогих способов получения гидридов является электролитический способ [1, 7—8]. Однако большинство исследователей до настоящего времени для характеристики сорбционных свойств использовали традиционные способы введения водорода, а именно, насыщение сплавов под высокими давлениями при повышенной температуре [9, 10]. Несомненно, снятие РСТ кривых (в координатах давление — концентрация — температура) является важным моментом для определения параметров систем сплав-водород (фазовый состав, давление и температура процесса) [11]. Тем не менее, поскольку водород в любой материал внедряется с поверхности, то особую роль на кинетику проникновения водорода играют именно поверхностные процессы, которые чувствительны к соотношению компонентов материала в сплаве, структуре материала [2, 12].

Цель настоящей работы состояла в исследовании сорбционной способности сплавов  $Ti_{0,7}V_{0,3}$  и  $Ti_{0,6}V_{0,4}$ ,

полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), к водороду в условиях электролитического насыщения.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили интерметаллические соединения состава  $Ti_{0,7}V_{0,3}$  и  $Ti_{0,6}V_{0,4}$  (в виде компактных электродов), полученные методом СВС [13] и гидридного цикла, и проволочные образцы титана и ванадия (диаметр 1 мм).

Структуру сплавов определяли рентгенофазовым анализом (дифрактометр SIEMENS D5000) в медном излучении с монохроматором. Параметры микроструктуры сплава рассчитывали с помощью программы Powder Cell 2.4.

Распределение компонентов в сплавах  $Ti_{0,7}V_{0,3}$  и  $Ti_{0,6}V_{0,4}$  изучали на сканирующем электронном микроскопе Oxford HitachiS-3400N с использованием энергодисперсионного анализатора “Bruker”.

Фазовые превращения в гидридах  $Ti_xV_{1-x}H_y$  исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе STA449C Jupiter (NETZCH). Калориметрические измерения осуществляли в атмосфере аргона при нагреве со скоростью 10°С/мин. Зарегистрированы ТГ- и ДСК-кривые.

Электрохимические исследования осуществляли в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в растворах КОН (0,05—1,0 М) с использованием потенциостата Р-301 в условиях естественной

азрации. Рабочие растворы КОН готовили из реактивов, имеющих исходную квалификацию «осч», на бидистиллированной воде. Приготовленные растворы щелочи дополнительно очищали предварительным электролизом на сетчатых платиновых электродах в течение двух часов.

Все рабочие электроды были армированы в оправу из полимеризованной эпоксидной смолы для того, чтобы процесс внедрения и экстракции водорода происходил через боковую поверхность электродов. Подготовка рабочих электродов заключалась в механической полировке и обезжиривании поверхности этанолом. Полирование проводили на шлифовальных кругах «Sic-Paper» класса 1000÷220, соответственно с диаметром зерна 50÷100 мкм.

Регистрацию катодных поляризационных кривых осуществляли потенциодинамическим методом, скорость развертки потенциала составляла  $2 \cdot 10^{-4}$  В/с. После установления стационарного потенциала задавали развертку потенциала со смещением его в катодную область.

Для исследования сорбционной способности сплавов использовали метод электрохимической экстракции [7, 14—17], который состоит в предварительном наводороживании образца и последующей анодной ионизации растворенного водорода.

Предварительное насыщение водородом поверхности рабочих электродов осуществляли путем поляризации электрода катодным током ( $i=10—30$  мА/см<sup>2</sup>) в течение определенного времени (15, 30, 60, 90 мин) в 0,1 М растворе КОН (осч). После чего осуществляли электрохимическую экстракцию. Для реализации метода электрохимической экстракции водорода в области анодной поляризации материалов была установлена область потенциалов — «двойнослойная область», в которой имеет место ионизация водорода и не происходит растворения электродов. Потенциал, при котором проводили электрохимическую экстракцию, выбирали из этой области. Эксперимент проводился при температуре 40 °С.

Основные кинетические параметры процесса насыщения и экстракции водорода из исследуемых материалов определяли из опытной временной зависимости тока ионизации водорода по методике, изложенной в [18, 19], согласно которой:

$$\ln i_s(t) = \ln(Fc_H^0 k_{ads}) - (k_{ads} / L)t$$

(кинетическое торможение),

$$\ln i_s(t) = \ln(2Fc_H^0 D_H / L) - (\pi^2 D_H / 4L^2)t$$

(диффузионное торможение),

где  $L$  — толщина наводороженного слоя, м;  $D_H$  — коэффициент диффузии водорода в образце, м<sup>2</sup>/с;  $k_{ads}$  — константа скорости реакции перехода атома водорода из металла на поверхность;  $t$  — время экстракции, с;  $c_H^0$  — концентрация водорода в образце, моль/м<sup>3</sup>;  $i_s$  — плотность тока экстракции, А/м<sup>2</sup>;  $F$  — постоянная Фарадея, Кл/моль.

Все представленные результаты являются усредненными значениями по 3—5 экспериментам. Доверительный интервал не превышает 2—5 % от среднего значения.

При электрохимических исследованиях электродом сравнения служил хлорид-серебряный электрод, вспомогательным — платиновый, рабочим — сплав исследуемого состава. Все потенциалы в работе пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода. При расчетах фактор шероховатости используемых электродов не учитывался.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [7, 20—21], что количество водорода в металле/сплаве зависит, при прочих равных условиях, от поверхностной концентрации адсорбированного водорода ( $N_{ads}$ ), а следовательно, от механизма реакции выделения водорода (РВВ), протекающей на поверхности исследуемого материала.

Для установления механизма РВВ и сравнения каталитических свойств сплавов были сняты катодные поляризационные кривые (рис. 1) и получены кинетические параметры (коэффициенты уравнения Тафеля —  $a_k$  и  $b_k$ ).

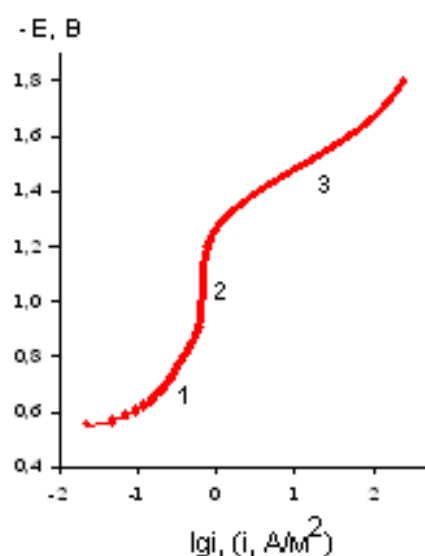


Рис. 1. Катодная поляризационная кривая для титана в 0,1 М растворе КОН

Для всех исследованных нами материалов на катодных кривых по зависимости потенциала от плотности тока можно выделить три линейных участка (соответственно 1, 2, 3) (рис. 1). Сложная зависимость плотности тока от потенциала отражает многостадийность процессов, которые протекают на поверхности металла/сплава в катодной области.

Для установления механизма РВВ выбирали участок 3 (рис. 2), поскольку на участках 1 и 2 протекают процессы, обусловленные установлением равновесия в системе (например, восстановление оксидных пленок).

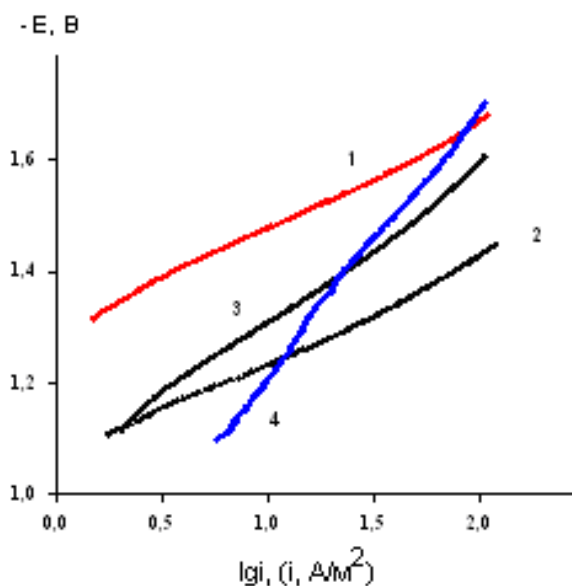


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые для Ti (1), V(2),  $Ti_{0,7}V_{0,3}$  (3) и  $Ti_{0,6}V_{0,4}$  (4) в 0,1 М растворе КОН

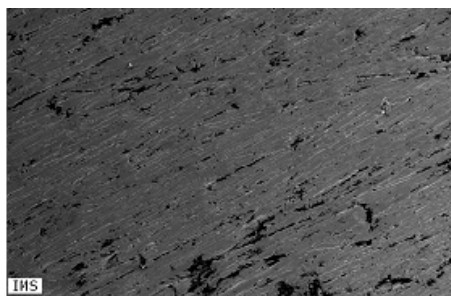
Коэффициенты наклона ( $b_k$ ) для титана и ванадия в области 3 равны 0,12—0,16 В, тогда как для сплавов  $b_k=0,23—0,33$  В (рис. 2). Превышающие в два раза тафелевские наклоны на сплавах по сравнению с металлами обусловлены, на наш взгляд,

особенностями строения сплавов, полученных методом СВС, а именно их пористостью, что хорошо видно на микрофотографиях сплавов (рис. 3). Увеличение содержания второго компонента (ванадия) в сплавах приводит к заметному росту открытых пор. Согласно [22], увеличение пористости материала должно сказаться на возрастании тафелевских наклонов, характеризующих РВВ на поверхности материала.

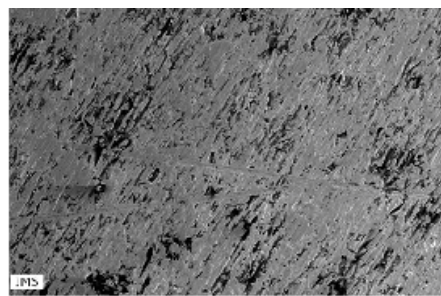
Полученные значения  $b_k$  и вычисленный порядок реакции по ионам водорода, равный единице, позволяют предположить следующий механизм реакции выделения водорода на поверхности сплавов: разряд ( $H_2O+e \rightarrow H_{адс}+OH^-$ ) - электрохимическая десорбция ( $H_2O+H_{адс}+e \rightarrow H_2+OH^-$ ) с лимитирующей стадией электрохимической десорбции [22].

Сорбционные свойства сплавов по отношению к водороду оценивали методом электрохимической экстракции. При больших временах насыщения на кривых экстракции, представленных в полулогарифмических координатах, (рис. 4), имеется два линейных участка, отличающихся характером контроля процесса поглощения водорода металлом. Первый участок соответствует кинетическому торможению, а второй — диффузионному.

Для определения кинетических параметров, характеризующих процесс насыщения и экстракции водорода из металлов, произведена количественная обработка экстракционных кривых, отражающих зависимость анодного тока окисления водорода от времени. Согласно принятой в этой работе методике, вычислены такие кинетические параметры как количество поглощенного водорода ( $c_H^0$ ) на участках 1 и 2, эффективный коэффициент диффузии ( $D_H$ ) и константа скорости реакции перехода атома водорода из металла на поверхность ( $k_{ads}$ ). Результаты приведены в табл. 1.



а



б

Рис. 3. Микрофотографии поверхности сплавов на основе титана: а —  $Ti_{0,7}V_{0,3}$ ; б —  $Ti_{0,6}V_{0,4}$ . Увеличение  $\times 200$

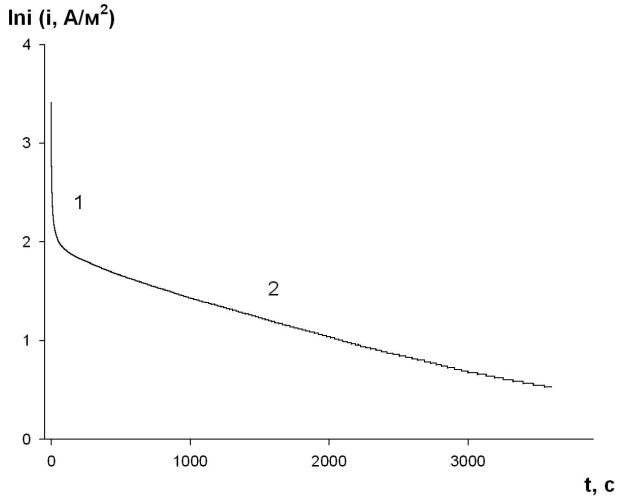


Рис. 4. Кривая электрохимической экстракции, полученная на сплаве  $Ti_{0,7}V_{0,3}$  в растворе 0,1 М КОН при 23 °С

Видно, что с ростом содержания ванадия в сплаве количество поглощенного водорода увеличивается, а эффективный коэффициент диффузии

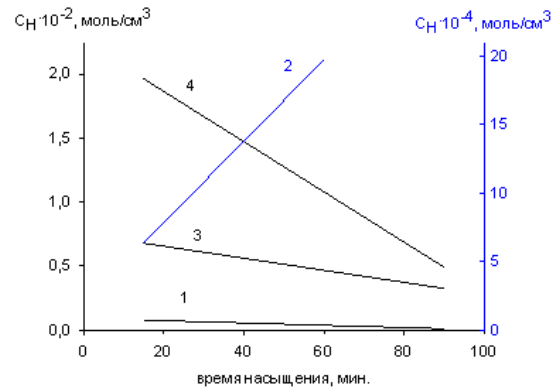
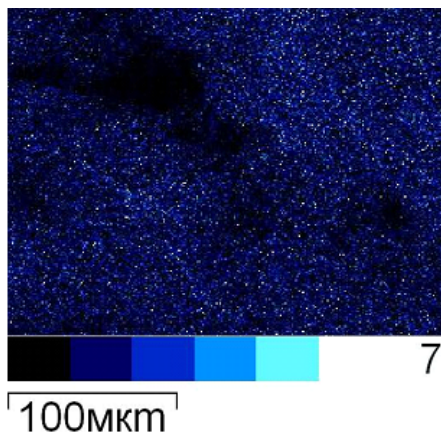


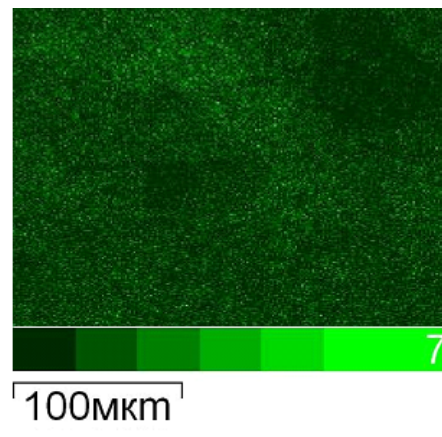
Рис. 5. График зависимости  $C_H$  от времени насыщения для Ti (1), V (2),  $Ti_{0,7}V_{0,3}$  (3),  $Ti_{0,6}V_{0,4}$  (4). Левая ось соответствует Ti,  $Ti_{0,7}V_{0,3}$ ,  $Ti_{0,6}V_{0,4}$ , правая — V

и константа скорости реакции перехода атома водорода из металла на поверхность — уменьшаются.

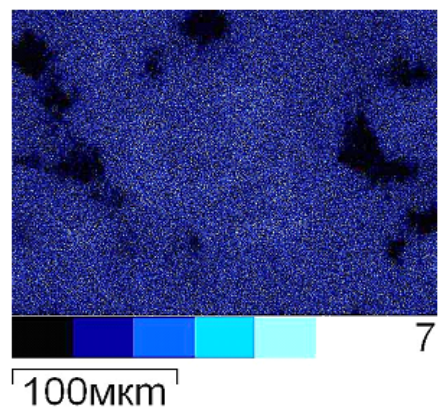
Также нами были определены количества водорода, экстрагированного при разных временах насыщения (15, 30, 60, 90 мин.) при 40 °С в 0,1 М



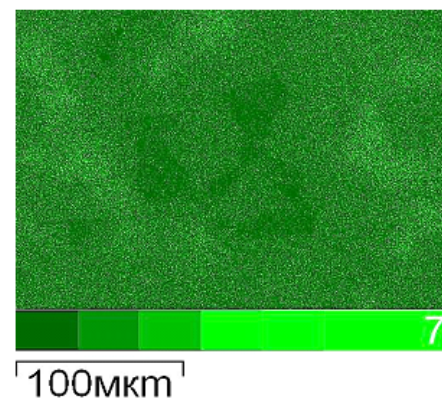
а



б



в



г

Рис. 6. Карты распределения элементов (а, в — титана; б, г — ванадия) в сплавах: а, б —  $Ti_{0,7}V_{0,3}$ ; в, г —  $Ti_{0,6}V_{0,4}$ . Светлые области соответствуют более высокому содержанию элемента

растворе КОН из сплавов составов  $Ti_{0,7}V_{0,3}$  и  $Ti_{0,6}V_{0,4}$  и их компонентов. Полученные результаты представлены на рис. 5.

Следует заметить, что ход зависимости определяется составом материала. Для ванадия увеличение времени насыщения приводит к увеличению количества экстрагируемого водорода. Для титана значение  $c_H^0$  практически не зависит от времени насыщения в исследуемом интервале (15—90 мин.), что может быть обусловлено формированием на поверхности титана гидридного слоя, через который выход водорода в рассматриваемых условиях затруднен. При увеличении времени насыщения образцов сплавов  $Ti_{0,7}V_{0,3}$  и  $Ti_{0,6}V_{0,4}$  значения  $c_H^0$  уменьшаются, причем скорость уменьшения тем выше, чем больше доля титана в сплаве. Этот факт, на наш взгляд, можно объяснить неоднородным распределением компонентов по поверхности исследуемых сплавов (рис. 6).

Сравнение карт распределения элементов для каждого сплава позволяет утверждать, что композиционная структура сплавов неоднородна. Среди микрообъемов с равномерным распределением компонентов имеются области, обогащенные только титаном или только ванадием. Адсорбция водорода на участках, обогащенных титаном, может приводить к формированию слоя гидроксида титана, который препятствует экстракции водорода из образца. Это приводит к уменьшению значений  $c_H^0$  с увеличением времени насыщения сплавов водородом.

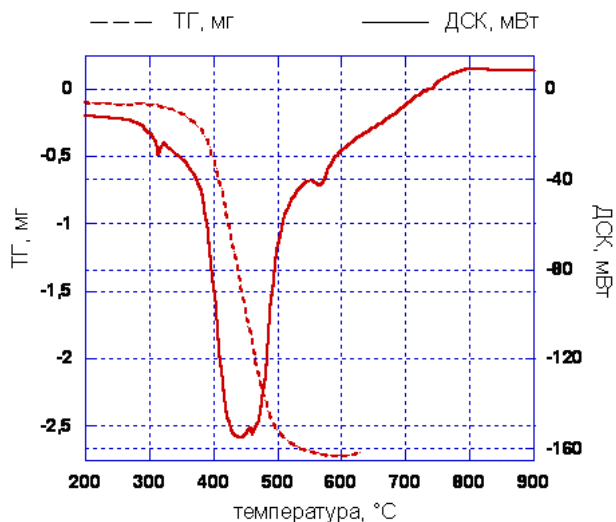


Рис. 7. ТГ/ДСК кривая сплава состава  $Ti_{0,6}V_{0,4}H_{1,9}$

Для целей хранения водорода в химически связанной форме имеют значение составы сплавов, предельно насыщенных водородом. В связи с этим нами были проведены исследования фазовых пре-

вращений гидридов сплавов,  $Ti_{0,7}V_{0,3}H_{1,9}$ ,  $Ti_{0,6}V_{0,4}H_{1,9}$ ,  $Ti_{0,5}V_{0,5}H_{1,88}$ ,  $Ti_{0,2}V_{0,8}H_{1,7}$ ,  $Ti_{0,1}V_{0,9}H_{1,9}$ . Для примера на рис. 7. представлена ДСК кривая для сплава  $Ti_{0,6}V_{0,4}H_{1,9}$ .

Эндотермические пики наблюдаются при температурах ~310, 450 и 560 °С (рис. 8). С увеличением содержания ванадия в сплаве пик при 560 °С не проявляется. Видно, что температуры первого и второго эндотермических пиков не зависят от количества ванадия в сплаве.

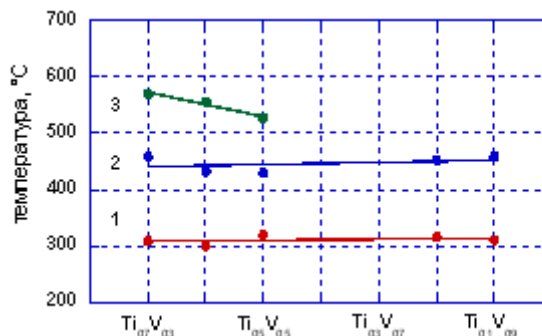


Рис. 8. Температуры пиков на ДСК кривых сплавов состава  $Ti_xV_{1-x}H_y$ .

В силу того, что структура сплавов, полученных методом СВС, неоднородна, можно предположить, что первый пик (~310 °С) обусловлен эвтектоидным превращением, протекающим в системе Ti-H [23]. Выделение основного количества водорода из гидроксида происходит при температуре ~450 °С в процессе его распада. Третий пик (~560 °С), на наш взгляд, обусловлен распадом  $\gamma$ -гидрида Ti, который присутствует (по данным РСА) в качестве второй фазы в гидроксидах исследуемых композиций.

Для подтверждения факта гидроксидаобразования при электролитическом наводороживании TiV-сплавов был проведен ДСК анализ для образцов сплава  $Ti_{0,7}V_{0,3}$ , насыщенных водородом путем катодной поляризации. Насыщение сплава водородом проводили в течение 15 минут в 0,1 М растворе КОН при комнатной температуре и плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup>. Полученная ДСК кривая представлена на рис. 9.

На ДСК кривой наблюдается пик в температурном интервале ~400—550 °С. Протяженность пика по температуре обусловлена градиентным распределением водорода в приповерхностном слое образца. Следует отметить, что температура этого пика совпадает с температурным интервалом разложения гидроксида, наблюдаемом на ДСК кривой  $Ti_{0,6}V_{0,4}H_{1,9}$ , что, на наш взгляд, является подтверждением образования гидроксида в процессе электролитического наводороживания сплава.

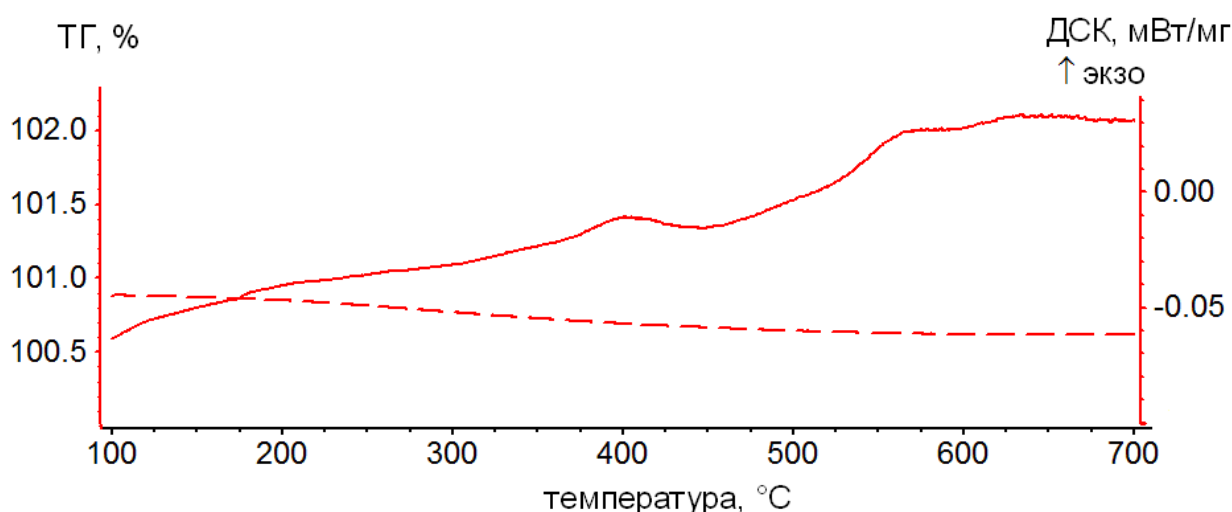


Рис. 9. ДСК кривая сплава  $Ti_{0.7}V_{0.3}$  после катодной поляризации в 0,1 М растворе КОН. Пунктиром показано изменение массы образца

### ВЫВОДЫ

1. Установлено, что сплавы  $Ti_{0.7}V_{0.3}$  и  $Ti_{0.6}V_{0.4}$  обладают большей по сравнению с  $Ti$  каталитической активностью в РВВ, которая протекает по маршруту разряд - электрохимическая десорбция. Вторая стадия маршрута является лимитирующей.

2. Показано, что электролитический способ насыщения сплавов водородом при выбранных нами режимах катодной поляризации приводит к образованию гидридов исследуемых сплавов.

3. Кинетические параметры проникновения водорода вглубь металла закономерно изменяются в ряду  $Ti \rightarrow Ti_{0.7}V_{0.3} \rightarrow Ti_{0.6}V_{0.4} \rightarrow V$ . С ростом содержания ванадия в сплаве количество поглощенного водорода увеличивается, а эффективный коэффициент диффузии и константа скорости реакции перехода атома водорода из металла на поверхность — уменьшаются.

Авторы выражают благодарность С. К. Долуханян и А. Г. Алексанян за предоставление образцов сплавов и О. Ю. Каменщикovu за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-08-96028\_урал\_а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасов Б. П., Бурнашева В. В., Лотоцкий М. В. и др. // Альтернативная энергетика и экология. 2005. № 12. С. 14—37.

2. Fukai Y. The metal-hydrogen system, basic bulk properties. N.Y., 1993.

3. Гаврилова Н. В., Шалимов Ю. Н., Харченко Е. Л. // Альтернативная энергетика. 2008. Вып. 1. С. 60—65.

4. Akiba E., Iba. H. // Intermetallics. 1998. № 6. P. 461—479.

5. Сиротина Р. А., Вербецкий В. Н. // Вестник Московского университета. Сер. Химия. 1995. Т. 36. Вып. 1. С. 70—72.

6. Skryabina N., Fruchart D., Miraglia S., et al. // Solid State Phenomena. 2011. V. 170. P. 302—306.

7. Кузнецов В. В., Халдеев Г. Д., Кичигин В. И. Наводороживание металлов в электролитах. М.: Машиностроение, 1993. 202 с.

8. Петруй О. А., Васина С. Я., Коробов И. И. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 3. С. 195—210.

9. Shibuya M., Nakamura J., Akiba E. // J. Alloys Compd. 2008. V. 466. P. 558—562.

10. Mitrokhin S. // J. Alloys Compd. 2005. V. 404. P. 384—387.

11. Fukai Y. The Metal-Hydrogen System-Basic Bulk Properties. Berlin, 1993.

12. Wang J., Pan H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. V. 32. P. 3381—3386.

13. Aleksanyan A. G., Dolukhanyan S. K., Mantashyan A. A., et al. // NATO Science Series. 2008. P. 783—794.

14. Bard A. J., Faulkner L. R. Electrochemical methods: fundamentals and applications. John Wiley & Sons, 2001. P. 856.

15. Devanathan M. A. V., Stachurski Z. J. // Electrochem. Soc. 1964. V. 111. P. 619—623.

16. Breger V., Gileadi E. // Electrochim. Acta. 1971. V. 16. P. 177.

17. *Shcherbakova L. G.* Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides Ichms. 2001. P. 160—161.
18. *Крапивный Н. Г.* // Электрохимия. 1982. Т. 18. № 9. С. 1174—1178.
19. *Крапивный Н. Г.* // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 5. С. 672—677.
20. *Введенский А. В., Гуторов И. А., Морозова Н. Б.* // Электрохимическая энергетика. 2008. Т. 8. № 4. С. 227—236.
21. *Введенский А. В., Гуторов И. А., Морозова Н. Б.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 3. С. 288—300.
22. *Conway B. E., Tilak B. V.* // Electrochim. Acta. 2002. V. 47. № 22—23. P. 3571—3594.
23. *Skryabina N., Fruchart D., Miraglia S., P. de Rango, et al.* // Solid State Phenomena. 2011. V. 170. P. 302—306.

*Головин Павел Валерьевич* — магистрант, кафедра физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: (243) 2317789, e-mail: golovinpavel@yandex.ru

*Golovin Pavel V.* —graduate student of Physical Chemistry Department; Perm State University; tel.: (243) 2317789, e-mail: golovinpavel@yandex.ru

*Медведева Наталья Александровна* —к.х.н., старший преподаватель, кафедра физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: (243) 2317789, e-mail: nata-kladova@yandex.ru

*Medvedeva Natalia A.* — Cand. Sci. (Chem.), Lecturer of Physical Chemistry Department, Perm State University; tel.: (243) 2317789, e-mail: nata-kladova@yandex.ru

*Скрябина Наталия Евгеньевна* — д.ф.-м.н., профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: (243) 2317789, e-mail: natskryabina@mail.ru

*Skryabina Nataliya E.* — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor of Solid State Physics Department, Perm State University; tel.: (243) 2317789, e-mail: natskryabina@mail.ru

## КИНЕТИКА АНОДНОГО ОБРАЗОВАНИЯ И КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ МЕДИ НА Cu-Au СПЛАВАХ

© 2013 С. Н. Грушевская, Д. С. Елисеев, С. В. Ганжа, А. В. Введенский, А. В. Чернышёв

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

Поступила в редакцию 17.01.2013 г.

**Аннотация.** Методами вольтамперометрии, хроноамперометрии и кулонометрии, а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгенофазового анализа исследовано анодное формирование и катодное восстановление оксидов Cu(I) и Cu(II) на поликристаллических медно-золотых сплавах (4 и 15 ат.% Au) в деаэрированном растворе 0,1 М КОН. Показано, что анодные и катодные процессы протекают в условиях заметных диффузионных ограничений, локализованных в оксидной пленке. Скорость массопереноса снижается с ростом содержания золота в Cu-Au сплаве, что предположительно связывается с изменениями в структурном состоянии оксидных фаз.

**Ключевые слова:** медно-золотые сплавы, анодное растворение, кинетика, оксидообразование.

### ВВЕДЕНИЕ

Анодное растворение сплавов нередко осложнено формированием труднорастворимой пленки из продуктов реакции. В щелочном растворе такие пленки представлены, как правило, оксидными соединениями компонентов сплава. Появление оксидной пленки на поверхности электрода может привести к смене кинетических закономерностей его дальнейшего анодного растворения. Соответствующие исследования крайне затруднены необходимостью определения парциальных скоростей перехода компонентов в раствор или оксидную пленку. Один из путей решения этой проблемы заключается в выборе подходящей модельной системы, например, Cu-Au [1—3] или Ag-Au [4—6]. Если электроположительный компонент сплава остается термодинамически устойчивым в условиях эксперимента, то регистрируемый в цепи поляризации ток совпадает с парциальным током по электроотрицательному компоненту. Последний, в свою очередь, содержит как минимум две составляющие, отвечающие процессам оксидообразования и растворения меди через поры оксидной пленки или с участков, свободных от оксида. Их раздельное определение — еще одна непростая задача, решение которой возможно сочетанием методов хроноамперометрии и вращающегося дискового электрода с кольцом [7—9].

Кинетика активного анодного растворения Cu-Au сплавов детально исследована [10—15]. Обна-

ружено, что легирование меди золотом приводит к снижению плотности тока обмена стадии  $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}$  от 1,7 А/см<sup>2</sup> до 0,7 (7 ат.% Au) и 1,1 А/см<sup>2</sup> (15 ат.% Au) [10, 11]. При очень малых временах проявляются декристаллизационные затруднения, обусловленные поверхностной взаимодиффузией атомов меди и золота [12, 13]. Спустя примерно одну секунду после начала растворения сплава скоростьопределяющей стадией становится диффузионный отвод продуктов реакции от электрода вглубь раствора [14, 15]. Однако по мере формирования в сплаве поверхностного слоя, обогащенного золотом, контроль переходит к взаимодиффузии компонентов в сплаве, протекающей по моновалентному механизму [14, 15].

В условиях, когда золото остается термодинамически устойчивым, оксидообразование протекает только на меди. Надежно установлено [16—24], что основными труднорастворимыми продуктами анодного окисления чистой меди в щелочной среде являются оксиды Cu(I) и Cu(II), тем не менее, выводы по кинетике их формирования неоднозначны. Например, в [19, 20] отмечено некоторое влияние гидродинамического режима на скорость анодного образования  $\text{Cu}_2\text{O}$ , находящегося под смешанным диффузионно-кинетическим контролем, хотя, по данным [1, 3], такое влияние не прослеживается. Лимитирующей стадией этого процесса как на меди, так и на Cu-Au сплавах с содержанием золота до 30 ат.%, является твердофаз-



ный массоперенос через поры формирующейся оксидной пленки [1, 3]. Этот результат подтвержден хроноамперометрическими исследованиями [25], а также данными импедансометрии [26, 27]. До наступления твердофазно-диффузионных затруднений кинетика образования  $\text{Cu}_2\text{O}$  связана с затруднениями стадии переноса заряда, осложненной адсорбцией  $\text{OH}^-$ -ионов [25].

Анодное формирование оксида или гидроксида  $\text{Cu(II)}$  из оксида  $\text{Cu(I)}$  протекает, по всей видимости, топохимически и сопровождается образованием растворимых продуктов окисления меди в виде куприт-, купрат-ионов или гидроксиокомплексов. Кроме того, во всей области анодных потенциалов имеет место анодное доокисление меди на открытых участках поверхности или сквозь поры растущей оксидной пленки, а также химическое растворение самой пленки. Указанные обстоятельства крайне затрудняют установление кинетики процесса анодного формирования оксида  $\text{Cu(II)}$ .

После образования оксидных фаз меди и последующего сдвига потенциала электрода в катодную сторону вначале восстанавливается  $\text{Cu(OH)}_2$  или  $\text{CuO}$ , а затем —  $\text{Cu}_2\text{O}$  [19, 20, 22, 28]. Кинетика этих процессов мало изучена. Отмечено [28], что процесс восстановления оксидов, в особенности  $\text{Cu}_2\text{O}$ , сильно заторможен, что связано с его относительно низкой электронной проводимостью и преобладанием акцепторных дефектов. В [18] предполагается, что восстановление оксида  $\text{Cu(I)}$  до меди протекает по механизму нуклеации и роста.

Задача данной работы — выявление роли сплавообразования в кинетике анодного формирования и катодного восстановления наноразмерных оксидных пленок на сплавах системы  $\text{Cu-Au}$  в щелочном растворе.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При изготовлении рабочих электродов использовали  $\text{Cu}$  (99,99 мас.%) и  $\text{Au}$  (99,99 мас.%). Сплавы  $\text{Cu-Au}$ , содержащие 4 и 15 ат.%  $\text{Au}$ , получали в вакуумированных кварцевых ампулах в резистивной печи (с последующим гомогенизирующим отжигом сразу после кристаллизации) и закаливали в воду. Полученные слитки были поликристаллическими и гомогенными, но статистически неупорядочены. Механически вырезанные образцы армировали в оправку из полимеризованной эпоксидной смолы. Рабочие поверхности электродов ориентированы горизонтально, параллельно дну стеклянной

ячейки, содержащей вспомогательный электрод из платины. Хлоридсеребряный электрод сравнения ( $E = 0,202 \text{ В}$ )<sup>1</sup> находился в отдельном отсеке и соединялся с ячейкой капилляром Лuggина.

Перед опытом поверхность рабочего электрода зачищали на шлифовальной бумаге, полировали водной суспензией  $\text{MgO}$  на замше и промывали бидистиллятом, затем катодно поляризовали ( $E = -1,1 \div -0,9 \text{ В}$ ) для восстановления следов оксидов и стандартизации поверхности. Раствор 0,1 М  $\text{KOH}$  готовили на бидистилляте из х.ч. реактива и деаэрировали пропуском х.ч. аргона.

Качественный и количественный состав поверхности сплавов определяли в рентгеновской фотоэлектронной камере оже-микроскопа  $\text{HV-100}$  (Vacuum Generators, GB) с использованием  $\text{Al}$ -анода, вакуум в камере не ниже чем  $10^{-8}$  Торр. Соотношение элементов на поверхности образцов вычисляли, используя интегральные интенсивности под соответствующими пиками с учетом сечений фотоионизации, приведенных в программе  $\text{VG1000}$ . Для послойного травления поверхности использовали источник  $\text{Ag}^+ \text{AG62}$  с ускоряющим напряжением 2,3 кВ при токе 40 мкА. По данным оже-спектров на поверхности неполяризованных сплавных электродов, подготовленных к опыту, присутствует тонкая воздушно-окисная пленка оксида  $\text{Cu(I)}$ . Это подтверждает необходимость предварительной катодной поляризации образцов, после которой содержание меди и золота в поверхностном слое соответствует объемному, составляя 4,3 и 15,6 ат.% для сплавов  $\text{Cu4Au}$  и  $\text{Cu15Au}$ . Последнее указывает на отсутствие сколько-либо заметных равновесных сегрегационных изменений состава поверхности в ходе сплавления и механической подготовки образцов.

Вольтамперометрические и хроноамперометрические измерения проведены с использованием потенциостата  $\text{IPC-Compact}$ . Плотности тока  $i$  приведены в расчете на единицу геометрической поверхности электрода  $S$ .

После окончания потенциостатической анодной поляризации производили смену раствора в ячейке (в атмосфере аргона) для удаления растворимых продуктов реакции и осуществляли катодное восстановление труднорастворимых оксидов меди. Выход по току процесса оксидообразования при потенциале  $E$  находили по соотношению:

<sup>1</sup> Все потенциалы в работе даны по шкале стандартного водородного электрода.

$$\psi_E = \frac{Q_c(\tau) - Q_c(0)}{Q_a(\tau)} \quad (1)$$

Здесь  $Q_a(\tau)$  и  $Q_c(\tau)$  — анодный и отвечающий ему катодный заряды, полученные в условиях поляризации в течение времени  $\tau$ ,  $Q_c(0)$  — катодный заряд при  $\tau=0$ . Среднюю толщину оксидной пленки находили по формуле:

$$L(\tau) = \psi_E \cdot \frac{A}{nFS\rho} Q_a(\tau), \quad (2)$$

где  $\psi_E$  — выход по току процесса оксидообразования;  $A$  и  $\rho$  — молярная масса и плотность оксида Cu(I) или Cu(II);  $n = 2$  для брутто-реакций образования  $Cu_2O$  и  $CuO$ ;  $F = 96485$  Кл/моль.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Хроновольтамперометрия.** Циклические вольтамперограммы, полученные на сплавах Cu4Au и Cu15Au в 0,1 М КОН (рис. 1 б, в), не отличаются принципиально от вольтамперограммы меди (рис. 1а). Первый максимум  $A_1$ , судя по данным [12—23] и по расположению относительно равновесного потенциала  $E_{Cu_2O,Cu/OH}^e = -0,295$  В, отвечает

формированию  $Cu_2O$  с выходом по току, близким к 100 % (табл. 1). При потенциалах второго максимума  $A_2$  ( $E = 0,0 \div 0,2$  В) становится возможным образование гидроксида и оксида Cu(II). Теперь выход по току заметно меньше 100%; его величина несистематично зависит от химического состава подложки. Значительная часть анодного заряда приходится на активное растворение меди, которое может протекать сквозь дефектную, пористую оксидную пленку. На катодной ветви обычно наблюдаются два максимума  $K_1$  и  $K_2$ , отвечающих восстановлению оксидов меди.

С ростом концентрации золота в сплаве значения как анодных, так и катодных токов заметно снижаются, причем для сплава Cu15Au столь значительно, что выявляется расщепление второго анодного максимума (рис. 1в). Дополнительный пик может характеризовать образование гидроксида Cu(II), который впоследствии дегидратируется и переходит в оксид Cu(II). Соответственно, на катодной ветви наблюдается три пика, характеризующих восстановление оксидов Cu(I), Cu(II) и гидроксида Cu(II).

Таким образом, на вольтамперограммах меди и сплавов можно выделить три характерные области потенциалов: область I ( $E < E_{Cu_2O,Cu/OH}^e$ ),

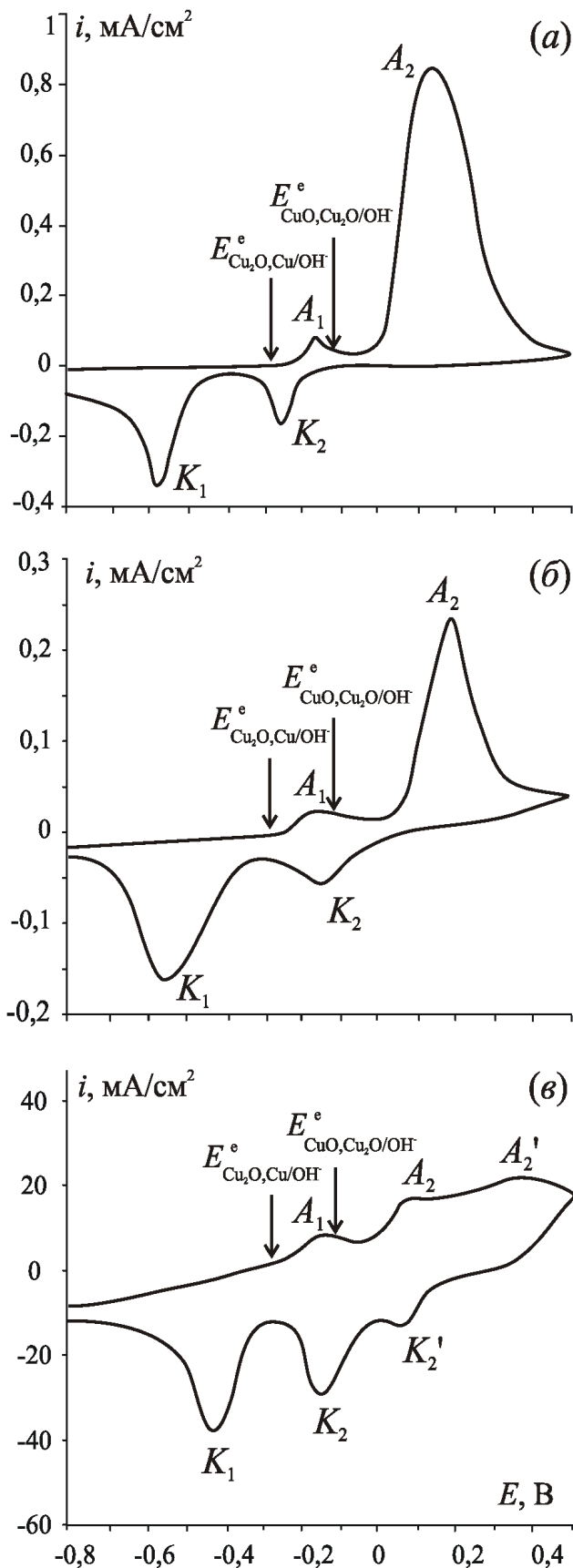


Рис. 1. Вольтамперограммы меди (а) и сплавов Cu4Au (б) и Cu15Au (в) в деаэрированном 0,1 М КОН;  $\nu = 1$  мВ/с

**Таблица 1.** Выход по току  $\psi_E$ , % процессов оксидообразования на меди и Cu-Au сплавах

Область потенциалов	Cu	Cu4Au	Cu15Au
II	92	93	92
III	68	87	57

в которой формирование оксидов меди термодинамически невозможно; область II ( $E_{Cu_2O,Cu/OH^-}^c < E <$

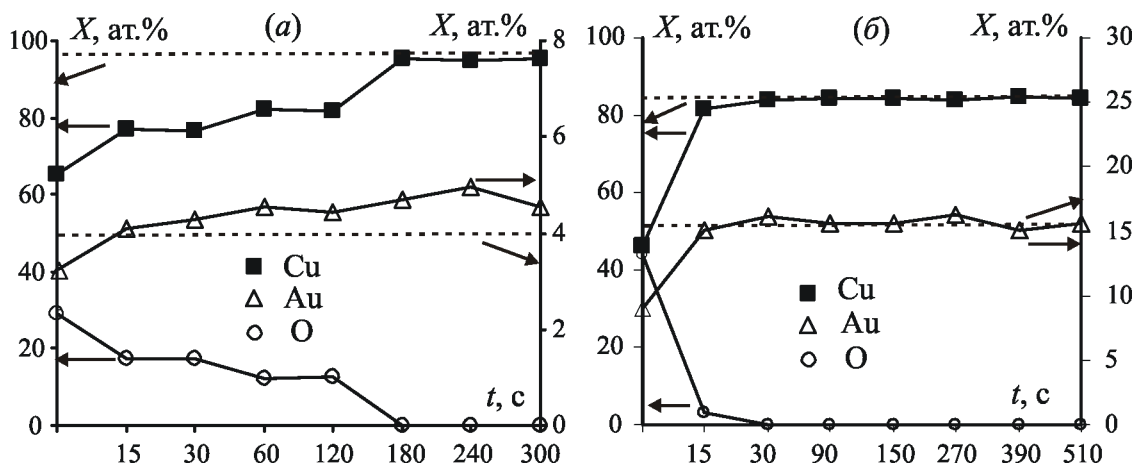
$E_{CuO,Cu_2O/OH^-}^c$ ) — возможно формирование только

оксида Cu(I); область III ( $E > E_{CuO,Cu_2O/OH^-}^c$ ) — воз-

можно совместное формирование оксидов Cu(I) и Cu(II). В областях II и III не исключено образование растворимых продуктов химического и электрохимического окисления меди, а также химического растворения оксидной пленки, не являющейся абсолютно устойчивой в щелочной среде.

Потенциалы первого анодного максимума  $A_1$  на сплавах Cu4Au и Cu15Au незначительно, на 10—20 мВ, смещены в область положительных значений относительно соответствующего потенциала на меди (рис. 1). Можно предположить, что такое смещение вызвано снижением термодинамической активности меди в сплаве по сравнению с собственной фазой, что должно приводить, согласно уравнению Нернста:

$$E_{Cu_2O,Cu/OH^-}^c = -0.360 + \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{a_{Cu_2O}^{1/2} a_{H_2O}^{1/2}}{a_{Cu} a_{OH^-}}, \quad (3)$$



**Рис. 2.** Содержание меди, золота и кислорода в зависимости от времени травления в сплавах Cu4Au (а) и Cu15Au (б) после анодного формирования пленки CuO при  $E = 0,0$  (а) и  $0,05$  В (б). Пунктиром показаны объемные концентрации меди и золота в сплавах без предварительной поляризации

к увеличению равновесного потенциала формирования оксида Cu(I). Однако если принять активность меди в сплавах Cu4Au и Cu15Au равной их атомной доле (0,96 и 0,85), то рост  $E_{Cu_2O,Cu/OH^-}^c$

составит лишь 1 и 4 мВ.

Вторая возможная причина облагораживания потенциала пика  $A_1$  — селективное растворение Cu-Au сплава в период, предшествующий оксидообразованию [29, 30]. Если данный процесс имеет место, то он должен сопровождаться формированием поверхностного слоя, обедненного медью. Для обнаружения соответствующих концентрационных изменений проведены РФЭС-исследования поверхности сплавов до и после анодной поляризации.

Обнаружено, что на поверхности сплавов, подвергнутых анодной поляризации в области потенциалов III, присутствует кислород и медь в состоянии окисления +2. Концентрация меди в поверхностном слое обоих сплавов на момент начала ионного травления слегка занижена по сравнению с объемной (рис. 2), однако это связано с оксидообразованием. Действительно, по мере травления поверхности образца пучком  $Ag^+$  концентрация кислорода уменьшается, и через 3 минуты поверхностная концентрация меди в сплаве Cu4Au приближается к объемной (рис. 2). На сплаве Cu15Au

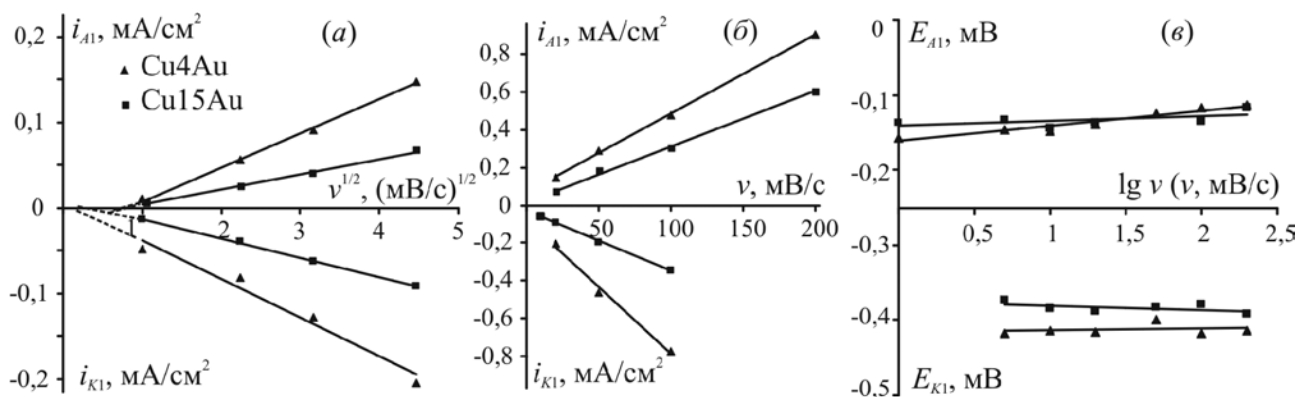


Рис. 3. Зависимости токов (а, б) и потенциала (в) пиков от скорости сканирования потенциала в координатах, критериальных для диффузионных (а) и адсорбционных (б) осложнений электрохимической стадии

пленка оксида заметно тоньше, а потому уже через 15 секунд ее травления поверхностная и объемная концентрации меди практически сравниваются<sup>2</sup>.

Полученные данные указывают, что если в ходе анодной поляризации Cu-Au сплава и возникает поверхностный слой, обогащенный золотом за счет селективного растворения меди, то его протяженность крайне мала, а степень обогащения золотом очень незначительна. По всей видимости, процесс образования оксидов меди на Cu-Au сплавах гораздо более быстрый в сравнении с твердофазной взаимодиффузией атомов Cu и Au, ответственной за формирование сколь-либо протяженной диффузионной зоны в сплаве. Подобный вывод был сделан и ранее в [1, 3, 6] при изучении анодного растворения Cu-Au сплавов ( $X_{Au} = 0,1 \div 30$  ат.%) в щелочно-хлоридных растворах. Поэтому отмеченное выше облагораживание потенциала пика  $A_1$  на Cu-Au сплавах относительно меди скорее всего, обусловлено особенностями кинетики самого процесса оксидообразования.

Результаты кинетических исследований, выполненных в диапазоне потенциалов образования только оксида Cu(I), обрабатывали в рамках различных моделей линейной вольтамперометрии. Критериальные параметры этих моделей для необратимой или квазиобратимой электрохимической стадии, осложненной массопереносом или адсорбцией реагентов, приведены в [25]. Согласно теории, установление природы процесса, осложняющего стадию переноса заряда, возможно лишь по данным о зависимости тока в пике  $i_p$  вольтамперограммы от скорости сканирования потенциала  $v$ ; характер изменений потенциала пика  $E_p$  позво-

ляет оценить лишь степень обратимости электрохимической стадии. К примеру, линейная зависимость  $i_p$  от  $v$  приводит к выводу о наличии адсорбционных осложнений кинетически необратимого двухэлектронного процесса, если при этом зависимость  $E_p - \lg v$  линейна, а ее наклон (при 298 К) составляет 0,059 В. Отсутствие зависимости  $E_p$  от  $v$  может служить критерием квазиравновесности стадии разряда/ионизации. Линеаризация  $i_p - v^{1/2}$  зависимости указывает на доминирующую роль диффузионных осложнений процесса ионизации.

Экспериментальная зависимость пикового анодного тока  $i_{A1}$ , отвечающего процессу образования  $Cu_2O$  на Cu-Au сплавах, от скорости сканирования потенциала оказалась линейной (рис. 3 а), но лишь в координатах  $i_{A1} - v^{1/2}$  и при  $v \leq 50$  мВ/с. Можно полагать, что в данном интервале значений  $v$  анодное формирование  $Cu_2O$  осложнено диффузионным процессом, локализованным в фазе растущей пленки, т.к. какое-либо влияние гидродинамических условий на пиковый ток отсутствует. Аналогичное заключение сделано ранее [1, 3, 6] в ходе изучения кинетики анодного окисления меди и Cu-Au сплавов в щелочно-хлоридных растворах с  $pH = 11,9$ .

Показательно, что в области повышенных значений скоростей сканирования линеаризуется уже зависимость  $i_{A1}$  от  $v$  (рис. 3 б), отражая доминирующую роль адсорбционных осложнений стадии ионизации. Последние могут быть связаны с заполнением поверхности реагентом  $OH^-$ , интермедиатом, например  $CuOH_{алс}$ , или продуктом реакции  $Cu_2O$ ; более детально этот вопрос не рассматривался.

Наклоны линейных участков на зависимостях потенциала анодного пика  $E_{A1}$  от скорости сканирования весьма незначительны, составляя 2—6 мВ.

<sup>2</sup> Соответствующие исследования в области потенциалов II оказались невозможны из-за крайне малой толщины и островкового строения пленки  $Cu_2O$ .

**Таблица 2.** Эффективные константы диффузионного переноса  $k_{diff} \cdot 10^5$ , Кл·см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup> анодного образования и катодного восстановления оксидов Cu(I) и Cu(II)

Процесс	Электрод	Cu(poly) [23]	Cu4Au	Cu15Au	
Анодное образование	Cu <sub>2</sub> O	20,0	11,3	4,7	
	CuO	участок <i>ab</i>	73,4	28,7	16,3
		участок <i>cd</i>	1764	375	—
Катодное восстановление	Cu <sub>2</sub> O	25,0	12,0	8,5	
	CuO	96,5	30,0	14,9	

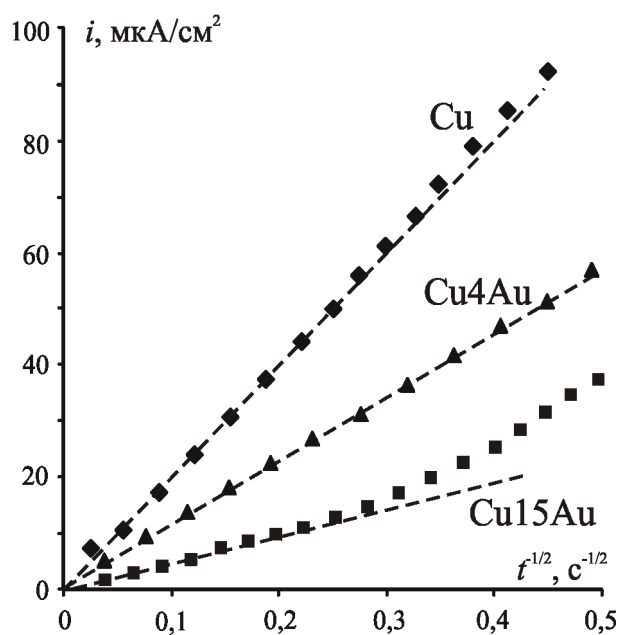
Тем не менее, наличие даже слабой зависимости  $E_{A1}$  от  $v$ , а также отсутствие точной экстраполяции графика  $i_{A1} - v^{1/2}$  в начало координат позволяет считать, что процесс анодного окисления Cu-Au сплавов с образованием оксида Cu(I) протекает в режиме смешанной диффузионно-электрохимической кинетики, хотя диффузионные затруднения все же преобладают.

Аналогична ситуация для процесса восстановления Cu<sub>2</sub>O. Отсутствие зависимости потенциала пика  $E_{K1}$  от скорости сканирования  $v$  (рис. 3 в) и линейность графика  $i_{K1} - v^{1/2}$  (рис. 3 а) указывают на практически полную кинетическую обратимость стадии переноса заряда, при наличии осложнений со стороны диффузионного процесса в твердой фазе, но лишь пока  $v \leq 50$  мВ/с. При более высоких скоростях сканирования потенциала стадией, осложняющей перенос заряда, становится какая-то адсорбционная, о чем свидетельствует линеаризация теперь уже зависимости  $i_p - v$  (рис. 3 б).

**Хроноамперометрия.** На существование заметных диффузионных ограничений роста пленки Cu<sub>2</sub>O указывают и данные анодной хроноамперометрии (рис. 4). Токвые транзиенты, полученные при  $E = E_{A1}$ , начиная с  $t \geq 2$  с, спрямляются в коттрелевских координатах и экстраполируются в их начало при  $t^{-1/2} \rightarrow 0$  (рис. 4 б), указывая на преобладающий вклад диффузионного контроля в кинетику оксидообразования на Cu-Au сплавах. Отсутствие влияния гидродинамического режима указывает, что стадия массопереноса локализована не в растворе, а в самой пленке, скорее всего, в ее порах, заполненных раствором. Наблюдаемое снижение анодного тока на сплавах в сравнении с медью может быть связано с некоторым торможением стадии  $Cu \rightarrow Cu^+ + e^-$  под влиянием золота, выявленным в [10], поскольку рост оксида Cu(I), как было показано выше, протекает в режиме смешанной диффузионно-электрохимической кинети-

ки. Однако гораздо более вероятным представляется изменение условий массопереноса в оксиде Cu(I) при переходе от меди к ее сплавам. В этом плане интересно сопоставить значения наклонов коттрелевских зависимостей (табл. 2), равных эффективной константе диффузионного переноса  $k_{diff} = zFCD^{1/2}\pi^{-1/2}$ . Видно, что  $k_{diff}$  для Cu<sub>2</sub>O на сплавах оказывается в 2—4 раза меньше, чем на меди. Поскольку концентрация частиц диффузанта  $C$  при одном и том же электродном потенциале едва ли заметно меняется, наблюдаемые изменения в  $k_{diff}$  скорее связаны с изменениями в величине  $D$ , в свою очередь обусловленными различиями в структурном состоянии оксидной пленки, возможно в ее пористости.

При переходе к оксиду Cu(II) ситуация заметно меняется. Хроноамперограммы, полученные при



**Рис. 4.** Анодные хроноамперограммы формирования Cu<sub>2</sub>O на меди и Cu-Au сплавах при  $E = -0,16$  В в коттрелевских координатах

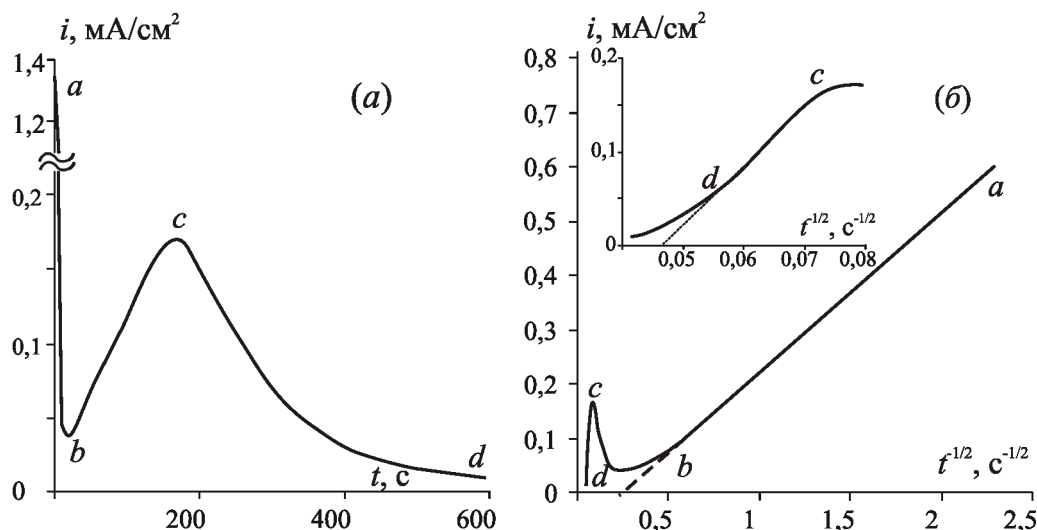


Рис. 5. Анодные хроноамперограммы формирования CuO на Cu4Au сплаве при  $E = 0,20$  В в обычных (а) и коттрелевских координатах (б)

потенциостатической анодной поляризации сплава Cu4Au при потенциалах области III, характеризуются типичным для множественной нуклеации максимумом, следующих за быстрым начальным спадом тока (рис. 5 а). Можно полагать, что в кинетике формирования CuO заметную роль играют процессы 3D-нуклеации, в результате фиксируемые токи оказываются значительно выше, чем для оксида Cu<sub>2</sub>O. Качественно картина роста CuO на Cu и Cu4Au схожа, но на меди токи заметно больше, несмотря на то, что потенциал образования оксида Cu(II) на 0,1 В отрицательнее [25].

Хроноамперограмма, перестроенная в коттрелевских координатах, характеризуется наличием двух линейных участков (рис. 5 б). Первый (ab) скорее всего, связан с затруднениями массопереноса в подслое Cu<sub>2</sub>O, уже сформированном к на-

чалу образования CuO, тогда как второй (cd) — в фазе оксида Cu(II). Оба линейных участка не экстраполируются в начало координат, указывая на существование кинетических ограничений процесса оксидообразования со стороны стадии разряда/ионизации.

На сплаве Cu15Au анодные токи гораздо меньше, чем на сплаве Cu4Au, из-за чего нуклеационный максимум проявляется позже (рис. 6). Поэтому на  $i-t$  зависимостях в коттрелевских координатах, критериальных для замедленных диффузионных процессов, удастся выделить лишь один достаточно протяженный линейный участок, причем также не экстраполирующийся в начало координат (рис. 6 б).

Обращает на себя внимание резкое различие эффективных констант диффузионного переноса

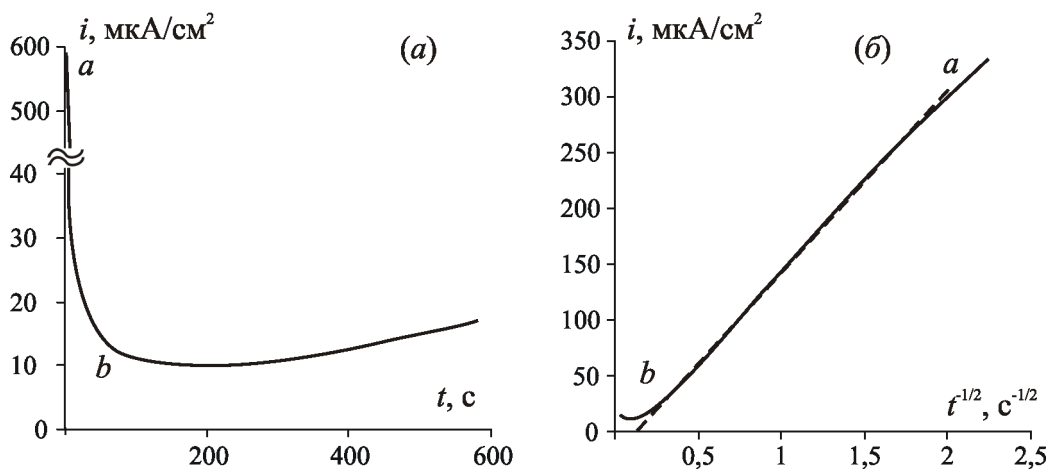


Рис. 6. Анодные хроноамперограммы формирования CuO на сплаве Cu15Au при  $E = 0,20$  В в обычных (а) и коттрелевских координатах (б)

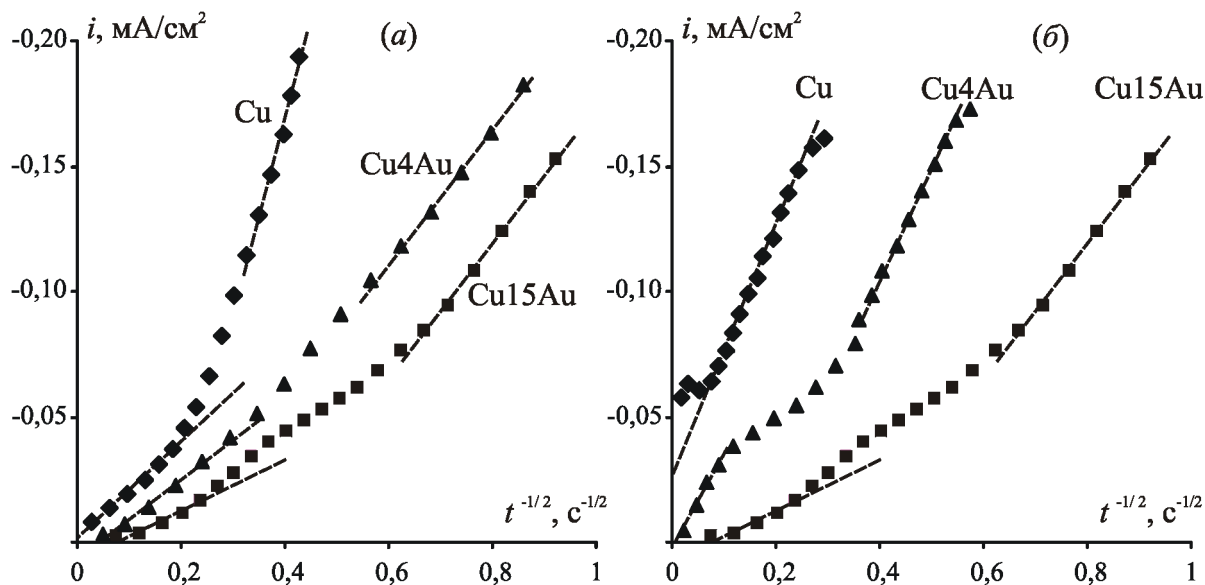


Рис. 7. Катодные хроноамперограммы восстановления  $\text{Cu}_2\text{O}$  (а) и  $\text{CuO}$  (б) на меди и Cu-Au сплавах в коттрелевских координатах при  $E = -1,0$  (Cu);  $-0,9$  (Cu4Au) и  $-0,8$  В (Cu15Au)

на первом и втором участках линейаризованных хроноамперограмм (табл. 2). Значения  $k_{\text{diff}}$  для обоих линейных участков на сплаве Cu4Au значительно ниже, чем на поликристаллической меди; то же характерно для наклона участка *ab* хроноамперограммы сплава Cu15Au.

Вопрос о том, с чем же связано резкое, в 88 раз на меди и в 33 раза на Cu4Au, увеличение  $k_{\text{diff}}$  после прохождения нуклеационного максимума на *i-t* кривой и формирования фазы оксида Cu(II), фактически открыт. Можно предположить, что контролирующий массоперенос в заметной мере локализован в растворе, находящемся в порах гораздо более дефектной, в сравнении с  $\text{Cu}_2\text{O}$ , пленки CuO. Однако не исключено, что фазой, в которой осуществляется массоперенос, по-прежнему является подслоя оксида Cu(I), но гораздо более тонкий и пористый, что и приводит к росту  $k_{\text{diff}}$ .

Ограничения массопереноса играют доминирующую роль и при восстановлении оксидов меди. Это следует из рассмотрения катодных хроноамперограмм, имеющих линейный вид в координатах  $i - t^{-1/2}$  (рис. 7). При восстановлении оксида  $\text{Cu}_2\text{O}$  эти зависимости экстраполируются практически в начало координат, но в случае оксида CuO такой экстраполяции не наблюдается. Изменение гидродинамического режима в растворе не влияет на скорость катодного восстановления обоих оксидов меди, а значит, процесс протекает в твердофазно-диффузионном режиме независимо от химического состава подложки. Тем не менее, катодные токи и найденные по ним значения  $k_{\text{diff}}$  (табл. 2) законо-

мерно снижаются в ряду  $\text{Cu} > \text{Cu4Au} > \text{Cu15Au}$ , отражая вероятные изменения в структурно-морфологическом состоянии анодно сформированной оксидной фазы.

Итак, анодные и катодные процессы на меди и ее сплавах в щелочном растворе не являются строго равновесными и характеризуются заметными диффузионными торможениями, локализованными в фазе оксида. Изменение химического состава подложки приводит к изменению структуры, морфологии и пористости анодно формирующейся оксидной пленки. Как следствие, меняются условия скоростьопределяющей стадии массопереноса, что и приводит к некоторым кинетическим изменениям, выявленным по форме вольтамперограмм, хроноамперограмм и значениям эффективной константы диффузионного переноса.

Обсуждение результатов вольтамперометрии и хроноамперометрии разных электродных систем на основе меди базируется на допущении, что в области потенциалов образования оксида Cu(II) существует подслоя оксида Cu(I). Данные рентгеноструктурного анализа образца поликристаллической меди после ее гальваностатической анодной поляризации при 333 К, что способствует росту достаточно толстой оксидной пленки, подтверждают этот вывод. На дифрактограммах медного электрода (рис. 8) имеются четкие рефлексy, отвечающие как кубической фазе  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Pn3m;  $a = 0,4258$  нм), так и моноклинной фазе CuO (C2/c;  $a = 0,4688$  нм). Набор рефлексов, соответствующих кубической фазе Cu (Fm3m;  $a = 0,3615$  нм), про-

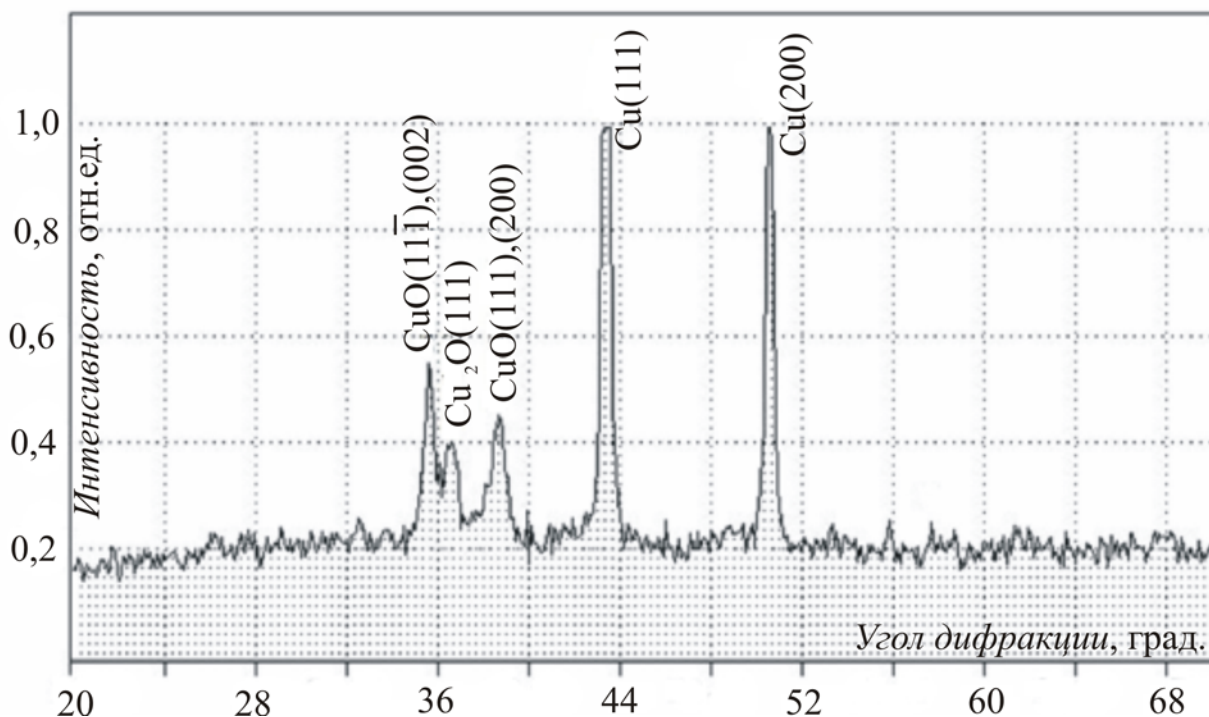


Рис. 8. Дифрактограмма поликристаллической меди после анодного окисления в гальваностатическом режиме при  $i = 20 \text{ мкА/см}^2$  и  $T = 333 \text{ К}$

является в том же диапазоне углов, что и для неокисленной меди. Таким образом, можно с уверенностью полагать, что при анодной поляризации меди имеет место ее последовательное окисление в  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а затем и  $\text{CuO}$ , при этом оксидная пленка состоит из смеси фаз оксидов  $\text{Cu(I)}$  и  $\text{Cu(II)}$ .

### ВЫВОДЫ

1. Анодное растворение медно-золотых сплавов (4 и 15 ат % Au) в области формирования  $\text{Cu}_2\text{O}$  не сопровождается заметными изменениями химического состава поверхностного слоя твердого раствора, характерными для селективного растворения этих сплавов в активном состоянии.

2. Стадия перехода заряда при анодном формировании и катодном восстановлении оксида  $\text{Cu(I)}$  на  $\text{Cu-Au}$  сплавах не является равновесной. На начальном этапе она осложнена адсорбционно-десорбционным процессом, со временем контроль переходит к массопереносу в оксидной пленке. Выход по току процесса анодного образования оксида  $\text{Cu(I)}$  на меди и  $\text{Cu-Au}$  сплавах близок к 100 %.

3. Диффузионно-контролируемая стадия как образования, так и восстановления  $\text{Cu}_2\text{O}$  на  $\text{Cu-Au}$  сплавах протекает с заметно меньшей скоростью, чем на меди, что предположительно связано с изменениями в структуре, морфологии и пористости оксидного слоя.

4. Анодная поляризация медно-золотых сплавов в области потенциалов формирования  $\text{CuO}$  приводит к образованию оксидной пленки из смеси оксидов  $\text{Cu(I)}$  и  $\text{Cu(II)}$ ; выход по току снижается до  $60 \div 80\%$ .

5. Анодная реакция образования  $\text{CuO}$  протекает через стадию множественной 3D-нуклеации, разделяющую две диффузионные стадии с резко различающимися эффективными константами массопереноса; для катодной реакции восстановления  $\text{CuO}$  характерно наличие лишь одной скоростьюопределяющей диффузионной стадии. По мере увеличения концентрации золота в  $\text{Cu-Au}$  сплавах массоперенос в оксидной пленке сложного фазового состава замедляется.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грушевская С. Н., Введенский А. В. // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 4. С. 346—354.
2. Грушевская С. Н., Кузнецова Т. А., Введенский А. В. // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 6. С. 613—623.
3. Vvedenskii A. V., Grushevskaya S. N. // Corrosion Science. 2003. V. 45. № 10. P. 2391—2413.
4. Vvedenskii A., Grushevskaya S., Kudryashov D., et al. // Corrosion Science. 2007. V. 49. № 12. P. 4523—4541.
5. Grushevskaya S., Kudryashov D., Vvedenskii A. // Croatica Chemica Acta. 2008. V. 81. № 3. P. 467—475.
6. Grushevskaya S., Vvedenskii A., Kudryashov D. // Surface and Interface Analysis. 2008. V. 40. P. 631—635.



7. Введенский А. В., Грушевская С. Н., Кудряшов Д. А. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 8. С. 1010—1018.
8. Кудряшов Д. А., Грушевская С. Н., Введенский А. В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 3. С. 321—329.
9. Vvedenskii A., Grushevskaya S., Kudryashov D., et al. // Surface and Interface Analysis. V. 40. P. 636—640.
10. Гамбург И. Д., Молодов А. И. // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 9. С. 1125—1129.
11. Молодов А. И., Гамбург И. Д., Лосев В. В. // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 4. С. 529—532.
12. Истомина А. А., Введенский А. В., Маршаков И. К. // Воронеж гос. ун-т, Воронеж, 1992. 57 с. Деп. в ВИНТИ. 1992. № 1240—92.
13. Введенский А. В. // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 6. С. 592—597.
14. Введенский А. В., Маршаков И. К. // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 3. С. 298—307.
15. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю. и др. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1988. 204 с.
16. Strehblow H.—H., Titze B. // J. Electrochim. Acta. 1980. V. 25. № 6. P. 839—850.
17. Burke L. D., Ahern M. J. G., Ryan T. G. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 2. P. 553—561.
18. Chialvo M. R. G., Marchiano S. L., Arvia A. J. // J. Appl. Electrochem. 1984. V. 14. № 2. P. 165—175.
19. Ambrose J., Barradas R. G., Shoemith D. W. // J. Electroanal. Chem. 1973. V. 47. № 1. P. 65—80.
20. Abd El Haleem S. M., Ateya B. G. // J. Electroanal. Chem. 1981. V. 117. № 2. P. 309—319.
21. Collisi U., Strehblow H.—H. // J. Electroanal. Chem. 1986. V. 210. № 2. P. 213—227.
22. Asaf F. H., Zaky A. M., Abd El-Rehim S. S. // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 187. № 1—2. P. 18—27.
23. Babic R., Metikos-Hukovic M., Jukic A. // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. № 8. P. B146-B151.
24. Bogdanowicz R., Ryl J., Darowicki K., et al. // J. Solid State Electrochem. 2009. V. 13. № 11. P. 1639—1643.
25. Ганжа С. В., Грушевская С. Н., Введенский А. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 4. С. 298—308.
26. Jovic V. D., Jovic B. M. // J. Serb. Chem. Soc. 2002. V. 67. № 2. P. 534—546.
27. Feng Y., Siow K.—S., Teo W.—K., et al. // Corrosion. 1997. V. 53, № 5. P. 389—398.
28. Shams E. L., Din A. M., Abd El Wahab F. M. // Electrochim. Acta. 1964. V. 9. № 1. P. 113—121.
29. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 544—565.
30. Введенский А. В., Маршаков И. К., Стороженко В. Н. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 495—472.

*Грушевская Светлана Николаевна* — к.х.н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: sg@chem.vsu.ru

*Елисеев Дмитрий Сергеевич* — аспирант, химический факультет, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: ximik001@yandex.ru

*Ганжа Сергей Владимирович* — аспирант, химический факультет, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: ganzhaser@nm.ru

*Введенский Александр Викторович* — д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

*Чернышёв Алексей Владиславович* — аспирант, физический факультет, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

*Grushevskaya Svetlana N.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: sg@chem.vsu.ru

*Eliseev Dmitry S.* — postgraduate student, Chemical Faculty, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: ximik001@yandex.ru

*Ganzha Sergey V.* — postgraduate student, Chemical Faculty, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: ganzhaser@nm.ru

*Vvedenskii Alexander V.* — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

*Chernyshev Alexey V.* — postgraduate student, Physical Faculty, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

## СТАБИЛЬНЫЙ ТЕТРАЭДР $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-KBr}$ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ ИЗ ФТОРИДОВ, БРОМИДОВ И МЕТАВАНАДАТОВ ЛИТИЯ И КАЛИЯ

© 2013 Е. В. Дорошева, Т. В. Губанова, И. К. Гаркушин

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

Поступила в редакцию 15.10.2012 г.

**Аннотация.** Методом дифференциального термического анализа (ДТА) был изучен стабильный тетраэдр  $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-KBr}$  четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3$ . Определены температура плавления, удельная энтальпия плавления эвтектического состава стабильного тетраэдра  $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-KBr}$ . Установлены границы области расслоения в жидкой фазе, распространяющейся от квазибинарной стороны  $\text{LiF-KBr}$  внутрь системы. Построены развертка стабильного тетраэдра  $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-KBr}$  и Т-х диаграмма двумерного политермического сечения. Разграничены объемы кристаллизации фаз.

**Ключевые слова:** дифференциальный термический анализ, диаграмма состояния, фазовые равновесия, расслоение, температура плавления, эвтектика.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время солевые расплавы находят широкое применение в различных областях науки и техники. Расплавленные соли и их смеси обладают такими свойствами, как термическая и радиационная стойкость, низкая летучесть, высокая электро- и теплопроводность и т.д. [1]. В связи с этим возрастает практическое использование расплавленных солевых смесей, которые представляют собой в большинстве случаев многокомпонентные системы (МКС). Многокомпонентные взаимные системы представляют интерес для изучения, так как обладают насыщенным химизмом — обменными реакциями, комплексообразованием и др., что позволяет определять условия синтеза новых соединений с заданным комплексом свойств. Наиболее распространенными компонентами солевых систем являются соли щелочных металлов, например, таких как литий и калий, что обусловлено в первую очередь их доступностью и широким диапазоном температур плавления.

Целью исследования стабильного тетраэдра  $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-KBr}$  четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3$  являлся поиск эвтектического состава с минимальной температурой плавления и установление фазовых равновесий в системе.

### МЕТОДИКА ЭКСПРИМЕНТА

Стабильный тетраэдр исследован методом дифференциального термического анализа (ДТА). В качестве датчика температуры использованы платина–платинородиевые термодпары (градуировка ПП-1), свежeproкаленный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  квалификации «чда» — в качестве индифферентного вещества, автоматический потенциометр КСП-4 — для регистрации кривых ДТА. Скорость нагревания / охлаждения образцов составляла 15 град/мин, масса навесок — 0.3 г. Концентрации всех компонентов выражены в мольных процентах, температуры фазовых превращений — в градусах Цельсия. Система исследована в интервале температур 300...900 °С. Исходные реактивы были предварительно обезвожены.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по элементам ограничения стабильного тетраэдра  $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-KBr}$  четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3$ , а также результаты разбиения четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3$  представлены в [2]. Стабильный тетраэдр образован следующими системами — эвтектической трехкомпонентной системой  $\text{LiF} - \text{LiBr} - \text{LiVO}_3$ , эвтектическим секущим треугольником  $\text{LiF} - \text{LiVO}_3 - \text{KBr}$  и стабильными элементами:  $\text{LiBr} - \text{LiVO}_3 - \text{KBr}$  и

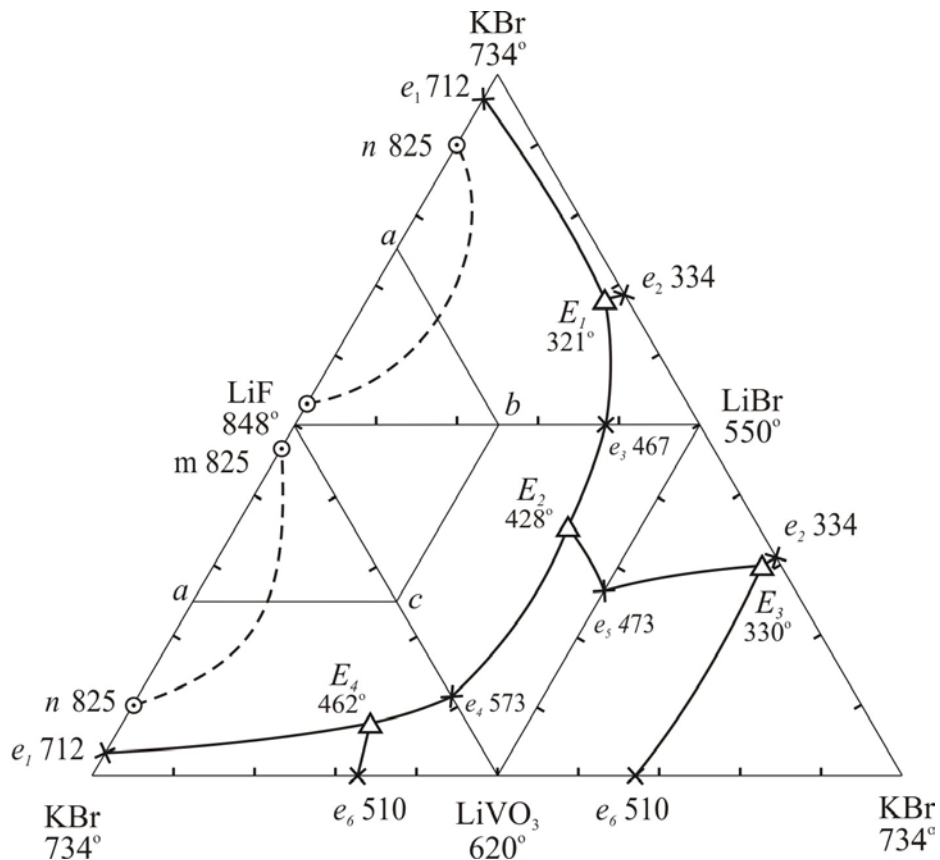


Рис. 1. Развертка граневых элементов системы LiF-LiBr-LiVO<sub>3</sub>-KBr

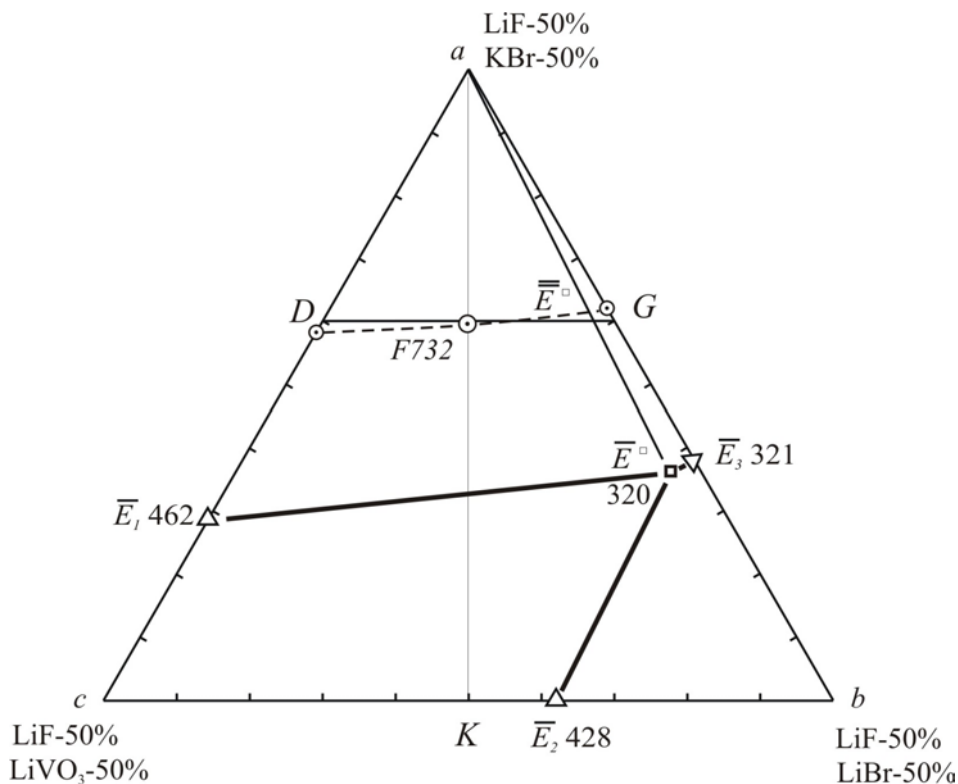


Рис. 2. Двумерное политермическое сечение abc

Таблица 1. Фазовые равновесия в системе LiF-LiBr-LiVO<sub>3</sub>-KBr

Элемент диаграммы	Фазовое равновесие	Фазовая реакция
Поверхности		
$E_1e_2E_3E_4$	дивариантное	$ж \rightleftharpoons LiBr + KBr$
$E_2E^{\square}E_3e_5$	дивариантное	$ж \rightleftharpoons LiBr + LiVO_3$
$E_4e_6E_3E^{\square}$	дивариантное	$ж \rightleftharpoons KBr + LiVO_3$
$E_4e_4E_2E^{\square}$	дивариантное	$ж \rightleftharpoons LiF + LiVO_3$
$E_4E^{\square}E_3E_1$	дивариантное	$ж \rightleftharpoons LiF + KBr$
$E_1E^{\square}E_2e_3$	дивариантное	$ж \rightleftharpoons LiF + LiBr$
Линии		
$E_1E^{\square}$	моновариантное	$ж \rightleftharpoons LiF + LiBr + KBr$
$E_2E^{\square}$	моновариантное	$ж \rightleftharpoons LiF + LiBr + LiVO_3$
$E_3E^{\square}$	моновариантное	$ж \rightleftharpoons LiBr + LiVO_3 + KBr$
$E_4E^{\square}$	моновариантное	$ж \rightleftharpoons LiF + LiVO_3 + KBr$
Точки		
$E^{\square}$	нонвариантное	$ж \rightleftharpoons LiF + LiBr + LiVO_3 + KBr$

LiF — LiBr — KBr соответствующих им взаимных систем Li, K||Br, VO<sub>3</sub> и Li, K||F, Br. На рис. 1 приведена развертка стабильного тетраэдра LiF-LiBr-LiVO<sub>3</sub>-KBr, на которую были нанесены данные по двухкомпонентным, квазибинарным и квазитройным элементам огранения. Как видно из рис. 1, все бинарные и квазитройные системы характеризуются эвтектическим типом плавления. В стабильных треугольниках LiF — LiVO<sub>3</sub> — KBr и LiF — LiBr — KBr отмечено наличие областей расслоения, распространяющихся от квазибинарной стороны LiF-KBr внутрь систем.

Для нахождения и определения характеристик четверной эвтектической точки, а также установления фазовых состояний в стабильном тетраэдре в объеме кристаллизации фторида лития выбрано двухмерное политермическое сечение *abc* (*a* — 50 % KBr+50% LiF, *b* — 50% LiBr+50 % LiF, *c* — 50 % LiVO<sub>3</sub>+50 % LiF) (рис. 2). Точки  $E_1$  462,  $E_2$  428,  $E_3$  321 являются проекциями соответствующих эвтектик, нанесенных из полюса кристаллизации — фторида лития — на стороны сечения *abc*. В этом политермическом сечении экспериментально был изучен одномерный политермический раз-

рез *DG* [*D* — 50 % LiF+30 % KBr+20 % LiVO<sub>3</sub>; *G* - 20 % LiF+30% KBr+20 % LiBr]. Т-х — диаграмма состояния политермического сечения представлена на рис. 3. Политермическое сечение находится в объеме кристаллизации фторида лития. Область расслоения располагается в поле кристаллизации фторида лития, простираясь от квазибинарной стороны LiF-KBr внутрь стабильного тетраэдра, не пересекая смежных полей кристаллизации компонентов. Область расслоения пересекает политермический разрез *DG* в точке *F* при 732 °C (50 % LiF + 30 %KBr + 10 %LiBr + 10 %LiVO<sub>3</sub>).

Пересечение ветвей третичной кристаллизации определило положение проекции  $\overline{E^{\diamond}}$  четверной эвтектики на разрез *DG*. Исследованием разрезов  $a - \overline{E^{\diamond}} - \overline{E^{\diamond}}$  и  $LiF - \overline{E^{\diamond}} - E^{\diamond}$  определено соотношение трех фаз KBr, LiBr и LiVO<sub>3</sub> в четверной эвтектике и состав эвтектики. Определение состава четырехкомпонентной эвтектики сводилось к постепенному уменьшению концентрации фторида лития без изменения известных соотношений других компонентов по разрезу, проходящему из вершины

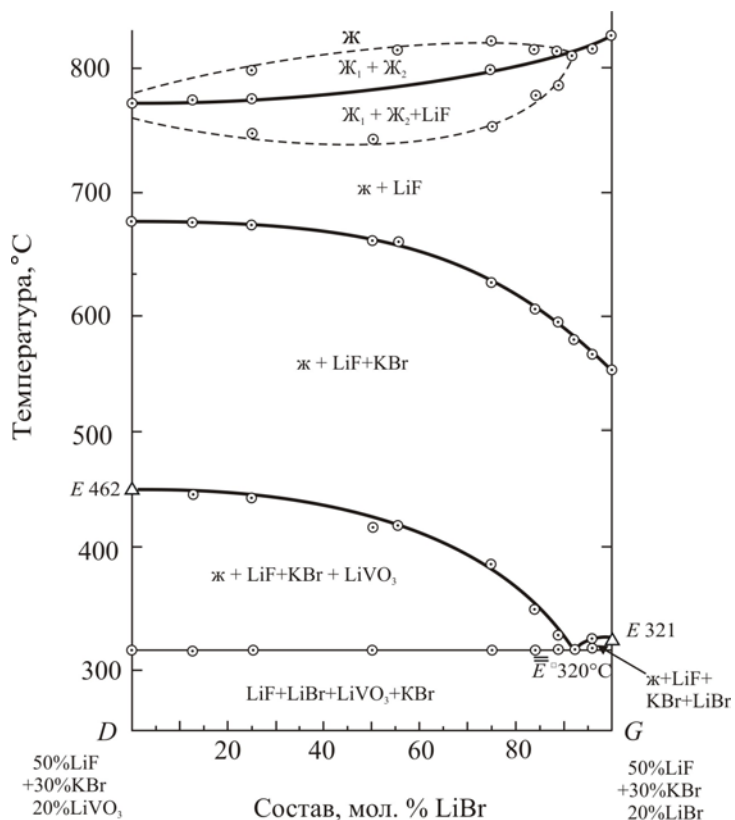


Рис. 3. Политермический разрез DG

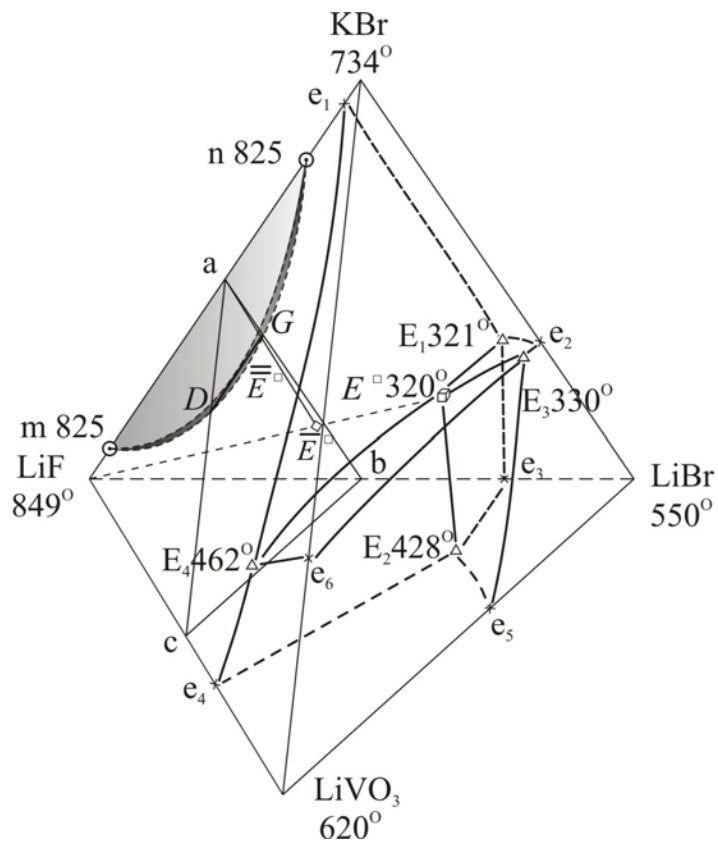


Рис. 4. Эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра LiF — LiBr — LiVO<sub>3</sub> — KBr

фторида лития через точку  $E^*$ . Удельная энтальпия плавления образца эвтектического состава, определенная методом количественного ДТА путем сравнения с удельной энтальпией плавления эталонного вещества ( $KNO_3$ ), составила 153 кДж/кг [4].

### ВЫВОДЫ

Получен эвтектический состав с удельной энтальпией плавления 153 кДж/кг, который может быть использован в качестве теплоаккумулирующего материала или расплавляемого электролита для химических источников тока [3].

Разграничены объемы кристаллизации фаз и выявлены фазовые равновесия в системе  $LiF-LiBr-LiVO_3-KBr$ .

Построена фазовая диаграмма политермического разреза  $DG$  системы  $LiF-LiBr-LiVO_3-KBr$ .

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Делимарский Ю. К. Пути практического использования ионных расплавов. // Ионные расплавы. 1975. Вып. 3. С. 3—22.
2. Золотухина Е. В., Губанова Т. В., Гаркушин И. К. // «Менделеев-2012». Физическая химия. VI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. Тезисы докладов. СПб.: Издательство, 2012. С. 311—312.
3. Кедринский И. А., Яковлев В. Г. Li-ионные аккумуляторы // ИПК «Платина», 2002. 268 с.
4. Васина Н. А., Грызлова Е. С., Шапошникова С. Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984. С. 99.

---

*Дорошева Екатерина Вячеславовна* — аспирант, Самарский государственный технический университет; тел.: (846) 2784369, e-mail: ekaterinadorosheva@bk.ru

*Губанова Татьяна Валерьевна* — к.х.н., доцент, Самарский государственный технический университет; тел.: (846) 2784477, e-mail: lecome@yandex.ru

*Гаркушин Иван Кириллович* — д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет; тел.: (846) 2423692, e-mail: baschem@samgtu.ru

*Dorosheva Ekaterina V.* — postgraduate student, Samara State Technical University; tel.: (846) 2784369, e-mail: ekaterinadorosheva@bk.ru

*Gubanova Tatyana V.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Samara State Technical University; tel.: (846) 2784477, e-mail: lecome@yandex.ru

*Garkushin Ivan C.* — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Common and Inorganic Chemistry, Samara State Technical University; tel.: (846) 2784477, e-mail: baschem@samgtu.ru

УДК 539.21

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФОЛЬГИ МЕМБРАННОГО СПЛАВА Pd-In-Ru

© 2013 В. М. Иевлев<sup>1,2</sup>, Г. С. Бурханов<sup>2</sup>, А. А. Максименко<sup>1</sup>, Е. К. Белоногов<sup>1,3</sup>, А. И. Донцов<sup>1</sup>,  
Н. Р. Рошан<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Учреждение РАН ИМЕТ им. А. А. Байкова, Ленинский пр., 49, 119991 Москва, Россия

<sup>3</sup>Воронежский государственный технический университет, Московский пр., 14, 394026 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 29.04.2013 г.

**Аннотация.** Показана возможность формирования тонкой фольги в процессе магнетронного распыления мембранной системы Pd-In-Ru<sub>0,5%</sub> (масс). Получены данные о ее структуре, механических свойствах и водородопроницаемости.

**Ключевые слова:** мембранная фольга, магнетронное распыление, рентгеновская дифрактометрия, наноиндентирование, водородопроницаемость.

### ВВЕДЕНИЕ

Сплав Pd-In-Ru один из ряда предлагаемых для создания мембран глубокой очистки водорода [1—3]. В частности, в [3] отмечается, что оптимальное сочетание прочности, пластичности, водородопроницаемости и коррозионной стойкости характерно для системы Pd-In<sub>6</sub>-Ru<sub>0,5%</sub> (масс). Мембраны из этого сплава не подвергались коррозии при термоциклировании в атмосфере водорода, кислорода и углерода в интервале температур 720—920 К. Аппараты с мембранами на основе этого сплава испытаны и дали положительные результаты в процессе выделения водорода из газов риформинга, в производстве капролактама и при гидрогенизационной очистке нефтепродуктов от серы [4]. Один из путей повышения производительности мембраны — это снижение толщины фольги.

С учетом проблемы создания тонкой фольги (<10 мкм) методом прокатки сплава в настоящей работе исследуется возможность ее получения в процессе магнетронного распыления мишени соответствующего состава.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплав состава Pd-In<sub>6</sub>-Ru<sub>0,5%</sub> (масс) был изготовлен в индукционной печи при давлении газов не более 10<sup>-2</sup> Па. Из него сформировали мишень диаметром 80,0 мм, толщиной 3,0 мм. Для сохранения состава нанесение конденсата производили методом магнетронного распыления (постоянный

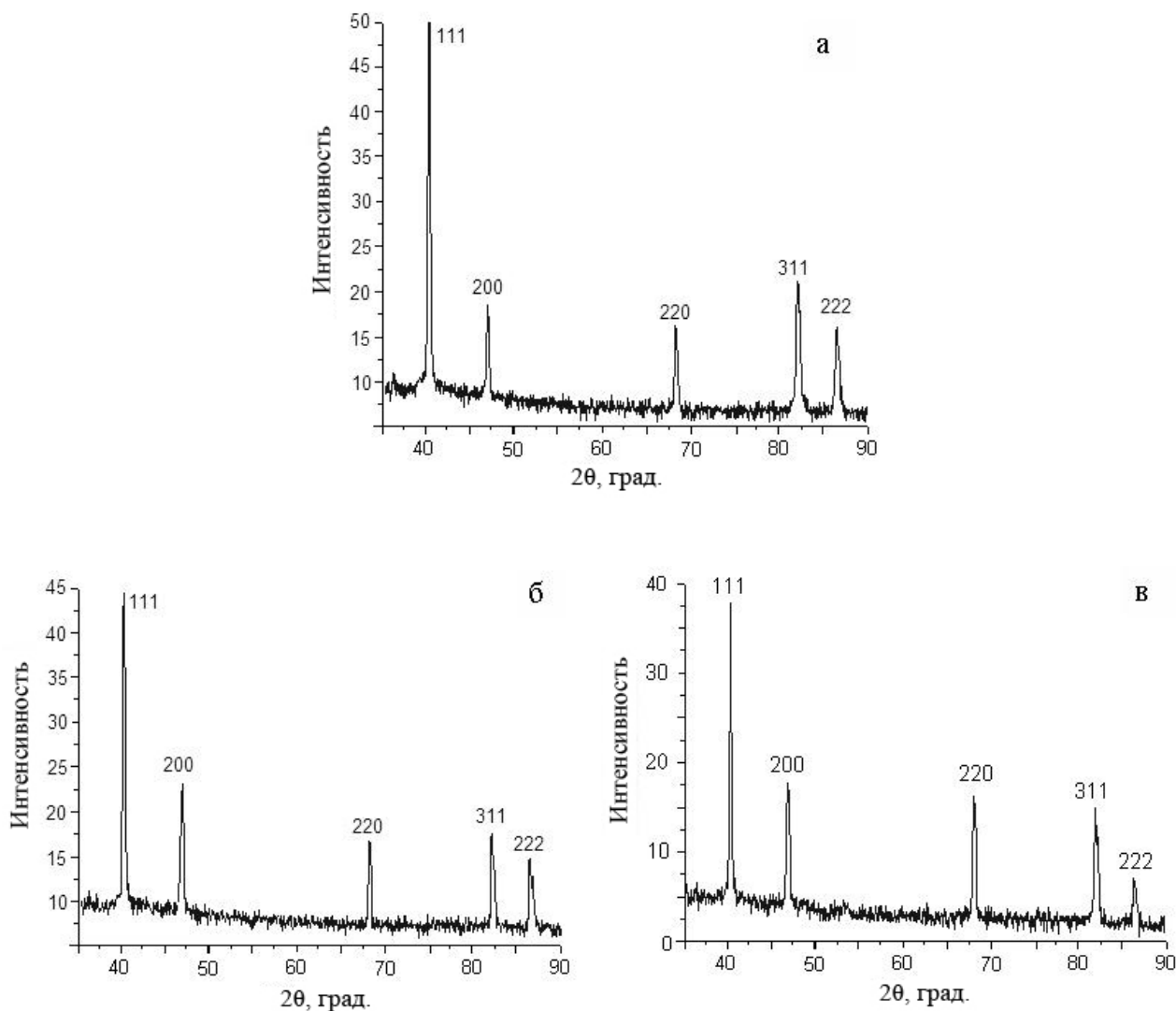
ток 300—700 мА, ускоряющее напряжение 400—500 В) в среде Ar (10<sup>-1</sup> Па). В этих режимах скорость конденсации могли изменять от 0,4 до 2,0 нм·с<sup>-1</sup>. Конденсацию проводили на поверхность гетероструктуры аморфного оксида кремния на монокристаллической пластине кремния (SiO<sub>2</sub>/Si). Слабое межфазное взаимодействие на границе конденсат — подложка давало возможность механического освобождения фольги. Температура ненагреваемой подложки от исходной около 300 К в процессе роста могла повышаться на ΔT<sub>п</sub> = 50—100 К вследствие высокой энергии конденсируемых атомов и воздействия компонентов плазмы. Температуру нагреваемой подложки (T<sub>п</sub>) поддерживали на заданном уровне (около 700 К). Толщину сконденсированной фольги определяли по изображениям в растровом электронном микроскопе (РЭМ) поперечных сколов гетероструктуры (или ионных срезов фольги). Исследование фазового состава, структуры и морфологии свободной поверхности проводили методами рентгеновской дифрактометрии (РД), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), РЭМ и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Твердость фольги исследовали методом наноиндентирования (NanoHardness-Tester).

Водородопроницаемость фольги, характеризующую в единицах см<sup>3</sup>·мм/см<sup>2</sup>·с·кПа<sup>0,5</sup>, измеряли в интервале температур 300—600 К на однослойных мембранах с активной площадью 50 мм<sup>2</sup>.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы фольги толщиной около 4 мкм на ненагретой подложке (а) и для двух величин скорости конденсации ( $\omega_k$ ) на нагретой до 700 К. Для всех

образцов характерна слабо выраженная текстура  $\langle 111 \rangle$ , свойственная вакуумным конденсатам металлов с ГЦК решеткой. Из электронограмм рис. 2 а и 2 в следует, что текстура  $\langle 111 \rangle$  проявляется уже на начальной стадии роста.



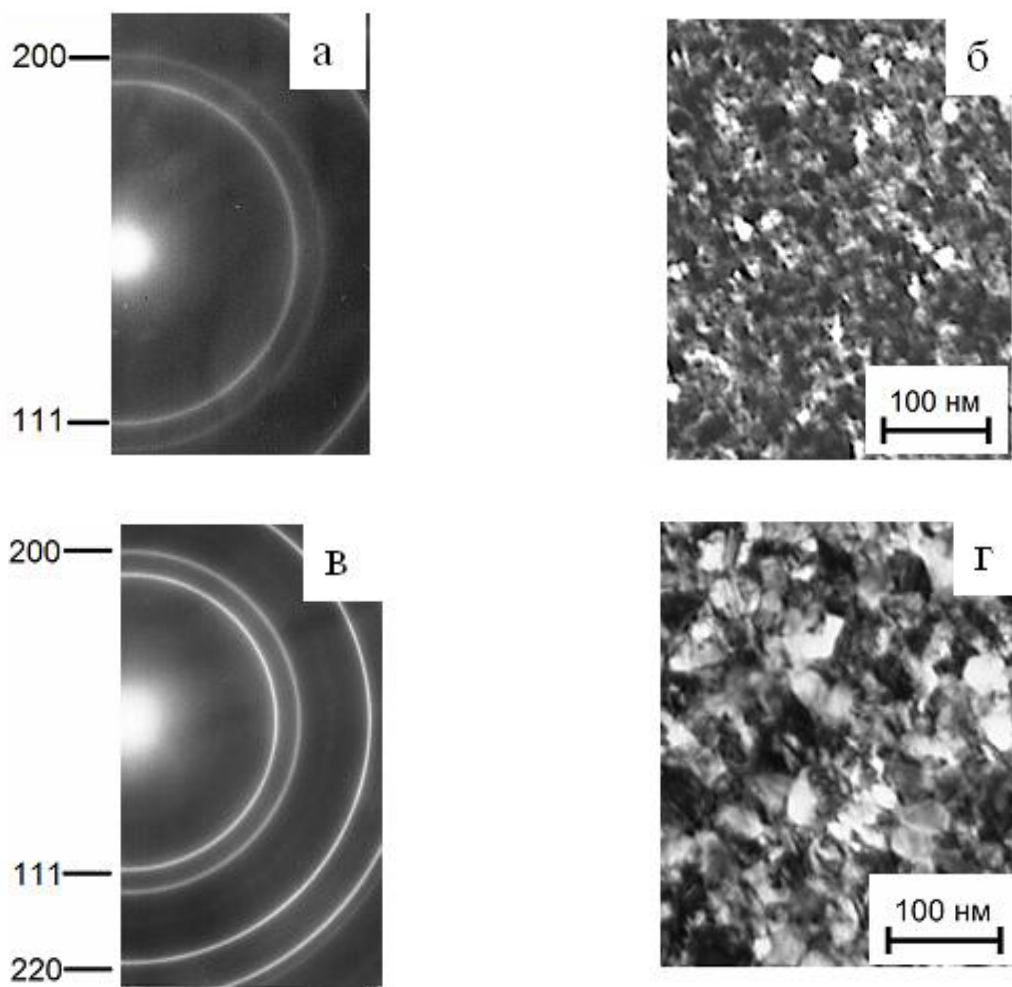
**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы образцов фольги системы Pd–In–Ru, сконденсированной на ненагретой ( $\omega_k \approx 1,2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ (а)) и нагретой ( $\omega_k \approx 0,48 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ (б) и  $1,2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ (в)) поверхности гетероструктуры SiO<sub>2</sub>/Si

Из ПЭМ изображений (рис. 2 б и 2 г) следует, что при увеличении среднего размера зерен и субзерен от 10 до 20 нм с увеличением температуры подложки структура остается нанокристаллической. Темнопольный анализ показал, что при этом формируются блоки субзерен ориентации (111) размером до 60 нм. Увеличение  $\omega_k$  с 0,5 до  $1,2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  приводило к двукратному увеличению размера зерен.

В табл. 1 приведены результаты исследования морфологии свободной поверхности (фронта ро-

ста) конденсированной фольги толщиной около 4 мкм. Видно, что латеральные размеры элементов рельефа на порядок величины больше размера зерен и блоков субзерен на начальной стадии роста. Это отражает свойства конденсатов структурные изменения в процессе роста, проявляющиеся, в первую очередь, в селекции зерен преимущественных направлений роста, приводящей в случае ГЦК решетки к усилению текстуры  $\langle 111 \rangle$ .

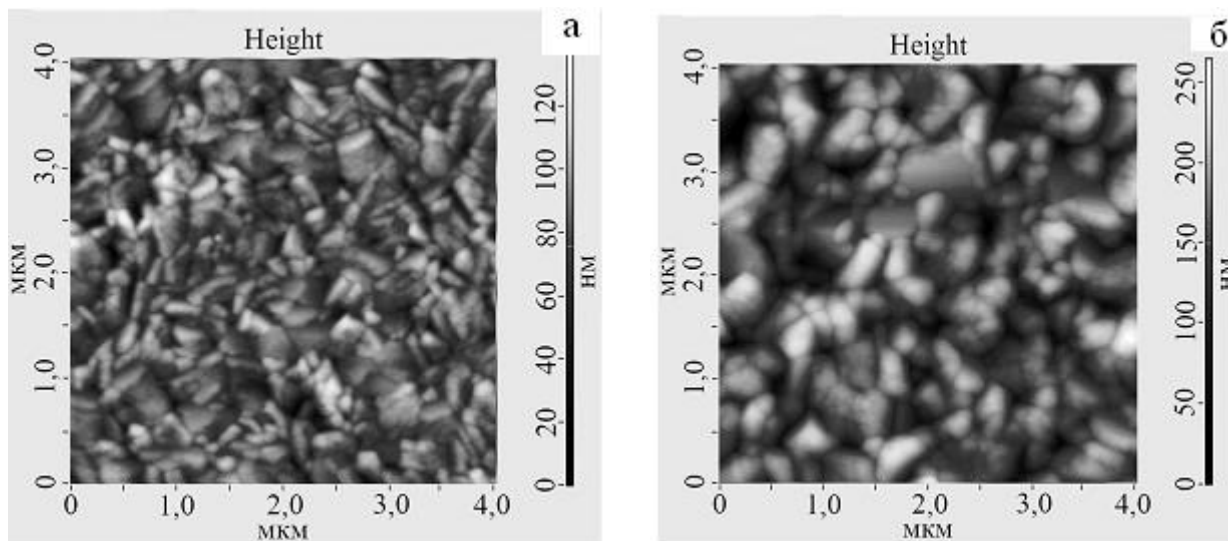




**Рис. 2.** Электронограммы и ПЭМ-изображения, характеризующие структуру образцов фольги на начальной стадии роста (толщиной около 90 нм,  $\omega_k \approx 2 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ ): сконденсированной на ненагретой (а, б) и нагретой (в, г) поверхности гетероструктуры SiO<sub>2</sub>/Si

**Таблица 1.** Рельеф свободной поверхности фольги системы Pd–In–Ru, сконденсированной на поверхность гетероструктуры SiO<sub>2</sub>/Si

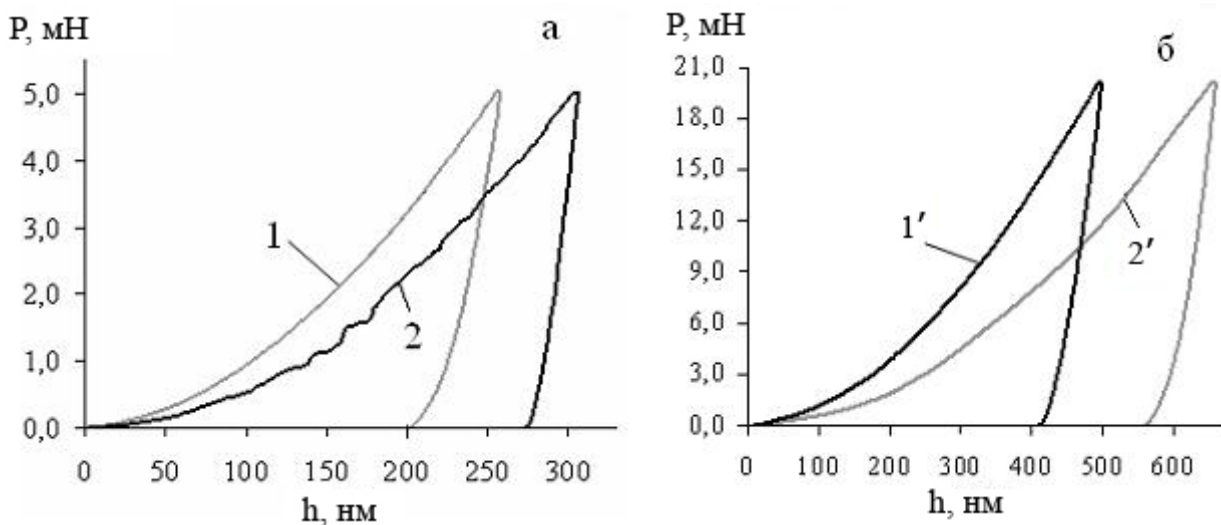
$T_D$ , К	Скорость конденсации, нм/с	Латеральные размеры элементов рельефа, нм	Перепад высоты рельефа, нм	Средняя высота рельефа, нм	Шероховатость, нм
300	0,48	40-200	128	63	13
	0,94	40-350	106	54	11
	1,2	40-350	137	76	14
700	0,48	40-350	215	140	21
	0,94	40-350	156	79	16
	1,2	60-400	260	159	29



**Рис. 3.** АСМ-сканы свободной поверхности фольги сплава Pd–In–Ru ( $\sim 4$  мкм,  $\omega_k \approx 1,2$  нм·с<sup>-1</sup>), сконденсированной на поверхности гетероструктуры SiO<sub>2</sub>/Si: *a* — на ненагретой подложке; *б* — на нагретой до 700 К

АСМ-сканы в режиме топографии (рис. 3) характеризуют морфологию поверхности для  $\omega_k \approx 1,2$  нм·с<sup>-1</sup>. Перепад высоты рельефа не превышал

6,5% от толщины фольги, поэтому вполне приемлемо использование метода наноиdentирования для оценки ее твердости.



**Рис. 4.** Диаграммы P-h при наноиdentировании фольги ( $\sim 4$  мкм): со стороны поверхности, освобожденной от подложки (1), и со стороны свободной поверхности (2); со стороны свободной поверхности фольги на ненагретой (1') и нагретой (2') подложках

На рис. 4 приведены диаграммы, характеризующие зависимость глубины проникновения ( $h$ ) индентора от величины нагрузки ( $P$ ) для фольги толщиной около 4 мкм. Из рис. 4 *a* следует, что твердость фольги в зоне межфазной границы с подложкой выше, чем в зоне свободной поверхности, что является следствием различия зеренной

структуры и отражает ее градиентный характер. Полученная на ненагретых подложках фольга имеет твердость в среднем на 30% выше твердости фольги, полученной на нагретых (700 К) подложках (рис. 4 *б*). Этот результат также есть следствие уменьшения дисперсности зеренной структуры с увеличением температуры подложки. Увеличение

твердости более дисперсных структур связано с ограничениями дислокационного механизма пластической деформации.

В табл. 2 приведены результаты наноиндентирования, из них следует, что с увеличением температуры подложки средняя величина твердости уменьшается в 1,5—2 раза, а модуль упругости на

5—10%. При наноиндентировании освобожденной поверхности эта закономерность выражена сильнее: при изменении нагрузки индентирования от 5 до 20 мН ( $\eta$ ) свободной поверхности уменьшается на 5—10%; со стороны межфазной границы — на 10—40%.

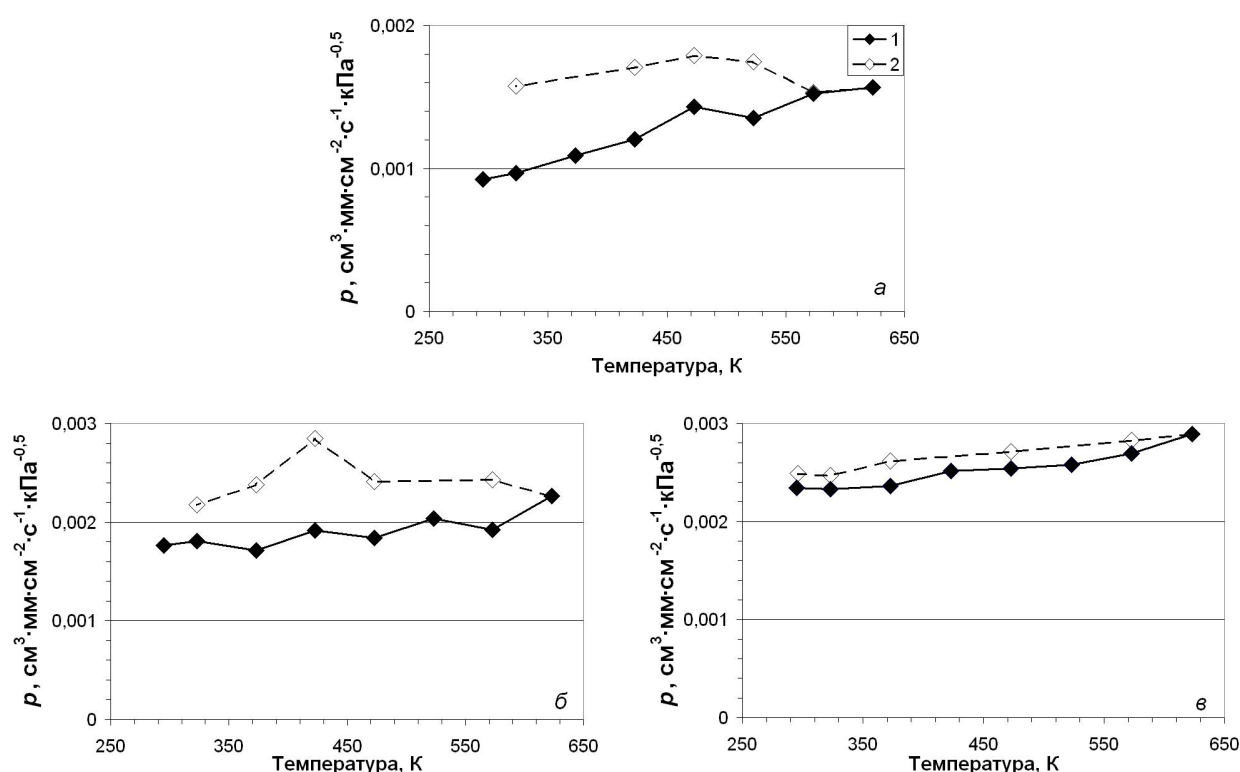
**Таблица 2.** Величины твердости и модуля Юнга (фольги толщиной около 4 мкм), рассчитанные по результатам наноиндентирования при  $P = 5$  мН и 20 мН в разных точках свободной поверхности и освобожденной от подложки

$T_{II}$		Исследуемая поверхность	300 К + $\Delta T_{II}$		700 К	
			СП	ПО	СП	ПО
5,0 мН	H, ГПа	max	3,9	3,9	2,1	2,3
		min	3,4	3,5	1,7	1,8
		mean	3,6	3,7	1,9	1,9
	E, ГПа	max	153,1	106,8	122,1	98,1
		min	123,9	99,6	98,4	66,2
		mean	131,3	103,0	112,2	83,9
	$\eta$ , %	max	21,6	27,1	18,8	25,2
		min	17,9	25,0	14,3	17,0
		mean	20,0	26,1	16,9	21,4
20,0 мН	H, ГПа	max	3,6	3,3	1,8	1,7
		min	3,3	2,9	1,7	1,4
		mean	3,4	3,1	1,7	1,6
	E, ГПа	max	124,5	113,0	99,7	97,4
		min	109,6	109,0	88,7	85,9
		mean	117,1	111,8	96,5	91,9
	$\eta$ , %	max	21,5	20,2	15,2	13,6
		min	18,4	19,8	14,7	12,9
		mean	19,9	20,1	14,9	13,2

СП — свободная поверхность; ПО — поверхность, освобожденная от подложки.

Рис. 5 характеризует изменение водородопроницаемости фольги системы Pd-In-Ru: в процессе нагрева монотонно увеличивается с 0,9 до  $1,5 \times 10^{-3} \text{ см}^3 \cdot \text{мм} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-0,5}$  и сохраняет достиг-

нутый уровень при охлаждении. В области температур 300—400 К для фольги Pd-In-Ru не наблюдается спад водородопроницаемости, свойственный фольге Pd и Pd-Cu [5], что можно объяснить



**Рис. 5.** Изменение водородопроницаемости фольги системы Pd-In-Ru толщиной около 4,0 мкм, сконденсированной при различной скорости (*a* —  $\omega_k=0,48 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; *б* —  $\omega_k=0,94 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; *в* —  $\omega_k=1,2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) на SiO<sub>2</sub>/Si при 700 К: 1 — нагревание, 2 — охлаждение

адсорбцией атомов Ru на межзеренных границах, препятствующей сегрегации на них водорода. При  $T=570 \text{ K}$  водородопроницаемость конденсированной фольги системы Pd-In-Ru лишь незначительно меньше, чем фольги, полученной прокаткой: соответственно  $1,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-0.5}$  и  $3,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-0.5}$  в [3].

### ВЫВОДЫ

Показана возможность формирования тонкой фольги в процессе магнетронного распыления мембранного сплава Pd-In-6-Ru0,5% (масс). Получены данные о ее структуре, механических свойствах и водородопроницаемости.

Твердость фольги в зоне межфазной границы с подложкой выше твердости в зоне свободной поверхности, что является следствием градиентной зеренной структуры по толщине фольги.

Температурная зависимость водородопроницаемости тонкой конденсированной фольги системы Pd-In-Ru имеет необратимый характер вследствие

структурных изменений, происходящих при нагреве; достигнутый уровень снижается при охлаждении.

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (госконтракт № 16.513.11.3150).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурханов Г. С., Горина Н. Б., Кольчугина Н. Б. и др. // Рос. хим. ж., (Ж. рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2006. № 4. С. 36—40.
2. Рошан Н. Р., Полякова В. П. / В сб.: Металлические монокристаллы. М.: Наука, 1990. С. 345—357.
3. Бурханов Г. С., Кореновский Н. Л., Клюева Н. Е. и др. // Перспективные материалы. 2007. № 3. С. 62—66.
4. Мищенко А. П., Грязнов В. М., Рошан Н. Р. и др. // Тезисы Российской конференции «Мембраны-95». г. Москва, 1995. С. 193.
5. Иевлев В. М., Бурханов Г. С., Рошан Н. Р. и др. // Металлы. 2012. № 6. С. 92—100.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФОЛЬГИ МЕМБРАННОГО СПЛАВА Pd-In-Ru

*Иевлев Валентин Михайлович* — д. ф.-м. н., профессор, академик РАН, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208735, e-mail: rnileme@mail.ru

*Рошан Наталия Робертовна* — к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН; тел.: (495) 1357385, e-mail: imet@ultra.imet.ac.ru

*Бурханов Геннадий Сергеевич* — д.т.н., профессор, чл.-корр РАН, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН; тел.: (495) 1357385, e-mail: genburkh@ultra.imet.ac.ru

*Белоголов Евгений Константинович* — д.ф.-м.н., доцент, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2467633, e-mail: belonogov@phis.vorstu.ru

*Максименко Александр Александрович* — к.ф.-м.н., Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208735; e-mail: maximencoalex@mail.ru

*Донцов Алексей Игоревич* — ассистент, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208735; e-mail: DontAlex@mail.ru

*Ievlev Valentin M.* — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Academician, RAS, Professor, Voronezh State University; tel.: (473) 2208735, e-mail: rnileme@mail.ru

*Roshan Natalia R* — Cand. Sci. (Eng.), A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS; tel.: (495) 1357385, e-mail: imet@ultra.imet.ac.ru

*Burkhanov Gennady S.* — Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member, RAS, Professor, A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS; tel.: (495) 1357385, e-mail: genburkh@ultra.imet.ac.ru

*Belonogov Eugene K.* — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2467633, e-mail: belonogov@phis.vorstu.ru

*Maksimenko Alexander A.* — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Voronezh State University; tel.: (473) 2208735; e-mail: maximencoalex@mail.ru

*Dontsov Alexey I.* — Teacher of Department of Materials and Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (473) 2208735; e-mail: DontAlex@mail.ru

## ВЛИЯНИЕ КАТОДНОЙ ПРЕДПОЛЯРИЗАЦИИ НА АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕДИ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ С ДОБАВКАМИ БЕСКИСЛОРОДНЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ ( $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ )

© 2013 В. Ю. Кондрашин

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

Поступила в редакцию 04.04.2013 г.

**Аннотация.** В нейтральном растворе NaCl катодная предполяризация медного электрода генерирует ионы  $\text{OH}^-$ . При изменении знака поляризации протекают анодные реакции, не свойственные данной среде. Катодное восстановление окислителей  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$  частично или полностью предотвращает образование  $\text{OH}^-$ , что уменьшает или исключает влияние одного процесса на другой.

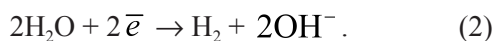
**Ключевые слова:** медь, катодная предполяризация, анодное окисление, парциальные процессы, взаимовлияние.

### ВВЕДЕНИЕ

В предыдущем сообщении рассматривалось анодное окисление медного электрода в хлоридных растворах с добавками  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , которое проводилось после катодной предполяризации [1]. Кислородсодержащие ионы  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  восстанавливаются катодно, не выделяя при этом гидроксидных ионов:



В результате реакции (1) водородный показатель приэлектродной области раствора ( $\text{pH}_s$ ) не изменяется, и продукты катодной предполяризации практически исключают свое влияние на анодное окисление. Влияние становится заметным, когда ток катодной предполяризации превосходит предельный ток процесса (1), т.е. включается одновременное восстановление воды, генерирующее гидроксидные ионы:



В продолжение изучения взаимосвязи парциальных электродных процессов, вызываемых знакопеременной поляризацией, предстояло установить поведение бескислородных окислителей  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , катодное восстановление которых заведомо не образует ионов  $\text{OH}^-$ . Поэтому задачи работы состояли в исследовании ингибирующего действия

вышеупомянутых окислителей на взаимосвязь парциальных катодных и анодных реакций, происходящих на медном электроде.

### МЕТОДИКА

Исследования вели на стационарном электроде из поликристаллической меди (99,99%), изготовленном в виде лопатки. Рабочей поверхностью служила одна ее сторона, которую обрабатывали шлифовальной бумагой с размером абразивного зерна  $\leq 14$  мкм (ГОСТ 3647-80), полировали на замше и промывали этанолом. Другие стороны изолировали от раствора эпоксидной смолой. В экспериментах применяли обескислороженные хлоридные растворы с концентрацией  $\text{Cl}^-$ -ионов 1М, в которых анодное окисление меди протекает в активном состоянии и контролируется диффузионным массопереносом комплексных ионов и  $\text{CuCl}_3^{2-}$  от поверхности электрода в объем раствора [2]. Конкретный состав растворов, использованных в эксперименте, указан в табл.1.

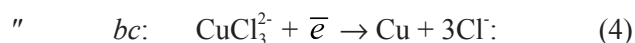
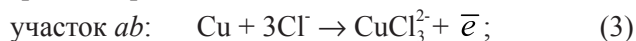
Информацию о влиянии продуктов катодной реакции на анодное окисление получали на основе хронопотенциометрического метода. Электрод вначале 5 с растворяли анодным током ( $i_A = 0,2$  мА/см<sup>2</sup>), затем (без паузы) на 3—5 с включали катодный ток ( $i_K = 1—25$  мА/см<sup>2</sup>) и далее снова возвращались к первоначальному анодному току. Остальные нюансы методики эксперимента изложены в [1].

Таблица 1. Состав растворов (М), использованных в эксперименте

№ п/п	NaCl	CuCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub>	HCl
1	1	-	-	-
2	0,99	-	-	0,01
3	0,98	0,01	-	-
4	0,97	0,01	-	0,01
5	0,88	0,01	-	0,1
6	0,97	-	0,01	-
7	0,87	-	0,01	0,1

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

В нейтральном растворе NaCl при его минимальной буферной емкости ( $\beta \sim 10^{-6}$  моль/л) влияние продуктов катодной предполяризации на дальнейшее анодное окисление особенно велико. Согласно [1], запишем последовательность парциальных электродных реакций и укажем их соответствие определенным участкам хронопотенциограмм на рис. 1:



" *cd*: переход от процесса (4) к процессу (2);

" *de*: протекание процесса (2);



" *fg*: протекание процесса (3).

В этой схеме взаимодействий символы «ads» и «s» обозначают адсорбированное состояние частицы на поверхности меди и частицы в приэлектродной области раствора.

Пунктирная линия  $E_a = -0,08$  В на рис. 1 исходит из точки *a* и обозначает потенциал анодного процесса (3). Все участки хронопотенциограмм, лежащие положительнее  $E_a$ , далее считаются участками растворения меди в активном состоянии [1].

Процесс (4), идущий на участке *bc*, обычно проявляется в виде характерной задержки потенциала [3]. Однако на рис. 1 она невыразительна из-за значительного превосходства  $i_K$  над  $i_A$ : наступает быстрое обеднение приэлектродной об-

ласти раствора ионами  $\text{CuCl}_3^{2-}$  с переходом к реакции (2). Второе включение анодного тока указывает на очевидное изменение природы реакции. На хронопотенциограммах оно сопровождается появлением протяженных «хвостов» *ef* при  $E < E_a$  и образованием соединения адсорбционного типа  $(\text{CuOH})_{\text{ads}}$ .

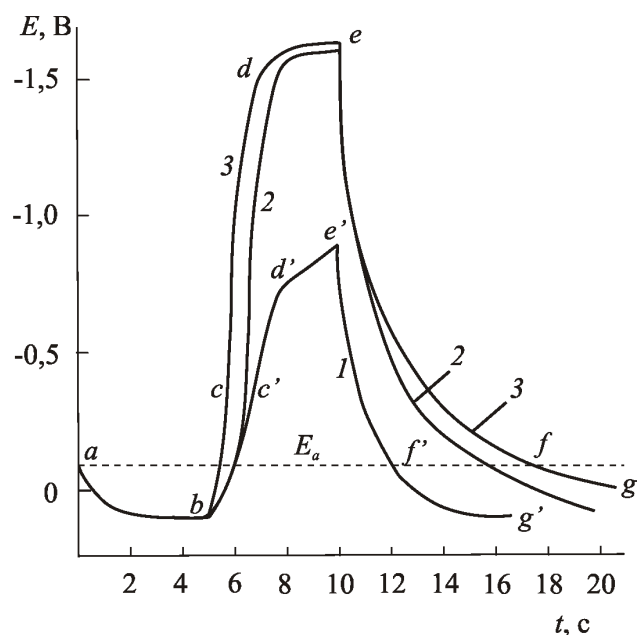
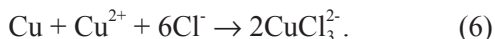


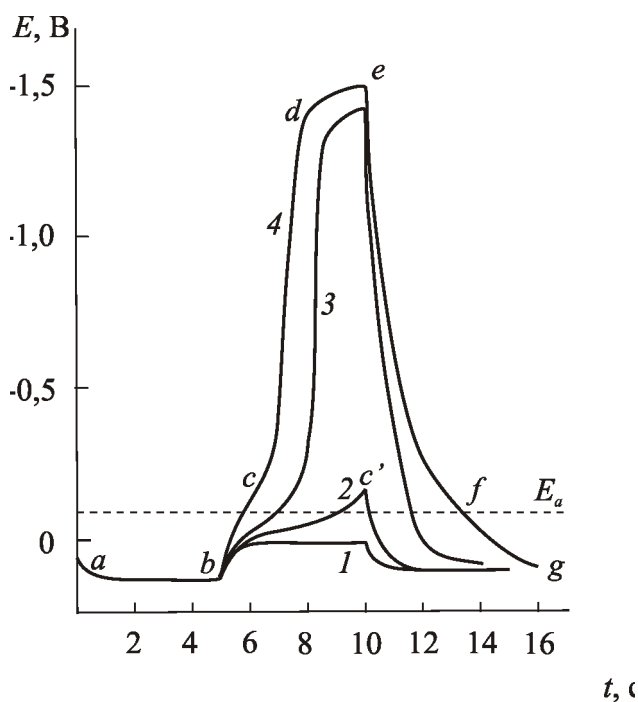
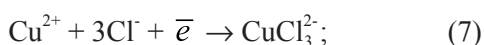
Рис. 1. Хронопотенциограммы медного электрода в размещаемом растворе 1М NaCl (20 °С) при знакопеременной поляризации:  $i_A = 0,2$  мА/см<sup>2</sup>;  $i_K = 3$  (1), 4 (2) и 5 мА/см<sup>2</sup> (3)

В таком же растворе с добавкой 0,01 М  $\text{CuCl}_2$  вид хронопотенциограмм изменяется. Участок *ab* более пологий и смещен в положительную область потенциалов примерно на 20-30 мВ. Это вызвано

дополнительным окислением (помимо анодного) меди ионами  $\text{Cu}^{2+}$ :



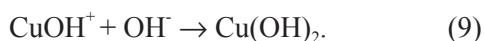
При включении же катодного тока зависимость  $E-t$  определяется тем, превосходит ли  $i_k$  величину предельного диффузионного тока восстановления ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (рис. 2). В наших экспериментах  $i_k^d = 2,8 \pm 0,3 \text{ mA/cm}^2$ . Поэтому при  $i_k = 4$  (кривая 3) и  $i_k = 5 \text{ mA/cm}^2$  (кривая 4) электродный потенциал приобретает значения, необходимые для восстановления  $\text{H}_2\text{O}$  на участке  $de$ . Если же  $i_k < i_k^d$ , то в катодном процессе преимущественно восстанавливаются только ионы  $\text{Cu}^{2+}$  (участок  $bc'$ ):



**Рис. 2.** Хронопотенциограммы медного электрода в размещаемом растворе  $0,98\text{M NaCl} + 0,01\text{M CuCl}_2$  ( $20^\circ\text{C}$ ) при знакопеременной поляризации:  $i_A = 0,2 \text{ mA/cm}^2$ ;  $i_K = 2$  (1), 3 (2), 4 (3) и  $5 \text{ mA/cm}^2$  (4)

Вторая стадия восстановления (7) — реакция (4).

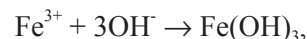
В процессе (2) ионы  $\text{Cu}^{2+}$  приобретают роль кислотно-основного буфера. Поток  $\text{Cu}^{2+}$  из объема раствора к электроду взаимодействует с генерируемыми ионами  $\text{OH}^-$ :



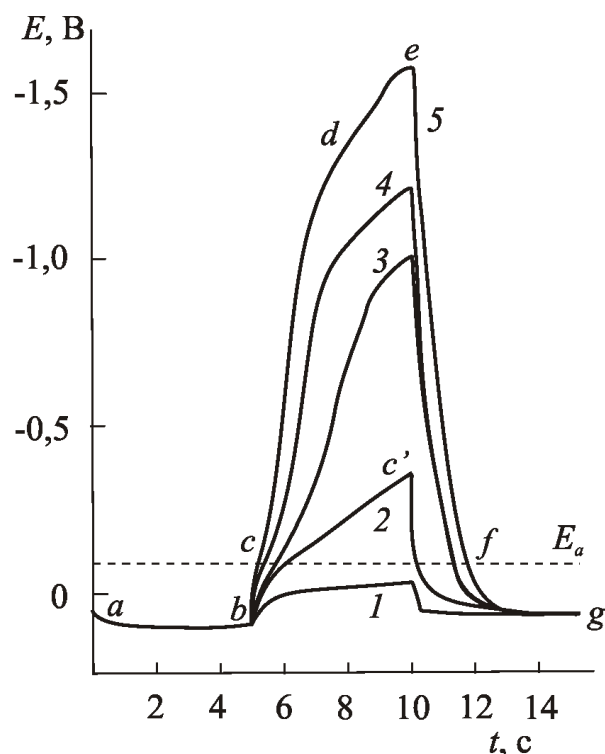
Вследствие взаимодействий (8) и (9) рН диффузионного слоя раствора, судя по  $E, \text{pH}$ -диаграмме для меди [4], должен стабилизироваться в пределах 6-7 единиц. В итоге значительно подавляется процесс (5'). В области потенциалов  $ef$  реакции (8) и (9) уступают место реакциям (7) и (4).

Мы приходим к заключению, что после второго включения анодного тока серия химических и электрохимических превращений с участием ионов  $\text{Cu}^{2+}$  при одновременном подавлении реакции (5') способствует быстрому достижению потенциала  $E_a$ . Другими словами, ионы-окислители  $\text{Cu}^{2+}$  вызывают очевидное снижение влияния катодной предполяризации на анодное окисление меди.

Аналогичное действие характерно и для  $\text{FeCl}_3$ . В пределах  $i_k = 1-5 \text{ mA/cm}^2$  восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  идет практически только до  $\text{Fe}^{2+}$ . Буферное действие  $\text{Fe}^{3+}$  возникает благодаря процессу:



стабилизируя приэлектродную область раствора при рН 3 [4]. Отсюда достижение потенциала  $E_a$  на участке хронопотенциограммы  $ef$  происходит уже быстрее, чем в среде с  $\text{CuCl}_2$  (рис. 3).

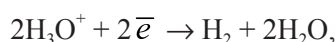


**Рис. 3.** Хронопотенциограммы медного электрода в размещаемом растворе  $0,97\text{M NaCl} + 0,01\text{M FeCl}_3$  ( $20^\circ\text{C}$ ) при знакопеременной поляризации:  $i_A = 0,2 \text{ mA/cm}^2$ ;  $i_K = 1$  (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4) и  $5 \text{ mA/cm}^2$  (5)



Таким образом, окислители  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , создавая конкуренцию процессу образования  $\text{OH}^-$ -ионов, ведут себя подобно ионам  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  [1]. Однако в отличие от последних они обладают свойствами кислотно-основных буферов.

Подкисление рабочих растворов соляной кислотой резко повышает их буферную емкость, исключает реакцию образования  $\text{OH}^-$ -ионов (2), а вместе с ней и реакцию (5'). Как показано ранее [5], в кислых растворах катодное восстановление ионов гидроксония:



хотя и не устраняет, но значительно снижает степень участия реакции (5) во взаимной связи электродных процессов. Сказанное в равной степени относится и к подкисленному раствору  $\text{NaCl}$ , и к растворам с добавкой  $\text{CuCl}_2$  или  $\text{FeCl}_3$  (иллюстрации не приводим).

Количественным критерием эффективности влияния продуктов катодной реакции на последующие анодное окисление может служить анодный заряд  $q_A = i_A t_{ef}$ , затрачиваемый на заряджение электрода от потенциала точки  $e$  до потенциала  $E_a$  (точка  $f$ ) при повторном включении анодного тока. Эти данные представлены в табл. 2.

**Таблица 2.** Анодные заряды\*  $q_A$ , зарегистрированные на участке  $ef$  хронопотенциограмм при  $i_A = 0,2 \text{ мА/см}^2$

Состав раствора	Предполяризация		$q_A$ , мКл/см <sup>2</sup>
	$i_k$ , мА/см <sup>2</sup>	$t_k$ , с	
1М NaCl	3	3	$0,35 \pm 0,03$
	3	5	$0,45 \pm 0,04$
	4	5	$1,2 \pm 0,1$
	5	5	$1,6 \pm 0,3$
0,98М NaCl + 0,01М $\text{CuCl}_2$	3	5	$\sim 0$
	4	5	$0,25 \pm 0,02$
	5	5	$0,50 \pm 0,05$
0,97М NaCl + 0,01М $\text{FeCl}_3$	3	5	$0,16 \pm 0,02$
	4	5	$0,18 \pm 0,02$
	5	5	$0,30 \pm 0,03$
0,99М NaCl + 0,01М HCl	5	5	$0,25 \pm 0,03$
0,97М NaCl + 0,01М HCl + 0,01М $\text{CuCl}_2$	5	5	$0,22 \pm 0,03$
0,88М NaCl + 0,1М HCl + 0,01М $\text{CuCl}_2$	5	5	$0,15 \pm 0,02$
0,87М NaCl + 0,1М HCl + 0,01М $\text{FeCl}_3$	5	5	$0,15 \pm 0,02$

\*) В указанных значениях  $q_A$  нефарадеевский заряд составляет  $\sim 0,03 \text{ мКл/см}^2$ .

При  $i_k > 13 \dots 15 \text{ мА/см}^2$  небольшая часть ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (1-2%) катодно восстанавливается до металлического железа. Поэтому при последующем включении анодного тока окисление железа регистрируется характерной задержкой потенциала в интервале  $-0,7 \dots -0,5 \text{ В}$ . Однако такой путь влияния

катодного процесса на анодный требует специального рассмотрения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Бескислородные окислители  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  способны подавлять взаимосвязь парциальных электродных процессов.

тродных процессов, вызванных знакопеременной поляризацией медного электрода. Катодно восстанавливаясь, они создают конкуренцию реакции восстановления  $\text{H}_2\text{O}$ , в которой генерируются ионы  $\text{OH}^-$ . Последние, как известно, оказывают значительное влияние на природу анодного окисления металлов. В этом отношении поведение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  аналогично поведению  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Однако  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  способны также выступать в роли кислотно-основных буферов, стабилизируя в течение катодной предполяризации рН приэлектродной области раствора, в результате чего создается дополнительный фактор устранения взаимосвязи катодного и анодного процессов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондрашин В. Ю., Жабина Е. И. // Вестник Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Химия. Биология. Фармация. 2012. № 2. С. 32—36.
2. Казанцев А. А., Кузнецов В. А. // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 1. С. 92—95.
3. Кукушина О. Ю., Кондрашин В. Ю., Маршаков И. К. // Защита металлов. 2006. Т. 42. № 2. С. 158—162.
4. Справочник химика: в 6 т. Т. 3: Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы / Под ред. Б. П. Никольского. М.— Л.: Химия, 1964. С. 772—790.
5. Кондрашин В. Ю., Филипцова И. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 2. С. 162—168.

---

*Кондрашин Владимир Юрьевич* — к.х.н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2492995, e-mail: volchovlad@yandex.ru

*Kondrashin Vladimir Yu.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physical Chemistry; Voronezh State University; tel.: (473) 2492995, e-mail: volchovlad@yandex.ru

## ПРАВИЛА ОТБОРА ДЛЯ РАДИАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ОТКРЫТЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ

© 2013 Н. В. Королев, С. Е. Стародубцев, Е. Н. Бормонтов, А. Ф. Клиньских

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

Поступила в редакцию 01.04.2013 г.

**Аннотация.** В рамках модели открытой сферической квантовой точки с дельта-потенциалом на границе рассчитана энергетическая структура рассматриваемой системы в режиме сильного конфайнмента, представляющая собой квазистационарные электронные состояния и стационарные состояния тяжелых и легких дырок. На основе полученного спектра и волновых функций рассчитан интеграл перекрытия как величина, характеризующая правила отбора для межзонных оптических переходов. Показано, что значения интеграла перекрытия для открытой квантовой системы в сравнении с закрытой, претерпевают как количественные, так и качественные изменения. В частности, для переходов из состояний легких дырок в электронные состояния становятся разрешенными все переходы с сохранением орбитального квантового числа независимо от радиального квантового числа.

**Ключевые слова:** открытая квантовая точка, спектр квазистационарных состояний, интеграл перекрытия, межзонные оптические переходы.

### ВВЕДЕНИЕ

Оптические методы исследования квантовых точек (КТ), такие как наведенное поглощение, люминесцентная спектроскопия [1, 2] направлены на изучение как фундаментальных закономерностей физических свойств нульмерных систем [3], так и на определение возможных областей их практического применения [4—8].

Если рассматривать исключительно электронно-дырочные состояния КТ, то основным инструментом исследования является методика измерения спектров поглощения, которая характеризует оптические межзонные переходы. В первом приближении межзонные переходы между стационарными состояниями электрона и дырки для однородных параболических зон были рассмотрены в работе [9], в которой сформулировано правило отбора по орбитальному и радиальному квантовым числам. Развитием данного подхода явилось включение в модель неоднородности энергетического спектра в области, соответствующей валентной зоне объемного полупроводника, а именно вырождение для состояний легких и тяжелых дырок [10]. Однако наиболее адекватным экспериментальным результатам является рассмотрение трехкратно вырожденных дырочных состояний с учетом спин-орбитального взаимодействия [11].

Вместе с этим, разработаны и другие подходы к моделированию энергетической структуры КТ, основанные на приближении сильной связи [12], полуэмпирического псевдопотенциала [13] и локального функционала плотности [14].

Однако указанные методики расчета энергетической структуры и правил отбора оперируют с величинами, отвечающими стационарным состояниям квазичастиц, тогда как уширение уровней, присущее всем открытым квантовым системам [15, 16], либо не учитывается, либо вводится как феноменологическая поправка в конечных выражениях. Отметим, что вопрос о влиянии дополнительных каналов релаксации на правила отбора в межзонных оптических переходах ранее подробно не обсуждался.

Одной из задач данной работы является анализ квазистационарной природы энергетического спектра и ее влияние на правила отбора в межзонных оптических переходах. Для этого предложена модель открытой сферической квантовой точки, в которой учитывается вероятность туннельного ухода электрона в окружающую среду (матрицу), а также двукратное вырождение энергетических состояний дырок. Анализ правила отбора проводился на основе интеграла перекрытия волновых функций электронных и дырочных состояний.

### ЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР

Рассмотрим КТ как открытую квантовую систему, особенности спектра которой будут определяться потенциалом на границе КТ и окружающей среды. Потенциал выбирается в виде:

$$U(r) = \Theta \cdot \delta(r - r_0) \quad (1)$$

с коэффициентом проницаемости  $\Theta$ , который может быть выражен в параметрах высоты  $a$  и ширины  $b$  прямоугольного потенциального барьера  $\Theta \approx ab / \pi$  [17].

Энергетический спектр электрона рассчитывался на основе решения сферически симметричного уравнения Шредингера в приближении эффективной массы  $E(k)$ . Базовым являлся анализ трансцендентного уравнения [18]:

$$\frac{m_2 j_{l+1}(k_1 r_0)}{m_1 j_l(k_1 r_0)} - \frac{k_1 h_{l+1}^{(1)}(k_2 r_0)}{k_2 h_l^{(1)}(k_2 r_0)} - \frac{2m_2 \Theta}{k_1 \hbar^2} + \frac{l}{k_1 r_0} \left( 1 - \frac{m_2}{m_1} \right) = 0 \quad (2)$$

Здесь  $j_l(kr)$ ,  $h_l^{(1)}(kr)$  сферические функции Бесселя и Ханкеля первого рода [19],  $l$  — орбитальное квантовое число,  $m_{1,2}$  — эффективная масса электрона в КТ матрице. Решения уравнения (2) представляют собой квазистационарный спектр  $\tilde{E}_{nl}^O = E_{nl}^O - i\Gamma_{nl}/2$ , где  $E_{nl}^O$  является аналогом стационарных значений энергий, а  $\Gamma_{nl}$  — уширение квазистационарных состояний, определяемое вероятностью туннельного ухода электрона из КТ;  $n$  — радиальное квантовое число, определяющее порядок корней функции Бесселя. Поправка на кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой не учитывалась, поскольку ее величина в представленном формализме не вносит изменения в правила отбора межзонных переходов.

Отметим, что спектр для закрытой сферической КТ  $E_{nl}^C$  был получен как частный случай из трансцендентного уравнения  $j_l(k_1 r_0) = 0$ .

$$\psi_{FM}(r, \theta, \phi) = \sqrt{2F+1} \sum_l (-1)^{l-3/2+M} R_{Fl}(r) \sum_{m\mu} \begin{pmatrix} l & 3/2 & F \\ m & \mu & -M \end{pmatrix} Y_{lm}(\theta, \phi) \chi_\mu \quad (5)$$

где  $\chi_\mu$  — компоненты волновой функции Блоха в области  $\vec{k} = 0$ . При заданном значении

### ДЫРОЧНЫЙ СПЕКТР

В случае коллоидных КТ область спектра, соответствующую валентной зоне объемного полупроводника, можно описать сферически симметричным гамильтонианом в приближении бесконечно глубокой потенциальной ямы, полученным в работе [20] и подробно рассмотренным в [21].

При условии  $\gamma_2 = \gamma_3$  и сильного спин-орбитального расщепления данный гамильтониан представляет собой выражение:

$$H = \frac{1}{2m_0} \left[ \left( \gamma_1 + \frac{5}{2} \gamma_2 \right) \hat{p}^2 - 2\gamma_2 \left( \hat{p} \cdot \hat{J} \right)^2 \right], \quad (3)$$

где  $\gamma_{1,2}$  — эмпирические параметры Латтинжера (параметры эффективной массы),  $m_0$  — масса свободного электрона,  $\hat{J}$  — оператор момента импульса, соответствующий значению  $j = 3/2$  [21, 22].

Непосредственно для вычисления дырочного спектра удобно выражение (3) представить в матричном виде путем вычисления матричных элементов по ортогональным волновым функциям момента импульса для проекций  $m_j = \pm 3/2, \pm 1/2$ :

$$\langle jm' | H | jm \rangle = \frac{1}{2m_0} \begin{vmatrix} P+Q & L & M & 0 \\ L^* & P-Q & 0 & M \\ M^* & 0 & P-Q & -L \\ 0 & M^* & -L^* & P+Q \end{vmatrix}, \quad (4)$$

где  $P = \gamma_1 p^2$ ,  $Q = \gamma_2 (p_x^2 - 2p_z^2)$ ,  $M = \sqrt{3} \gamma_2 p_x p_z$ ,

$L = -2i\sqrt{3} \gamma_2 p_x p_y$ . При этом  $P$  соответствует закону дисперсии свободной частицы в поле кристаллической решетки;  $Q$ ,  $L$  и  $M$  описывают эффект анизотропии энергетической (валентной) зоны.

Вид волновых функций с использованием коммутирующего с гамильтонианом полного момента импульса  $\vec{F} = \vec{L} + \vec{J}$  для отдельной дырки приводился ранее в ряде работ. Так, например, в [22] с использованием  $3j$ -символов Вигнера [23] волновая функция была записана в виде:

$F = 1/2, 3/2, 5/2 \dots$  величина  $l$  может принимать четыре значения  $l = F \pm 3/2$  и  $l = F \pm 1/2$ , за

исключением случая  $F = 1/2$ , когда возможны лишь значения  $l = 1, 2$ . Вид волновой функции (5) отвечает задаче сложения моментов, что, в свою очередь, подчеркивает важность взаимосвязи отдельных подсистем.

Используя технику приведенных матриц, из (4) можно получить системы дифференциальных уравнений на радиальные волновые функции [22, 24], решения которых в общем случае представляют собой суперпозицию сферических функций Бесселя для четных:

$$\begin{aligned} R_{F,F+1/2}(r) &= Aj_{F+1/2}(k_{hh}r) + Bj_{F+1/2}(k_{lh}r) \\ R_{F,F-3/2}(r) &= A'j_{F-3/2}(k_{hh}r) + B'j_{F-3/2}(k_{lh}r), \end{aligned} \quad (6)$$

и нечетных состояний:

$$\begin{aligned} R_{F,F-1/2}(r) &= Aj_{F-1/2}(k_{hh}r) + Bj_{F-1/2}(k_{lh}r) \\ R_{F,F+3/2}(r) &= A'j_{F+3/2}(k_{hh}r) + B'j_{F+3/2}(k_{lh}r), \end{aligned} \quad (7)$$

с заменой  $F$  на  $-(F+1)$  в значении косинуса  $\cos(\alpha_F) = (2F-3)/4$ ;  $A' = A \operatorname{tg}(\alpha_F/2)$ ,  $B' = -B \operatorname{ctg}(\alpha_F/2)$  [10, 25]. Здесь  $m_l = m_0/(\gamma_1 + 2\gamma_2)$  и  $m_h = m_0/(\gamma_1 - 2\gamma_2)$  — эффективные массы легкой и тяжелой дырок.

Условие равенства нулю волновых функций (6) и (7) на границе КТ вместе с нормировкой на дискретный спектр позволяют определить коэффициенты  $A$  и  $B$ , а условие разрешимости систем дает трансцендентные уравнения на спектр четных:

$$\begin{aligned} j_{F+1/2}(k_{hh}r_0)j_{F-3/2}(k_{lh}r_0) + \\ + \frac{6F-3}{2F+3}j_{F-3/2}(k_{hh}r_0)j_{F+1/2}(k_{lh}r_0) = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

и нечетных дырочных состояний:

$$\begin{aligned} j_{F-1/2}(k_{hh}r_0)j_{F+3/2}(k_{lh}r_0) + \\ + \frac{6F+9}{2F-1}j_{F+3/2}(k_{hh}r_0)j_{F-1/2}(k_{lh}r_0) = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

### ИНТЕГРАЛ ПЕРЕКРЫТИЯ

Интеграл перекрытия волновых функция двух состояний является количественной характеристикой радиационного перехода, наблюдаемого между этими состояниями. Так, отличные от нуля значения интеграла перекрытия определяют правила отбора для переходов в системе. Абсолютное значение интеграла перекрытия характеризует относительную интенсивность спектральных линий, а

также силу осциллятора соответствующего перехода. Используя явное выражение для модуля интеграла перекрытия в приближении медленных огибающих функций:

$$\left| \int \psi_{nl}^e(\vec{r})^* \psi_{nFM}^h(r) d^3r \right| \quad (10)$$

с учетом конкретного вида волновых функций, можно проанализировать правила отбора для радиационных переходов в открытой КТ в сравнении с закрытой. К примеру, для основного перехода  $1S_{3/2} \rightarrow 1S_e$  интеграл перекрытия принимает вид:

$$\left| \int C_1^*(r_0) j_0(k_e r) Y_{0,0}^* \left[ \begin{aligned} &R_{3/2,0}(r) Y_{0,0} + \\ &+ \sqrt{\frac{2}{5}} R_{3/2,2}(r) \\ &\left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} Y_{2,0} - Y_{2,1} + Y_{2,2} \right\} \end{aligned} \right] d^3r \right|,$$

где  $Y_{l,m} \equiv Y_{l,m}(\theta, \phi)$  — сферическая функция.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Численное решение уравнений на спектр (8) и (9) проводилось для КТ CdS с радиусом  $r_0 = 2.06$  нм, окруженной желатиновой матрицей при следующих физических параметрах системы:  $m_l = 0.205m_0$ ,  $m_h = m_0$  [18] ( $m_0$  — масса свободного электрона),  $E_g(\text{CdS}) = 2.42$  эВ,  $\gamma_1 = 1.31$  [11],  $\gamma_2 = 0.34$  [25],  $\Theta \sim 10^{-6}$  эВ·см.

Характер изменения энергетического спектра КТ в зависимости от ее размера представлен на рис. 1, где сплошная и пунктирная линии соответствуют энергетическим состояниям тяжелой и легкой дырок, а заштрихованные области представляют первые квазистационарные состояния электрона  $1S_e$ ,  $1P_e$ ,  $1D_e$  с шириной  $\Gamma_{ll}$ . Для сравнения на рис. 1 также обозначены электронные состояния закрытой сферической КТ (штрихпунктирная линия).

Как в закрытой, так и в открытой КТ для разрешенных межзонных переходов из состояний тяжелой дырки  $nS_{3/2}$  и  $nP_{3/2}$  выполняется правило отбора по орбитальному квантовому числу  $\Delta l = 0, 2$  (табл. 1). Разница в абсолютных значениях интеграла перекрытия (10) связана с характером волновых функций квазистационарных состояний в открытой КТ, отражающих возможное взаимодействие с окружением (рис. 1). Аналогичная зависимость сохраняется и для состояний с  $F = 5/2$  и  $F = 7/2$

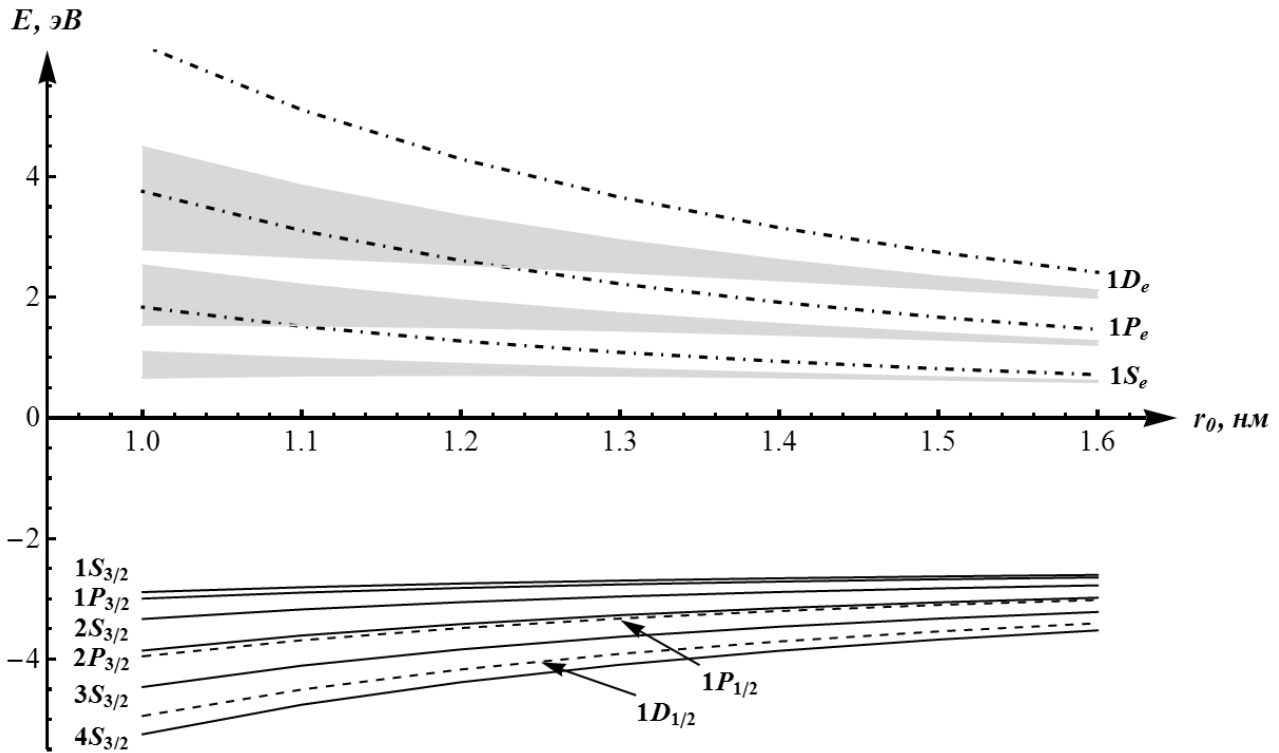


Рис. 1. Электронный  $E_n$  и дырочный  $E_{nF}$  спектры КТ CdS как функция размера частицы  $r_0$

Интеграл перекрытия между волновыми функциями легкой дырки и электрона в закрытой КТ определяет правило отбора межзонных переходов с условием  $\Delta l = 0$  и  $\Delta n = 0$ . Вместе с этим, в открытой КТ правило отбора для этих переходов претерпевает изменения, а именно, разрешенными становятся все переходы с  $\Delta l = 0$  независимо от радиального квантового числа (табл. 2). Такое изменение правила отбора в открытых системах связано с учетом дополнительных каналов релаксации энергии, импульса, отвечающих процессам затухания амплитуды и фазы. Отметим, что рассмотренный интеграл перекрытия характеризует затухание амплитуды, аналогично процессу спонтанного излучения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе на основе модели открытой сферической квантовой точки, учитывающей квазистационарный характер энергетических состояний электрона и двукратное вырождение дырочных состояний, проведен анализ возможного влияния окружения (матрицы) на правила отбора межзонных переходов. Оказалось, что учет уширения электронных состояний приводит к перераспределению значений интеграла перекрытия и сведению правила отбора межзонных переходов из состояний

легкой дырки к условию  $\Delta l = 0$ . Такая особенность в правиле отбора связана, в первую очередь, с учетом дополнительного канала релаксации импульса, а во-вторых, с симметрией волновых функций.

Данный результат делает актуальным дальнейшее развитие исследований оптических свойств квантовых точек с позиции открытых квантовых систем. Расчет фундаментального края поглощения с учетом спин-орбитального расщепления дырочных состояний планируется выполнить в следующей работе.

*Работа выполнена при поддержке программы стратегического развития ВГУ для молодых исследователей (№ ПСР-МГ/09-12).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reiss P., Protiere N., Li L. // Small. 2009. V. 5. № 2. P. 154.
2. Bera D., Qian L., Tseng T.— K., et al. // Materials. 2010. V. 3. P. 2260.
3. Woggon U. Optical properties of semiconductor quantum dots. Berlin, 1997. 251 p.
4. Hewa-Kasakarage N. N., El-Khoury P. Z., Tarvovsky A. N., et al. // ACSNano. 2010. V. 4. № 4. P. 1837.
5. Deka S., Quarta A., Lupo G. M., et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 8. P. 2948.
6. Anikeeva P. O., Halper J. E., Bawendi M. G., et al. // Nano Lett. 2009. V. 9. № 7. P. 2532.

ПРАВИЛА ОТБОРА ДЛЯ РАДИАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ОТКРЫТЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ

**Таблица 1.** Абсолютные значения интеграла перекрытия для волновых функций состояний тяжелой дырки и электрона в закрытой/открытой КТ

Переходы	$1S_{3/2}$	$2S_{3/2}$	$3S_{3/2}$	$1P_{3/2}$	$2P_{3/2}$	$3P_{3/2}$
$\rightarrow 1S_e$	$\frac{0.9774}{0.9054}$	$\frac{0.2050}{0.3314}$	$\frac{0.0408}{0.0872}$	0.0	0.0	0.0
$\rightarrow 1P_e$	0.0	0.0	0.0	$\frac{0.2796}{0.3717}$	$\frac{0.4980}{0.4371}$	$\frac{0.0955}{0.0448}$
$\rightarrow 1D_e$	$\frac{0.0811}{0.0781}$	$\frac{0.3312}{0.2995}$	$\frac{0.0775}{0.1522}$	0.0	0.0	0.0
$\rightarrow 2S_e$	$\frac{0.1047}{0.3711}$	$\frac{0.6387}{0.5213}$	$\frac{0.1825}{0.0345}$	0.0	0.0	0.0
$\rightarrow 1F_e$	0.0	0.0	0.0	$\frac{0.1326}{0.1100}$	$\frac{0.0500}{0.0667}$	$\frac{0.0018}{0.0272}$
$\rightarrow 2P_e$	0.0	0.0	0.0	$\frac{0.2035}{0.1854}$	$\frac{0.0635}{0.1863}$	$\frac{0.4856}{0.4785}$
$\rightarrow 2D_e$	$\frac{0.0098}{0.0224}$	$\frac{0.0169}{0.1393}$	$\frac{0.3165}{0.2461}$	0.0	0.0	0.0

**Таблица 2.** Абсолютные значения интеграла перекрытия для волновых функций состояний легкой дырки и электрона в закрытой/открытой КТ

Переходы	$1P_{1/2}$	$2P_{1/2}$	$1D_{1/2}$	$2D_{1/2}$
$\rightarrow 1S_e$	0.0	0.0	0.0	0.0
$\rightarrow 1P_e$	$\frac{0.5774}{0.5392}$	$\frac{0.0}{0.1410}$	0.0	0.0
$\rightarrow 1D_e$	0.0	0.0	$\frac{0.2154}{0.1984}$	$\frac{0.0}{0.1115}$
$\rightarrow 2S_e$	0.0	0.0	0.0	0.0
$\rightarrow 1F_e$	0.0	0.0	0.0	0.0
$\rightarrow 2P_e$	$\frac{0.0}{0.1962}$	$\frac{0.5774}{0.5051}$	0.0	0.0
$\rightarrow 2D_e$	0.0	0.0	$\frac{0.0}{0.0811}$	$\frac{0.4232}{0.3652}$

7. Klimov V. I., Mikhailovsky A. A., Xu S., et al. // Science. 2000. V. 290. P. 314
8. Oertel D. C., Bawendi M. G., Arango A. C., et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. № 21. P. 213505.
9. Эфрос Ал. Л., Эфрос А. Л. // ФТП. 1982. Т. 16. Вып. 7. С. 1209.
10. Екимов А. И., Онущенко А. А., Плюхин А. Г. и др. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. Вып. 4. С. 1490.
11. Григорян Г. Б., Казарян Э. М., Эфрос Ал. Л. и др. // ФТТ. 1990. Т. 32. Вып. 6. С. 1772.
12. Schulz S., Mourad D., Schumacher S., et al. // Phys. Status Sol. B. 2011. V. 248. № 8. P. 1853.
13. Schrier J., Wang L.— W. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. № 24. P. 245332.
14. Mavros M. G., Micha D. A., Kilin D. S. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 40. P. 19529.
15. Scully M. O., Zubairy M. S. Quantum optics. Cambridge, 1997. 630 p.
16. Breuer H.—P., Petruccione F. Theory of open quantum systems. Oxford, 2002. 645 p.
17. Королев Н. В., Стародубцев С. Е., Бормонтов Е. Н. и др. // КСМГ. 2011. Т. 13. № 1. С. 67.
18. Korolev N. V., Starodubtcev S. E., Klinskikh A. F., et al. // J. Nano- Electron. Phys. 2013. V. 5. № 1. P. 01001.
19. Бейтман Г. Высшие трансцендентные функции. М.: Наука, 1969. 296 с.
20. Luttinger J. M. // Phys. Rev. 1956. V. 102. № 4. P. 1030.
21. Baldereschi A., Lipari N. O. // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. № 6. P. 2697.
22. Гельмонт Б. Л., Дьяконов М. И. // ФТП. 1971. Т. 5. Вып. 11. С. 2191.
23. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М.: Физматлит, 2004. 800 с.
24. Xia J.— B. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. № 12. P. 8500.
25. Richard T., Lefebvre P., Mathieu H., et al. // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. № 11. P. 7287.

---

*Королев Никита Викторович* — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (920) 4113957, e-mail: korolevn33@yandex.ru

*Стародубцев Сергей Евгеньевич* — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (908) 1435926, e-mail: starodubtcevs@yandex.ru.

*Бормонтов Евгений Николаевич* — д.ф.-м.н., профессор кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208633, e-mail: me144@phys.vsu.

*Клинских Александр Федотович* — д.ф.-м.н., профессор кафедры теоретической физики, Воронежский государственный университет; тел. (473) 2208756, e-mail: klinskikh@live.ru.

*Korolev Nikita V.* — post graduate student, Department of Physic of Semiconductor and Microelectronics, Voronezh State University; tel.: (920) 4113957, e-mail: korolevn33@yandex.ru

*Starodubtcev Sergey E.* — post graduate student, Department of Physic of Semiconductor and Microelectronics, Voronezh State University; tel.: (908) 1435926, e-mail: starodubtcevs@yandex.ru

*Bormontov Eugenie N.* — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Department of Physic of Semiconductor and Microelectronics, Voronezh State University; tel.: (473) 2208633, e-mail: me144@phys.vsu.

*Klinskikh Alexander F.* — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Department of Theoretical Physics, Voronezh State University; tel.: (473) 2208756, e-mail: klinskikh@live.ru.



## ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА В СЕГНЕТОФЕРРОМАГНИТНЫХ ПЛЕНКАХ КОСОГО СРЕЗА

© 2013 А. П. Лазарев

ООО «Росбиоквант», проспект Труда, 48, офис 202 А, 394026 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 24.10.2012 г.

**Аннотация.** Рассмотрены условия фазового перехода в сегнетомагнитную фазу в пленках сегнетоферромагнетиков косоугольного среза по механизму потери устойчивости исходного однородного состояния. Установлена зависимость геометрии доменной структуры и температурного перехода в неоднородное состояние от ориентации векторов поляризации  $\vec{P}$  и намагниченности  $\vec{M}$  относительно поверхности пленки сегнетоферромагнетиков. Обсуждается возможность использования пленок сегнетоферромагнетиков для неразрушающей записи и считывания информации.

**Ключевые слова:** сегнетоферромагнетики, фазовые переходы, доменная структура, пленки, поляризация, намагниченность, запись/считывание информации.

### ВВЕДЕНИЕ

Фазовый переход в сегнетомагнитную фазу сопровождается появлением магнитных и электрических полей, обусловленных существованием в кристаллах сегнетоферромагнетиков спонтанных поляризационных и магнитных моментов, наличие которых отличает сегнетомагнетики от обычных магнетоэлектриков [1]. Наличие линейного магнитоэлектрического эффекта описывается инвариантом по обращению времени членом в термодинамическом потенциале, линейным как по электрическому, так и по магнитным полям, который для сегнетоферромагнетиков записывается в виде  $\gamma_{ij} P_i M_j$ , где  $\gamma_{ij}$  – несимметричный *t*-нечетный аксиальный тензор второго ранга магнито-электрического взаимодействия, компоненты которого определяются магнитной симметрией [2],  $P_i$  — компонента *t*-четного вектора поляризации,  $M_j$  — компонента *t*-нечетного аксиального вектора намагниченности.

Рассмотрение фазового перехода в сегнетомагнитную фазу в пленках сегнетоферромагнетиков в неоднородную фазу по механизму потери устойчивости исходного однородного состояния на примере типичного сегнетоферромагнетика Ni-I-борацит ( $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ ), который при температуре  $T \leq 64$  К принадлежит к магнитному классу  $m'm2'$  и является одновременно сегнетоэлектриком и

слабым ферромагнетиком, спонтанные поляризации и намагниченность которого направлены по разным осям симметрии [1], проведено в [4].

В [4] установлено условие фазового перехода, которое имеет вид:

$$\alpha_{ii} \beta_{jj} - \gamma_{ij}^2 = 0, \quad (1)$$

где  $\alpha_{ii}$ ,  $\beta_{jj}$  — температурно зависящие тензорные коэффициенты разложения термодинамического потенциала  $\Phi$  по степеням  $P_i$  и  $M_j$  соответственно. Парафраза будет существовать при условии  $\alpha_{ii} > 0$ ,  $\beta_{jj} > 0$  и  $\alpha_{ii} \beta_{jj} - \gamma_{ij}^2 > 0$ .

При изменении температуры образца, коэффициенты, входящие в (1) могут меняться по величине, в результате чего выйдут на поверхность (1) в трехмерном пространстве коэффициентов  $\alpha_{ii}$ ,  $\beta_{jj}$ ,  $\gamma_{ij}$ . При этом произойдет потеря устойчивости симметричной фазы и возникает сегнетомагнитная фаза, в которой соотношение между компонентами поляризации и намагниченности определяется местонахождением точки фазового перехода на поверхности (1):

$$P_i \sim \beta_{jj}(T_o); \quad M_j \sim \gamma_{ij}(T_o). \quad (2)$$

В итоге не равными нулю оказываются два двухкомпонентных вектора  $P_i$  и  $M_j$  и  $P_j$ ,  $M_i$ ,  $i$  и  $j$  – соответствующие направления в кристалле.

В [4] фазовый переход в неоднородное состояние рассмотрен для случая, когда компоненты  $P_i$  или  $M_j$  перпендикулярны поверхности пленки одновременно с осью  $x_1$  лабораторной системы координат  $(0x_1x_2x_3)$ .

Целью работы является рассмотрение задачи по образованию доменной структуры в пленке сегнетомагнетика для среза произвольной ориентации, что связано с приближением к пониманию условий фазового перехода в более сложных системах, так и возможной практической важности сегнетомагнитных пленок косога среза в вычислительной технике. Такая задача для «чистых» сегнетоэлектриков решена в [3].

### 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕОМЕТРИИ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В ПЛЕНКЕ СЕГНЕТОМАГНЕТИКА КОСОГО СРЕЗА

Расположим лабораторную систему  $0x_1x_2x_3$  таким образом, чтобы ось  $x_1$  была перпендикулярна плоскости пленки сегнетоферромагнетика толщиной  $\lambda$ , ось  $x_2$  перпендикулярна направлению спонтанной поляризации  $P_1$  и параллельна направлению спонтанной намагниченности  $M_2$ .

Угол между осью  $x$  и осью спонтанной поляризации или сегнетоэлектрической осью обозначим через  $\Psi$ .

Кристаллографическая система координат  $0x'_1x'_2x'_3$  составляет угол  $\Psi$  между осями  $x_1$  и  $x'_1$ ,  $x_3$  и  $x'_3$ , ось  $x'_1$  параллельна срезу пленки, направления осей  $x_2$  и  $x'_2$  совпадают.

Термодинамический потенциал  $\Phi$  сегнетоферромагнитной пленки в кристаллографической системе координат имеет вид:

$$\Phi = \int \left[ \begin{aligned} & \frac{\alpha_{\perp}}{2} p_{\perp}^2 - \frac{\alpha_{\parallel}}{2} p_{\parallel}^2 + \frac{\beta_{\perp}}{2} M_{\perp}^2 - \\ & - \frac{\beta_{22}}{2} M_2^2 + \frac{\alpha_P}{2} \left( \frac{\partial P_{\parallel}}{\partial x_3} \right)^2 + \frac{\alpha_M}{2} \left( \frac{\partial M_3}{\partial x_3} \right)^2 + \\ & + \frac{E^2}{8\pi} + \frac{H^2}{8\pi} + \gamma_{12} P_1 M_2 \end{aligned} \right] dV. \quad (3)$$

Здесь  $P_{\parallel}$ ,  $P_{\perp}$ ,  $M_{\perp}$ ,  $M_2$  — проекции вектора поляризации и намагниченности на направление сегнетоэлектрической оси и перпендикулярное ему соответственно;  $P_2 = 0$ ,  $M_3 = 0$ ;  $\alpha_{\perp}$ ,  $\alpha_{\parallel}$ ,  $\beta_{\perp}$ ,  $\beta_{22}$ ,  $\alpha_P$ ,  $\alpha_M$  — параметры разложе-

ния термодинамического потенциала по степеням компонента поляризации и намагниченности, причем:  $\alpha_{\parallel} = \alpha_0(T_C - T)$ ,  $\beta_{22} = \beta_0(T_C - T)$ ,  $T_C$  — температура Кюри;  $\alpha_{\parallel}$ ,  $\beta_{22} > 0$ ; соответствуют сегнетомагнитной фазе;  $E = (E_{\parallel}, E_{\perp})$ ,  $H = (H_2, H_{\perp})$  — деполаризующее и размагничивающее поля соответственно;  $\alpha \sim a^2$ ,  $a$  — параметр решетки. Рассматривается случай выхода на поверхность пленки сегнетоферромагнетика компоненты вектора поляризации  $P_{\perp}$ . В рамках рассматриваемого механизма возникновения доменной структуры происходит по механизму потери устойчивости исходной парафазы, поэтому в (3) нелинейные слагаемые не учитываются. В интеграле (3) оставлены два корреляционных слагаемых, отражающих связь значений векторов  $P_{\parallel}$  и  $M_2$  в соседних точках, различающихся координатами  $x_3$ . Такое приближение оправдано в условиях, когда ширина доменов значительно меньше толщины пластины. Такая ситуация является типичной для рассматриваемой системы [5, 6].

Решение данной задачи удобно проводить в лабораторной системе координат, переход к которой от кристаллографической системы координат определяется следующими выражениями:

$$\begin{aligned} x'_1 &= x_1 \cos \Psi - x_3 \sin \Psi, \\ x'_3 &= x_1 \sin \Psi - x_3 \cos \Psi, \\ x'_2 &= x_2. \end{aligned} \quad (4)$$

Отсюда следует:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x'_1} &= \frac{\partial}{\partial x_1} \cos \Psi - \frac{\partial}{\partial x_3} \sin \Psi, \\ \frac{\partial}{\partial x'_3} &= \frac{\partial}{\partial x_1} \sin \Psi - \frac{\partial}{\partial x_3} \cos \Psi, \\ \frac{\partial}{\partial x'_2} &= \frac{\partial}{\partial x_2}. \end{aligned} \quad (5)$$

Аналогично осуществляется обратный переход от лабораторной к кристаллографической системе координат.

Минимизация (3) по компонентам векторов поляризации и намагниченности дает:

$$\alpha_{\perp} P_{\perp} = E'_{\perp} = -\frac{\partial \Phi}{\partial x'_1} = -\frac{\partial \Phi}{\partial x_1} \cos \Psi + \frac{\partial \Phi}{\partial x_3} \sin \Psi, \quad (6)$$

$$-\alpha_{\parallel} P_{\parallel} - \alpha_p \frac{\partial^2 P_{\parallel}}{\partial x_3'^2} + \gamma_{12} M_2 = E'_{11} = -\frac{\partial \varphi}{\partial x_3'} = -\left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} \sin \psi + \frac{\partial \varphi}{\partial x_3} \cos \psi \right) \quad (7)$$

$$\beta_{\perp} M_{\perp} = H_{\perp} = -\frac{\partial \varphi}{\partial x_1'} = -\frac{\partial \varphi}{\partial x_1} \cos \psi + \frac{\partial \varphi}{\partial x_3} \sin \psi, \quad (8)$$

$$-\beta_{22} M_2 - \alpha_M \frac{\partial^2 M_2}{\partial x_3'^2} + \gamma_{12} P_1 = H_2 = -\frac{\partial \varphi}{\partial x_2}. \quad (9)$$

К уравнениям (6)–(9) следует добавить уравнения электростатики и магнитостатики:

$$\operatorname{div} \vec{D} = -\frac{4\pi e^2 n_0 \varphi}{kT}, \quad \vec{E} = -\nabla \phi_c, \quad (10)$$

$$\vec{H} = -\nabla \varphi \quad (11), \quad \operatorname{div} \vec{B} = 0, \quad (11)$$

где  $e$  — элементарный заряд,  $n_0$  — концентрация свободных носителей заряда;  $k$  — постоянная Больцмана.

Решение этой системы уравнений в лабораторной системе координат можно записать в виде экспонент ввиду линейности системы уравнений

(6–11) по компонентам векторов  $\vec{P}, \vec{M}$  и потенциала полей  $\varphi$ :

$$\varphi = \varphi_0 \exp(iqx_3) \exp(i\lambda x_1). \quad (12)$$

Здесь  $q$  — вещественное волновое число, определяющее периодичность волны поляризации в направлении оси  $x_3$ ;  $\lambda$  определяет изменение  $\varphi$  по толщине пластины и в общем случае может быть комплексным.

Совместное рассмотрение системы уравнений (6)–(12) дает выражение для связи между  $\lambda$  и  $q$ :

$$\lambda_{1,2} = \frac{4\pi \sin \psi \cos \psi (\alpha_{\perp} + \tilde{\alpha}'_{11}) \pm \alpha_{\perp} \tilde{\alpha}'_{11} \sqrt{\left( \frac{4\pi}{\tilde{\alpha}'_{11}} - 1 \right) \left( \frac{4\pi}{\alpha_{\perp}} + 1 \right) + \frac{1}{l^2 q^2} \left( \frac{\cos \psi}{\tilde{\alpha}'_{11}} + \frac{\sin \psi}{\alpha_{\perp}} - 1 \right)}}{\alpha_{\perp} \tilde{\alpha}'_{11} \left[ 1 + 4\pi \left( \frac{\sin^2 \psi}{\alpha_{\perp}} - \frac{\cos^2 \psi}{\tilde{\alpha}'_{11}} \right) \right]} q^{-1}, \quad (13)$$

здесь  $l = \left( \frac{kT}{4\pi e^2 n_0} \right)^{1/2}$  — длина экранирования;

$$\tilde{\alpha}'_{\parallel} = \tilde{\alpha}_{\parallel} \left( 1 - \frac{\gamma_{12}^2}{\tilde{\alpha}_{\parallel} \tilde{\beta}_{\parallel}} \right),$$

$$\tilde{\alpha}_{\parallel} = (\alpha_{\parallel} - \alpha_p q^2 \cos^2 \psi),$$

$$\tilde{\beta}_{22} = \beta_{22} - \alpha_M q^2 \cos^2 \psi.$$

При  $\gamma_{12}=0$ ,  $n_0=0$  получается выражение связи между  $\lambda$  и волновым числом  $k$  из [3]. При  $\psi=0$  получается ранее известное выражение для  $\lambda$  из [7]:

$$\lambda_{1,2} = \pm k \sqrt{\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}} + \frac{1}{l \tilde{\alpha}'_{\parallel}}}, \quad (14)$$

где  $\epsilon_{\perp} = 1 + \frac{4\pi}{\alpha_{\perp}}$ ,  $\epsilon_{\parallel} = \frac{4\pi}{\tilde{\alpha}'_{\parallel}} - 1$ . При  $n_0=0$  (14) соот-

ветствует связи между  $\lambda$  и  $q$  в [3].

Можно отметить, что корни  $\lambda_{1,2}$  являются здесь вещественными. Выражения (7), (9) получены в приближении  $\psi < 1$ , что позволяет опустить члены типа  $\lambda \sin \psi$  в (7), (9) при переходе к лабораторной системе координат в градиентных членах  $\alpha_p (\partial^2 P_{\parallel} / \partial x_3'^2)$  и  $\alpha_M (\partial^2 M_{\parallel} / \partial x_3'^2)$  [3]. Учет указанных слагаемых сильно усложняет решение задачи, поэтому рассмотрение образования доменной структуры для углов  $\psi$ , близких к  $\pi/2$ , будет приведено в отдельной работе.

С учетом наличия двух корней (14) решение (12) системы уравнений равновесия для  $P$  и  $M$  в пленке сегнетомагнетика можно записать в виде:

$$\varphi = A \exp(iqx_1) \exp(i\lambda_1 x_3) - B \exp(iqx_1) \exp(i\lambda_2 x_3), \quad |x_3| < L \quad (15)$$

Вне пленки сегнетоферромагнетика потенциал  $\varphi$  есть решение уравнения Лапласа  $\nabla^2 \varphi = 0$ :

$$\varphi = C \exp(iqx_1) \exp(-\lambda x_3), \quad |x_3| > L. \quad (16)$$

Решения (15), (16) должно отвечать граничным условиям на поверхности пленки при  $x_1 = \pm L$ :

$$\varphi(x_1, x_3)_{x_1=L-0} = \varphi(x_1, x_3)_{x_1=L+0}, \quad (17)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x_1} \Big|_{x_3=L-0} - \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} \Big|_{x_3=L+0} = 4\pi P_1 \Big|_{x_3=L-0} \quad (18)$$

где  $P_1 = P_{\parallel} \cos \psi - P_{\perp} \sin \psi$  — нормальная к поверхности пленки проекция поляризации, возникающей при фазовом переходе.

Из (17), (18) в приближении  $4\pi / \tilde{\alpha}'_{\parallel} \geq 1$  получаем искомую зависимость между температурно зависящей величиной  $y = \gamma_{12}^2 - \alpha_{11}\beta_{22}$  и волновым числом  $q$ :

$$\sqrt{\epsilon_{\perp} \frac{4\pi}{\tilde{\alpha}'_{\parallel}} + \frac{1}{l^2 q^2} \left( \frac{\cos \psi}{\tilde{\alpha}'_{\parallel}} + \frac{\sin \psi}{\alpha_{\perp}} \right)} \text{tg}(\lambda_1 - \lambda_2)L = 2. \quad (19)$$

В точке фазового перехода  $\frac{4\pi}{\tilde{\alpha}'_{\parallel}} \gg 1$ , что позволяет из (19) получить выражение:

$$(\lambda_1 - \lambda_2)L = \pi m, \quad (20)$$

$m$  — целое число. Используя (13), получим искомую зависимость  $y$  от  $q$ :

$$y = \frac{\alpha_{11}\gamma_{12}\alpha_P + \beta_{22}\alpha_M}{\beta_{22} - \alpha_M q^2 \cos \psi} q^2 \cos^2 \psi + \frac{\pi^3 \beta_{22} \cos^4 \psi}{L^2 (\epsilon_{\perp} q^2 + l^{-2} \cos \psi) + \frac{\pi^2}{4}}. \quad (21)$$

При записи (21) был учтен тот факт, что значение  $m < 0$ . Значение  $m=0$  соответствует зарождению однородного состояния сегнетомагнитной фазы, устойчивому состоянию зарождающейся сегнетомагнитной фазы соответствует значение  $m=-1$ .

Фазовый переход в сегнетомагнитное состояние по механизму потери устойчивости исходного однородного состояния определяется из условия

минимум  $\frac{\partial y}{\partial q} = 0$  зависимости  $y=y(q)$ , что дает

значение волнового числа  $q_{\min}$  для возникающей при фазовом переходе волны поляризации  $q_{\min}$ , отвечающее значению  $y_{\min}$  в виде:

$$q^2 = \frac{\pi^{3/2} \beta_{22} \cos \psi}{(\epsilon_{\perp} (\gamma_{12}^2 \alpha_M + \beta_{22}^2 \alpha_P))^{1/2} L} - \frac{1}{l^2 \epsilon_{\perp}}. \quad (22)$$

Минимальное смещение  $\Delta T$  от температуры фазового перехода  $T_c$  ( $\Delta T = T_c - T$ ) в условиях отсутствия деполяризующего электрического поля

определяется из указанного выше условия минимума  $\partial y / \partial q = 0$ , оказывается зависящим от периода  $q$  изменения вектора спонтанной поляризации и из выражения (21) при подстановке в него выражения для  $q$  из (22) имеет вид:

$$y = \left( \frac{\pi^3 (\gamma_{12}^2 \alpha_M + \beta_{22}^2 \alpha_P)}{\epsilon_{\perp}} \right)^{1/2} \frac{1}{L} \cos^3 \psi. \quad (23)$$

Расчет для случая, когда вектор  $\vec{q} \perp \vec{P}_s$ , проведенный для изотропного случая, когда  $\alpha_{x_1} = \alpha_{x_2}$ , показывает, что структура первого типа, рассмотренная выше, реализуется раньше, чем второго, поскольку получается, что  $\Delta T_1 < \Delta T_2$  и структура с  $q \perp \vec{P}_s$  практически не реализуется.

Во внешнем электрическом поле характер перехода не меняется, и наличие поля приводит к смещению температуры фазового перехода в область низких температур без существенного изменения периода доменной структуры [3].

## 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В отсутствие магнитоэлектрического эффекта ( $\gamma=0$ ), при  $\psi=0$ ,  $n_0=0$  получается обычное выражение для  $q$  в сегнетоэлектриках:

$$q^2 = \frac{\pi^3 2}{\epsilon_{\perp} \alpha^{1/2} L}, \quad (24)$$

определяющее период доменной структуры  $d = \frac{\pi}{q}$ .

С ростом концентрации носителей заряда  $n_0$  наступит момент, когда  $q=0$ , что отвечает монодоменному состоянию, которое реализуется при длине экранирования  $l$  равной:

$$l^2 = \frac{(\alpha_{22} \alpha_M + \beta_{22} \alpha_P)^{1/2}}{(\pi^3 \epsilon_{\perp})^2 \beta_{22} \cos \psi} L. \quad (25)$$

Концентрация свободных носителей заряда при этом должна быть:

$$n_0 = \frac{(\pi^3 \epsilon_{\perp})^4 \cos \psi \beta_{22} kT}{4\pi e^2 (\gamma_{12}^2 \alpha_M + \beta_{22}^2 \alpha_P)^4 L}. \quad (26)$$

При обычных значениях величин  $\epsilon_{\perp}$ ,  $k$ ,  $\beta_{22}$ ,  $x$ ,  $\gamma$ ,  $T \sim 300$  К, толщин пленок  $L \sim 10^{-7} - 10^{-6}$  см, концентрация  $n_0$  свободных носителей заряда, обеспечивающая монодоменное состояние, составляет величину  $n_0 \sim 10^{15} - 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. С ростом угла  $\psi$  монодоменное состояние наступит при меньшей концентрации  $n_0$ .

Случай выхода на поверхность сегнетомагнитной пленки компоненты вектора  $M_2$  рассмотрен в [4] и проводится аналогично.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение отметим, что сегнетоферромагнитные 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 его изменение, процесс проходит безинерционно и не требует реполяризации. Это является важным преимуществом данного способа считывания.

Знание зависимости параметров доменной структуры от ориентации среза образца расширяет возможности применения на практике, в частности в вычислительной технике.

*Работа выполнена при поддержке ФЦП, ГК № 16.513.11.3014 от 08.04.2011 г.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физика сегнетоэлектрических явлений / Под ред. Г. А. Смоленского. Л.: Наука, 1985. С. 395.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: ФИЗ-МАТЛИТ, 2003. С. 651.
3. Даринский Б. М., Лазарев А. П., Сидоркин А. С. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 7. С. 1942—1946.
4. Аль Рифаи С. А., Даринский Б. М., Лазарев А. П. и др. // ФТТ. 2012. Т. 54. № 5. С. 921—923.
5. Ченский Е. В., Тарасенко В. В. // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. № 3 (9). С. 1086—1099.
6. Лазарев А. П., Федосов В. Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1989. Т. 48. № 6. С. 1193—1195.
7. Даринский Б. М., Лазарев А. П., Сидоркин А. С. // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 3. С. 757—758.

---

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

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

## ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ ВЗАИМНАЯ СИСТЕМА Li,Rb || F,NO<sub>3</sub>

© 2013 А. В. Мальцева, Т. В. Губанова, И. К. Гаркушин

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

Поступила в редакцию 15.10.2012 г.

**Аннотация.** Методом дифференциального термического анализа изучено фазовое равновесие в трехкомпонентной взаимной системе Li,Rb || F,NO<sub>3</sub>. В результате исследований установлены температуры плавления и составы тройных эвтектических точек. Выявлены основные химические превращения, протекающие в системе Li,Rb || F,NO<sub>3</sub>.

**Ключевые слова:** дифференциальный термический анализ, трехкомпонентная взаимная система, эвтектика, фазовые равновесия.

### ВВЕДЕНИЕ

Необходимость исследования трехкомпонентных взаимных систем с участием нитратов и галогенидов щелочных металлов и построение их фазовых диаграмм вызвана практическим использованием данных систем в качестве электролитов для среднетемпературных химических источников тока (ХИТ), теплоаккумулирующих материалов, флюсов для сварки и пайки металлов, сред для синтеза монокристаллов.

Из изложенного выше следует, что непрерывное возрастание практического использования расплавленных солевых смесей стимулирует проведение исследований физико-химических и термодинамических свойств, знание которых требуется при подборе оптимальных солевых композиций. В последние годы ведутся работы по изучению Т–х–диаграмм конденсированных систем с участием галогенидов щелочных металлов и возможных областей их применения [1–5]. Кроме того, накопление экспериментальных данных по солевым композициям необходимо для построения феноменологической теории строения солевых систем.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование трехкомпонентной взаимной системы Li, Rb || F, NO<sub>3</sub> для поиска эвтектических составов, а также выявление основных характеристик фазовых равновесий в трехкомпонентной взаимной системе Li, Rb || F, NO<sub>3</sub>.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение трехкомпонентной взаимной системы Li,Rb || F,NO<sub>3</sub>, квадрат состава которой представлен на рис. 1, проведено с применением современных методов исследования — дифференциального тер-

мического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА). Основные экспериментальные исследования проводили методом дифференциального термического анализа с использованием в качестве датчика температуры комбинированной Pt—Pt/Rh (10 % Rh) термопары [6]. Индифферентным веществом служил свежепрокаленный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 12...15 К/мин. Система исследована в интервале температур от 100 до 400 °С. Все составы выражены в мольных процентах, температуры — в градусах Цельсия. Масса навесок 0.3 г (точность взвешивания ± 0.0002 г). Исходные реактивы квалификаций «х. ч.» (LiNO<sub>3</sub>, RbF, RbNO<sub>3</sub>), «ч. д. а.» (LiF) были предварительно обезвожены.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ARL X'TRA. Съемка дифрактограмм осуществлялась при излучении CuK<sub>α</sub> с никелевым β-фильтром. Идентифицировали фазы по межплоскостным расстояниям *d* (нм) и относительным интенсивностям *I* (%) рефлексов с использованием картотеки ASTM и программы PCPDFWIN [7].

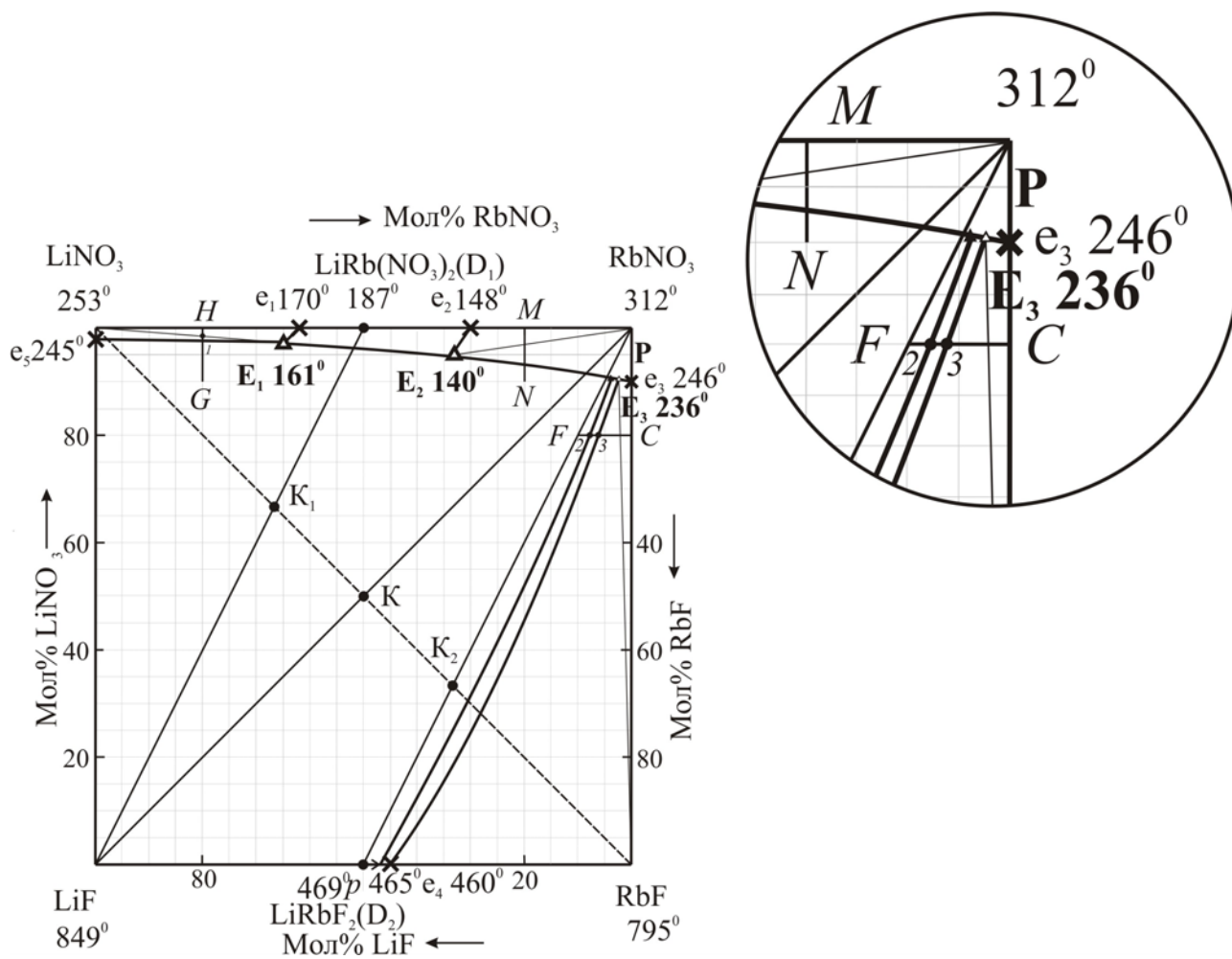
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данные по фазовым превращениям индивидуальных веществ взяты из [8, 9]. Двойные системы, ограничивающие квадрат составов системы Li, Rb || F, NO<sub>3</sub> (табл. 1), характеризуются эвтектическим типом плавления и исследованы в работах [10–12]. В данной работе проведен эксперимент по изучению бинарной системы RbNO<sub>3</sub> – RbF (рис. 1, 2), в результате которого определена эвтектика с температурой плавления 246 °С и содержанием 10 мол. % RbF.

**Таблица 1.** Характеристики эвтектик в двухкомпонентных системах трехкомпонентной взаимной системы Li,Rb || F,NO<sub>3</sub>

Система	Характер точки	Содержание компонентов, мол. %		Температура плавления, °С
		1*	2*	
LiNO <sub>3</sub> -RbNO <sub>3</sub> [5]	эвтектика (e <sub>1</sub> )	62.0	38.0	170
	эвтектика (e <sub>2</sub> )	30.0	70.0	148
LiNO <sub>3</sub> -LiF[6]	эвтектика (e <sub>3</sub> )	98.0	2.0	245
LiF-RbF[7]	эвтектика (e <sub>4</sub> )	45.0	55.0	460
RbF-RbNO <sub>3</sub> **	эвтектика (e <sub>3</sub> )	10.0	90.0	246

Примечание: цифры 1\*, 2\* означают порядковый номер соли в системе  
 \*\* — в настоящей работе исследованы авторами статьи



**Рис. 1.** Квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы Li,Rb || F,NO<sub>3</sub>

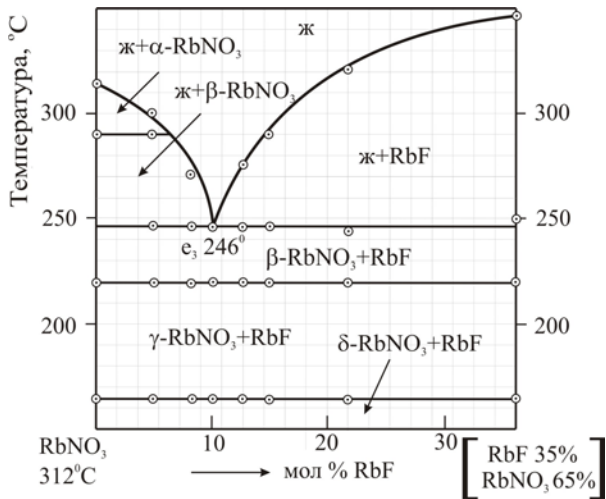
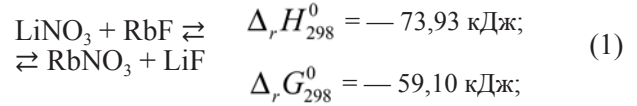


Рис. 2. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы RbNO<sub>3</sub> – RbF

При теоретическом анализе системы были рассмотрены возможные варианты ее разбиения, из которых два (рис. 3 а, в) – по диагональному типу, а два (рис. 3 б, г) – по адиагональному типу. Проведенный термодинамический расчет реакции обмена для состава точки конверсии К



позволил предположить, что равновесие смещено в сторону пары стабильных солей RbNO<sub>3</sub> — LiF, т. е. реализуется вариант, приведенный на рис. 3А. По классификации взаимных систем, предложенной А. Г. Бергманом и Н. С. Домбровской в статье [13], данная система относится к классу необратимо-

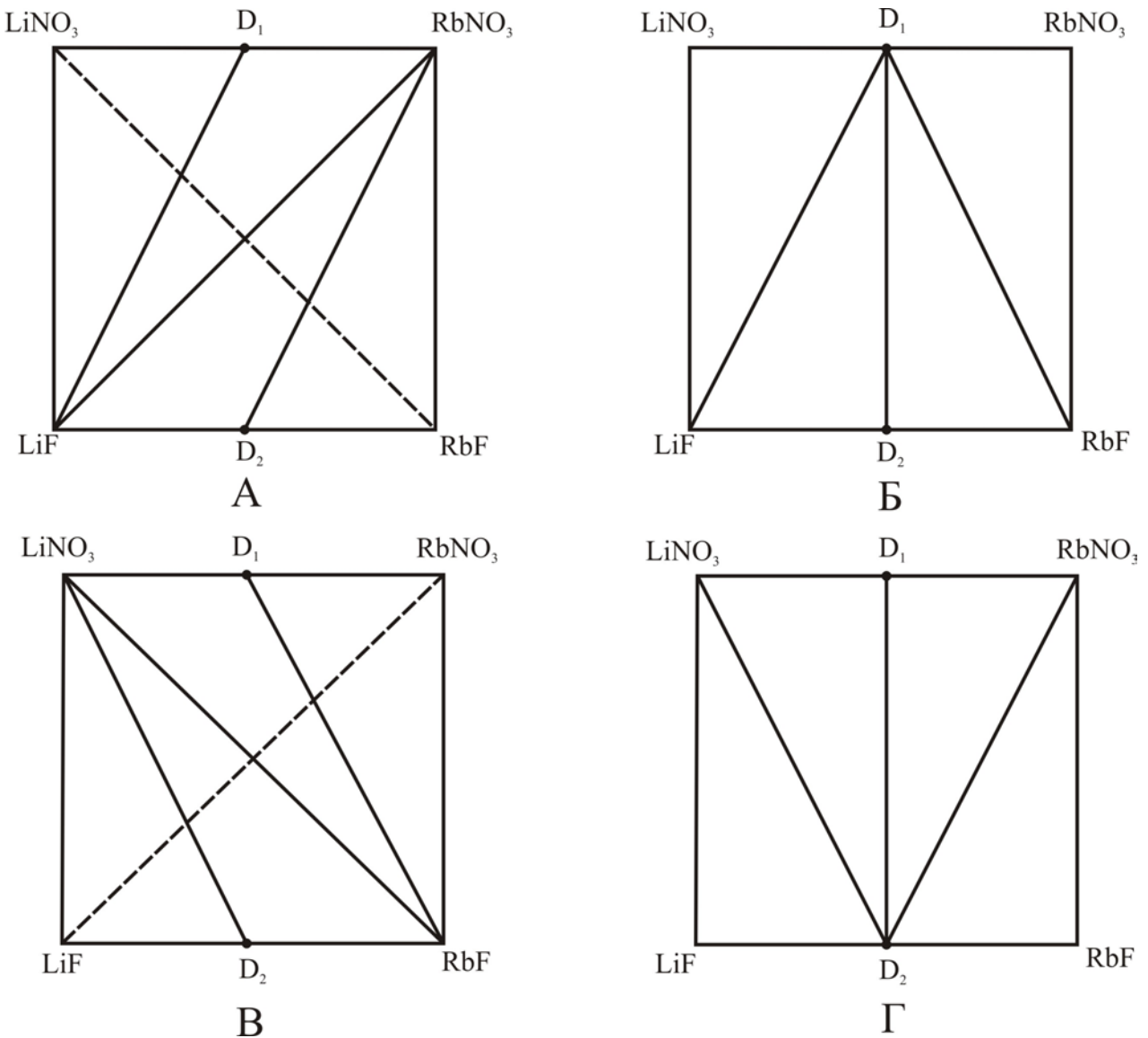


Рис. 3. Возможные варианты разбиения тройной взаимной системы Li,Rb || F,NO<sub>3</sub>



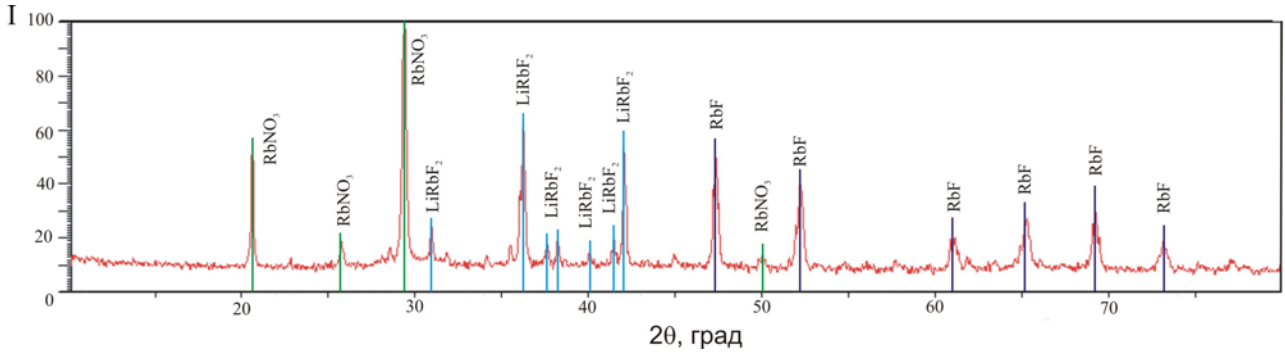


Рис. 4. Рентгенограмма эвтектического состава E<sub>3</sub>: 90,0% RbNO<sub>3</sub> + 2,0% LiF + 8,0% RbF

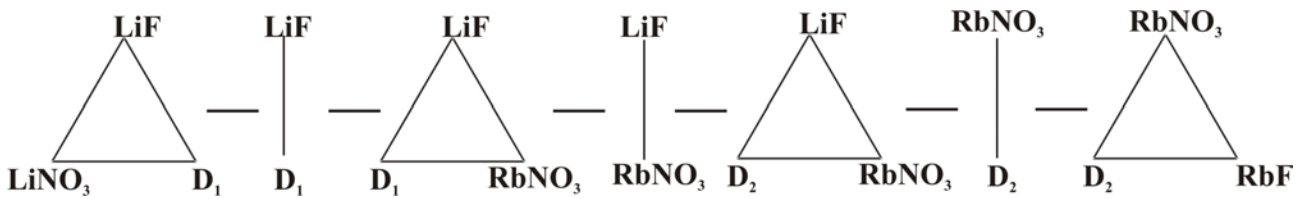


Рис. 5. Древо фаз системы Li,Rb || F,NO<sub>3</sub>

взаимных систем. Проведенный рентгенофазовый анализ отожженного и закристаллизованного образца сплава состава 90,0% RbNO<sub>3</sub> + 2,0% LiF и 8,0% RbF (рис. 4) подтверждает фазы RbF, D<sub>2</sub> (LiRbF<sub>2</sub>), RbNO<sub>3</sub> и в целом разбиение системы на симплексы. Древо фаз, приведенное на рис. 5, представлено четырьмя стабильными треугольниками, соединенными между собой стабильными секущими (диагональ RbNO<sub>3</sub> — LiF и диагонали D<sub>1</sub> (LiRb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) — LiF, RbNO<sub>3</sub> — D<sub>2</sub> (LiRbF<sub>2</sub>)). В соответствии с приведенным разбиением по диагональному типу (рис. 3 А) в системе протекают следующие реакции образования соединений:



Для определения температуры плавления и составов тройных эвтектик в системе Li, Rb || F, NO<sub>3</sub>

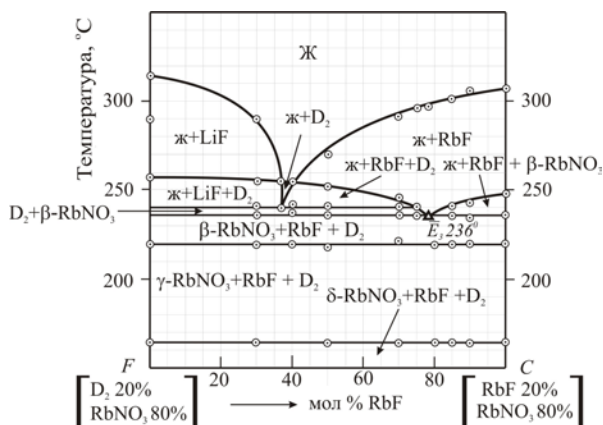


Рис. 6. Т-х диаграмма разреза FC системы Li,Rb || F,NO<sub>3</sub>

проведено планирование эксперимента в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [14]. Были выбраны для изучения три политермических разреза — FC (F — 20,0% LiRbF<sub>2</sub>, + 80,0% RbNO<sub>3</sub>; C — 20,0% RbF, + 80,0% RbNO<sub>3</sub> рис. 1 б), расположенный в поле кристаллизации фторида рубидия, фторида лития и соединения D<sub>2</sub>; HG (H — 80,0% LiNO<sub>3</sub> + 20,0% RbNO<sub>3</sub>; G — 10,0% LiF + 10,0% RbNO<sub>3</sub> + 80,0% LiNO<sub>3</sub>

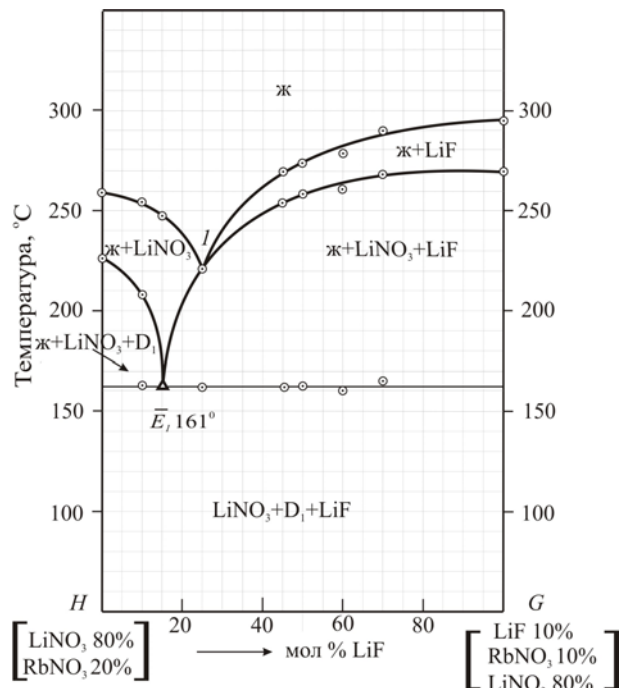


Рис. 7. Т-х диаграмма разреза HG системы Li,Rb || F,NO<sub>3</sub>

**Таблица 2.** Характеристики фазовых равновесий в трехкомпонентной взаимной системе Li, Rb || F, NO<sub>3</sub>.

Элемент диаграммы	Фазовые равновесия
Точки:	инвариантные
E <sub>1</sub>	Ж⇌LiNO <sub>3</sub> +D <sub>1</sub> +LiF
E <sub>2</sub>	Ж⇌RbNO <sub>3</sub> +D <sub>1</sub> +LiF
E <sub>3</sub>	Ж⇌RbNO <sub>3</sub> +D <sub>2</sub> +RbF
P	Ж⇌RbNO <sub>3</sub> +D <sub>2</sub> +LiF
Линии:	моновариантные
e <sub>4</sub> E <sub>3</sub>	Ж⇌RbF +D <sub>2</sub>
pP	Ж⇌D <sub>2</sub> +LiF
PE <sub>2</sub>	Ж⇌RbNO <sub>3</sub> +LiF
E <sub>1</sub> E <sub>2</sub>	Ж⇌D <sub>1</sub> +LiF
E <sub>3</sub> P	Ж⇌D <sub>2</sub> +RbNO <sub>3</sub>
E <sub>1</sub> e <sub>5</sub>	Ж⇌LiNO <sub>3</sub> +LiF
e <sub>1</sub> E <sub>1</sub>	Ж⇌LiNO <sub>3</sub> +D <sub>1</sub>
E <sub>2</sub> e <sub>2</sub>	Ж⇌D <sub>1</sub> +RbNO <sub>3</sub>
e <sub>3</sub> E <sub>3</sub>	Ж⇌RbNO <sub>3</sub> +RbF
Поверхности:	дивариантные
LiNO <sub>3</sub> e <sub>1</sub> E <sub>1</sub> e <sub>5</sub>	Ж⇌LiNO <sub>3</sub>
e <sub>1</sub> E <sub>1</sub> E <sub>2</sub> e <sub>2</sub>	Ж⇌D <sub>1</sub>
RbNO <sub>3</sub> e <sub>2</sub> PE <sub>2</sub> E <sub>3</sub> e <sub>3</sub>	Ж⇌RbNO <sub>3</sub>
e <sub>4</sub> E <sub>3</sub> Pp	Ж⇌D <sub>2</sub>
RbFe <sub>3</sub> E <sub>3</sub> e <sub>4</sub>	Ж⇌RbF

рис. 1, 7), расположенный в поле кристаллизации низкоплавкого нитрата лития и фторида лития, а также разрез MN (M– 80.0 % RbNO<sub>3</sub> + 20.0 % LiNO<sub>3</sub>; N– 80.0 % RbNO<sub>3</sub> + 10.0 % LiNO<sub>3</sub> + 10.0 % LiF) расположенный в поле кристаллизации нитрата рубидия и фторида лития. Из диаграмм состояния политемпературных разрезов FC (рис. 1 б), HG (рис. 1 7) и MN определены проекции трехкомпо-

нентных эвтектических точек в исследуемой системе на плоскости разрезов и соотношение концентраций компонентов RbNO<sub>3</sub>:LiF (разрез HG), LiNO<sub>3</sub>:LiF (разрез MN) и LiF : RbF (разрез FC). Последовательным изучением неинвариантных разрезов  $LiNO_3 \rightarrow \overline{E_1} \rightarrow E_1$ ,  $RbNO_3 \rightarrow \overline{E_2} \rightarrow E_2$ ,

$RbF \rightarrow \overline{E_3} \rightarrow E_3$ , соединяющих вершины компонентов LiNO<sub>3</sub>, RbNO<sub>3</sub> и RbF с проекциями трех-

компонентных эвтектик  $\overline{E_1}$ ,  $\overline{E_2}$ ,  $\overline{E_3}$ , определены составы и температуры плавления эвтектик E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> и E<sub>3</sub> в симплексах: LiNO<sub>3</sub>—D<sub>1</sub>—LiF, RbNO<sub>3</sub>—D<sub>1</sub>—LiF и RbNO<sub>3</sub>—LiRbF<sub>2</sub>—RbF: E<sub>1</sub> 161 °С, LiF — 2,5%, LiNO<sub>3</sub> — 65,0% RbNO<sub>3</sub> — 32,5% (мол.); E<sub>2</sub> 140 °С LiF — 5,0%, LiNO<sub>3</sub> — 33,0% RbNO<sub>3</sub> — 62,0% (мол.) и E<sub>3</sub> 236 °С RbNO<sub>3</sub> — 90,0%, LiF — 2,0%, RbF — 8,0% (мол.) соответственно.

На разрезе FC (рис. 6) отражается перитектический процесс, соответствующий инконгруэнтному плавлению соединения D<sub>2</sub>, состав и температура плавления перитектической точки не определялись.

Для элементов квадрата составов Li, Rb || F, NO<sub>3</sub> (рис. 1) описаны характеристики моно-, ди- и неинвариантных равновесий (табл. 2). Поверхность кристаллизации тройной взаимной системы Li, Rb || F, NO<sub>3</sub> представлена шестью полями кристаллизации исходных солей и двух соединений сходящихся в трех эвтектических и одной перитектической точках. В системе преобладает поле кристаллизации тугоплавкого фторида лития.

## ВЫВОДЫ

В результате экспериментального исследования трехкомпонентной взаимной системы Li, Rb || F, NO<sub>3</sub> определены фазовые равновесия. Установлены составы и температуры плавления трех эвтектик E<sub>1</sub> 161 °С, 2,5 % LiF + 65,0 % LiNO<sub>3</sub> + 32,5 % RbNO<sub>3</sub> (мол.); E<sub>2</sub> 140 °С 5,0 % LiF + 33,0 % LiNO<sub>3</sub> + 62,0 % RbNO<sub>3</sub> (мол.) и E<sub>3</sub> 236 °С 90,0 % RbNO<sub>3</sub> + 2,0 % LiF + 8,0 % RbF (мол.), а также выявлены реакции обмена и образования двойных соединений. Выявленные составы тройных эвтектик E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> и E<sub>3</sub> могут быть использованы в качестве электролитов для химических источников тока и в качестве теплоаккумулирующих составов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондратюк И. М., Гаркушин И. К., Егорцев Г. Е. и др. // Химические науки. 2006: Сборник научных трудов. Вып. 3. Саратов. гос. ун-т. Саратов: Науч. кн., 2006. С. 69—74.

2. Фролов Е. И. // 10 Международная конференция «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (ФХП-10), Кемерово, 10—12 окт., 2007: Доклады. Т. 2. Кемерово: Кузбассвузиздат, 2007. С. 477—478.
3. Салманова С. Д. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Дагест. гос. ун-т, Махачкала, 2002. 23 с.
4. Гаркушин И. К., Кондратюк И. М., Дворянова Е. М. и др. Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов систем из галогенидов щедочных и щелочноземельных элементов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 148 с.
5. Гаркушин И. К., Чугунова М. В., Милов С. Н. Образование непрерывных рядов твердых растворов в тройных и многокомпонентных солевых системах. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 140 с.
6. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 528 с.
7. Астапова Е. С., Ванина Е. А., Шумейко Е. В. и др. Рентгеноструктурный анализ: лабораторный практикум (учебно-методическое пособие, гриф ДВ РУМЦ). Благовещенск: Амурский гос. ун-т., 2006. 127 с.
8. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В. П. Вып. X. Ч. 1. М.: ВИНТИ, 1981. 300 с.
9. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В. П. Вып. X. Ч. 2. М.: ВИНТИ, 1981. 441 с.
10. Диогенов Г. Г., Саранулов И. Ф. // Журн. неорганической химии. 1965. Т. 10. С. 1932—1934.
11. Мальцева А. В., Губанова Т. В., Гаркушин И. К. // Тезисы докладов Менделеев 2012. Физическая химия. Шестая всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. СПб.: Издательство, 2012. С. 400—401.
12. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II / Под ред. Посыпайко В. И., Алексеевой Е. А. М.: Металлургия, 1977. С. 129.
13. Бергман А. Г., Домбровская Н. С. // Журн. Рос. Физ.—Хим. Об-ва. 1929. Т. LXI. Вып. 8. С. 1451—1478.
14. Трунин А. С., Космынин А. С. Деп. в ВИНТИ. Куйбышев, 1977. № 1372—77.

*Мальцева Александра Валериевна* — аспирант кафедры общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет; тел.: (846) 2784477, e-mail: samara200687@mail.ru

*Губанова Татьяна Валерьевна* — к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет; тел.: (846) 2784477, e-mail: lecome@yandex.ru

*Гаркушин Иван Кириллович* — д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет; тел.: (846) 2423692, e-mail: baschem@samgtu.ru

*Maltseva Alexandra V.* — postgraduate student, Department of General and Inorganic Chemistry, Samara State Technical University; tel.: (846) 2784477, e-mail: samara200687@mail.ru

*Gubanov Tatiana V.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Samara State Technical University; tel.: (846) 2784477, e-mail: lecome@yandex.ru

*Garkushin Ivan C.* — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Common and Inorganic Chemistry, Samara State Technical University; tel.: (846) 2784477, e-mail: baschem@samgtu.ru

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ИСХОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ $\text{TlInSe}_2\text{--TiGaTe}_2$

© 2013 С. Н. Мустафаева<sup>1</sup>, М. М. Асадов<sup>2</sup>, А. И. Джаббаров<sup>1</sup>, Э. М. Керимова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт Физики Национальной Академии Наук, пр. Г. Джавида, 33, AZ-1143 Баку, Азербайджан

<sup>2</sup>Институт Химических Проблем Национальной Академии Наук, пр. Г. Джавида, 29, AZ-1143  
Баку, Азербайджан

Поступила в редакцию 07.02.2013 г.

**Аннотация.** Выращены цепочечные монокристаллы твердых растворов  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaTe}_2)_x$  ( $x=0.4$  и  $0.6$ ) с тетрагональной структурой. Проведенные измерения физических свойств полученных образцов  $(\text{TlInSe}_2)_{0.6}(\text{TiGaTe}_2)_{0.4}$  позволили определить диэлектрические характеристики и их частотную дисперсию, установить природу диэлектрических потерь, механизм переноса заряда на переменном токе. Оценены плотность и энергетический разброс локализованных состояний, среднее время и расстояние прыжков, а также концентрация глубоких ловушек, ответственных за ас-проводимость в образце  $(\text{TlInSe}_2)_{0.6}(\text{TiGaTe}_2)_{0.4}$ . Измерена термо-э.д.с. в кристаллах  $(\text{TlInSe}_2)_{0.4}(\text{TiGaTe}_2)_{0.6}$  и определен их тип проводимости.

**Ключевые слова:** твердые растворы,  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaTe}_2)_x$ , электрические и диэлектрические свойства, постоянный и переменный ток.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время интерес исследователей привлекают твердые растворы между различными по природе сложными полупроводниками с целью создания гетеропереходов, которые стали осуществимы в результате современных технологий. Тройные полупроводниковые соединения типа  $\text{TlB}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  ( $\text{B}^{\text{III}} = \text{In, Ga}$ ;  $\text{C}^{\text{VI}} = \text{S, Se, Te}$ ), в частности цепочечные монокристаллы  $\text{TlInSe}_2$  [1–5] и  $\text{TiGaTe}_2$  [6–8] являются предметом многочисленных исследований.

Соединения  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TiGaTe}_2$  являются структурными аналогами с тетрагональной сингонией, и поэтому в системе  $\text{TlInSe}_2\text{--TiGaTe}_2$  имеет место образование твердых растворов. Диаграмма состояния системы  $\text{TlInSe}_2\text{--TiGaTe}_2$  [9] характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов (тв.р-р.). При этом ликвидус системы характеризуется узкой температурной областью равновесия тв. р-р.  $\text{TlInSe}_2$  – жидкость и тв. р-р.  $\text{TiGaTe}_2$  – жидкость и имеет минимум с координатами 45 мол.%  $\text{TiGaTe}_2$  и 973 К.

Проведенные экспериментальные исследования рентгенографических свойств [10], электропроводности и диэлектрических характеристик

$(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaTe}_2)_x$  [11], а также термоэлектрических свойств монокристаллов твердых растворов  $(\text{TlInSe}_2)_{0.2}(\text{TiGaTe}_2)_{0.8}$  [12, 13] совместно с данными для индивидуальных соединений  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TiGaTe}_2$  позволили с достаточной достоверностью полагать, что вдоль всей концентрационной области твердых растворов в системе  $\text{TlInSe}_2\text{--TiGaTe}_2$  физические свойства меняются закономерно в зависимости от состава.

Несомненный интерес представляет изучение твердых растворов разных типов, где один из халькогенов и металлов заменяются другими. В данной работе в качестве объекта исследований выбраны ранее не изученные твердые растворы  $(\text{TlInSe}_2)_{0.4}(\text{TiGaTe}_2)_{0.6}$  и  $(\text{TlInSe}_2)_{0.6}(\text{TiGaTe}_2)_{0.4}$ , составы которых находятся в области гомогенности на основе соответствующих исходных тройных соединений. Ниже приводятся результаты изучения электропроводности на постоянном и переменном токе, диэлектрических и термоэлектрических свойств твердых растворов  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaTe}_2)_x$  ( $x=0.4$  и  $0.6$ ).

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы твердых растворов  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaTe}_2)_x$  ( $x=0.4$  и  $0.6$ ) получали сплавлением стехиометрических навесок заранее приготовленных исходных

компонентов  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlGaTe}_2$  в вакуумированных до  $10^{-3}$  Па и запаянных кварцевых ампулах. Для приготовления  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlGaTe}_2$  использовали таллий марки Тl-000, In-000, Ga-000, теллур ТВ-3 и селен ОСЧ-16-4 с содержанием примеси не выше  $5 \times 10^{-4}$  мас. %. Образцы при периодическом перемешивании выдерживали 6–8 ч при температуре, на 25–30 К превышающей температуру ликвидуса, и затем выжидали остывания их до комнатной температуры. Индивидуальность соединений  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlGaTe}_2$  контролировали методами дифференциального термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа с последующим сопоставлением полученных данных с литературными. Температура плавления  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlGaTe}_2$  составила соответственно 1040 и 1048 К. Рентгеновские рефлексы на дифрактограммах индицировались в тетрагональной сингонии.

Из синтезированных образцов  $(\text{TlInSe}_2)_{0.4}(\text{TlGaTe}_2)_{0.6}$  и  $(\text{TlInSe}_2)_{0.6}(\text{TlGaTe}_2)_{0.4}$  методом Бриджмена-Стокбаргера были выращены их монокристаллы. Синтезированный образец соответствующего состава измельчали и в измельченном виде помещали в кварцевую ампулу длиной 8–10 см, внутренним диаметром 1 см и заостренным концом. Вакуумированную до остаточного давления не хуже  $10^{-3}$  Па кварцевую ампулу с об-

разцом помещали в двухтемпературную печь установки для выращивания монокристалла. В процессе выращивания кристалла из расплава в верхней зоне печи поддерживалась температура  $1063 \pm 10$  К (выше температуры плавления исходных соединений), а в нижней зоне –  $953 \pm 10$  К (ниже температуры плавления исходных соединений). Скорость перемещения ампулы в печи составляла 0.3–0.5 см/ч, а градиент температуры у фронта кристаллизации  $25 \pm 5$  К. Указанная выше скорость перемещения ампулы в печи оказалась оптимальной для роста зародыша монокристалла.

Для определения параметров элементарной ячейки синтезированных фаз рентгенографические измерения проводились на порошковых образцах, полученных путем растирания выращенных монокристаллов соответствующих фаз. Дифрактограммы порошковых образцов записывались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) при комнатной температуре. Рентгенографические данные изученных фаз и исходных соединений системы  $\text{TlInSe}_2$ – $\text{TlGaTe}_2$  с координационным числом 4 приведены в таблице. Как видно из таблицы, оба соединения кристаллизуются в тетрагональной структуре типа  $\text{TlSe}$  и имеют близкие параметры решетки.

**Таблица.** Рентгенографические данные изученных фаз и исходных соединений системы  $\text{TlInSe}_2$ – $\text{TlGaTe}_2$

Фаза	Тип решетки и пр. гр.	$a$ , Å	$c$ , Å
$\text{TlInSe}_2$	Тетрагональный, $D_{4h}^{18} - I4/mcm$	$8.084 \pm 0.002$	$6.844 \pm 0.004$
$\text{TlGaTe}_2$	Тетрагональный, $D_{4h}^{18} - I4/mcm$	$8.430 \pm 0.002$	$6.858 \pm 0.004$
$(\text{TlInSe}_2)_{0.4}(\text{TlGaTe}_2)_{0.6}$	Тетрагональный, $D_{4h}^{18} - I4/mcm$	$8.282 \pm 0.002$	$6.817 \pm 0.004$
$(\text{TlInSe}_2)_{0.6}(\text{TlGaTe}_2)_{0.4}$	Тетрагональный, $D_{4h}^{18} - I4/mcm$	$8.266 \pm 0.002$	$6.826 \pm 0.004$

Поверхности полученных цепочечных монокристаллов  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaTe}_2)_x$  ( $x = 0.4$  и  $0.6$ ) были зеркально-гладкими, что позволило использовать их для исследований без какой-либо дополнительной обработки.

Изучение электрических и диэлектрических свойств кристаллов проводили по методике, описанной в [14, 15]. Образцы из  $(\text{TlInSe}_2)_{0.6}(\text{TlGaTe}_2)_{0.4}$  для электрических и диэлектрических измерений на переменном токе были изготовлены в виде плоских конденсаторов. В качестве электродов использована серебряная паста. Толщина кристаллических пластинок из  $(\text{TlInSe}_2)_{0.6}(\text{TlGaTe}_2)_{0.4}$  составляла 400 мкм. Геометрическая конфигурация этих образцов была такова, что переменное электрическое поле прикладывалось поперек естественных

цепей кристаллов (т.е. поперек направления [110]). В процессе электрических измерений образцы помещались в экранированную камеру. Диэлектрические коэффициенты кристаллов измерены резонансным методом с помощью куметра TESLA 560. Диапазон частот переменного электрического поля составлял  $5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7$  Гц. Точность определения резонансных значений емкости и добротности ( $Q = 1/\text{tg} \delta$ ) измерительного контура была ограничена ошибками, связанными со степенью разрешения отсчетов по приборам. Градуировка конденсатора имела точность  $\pm 0.1$  пкФ. Воспроизводимость положения резонанса составляла по емкости  $\pm 0.2$  пкФ, а по добротности  $\pm 1.0 - 1.5$  деления шкалы. При этом наибольшие отклонения от средних значений составляли 3–4% для  $\epsilon$  и 7% для

tgδ. Все измерения на переменном токе проведены при комнатной температуре.

Приготовленные образцы из  $(\text{TlInSe}_2)_{0.4}(\text{TlGaTe}_2)_{0.6}$  для электрических измерений на постоянном токе имели форму параллелепипеда размерами  $3.86 \times 2.75 \times 5.67$  мм. Омические контакты к образцам создавали путем электролитического осаждения меди на боковые торцы так, что постоянный электрический ток был направлен вдоль естественных цепей кристаллов, т.е. вдоль направления [110]. Электрическая проводимость и коэффициенты термо-э.д.с. полученных образцов измерены четырехзондовым методом [13] с точностью до 1% в температурном диапазоне 286—400 К.

Напряженность переменного и постоянного электрического поля, приложенного к образцам,

соответствовала омической области их вольт-амперных характеристик.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В полученных монокристаллах твердых растворов состава  $(\text{TlInSe}_2)_{0.6}(\text{TlGaTe}_2)_{0.4}$  изучена частотная дисперсия действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) составляющих комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь (tgδ) и ас-проводимости ( $\sigma_{ac}$ ) в области частот 50 кГц-35 МГц. Частотная зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) во всей изученной области частот претерпевала незначительную дисперсию, изменяясь от 69 до 50 (рис. 1 а).

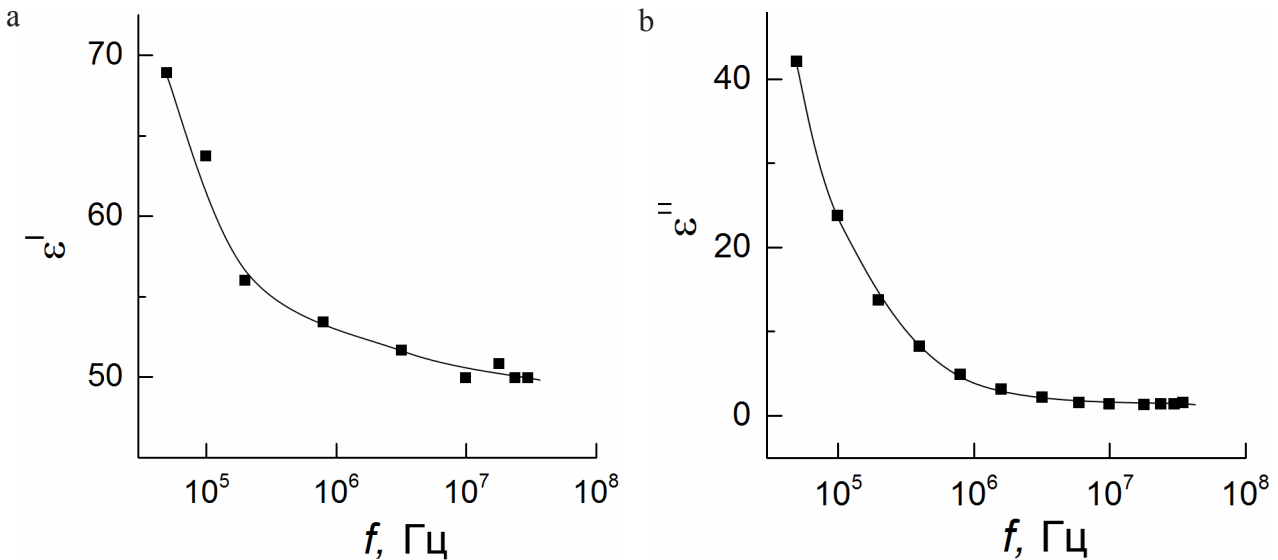


Рис. 1. Частотная дисперсия действительной (а) и мнимой (б) составляющих комплексной диэлектрической проницаемости твердого раствора  $(\text{TlInSe}_2)_{0.6}(\text{TlGaTe}_2)_{0.4}$

В отличие от  $\epsilon''$  мнимая составляющая комплексной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon''$ ) претерпевала существенную дисперсию, уменьшаясь в 30 раз при увеличении частоты (рис. 1 б).

Наблюдаемое в экспериментах монотонное уменьшение диэлектрической проницаемости по мере увеличения частоты свидетельствует о релаксационной дисперсии в  $(\text{TlInSe}_2)_{0.6}(\text{TlGaTe}_2)_{0.4}$ .

Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь в  $(\text{TlInSe}_2)_{0.6}(\text{TlGaTe}_2)_{0.4}$  (рис. 2) также носила спадающий характер. Форма экспериментальной кривой  $\text{tg}\delta(f)$ , а именно гиперболический спад  $\text{tg}\delta$  по мере увеличения частоты свидетельствует о потерях на электропроводность [16] в изученной области частот.

Экспериментальные результаты изучения частотно-зависимой ас-проводимости  $(\text{TlInSe}_2)_{0.6}(\text{TlGaTe}_2)_{0.4}$  (рис. 3) показали, что в частотной области  $5 \cdot 10^4 - 3.2 \cdot 10^6$  Гц  $\sigma_{ac}$  увеличивалась по мере роста частоты по степенному закону:  $\sigma_{ac} \sim f^{0.3}$ . При более высоких частотах, т.е. при  $f > 3.2 \cdot 10^6$  Гц наблюдался переход к более крутой зависимости  $\sigma_{ac}(f)$ . Показатель степени составлял 0.8, т.е.  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ . Обычная ас-проводимость зонного типа является в основном частотно-независимой вплоть до  $10^{10} - 10^{11}$  Гц. Наблюдаемая нами экспериментальная зависимость  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$  свидетельствует о том, что она обусловлена прыжками носителей заряда между локализованными в запрещенной зоне состояниями. Это могут быть локализованные вблизи краев

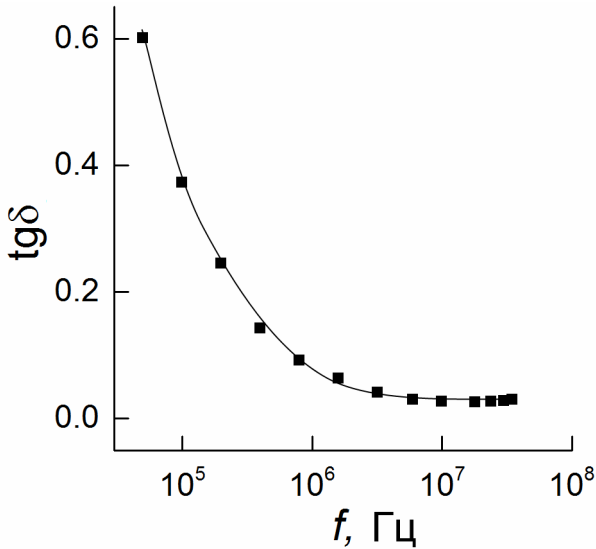


Рис. 2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь в твердом растворе  $(\text{TlInSe}_2)_{0,6}(\text{TlGaTe}_2)_{0,4}$  от частоты переменного электрического поля

разрешенных зон состояния или локализованные вблизи уровня Ферми состояния [17]. В экспериментальных условиях проводимость по состояниям вблизи уровня Ферми всегда доминирует над проводимостью по состояниям вблизи краев разрешенных зон. Т.е. зависимость  $\sigma_{ac}(f)$  при переносе заряда по состояниям в окрестности уровня Ферми переходит в асимптотический предел  $f^{0,8}$  при более низких частотах, чем проводимость, связанная с перескоками носителей заряда с энергиями вблизи края зоны. Поэтому полученный нами закон  $\sigma_{ac} \sim f^{0,8}$  свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми, т.е. о моттовской проводимости [17].

Локализованные уровни обусловлены присутствием в кристаллах структурных дефектов, таких как вакансии, примеси внедрения и дислокации. Роль этих дефектов особенно высока для материалов со слоистой или цепочечной структурой. Существованием таких дефектов объясняется, в частности, высокая плотность состояний вблизи уровня Ферми. Достаточно высокая концентрация локализованных состояний в запрещенной зоне приближает слоистые и цепочечные кристаллы по энергетической структуре к аморфным полупроводникам.

По экспериментально найденным значениям  $\sigma_{ac}(f)$  с помощью формулы Мотта вычислили плотность состояний вблизи уровня Ферми:

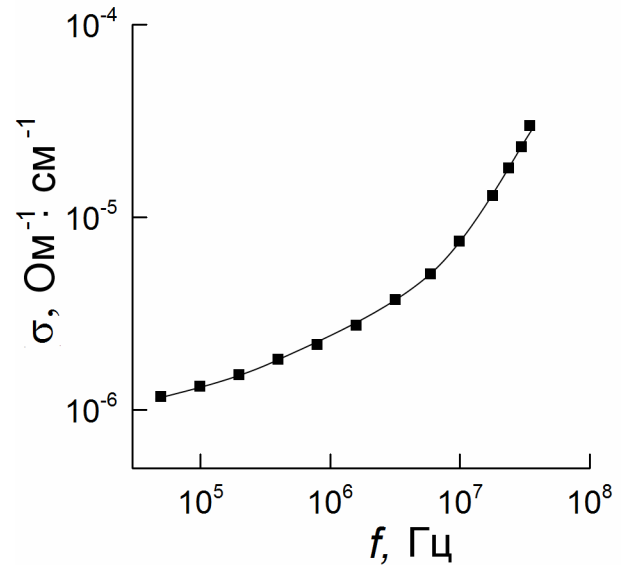


Рис. 3. Частотно-зависимая ас-проводимость твердого раствора  $(\text{TlInSe}_2)_{0,6}(\text{TlGaTe}_2)_{0,4}$  при  $T = 300 \text{ K}$

$$\sigma_{ac}(f) = \frac{\pi^3}{96} e^2 k T N_F^2 a^5 f \left[ \ln \left( \frac{v_{ph}}{f} \right) \right]^4, \quad (1)$$

где  $e$  — заряд электрона;  $k$  — постоянная Больцмана;  $N_F$  — плотность состояний вблизи уровня Ферми;  $a = 1/\alpha$  — радиус локализации;  $\alpha$  — постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда  $\psi \sim e^{-\alpha r}$ ;  $v_{ph}$  — фононная частота.

Вычисленное значение  $N_F$  для твердого раствора  $(\text{TlInSe}_2)_{0,6}(\text{TlGaTe}_2)_{0,4}$  составляло  $N_F = 5.8 \times 10^{18} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ . При вычислении  $N_F$  для радиуса локализации взято значение  $a = 25 \text{ \AA}$  по аналогии с  $\text{TlGaTe}_2$  [7]. Значение  $v_{ph}$  взято равным  $10^{12} \text{ Гц}$ .

Согласно теории прыжковой проводимости на переменном токе среднее расстояние прыжков ( $R$ ) определяется по следующей формуле:

$$R = \frac{1}{2\alpha} \ln \left( \frac{v_{ph}}{f} \right). \quad (2)$$

Вычисленное по формуле (2) значение  $R$  для  $(\text{TlInSe}_2)_{0,6}(\text{TlGaTe}_2)_{0,4}$  составляло  $141 \text{ \AA}$ . Это значение  $R$  в 5.6 раз превышает среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в изученном твердом растворе. Значение  $R$  позволило по формуле:

$$\tau^{-1} = v_{ph} \cdot \exp(-2\alpha R) \quad (3)$$

определить среднее время прыжков:  $\tau = 7.4 \times 10^{-8} \text{ с}$ .

По формуле [17]:

$$\Delta E = 3 / 2\pi R^3 \cdot N_F \quad (4)$$

в  $(\text{TlInSe}_2)_{0,6}(\text{TlGaTe}_2)_{0,4}$  оценен энергетический разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний:  $\Delta E = 29$  мэВ. А по формуле:

$$N_i = N_F \times \Delta E \quad (5)$$

определена концентрация глубоких ловушек, ответственных за ас-проводимость изученных кристаллов:  $N_i = 1.7 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Проведены также измерения электропроводности вдоль направления [110] цепочечных кристаллов  $\text{TlInSe}_2)_{0,4}(\text{TlGaTe}_2)_{0,6}$  на постоянном токе. Все электрические измерения проведены в температурном интервале 286 – 400 К. Температурная зависимость проводимости  $(\text{TlInSe}_2)_{0,4}(\text{TlGaTe}_2)_{0,6}$  в указанном диапазоне температур приведена на рис. 4.

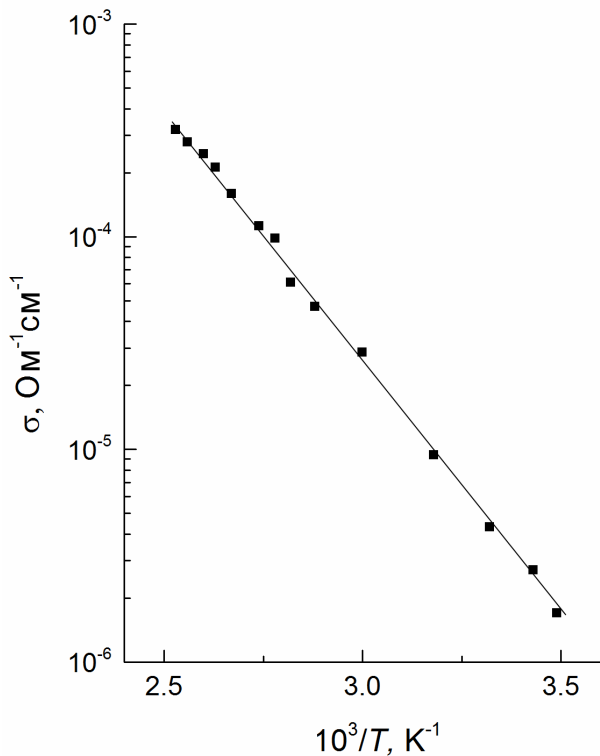


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости твердого раствора  $(\text{TlInSe}_2)_{0,4}(\text{TlGaTe}_2)_{0,6}$  на постоянном токе в координатах Аррениуса

Из рис. 4 видно, что проводимость изученного кристалла экспоненциально возрастала с увеличением температуры. Определенная из наклона этой зависимости энергия активации проводимости составляла 0.47 эВ.

Измерены также термоэлектрические свойства твердого раствора  $(\text{TlInSe}_2)_{0,4}(\text{TlGaTe}_2)_{0,6}$ . Анализ температурной зависимости коэффициента термоэдс ( $\alpha$ ) (рис. 5) показал, что при  $T = 291$  К  $\alpha = 698$  мкВ/К.

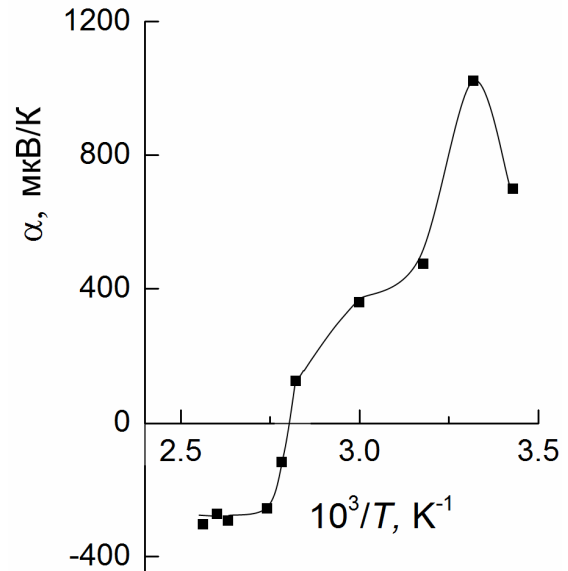


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента термоэдс в твердом растворе  $(\text{TlInSe}_2)_{0,4}(\text{TlGaTe}_2)_{0,6}$

При повышении температуры значение  $\alpha$  вначале возрастало, достигая максимального значения 1020 мкВ/К при 300 К, а затем имела место обратная пропорциональная зависимость  $\alpha$  от температуры [17]:

$$\alpha = \frac{\kappa}{e} \left[ \frac{E}{kT} - \frac{\gamma}{k} + 1 \right], \quad (6)$$

где  $\gamma$  – температурный коэффициент энергии активации проводимости,  $e$  – заряд электрона,  $\kappa$  – постоянная Больцмана.

Обратно пропорциональная зависимость  $\alpha$  от температуры свидетельствует о том, что в проводимости этого твердого раствора в данной температурной области доминируют носители заряда, возбужденные в разрешенную зону.

При  $T = 357$  К величина  $\alpha$  спадала до нуля, а при  $T > 357$  К имела место инверсия знака термоэдс., т.е. проводимость твердого раствора  $(\text{TlInSe}_2)_{0,4}(\text{TlGaTe}_2)_{0,6}$  переходила от  $p$ -типа к  $n$ -типу. С дальнейшим повышением температуры (выше 365 К) температурная зависимость термоэдс. ослабевала. Такое поведение хода кривой  $\alpha(T)$  при высоких температурах обычно описывается зависимостью [17]:  $\alpha \approx \ln T + const$ .



## ВЫВОДЫ

Установлено, что при синтезе составов  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaTe}_2)_x$  ( $x=0.4$  и  $0.6$ ) образуются твердые растворы с тетрагональной сингонией. Изучены электрические и диэлектрические свойства выращенных цепочечных монокристаллов на постоянном и переменном токе. Установлены закономерности частотной дисперсии действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) составляющих комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  ( $f$ ) и ас-проводимости ( $\sigma_{ac}$ ) в области частот  $f=5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7$  Гц. Обнаружено, что диэлектрические потери в образцах  $(\text{TlInSe}_2)_{0.6}(\text{TlGaTe}_2)_{0.4}$  обусловлены сквозной проводимостью. В диапазоне частот  $f=3.2 \times 10^6 - 3.5 \times 10^7$  Гц их ас-проводимость подчинялась закономерности  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ , характерной для прыжкового механизма переноса заряда по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Оценены плотность ( $N_F$ ) и энергетический разброс ( $\Delta E$ ) этих состояний  $N_F = 5.8 \times 10^{18} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-3}$ ,  $\Delta E = 29 \text{ мэВ}$ , среднее время ( $\tau$ ) и расстояние ( $R$ ) прыжков  $\tau = 7.4 \times 10^{-8} \text{ с}$  и  $R = 141 \text{ \AA}$ , а также концентрация глубоких ловушек  $N_t = 1.7 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , ответственных за ас-проводимость кристаллов  $(\text{TlInSe}_2)_{0.6}(\text{TlGaTe}_2)_{0.4}$ .

Установлено, что знак термо-э.д.с. в  $(\text{TlInSe}_2)_{0.4}(\text{TlGaTe}_2)_{0.6}$  в диапазоне температур 291—357 К был положительным, а при  $T > 357 \text{ К}$  имела место инверсия знака термо-э.д.с., т.е. проводимость кристалла переходила от  $p$ -типа к  $n$ -типу.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mustafaeva S. N., Ramazanzade V. A., Asadov M. M.* // Mater. Chem. Phys. 1995. V. 40. № 2. P. 142—145.
2. *Мустафаева С. Н., Асадов М. М., Исмаилов Д. И.* // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 11. С. 2288—2290.
3. *Mustafaeva S. N., Kerimova E. M., Asadov M. M., et al.* // Fizika. 2003. V. 9. № 3,4. P. 62—64.

4. *Mustafaeva S. N.* // Book of Abstracts. 16<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-16). Technical University Berlin, Germany. Sept. 15—19, 2008. ID:23.

5. *Шелег А. У., Гуртовой В. Г., Мустафаева С. Н. и др.* // ФТТ. 2011. Т. 53. № 3. С. 443—445.

6. *Mustafaeva S. N., Gasymov Sh. G., Kerimova E. M.* // Abstracts of 17<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds. (ICTMC 17). Baku. Azerbaijan. 27—30 Sept., 2010. P. 105.

7. *Mustafaeva S. N., Gasymov Sh. G., Kerimova E. M., et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2011. V. 72. № 6. P. 657—660.

8. *Мустафаева С. Н., Гасымов Ш. Г. и др.* // ФТТ. 2012. Т. 54. № 1. С. 43—45.

9. *Abdinbekov S. S., Guseinov G. D.* Physico-chemical investigations of  $\text{TlInSe}_2$ - $\text{TlGaTe}_2$  // Bull. Soc. Chim. Fr. 1986. № 3. P. 355—357.

10. *Шелег А. У., Зуб Е. М., Ячковский А. Я. и др.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 2. С. 332—334.

11. *Шелег А. У., Гуртовой В. Г., Мустафаева С. Н. и др.* // Изв. НАН Беларуси. 2012. № 1. С. 106—109.

12. *Mustafaeva S. N., Jabbarov A. I.* // Abstracts of 17<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds. (ICTMC 17). Baku. Azerbaijan. 27—30 Sept., 2010. P. 189.

13. *Мустафаева С. Н., Джаббарлы А. И., Керимова Э. М.* // Сб. док. Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела ФТТ-2009». Минск. Беларусь. 20—23 окт. 2009. Т. 2. С. 127—129.

14. *Мустафаева С. Н.* // Fizika. 2008. V. XIV. № 3. С. 189—191.

15. *Мустафаева С. Н.* // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 2. С. 145—148.

16. *Пасынков В. В., Сорокин В. С.* Материалы электронной техники. М.: Высш. шк., 1986. 368 с.

17. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических материалах. М.: Мир, 1974. 472 с.

*Мустафаева Солмаз Наримановна* — д.ф.-м.н., гл.н.с., Институт физики НАН Азербайджана; e-mail: solmust@gmail.com

*Асадов Мирсалим Мираламоглы* — д.х.н., зав. сектором, Институт химических проблем НАН Азербайджана; e-mail: mirasadov@gmail.com

*Джаббаров Айдын И.* — к.ф.-м.н., с.н.с., Институт физики НАН Азербайджана; e-mail: solmust@gmail.com

*Керимова Элмира Маммадалиевна* — д.ф.-м.н., гл.н.с., Институт физики НАН Азербайджана; e-mail: solmust@gmail.com

*Mustafaeva Solmas N.* — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Main Researcher, Institute of Physics NAN of Azerbaijan; e-mail: solmust@gmail.com

*Asadov Mirsalim M.* — Dr. Sci. (Chem.), Head of the sector, Institute of Chemical Problems NAN of Azerbaijan; e-mail: mirasadov@gmail.com

*Jabbarov Aydin I.* — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, Institute of Physics NAN of Azerbaijan; e-mail: solmust@gmail.com

*Kerimova Elmira M.* — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Main Researcher, Institute of Physics NAN of Azerbaijan; e-mail: solmust@gmail.com

## ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ–ХРОМ

© 2013 В. Н. Целуйкин, Е. А. Василенко, О. Г. Неверная, Г. В. Целуйкина,  
Е. Л. Сурменко

*Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета  
им. Гагарина Ю.А., пл. Свободы, 17, 413100 Саратовская обл., Энгельс, Россия*

Поступила в редакцию 25.03.2013 г.

**Аннотация.** Получены композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе сплава никель–хром, содержащие нитрат графита в качестве дисперсной фазы. Изучены физико-механические свойства КЭП никель–хром–нитрат графита.

**Ключевые слова:** композиционные электрохимические покрытия, сплав никель–хром, нитрат графита, коэффициент трения скольжения, микротвердость.

### ВВЕДЕНИЕ

В качестве износостойких и коррозионностойких электрохимических покрытий могут применяться не только металлы, но и сплавы, в частности, никель–хром [1]. Функциональные свойства электролитических осадков можно улучшить, внедряя в их матрицу различные дисперсные частицы. Для этого используется метод осаждения композиционных электрохимических покрытий (КЭП). В отличие от классических гальванопокрытий, КЭП осаждают из электролитов-суспензий [2—5]. КЭП получили распространение благодаря тому, что они повышают эксплуатационные свойства металлических поверхностей (твердость, износостойкость, коррозионную устойчивость и др.).

Эффективность применения КЭП во многом определяется природой и свойствами дисперсной фазы. Интерес в качестве дисперсных материалов композиционных покрытий представляют графит и его производные [6, 7]. Графит обладает слоистой структурой. Внедрением различных молекул или ионов в межслоевое пространство его кристаллической решетки получают так называемые соединения внедрения графита [8—10]. При взаимодействии графита с азотной кислотой в присутствии сильных окислителей образуется нитрат графита.

Целью настоящей работы было получение композиционных электрохимических покрытий никель–хром–нитрат графита и исследование их физико-механических свойств.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Осаждение КЭП никель–хром–нитрат графита проводили из электролита следующего состава, г/л:  $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  28;  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  150;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  20;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  40; нитрат графита 0.5—2.5. Размеры частиц дисперсной фазы не превышали 10 мкм.

Нитрат графита синтезировали анодным окислением дисперсного порошка графита ГСМ-1 в потенциостатическом режиме. Рабочим электродом служил дисперсный графит, противэлектродом — сталь 12Х18Н10Т. Поджим частиц графита к токоотводу осуществляли подвижным поршнем, который в процессе реакции внедрения перемещался, увеличивая объем суспензионного электрода.

Электроосаждение КЭП проводили на стальную основу (сталь 45) при температуре 50 °С с постоянным перемешиванием раствора. Чистый сплав никель–хром осаждали из электролита приведенного состава без добавки нитрата графита. Адгезию полученных покрытий оценивали, нанося сетку царапин (ГОСТ 9.302-79).

Коэффициент трения скольжения электролитических покрытий определяли согласно схеме, приведенной в работе [11] и рассчитывали по формуле:

$$f = \frac{F_{mp}}{P} = \text{tg } \alpha, \quad (1)$$

где  $F_{тр}$  — сила трения скольжения;  $P$  — сила, с которой контртело давит на испытываемую поверхность.

В качестве контртела использовался стальной образец. Масса контртела составляла 1 г во всех испытаниях.

Микротвердость осадков измеряли методом вдавливания алмазной пирамиды с помощью прибора ПМТ — 3 и определяли по формуле:

$$H = \frac{1854 P}{d^2}, \quad (2)$$

где  $P$  — нагрузка на пирамиду, кг;  $d$  — среднее арифметическое длин обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мм.

Состав композиционных покрытий исследовали методом лазерного микроспектрального анализа [12, 13].

Электрохимические измерения проводили на импульсном потенциостате Р-30S. Потенциалы задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения и пересчитывали по водородной шкале.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На потенциодинамических поляризационных кривых наблюдается сдвиг потенциала в область более электроотрицательных значений при введении дисперсных частиц нитрата графита в электролит осаждения сплава никель–хром (рис. 1). Данный эффект указывает на протекание катодного процесса со сверхполяризацией. Токи при электроосаждении КЭП никель–хром–нитрат графита уменьшаются по сравнению с покрытиями без дисперсной фазы.

Перенос дисперсных частиц к катоду может осуществляться не только вследствие конвекции, но и за счет адсорбции на их поверхности катионов осаждаемых металлов [3]. Получив заряд, частицы переносятся к катоду, где зарастаются гальвани-

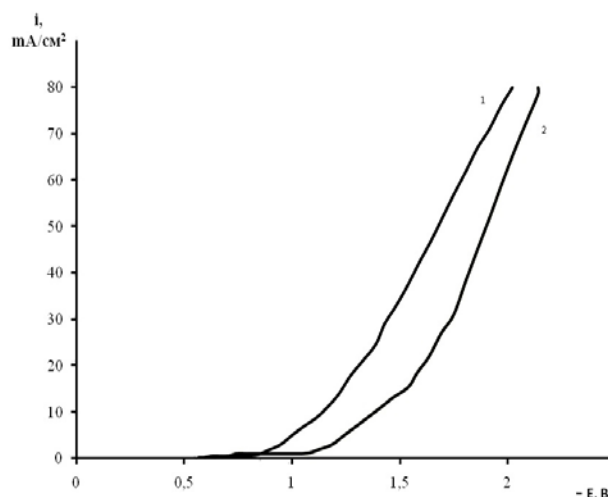


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые осаждения сплава никель–хром: 1 — без добавки; 2 — совместно с нитратом графита

ческим покрытием. Адсорбированные на частицах ионы участвуют в мостиковом связывании дисперсной фазы с поверхностью катода. Это связывание ослабляет расклинивающее давление жидкостной прослойки между частицей и катодом, усиливая адгезию [14]. На катодной поверхности дисперсные частицы выступают в качестве центров кристаллизации, определяя дальнейший рост электролитического осадка.

При переходе от «чистого» никель–хромового осадка к КЭП никель–хром–нитрат графита микроструктура поверхности заметно меняется (рис. 2 а, б). Поверхность композиционного покрытия более развита. Хорошо видны темные участки, соответствующие включениям частиц нитрата графита в матрицу сплава. Следует отметить, что с ростом толщины композиционного покрытия не происходит его разрыхления. Не ухудшается и адгезия

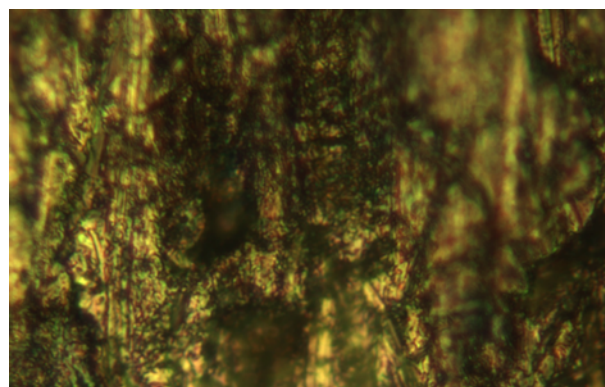
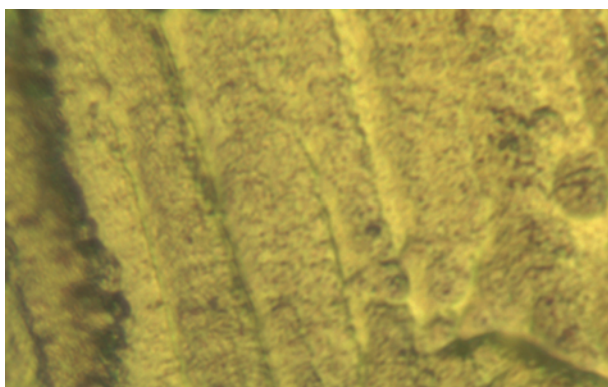


Рис. 2. Микроструктура поверхности сплава никель–хром (а) и КЭП никель–хром–нитрат графита (б). Плотность тока  $i_k = 10 \text{ А/дм}^2$ . Увеличение  $\times 2000$

КЭП к основе по сравнению с осадками без дисперсной фазы.

Изменение структуры гальванопокрытий должно сказываться на их физико-механических свойствах. Значения коэффициентов трения скольжения  $f$  для КЭП никель–хром–нитрат графита снижаются по сравнению с никель–хромовыми осадками без дисперсной фазы (табл. 1). Это связано с тем, что частицы нитрата графита, включающиеся при электроосаждении в покрытия, выполняют функцию сухой смазки (эксперимент проводился в условиях сухого трения). Микроспектральный анализ КЭП показал, что содержание дисперсной фазы максимально в поверхностных слоях осадков. Увеличение катодной плотности тока способствует повышению содержания нитрата графита в композиционных покрытиях. Это подтверждается тем, что значения  $f$  уменьшаются с ростом  $i_k$  (табл. 2). В целом, снижение коэффициентов трения изученных КЭП определяется слоистой структурой дисперсной фазы.

**Таблица 1.** Влияние концентрации нитрата графита в электролите на свойства КЭП никель–хром–нитрат графита, полученных при плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup>

Концентрация нитрата графита, г/л	Микротвердость $H_v$ , кг/мм <sup>2</sup>	Коэффициент трения, $f$
0	451	0.45
1.0	480	0.43
1.5	503	0.40
2.0	526	0.38
2.5	627	0.35

Микротвердость электролитических осадков никель–хром–нитрат графита возрастает как с увеличением содержания дисперсной фазы в электролите (табл. 1), так и с ростом катодной плотности тока (табл. 2). Вероятно, внедрение частиц нитрата графита в матрицу сплавов приводит к их уплотнению и формированию мелкокристаллических покрытий. А включение в осадки водорода и гидроксидов способствует деформированию и сжатию кристаллов. Согласно данным лазерного микроспектрального анализа, содержание хрома в КЭП возрастает от подложки к поверхностным слоям осадков. Кроме того, обогащение КЭП хромом происходит при увеличении  $i_k$ . Данные факто-

ры также обуславливают рост микротвердости изученных покрытий.

**Таблица 2.** Влияние плотности катодного тока на свойства КЭП никель–хром–нитрат графита (концентрация нитрата графита в электролите 2.5 г/л)

$i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	Микротвердость $H_v$ , кг/мм <sup>2</sup>	Коэффициент трения, $f$
5	577	0.38
10	627	0.35
15	665	0.32
20	671	0.27

На основании проведенных исследований можно заключить, что при введении дисперсной фазы нитрата графита в электролит осаждения сплава никель–хром формируются композиционные покрытия. Включение частиц нитрата графита в никель–хромовые осадки приводит к снижению коэффициентов трения скольжения. Микротвердость изученных КЭП возрастает как с увеличением содержания дисперсной фазы в электролите, так и с ростом катодной плотности тока.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградов С. Н., Синенкова О. К.* // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. № 10. С. 1638—1640.
2. *Сайфуллин Р. С.* Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983. 240 с.
3. *Гурьянов Г. В.* Электроосаждение износостойких композиционных покрытий. Кишинев: Штиинца, 1985. 240 с.
4. *Антропов Л. И., Лебединский Ю. Н.* Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника, 1986. 200 с.
5. *Целуйкин В. Н.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 3. С. 287. 301.
6. *Целуйкин В. Н.* // Трение и износ. 2010. Т. 31. № 5. С. 475—478.
7. *Целуйкин В. Н., Василенко Е. А., Неверная О. Г. и др.* // Трение и износ. 2011. Т. 32. № 4. С. 326—330.
8. *Уббелоде А. Р., Льюис Ф. А.* Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965. 256 с.
9. *Фиалков А. С.* Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-пресс, 1997. 718 с.
10. *Яковлев А. В., Забудьков С. Л., Финаенов А. И. и др.* // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. № 11. С. 1761—1772.
11. *Целуйкин В. Н., Соловьева Н. Д., Гунькин И. Ф.* // Перспективные материалы. 2007. № 5. С. 82—84.

12. Демин А. П., Павлычева Н. К., Пеплов А. А. // Оптический журнал. 2007. № 3. С. 29—32.

13. Соколова Т. Н., Сурменко Е. Л., Попов И. А. // Известия вузов. Приборостроение. 2011. Т. 54. № 2. С. 37—41.

14. Сайфуллин Р. С., Абдуллин И. А. // Российский химический журнал. 1999. Т. 63. № 3—4. С. 63—67.

---

*Целуйкин Виталий Николаевич* — д.т.н., профессор кафедры «Физическая и органическая химия», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.; e-mail: tseluikin@mail.ru

*Василенко Екатерина Александровна* — аспирант кафедры «Физическая и органическая химия», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.

*Неверная Ольга Геннадьевна* — к.х.н., доцент кафедры «Физическая и органическая химия», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.

*Целуйкина Галина Васильевна* — к.т.н., доцент кафедры «Технология электрохимических производств», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.

*Сурменко Елена Львовна* — к.ф.-м.н., доцент кафедры «Электронное машиностроение и сварка», Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.

*Tseluikin Vitalii N.* — Dr. Sci. (Eng.), Professor of Physical and Organic Chemistry Department, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University; e-mail: tseluikin@mail.ru

*Vasilenko Ekaterina A.* — postgraduate student of Physical and Organic Chemistry Department, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University

*Nevernaya Olga G.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of Physical and Organic Chemistry Department, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University

*Tseluikina Galina V.* — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of Technology of Electrochemical Productions Department, Engels Institute of Technology (Branch), Saratov State Technical University.

*Surmenko Elena L.* — Cand. Sci. (Phys.-Mat.), Associate Professor of Electronic Engineering and Welding Department, Saratov State Technical University.

## ОБРАЗОВАНИЕ И РОСТ КРУПНЫХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАСТИН ДИФЕНИЛА И НАФТАЛИНА НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ-ВОЗДУХ

© 2013 В. А. Постников

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры; ул. Державина, 2, 86123 Макеевка, Украина

Поступила в редакцию 05.12.2013 г.

**Аннотация.** В работе впервые представлены сведения о сверхбыстром (сутки) получении крупных (более 10 мм) монокристаллических пластин дифенила и нафталина на межфазной границе жидкость — воздух в системе хорошего и плохого растворителей. Полученная группа монокристаллов исследована методами оптической микроскопии. Установлено, что поверхность монокристаллов, обращенная при росте к воздуху, в сравнении с нижней содержит значительно меньше дефектов (ступени роста, трещины и пр.). Полученные кристаллы обладают выраженной зонарно-секториальной структурой, развитие которой, главным образом, определяется послойным механизмом роста. Предложен механизм образования и роста кристаллов, связанный с закономерностями адсорбции ароматических веществ на межфазной границе жидкость-воздух.

**Ключевые слова:** дифенил, нафталин, монокристаллы, рост, межфазная граница, раствор.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время органические полупроводниковые вещества вызывают большой научный интерес у исследователей в связи с возможностью разработки совершенно новых материалов электроники с уникальными свойствами. Например, полупроводниковыми свойствами обладают конденсированные ароматические углеводороды (нафталин, антрацен и др.) и *p*-олигофенилены (дифенил, *p*-терфинил и др.) [1]. Так, согласно литературным данным [2], в ультратонких монокристаллах нафталина при низких температурах дырочная подвижность превышает  $400 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ , а электронная при  $100 \text{ К} \sim 15 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . Сообщается [3] об изготовлении полевых транзисторов на основе монокристаллов тетрацена и рубрена, с подвижностью зарядов при комнатной температуре соответственно  $\mu \approx 0.1 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  и  $\mu > 10 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ .

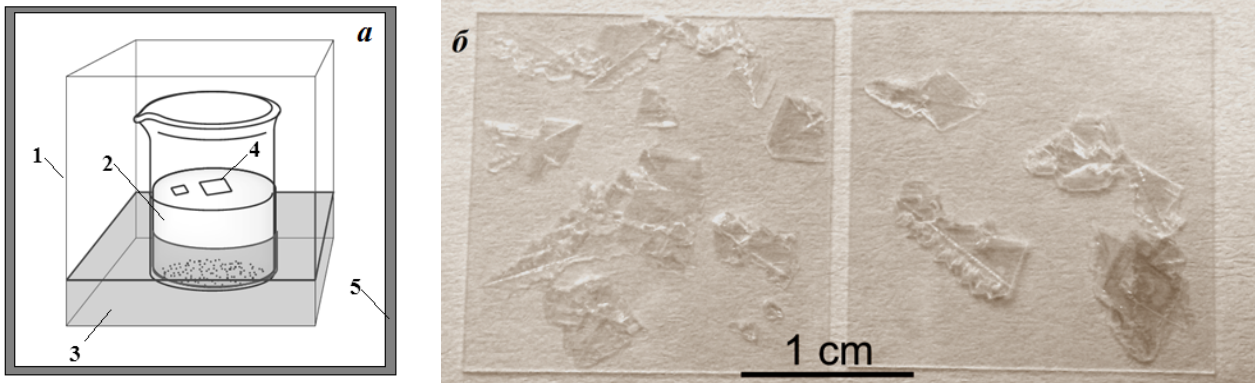
Достаточно простыми и эффективными способами получения органических монокристаллов являются методы роста из раствора. Например, в литературе приводятся сведения о получении «гигантских» монокристаллов тиофен-фениленовых олигомеров (от 4 до 7 мм) при медленном охлаждении раствора за период от 16 до 311 дней [4]. В работе [5] сообщается о получении больших монокристаллических пластин антрацена размером более 10 мм и

толщиной до 300 мкм в течение двух недель. В данном случае применяется техника медленного изотермического испарения в системе хорошего и плохого растворителей, обеспечивающая рост на поверхности раствора. Авторы показывают, что у полученных таким образом монокристаллов грань, контактирующая с раствором, гораздо более гладкая, чем верхняя, контактирующая с воздухом. Приводится оригинальная модель, объясняющая этот феномен.

В настоящей работе впервые сообщается о сверхбыстром (в течение суток) получении монокристаллических пластин дифенила  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$  и нафталина  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  размером до 40 мм и толщиной до 300 мкм на межфазной границе жидкость — воздух из смеси хорошего и плохого растворителей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В предлагаемой методике рост кристаллов осуществляется на поверхности раствора. Для этого подбираются два типа растворителей, хорошо смешивающихся между собой, — растворяющий и не растворяющий (антирастворитель). Для растворения дифенила и нафталина использовался этанол, а в качестве антирастворителя выступала дистиллированная вода. Предлагаемый метод получения кристаллов состоит в следующем. В определенных долях смешивались растворитель и антираство-



**Рис. 1.** (а) Схематическое изображение ростовой камеры для получения монокристаллов на межфазной границе жидкость – воздух: 1 – герметично закрываемая камера с антирастворителем (вода) 3, 2 – сосуд с раствором вещества в системе растворителя и антирастворителя, 4 – монокристаллическая пластина на поверхности раствора, 5 – термостат; (б) фотография монокристаллов нафталина, выращенных за один ростовой цикл в течение суток

ритель, а затем в полученной смеси, используя ультразвуковую ванну, растворялось данное соединение. Соотношение растворителя и антирастворителя выбиралось в соответствии с полной растворимостью исследуемого вещества и определялось опытным путем. Полученный таким образом раствор фильтровался с помощью PTFE-фильтра с диаметром поры 0.45  $\mu\text{m}$ . Далее стеклянный сосуд диаметром 40 мм с очищенным раствором ставился в камеру с водой. После этого данная плотно закрытая камера помещалась в термостат при температуре 25 °С. Схема вышеописанной ростовой установки приведена на рис. 1 а.

Спустя сутки проводился осмотр ростовой камеры. В случае опыта с нафталином на поверх-

ности жидкой фазы обнаружена серия монокристаллов размером до 10 мм (рис. 1 б). В опыте с дифенилом поверхность раствора в сосуде была полностью покрыта прозрачной кристаллической коркой, целостность которой была нарушена при извлечении на покровное стекло. В данном случае, по-видимому, размер монокристаллической пластины был ограничен диаметром сосуда и мог достигать 40 мм! Толщина наиболее крупных образцов достигала 0.30 мм. При смачивании кристаллы обеих веществ погружались на дно бинарного раствора. Данные по росту кристаллов дифенила и нафталина, а также некоторые их справочные физико-химические характеристики [6] приведены в таблице.

**Таблица.** Данные по росту кристаллов дифенила и нафталина и некоторые их физико-химические характеристики [6]:  $C_n$  — начальная концентрация вещества в этаноле, EtOH/W — объемное соотношение растворителя и антирастворителя (этанол/вода),  $d$  — максимальный размер кристалла,  $C_{\text{EtOH}}$  и  $C_w$  — предельные растворимости (20°С) в этаноле и воде соответственно,  $\rho$  — плотность твердой фазы (°С).

Вещество	$C_n$ , г/л	EtOH/W	$d$ , мм	$C_{\text{EtOH}}$ , г/л	$C_w$ , г/л	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
Дифенил	8.2	12/9	40	100	-	1.18 (0)
Нафталин	10.5	1/1	10	195	0.03	1.025 (20)

Полученные монокристаллы были исследованы с помощью оптических микроскопов Motic BA210 и Leica DM2500M в проходящем свете при скрещенных поляризаторах и в отраженных лучах соответственно. Оптические микроизображения монокристаллов дифенила и нафталина приведены на рис. 2 и рис. 3. Как видно из этих рисунков, поверхность кристаллов имеет ступенчатый зонарно-секториаль-

ный характер. Видны трещины и лунки диаметром до 5  $\mu\text{m}$  (рис. 2 в, г, рис. 3 г). Помимо регулярно сформированных относительно кристаллографических направлений ступеней роста (рис. 2 а, б, рис. 3 а, б) также наблюдаются участки с хаотическим распределением ступеней в виде чешуек, как, например, видно на рис. 3 г. На рис. 2 г представлен участок поверхности монокристалла дифенила с

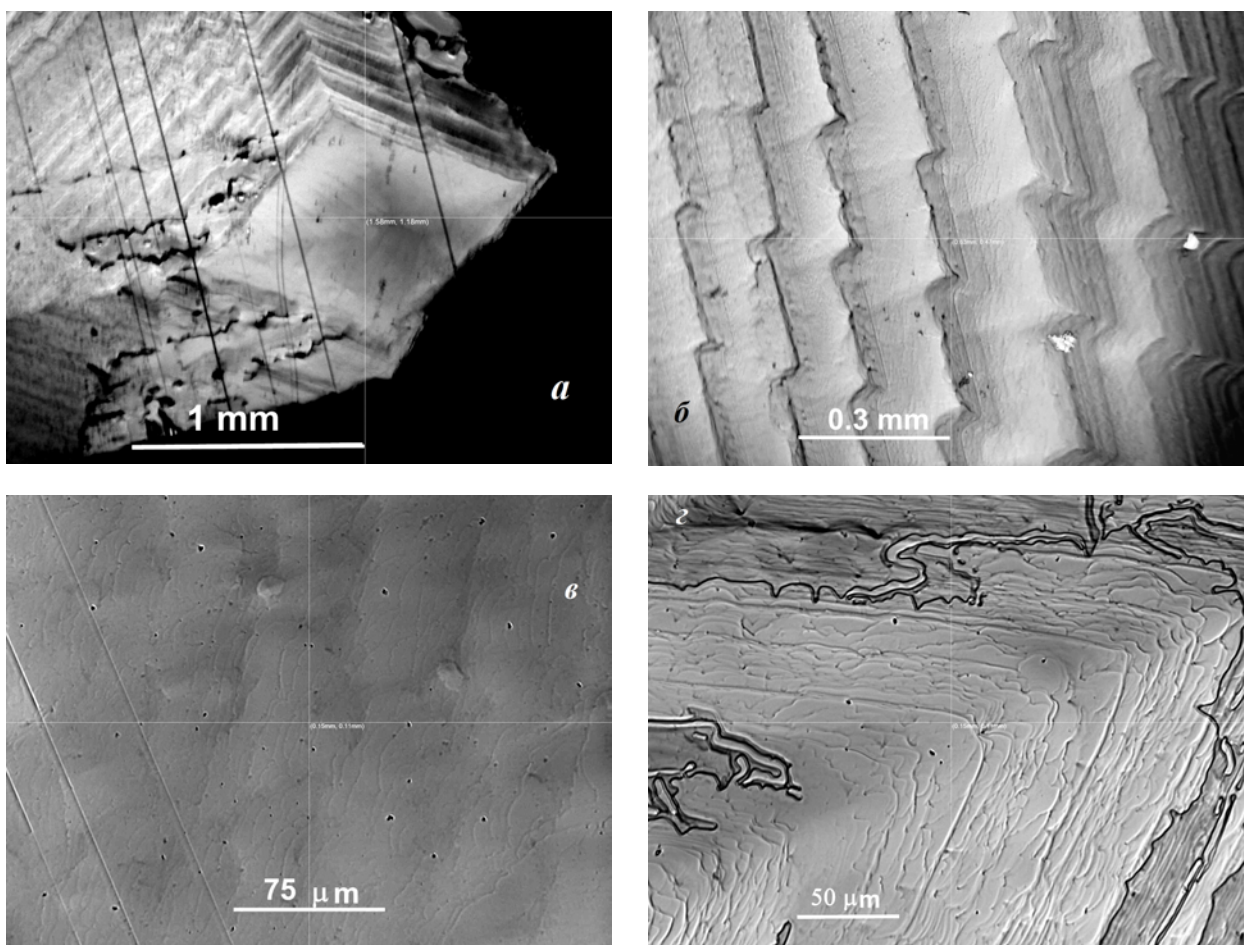


Рис. 2. Оптические микроизображения кристаллов дифенила

квазирегулярной ступенчатой структурой. В данном случае ступени роста с относительно линейным краем сменяются ступенями, у которых краевая линия случайным образом колеблется вдоль кристаллографического направления. Подобная картина наблюдается и на монокристаллах нафталина.

При анализе оптических микроизображений поверхности полученных кристаллов дифенила и нафталина отмечена общая закономерность: на верхней грани, обращенной при росте к газовой фазе, наблюдаются гладкие области с относительно низким содержанием дефектов, с другой стороны нижняя грань более дефектная и практически вся в сильной степени шероховатая. Микроизображения гладких областей приведены на рис. 2 в и рис. 3 в (в поле зрения изображения на рис. 3 в проецируется топография нижней грани).

#### АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Внутри закрытой ростовой камеры идет непрерывное перераспределение вещества: с одной стороны — испарение этанола из раствора и кон-

денсация его паров в воду, с другой стороны конденсация паров воды в раствор. Таким образом, раствор в сосуде начинает насыщаться по отношению к ароматическому соединению и это вызывает дальнейшее образование и рост кристаллов. Данный способ получения кристаллов является разновидностью метода изотермического испарения растворителя.

Плотность кристаллов дифенила и нафталина при комнатной температуре (см. таблицу) выше, чем у воды и этилового спирта ( $0.789 \text{ г/см}^3$  [6]), поэтому их плавучесть на межфазной границе жидкость — воздух осуществляется за счет сил поверхностного натяжения. В этом случае геометрические условия среды (плоская граница раздела фаз) обуславливают рост кристаллов преимущественно в плоскости поверхности раствора. Активные ростовые процессы в основном идут на нижней грани и на торцах кристалла, т.е. там, где обеспечивается приток вещества из раствора за счет смачивания. Видимо по этой причине нижняя грань кристаллов дифенила и нафталина обнару-



живается более дефектной, чем верхняя. Как видно из рис. 2, 3, монокристаллы дифенила и нафталина обладают выраженной зонарно-секториальной структурой, развитие которой, главным образом, определяется послойным механизмом роста. Согласно литературным данным [7], такой сценарий роста кристаллов есть следствие спонтанной кристаллизации при линейном изменении пересыщения, что согласуется с условиями вышеописанной ростовой методики.

Процесс образования плоских кристаллов на межфазной границе жидкость — воздух из раствора при непрерывном испарении одного и конденсации другого растворителя относится к явлениям адсорбции. Попробуем объяснить данное явление, исходя из представлений о поверхностной активности веществ.

По отношению к воде дифильные молекулы этилового спирта являются поверхностно-активными, а молекулы неполярных углеводородов (в нашем случае дифенил и нафталин) гидрофобны. С другой стороны, по отношению к неполярным

углеводородам на границе с воздухом молекулы этанола являются поверхностно неактивными [8, 9]. Это приводит к тому, что при увеличении концентрации воды в объеме раствора в поверхностном слое начинает расти концентрация ароматической компоненты. В данной трехкомпонентной системе молекулы ароматического соединения, судя по всему, становятся поверхностно активными, и, вследствие чего, могут образовывать поверхностные монослои [9]. Когда на поверхности раствора концентрация молекул достигает определенного критического значения, происходит образование зародышей и их дальнейший рост.

*Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. Д. Ю. Паращук — руководителю лаборатории фотофизики органических наноматериалов физического факультета МГУ за содействие в проведении исследований.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Симон Ж., Андре Ж. — Ж. Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988. 344 с.

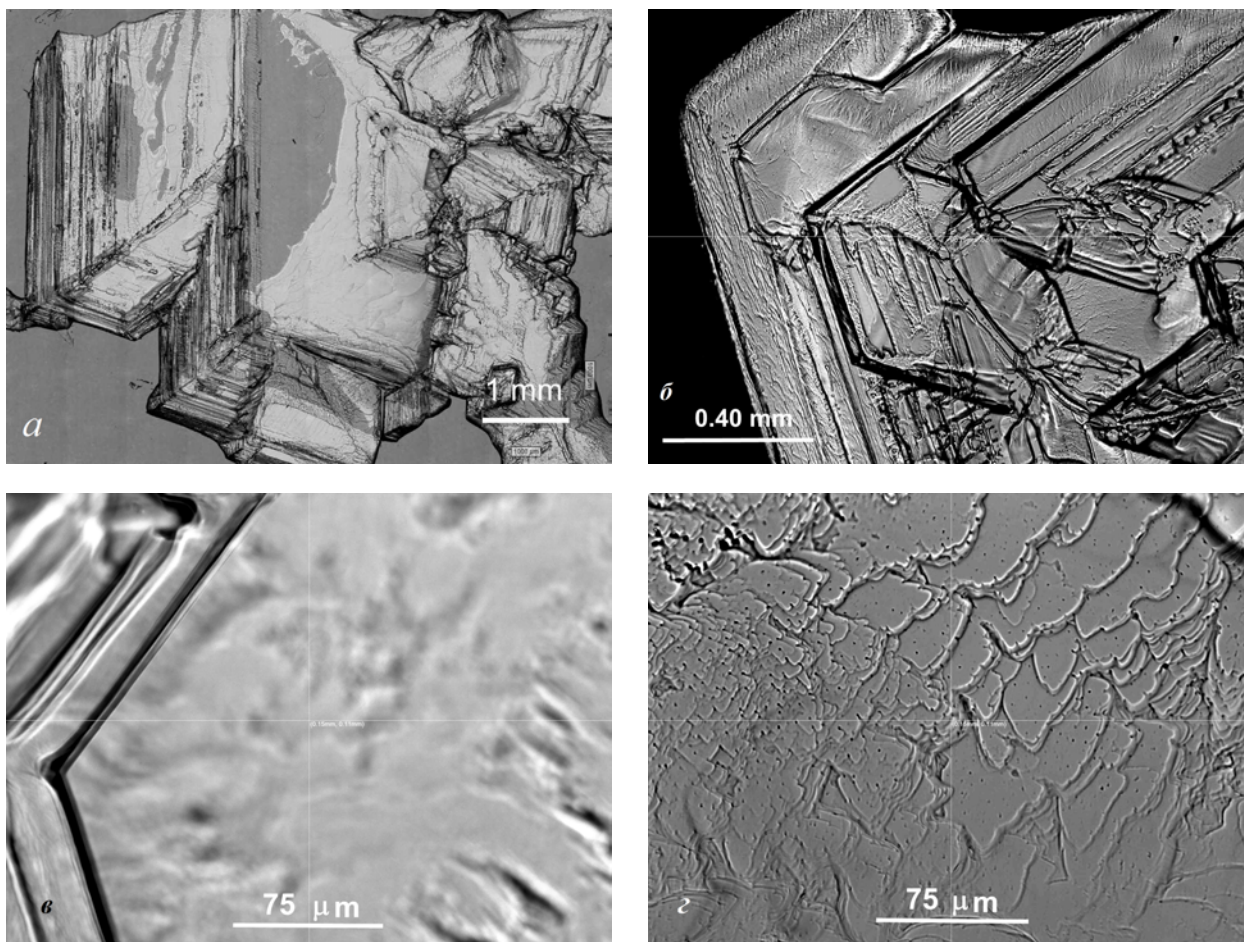


Рис. 3. Оптические микроразображения кристаллов нафталина

2. *Warta W., Karl N.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. P.1172.
3. *de Boer R. W. I., Gershenson M. E., Morpurgo A. F., et al.* // Phys. Stat. Sol. (a). 2004. № 6. V. 201. P. 1302—1331.
4. *Inada Y., et al.* // Synth. Met. 2011. V. 161. № 17—18. P. 1869—1877.
5. *Shang H., et al.* // Cryst. Eng. Comm. 2012. V. 14. P. 869—874.
6. *Рабинович В. Я., Хавин З. Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.
7. *Тимофеева В. А.* Рост кристаллов из растворов — расплавов. М.: Наука, 1979. С. 212.
8. *Рибиндер П. А., Щукин Е. Д.* // УФН. 1972. Т. 108. Вып. 1. С. 1.
9. *Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А.* Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. 445 с.

---

*Постников Валерий Анатольевич* — к.х.н., доцент, докторант кафедры физики и физического материаловедения, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры (ДонНАСА); тел.: +38(0622) 901502, e-mail: postva@yandex.ru

*Postnikov Valeriy A.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, doctoral of the Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture; tel.: +38(0622) 901502, e-mail: postva@yandex.ru

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САМОСБОРКИ НАНОПРОВОДА НА МАТРИЦЕ ДНК

© 2013 Н. Ю. Сдобняков<sup>1</sup>, Д. Н. Соколов<sup>1</sup>, Л. В. Жеренкова<sup>1</sup>, П. С. Кутилин<sup>1</sup>, П. В. Комаров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Тверской государственный университет, Садовый пер., 35, 170002 Тверь, Россия

<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова  
РАН, ул. Вавилова, 28, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 17.01.2013 г.

**Аннотация.** Методом Монте-Карло исследуются условия самосборки нанопровода на матрице ДНК в водном растворе. Металлическое покрытие формируется в результате электростатического взаимодействия отрицательно заряженных групп полианиона и положительно заряженных функционализированных наночастиц золота.

**Ключевые слова:** потенциал Гупта, метод Монте-Карло, самосборка нанопровода, ДНК.

### ВВЕДЕНИЕ

Главным препятствием дальнейшего повышения степени интеграции микросхем являются так называемые размерные эффекты. В настоящее время активно развиваются концепции построения элементной базы из блоков нанометрового масштаба. В зависимости от используемых компонентов эти направления получили соответственно названия «нано» и «молекулярной электроники» [1—3]. В основе последней лежат методы, основанные на явлениях самоорганизации органических молекул за счет вторичных взаимодействий (водородных связей,  $\pi$ - $\pi$  стекинга, ионных взаимодействий, гидрофильных/гидрофобных взаимодействий и др.) между их специфическими функциональными группами и неорганическими наночастицами с модифицированной и немодифицированной поверхностью [4—6].

Биологические макромолекулы являются хорошей конструктивной основой для построения наноразмерных комплектов [7]. Большой практический интерес, в частности, вызывает молекула дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) в силу таких важных свойств как механическая жесткость, высокая стабильность, программируемость, дешевизна получения и удобство в манипулировании [8, 9]. В частности, компанией IBM уже разработана технология, предполагающая объединение традиционной литографии и метода самосборки структур на основе дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) [10]. В данном случае ДНК играет роль

своеобразных «строительных лесов», обеспечивающих возможность точного позиционирования микроскопических элементов чипа — углеродных нанотрубок, нанопроводников и наночастиц. Способность структур ДНК к самоорганизации является ключевым фактором, необходимым для получения миниатюрных микросхем с высокой плотностью компоновки элементов. Как ожидается, новая технология позволит повысить быстродействие чипов, одновременно снизив их энергопотребление и затраты на производство.

В данной публикации мы рассматриваем возможность реализации управляемой самосборки проводящего металлического покрытия на матрице ДНК. Идея метода состоит в использовании электростатического взаимодействия между противоположно заряженными фосфатными группами ДНК и функционализированными наночастицами золота (НЧ) [11—13]. В перечисленных публикациях авторы реализуют металлизацию за два последовательных этапа — внедрения наночастиц в ДНК и последующей металлизации. Главная цель данного исследования состоит в поиске оптимальных условий, при которых формирование металлического покрытия возможно осуществить в ходе одного этапа. При этом электростатическое взаимодействие позволяет реализовать контролируемую доставку наночастиц к поверхности полианиона. Стабильность формирующемуся ультратонкому слою из НЧ придает металлическое взаимодействие между соседними частицами.

### МОДЕЛЬ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ МК МОДЕЛИРОВАНИЯ

Сформулируем компьютерную модель изучения процесса получения металлического покрытия на матрице диссоциированной дезоксирибонуклеиновой кислоты. Поскольку ДНК является жесткоцепной макромолекулой (персистентная длина  $\sim 150$  пар оснований), она была построена в виде линейной цепи с элементами двуспиральной структуры. Отрицательно заряженные силовые центры диаметра  $0,3\sigma$  располагаются на расстоянии  $2\sigma$  ( $\sigma$  – единица длины равная  $10 \text{ \AA}$ ) на отрезках, перпендикулярных оси макромолекулы. Расстояние между отрезками вдоль главной оси равно  $0,34\sigma$ . При переходе от одной пары зарядов (моделирующих основания) к соседней, отрезок поворачивается на угол  $2\pi/10$ . Предполагается, что молекула полностью диссоциирована. Расстояние между парой зарядов заполнено перекрывающимися сферами диаметра  $0,4\sigma$  с шагом  $0,2\sigma$ . Такое построение позволяет, в первом приближении, моделировать особенности двуспиральной структуры ДНК (см. рис. 1). Полное число пар оснований было выбрано равным 100, что составляет  $34\sigma$ . Предполагается, что все наночастицы являются функционализированными, т. е. они несут на своей поверхности некоторую положительную заряженную НЧ рассматривались как бесструктурные сферические частицы со средним диаметром  $D$ , поскольку их внутренняя энергия при изучаемых условиях практически не изменяется [14, 15, 16]. НЧ генерировались так, чтобы разброс их диаметров подчинялся нормальному распределению с дисперсией  $d$ . Для моделирования функциональных групп, к поверхности НЧ дополнительно

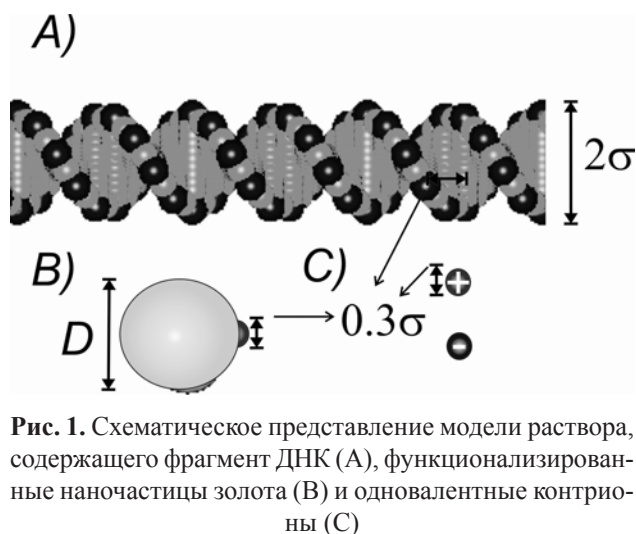


Рис. 1. Схематическое представление модели раствора, содержащего фрагмент ДНК (А), функционализированные наночастицы золота (В) и одновалентные контрионы (С)

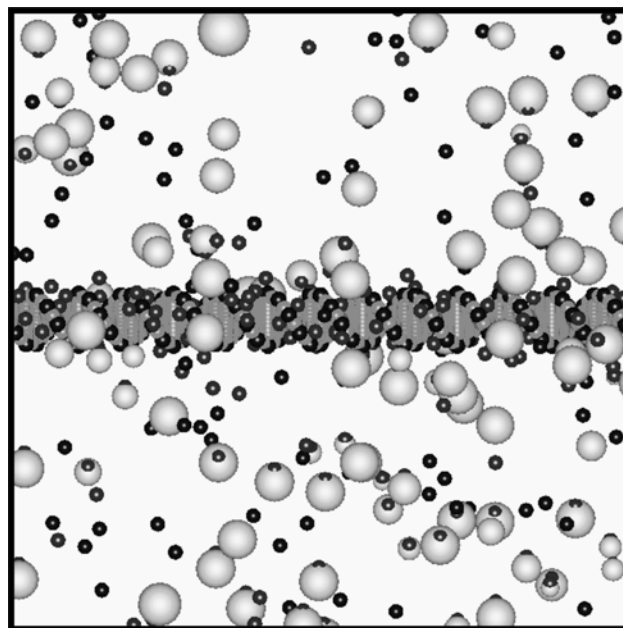


Рис. 2. Мгновенный снимок ячейки моделирования в начальном состоянии, отношение размеров и раскраска компонентов модели соответствует рис. 1.

были присоединены сферические силовые центры с зарядом  $q$  и диаметром  $0,3\sigma$ .

Одновалентные ионы, образующиеся при диссоциации ДНК и функциональных групп наночастиц, моделируются сферами диаметра  $0,3\sigma$ . Число положительных контрионов равно числу единичных зарядов на матрице ДНК. Количество отрицательных контрионов соответствует суммарному числу элементарных зарядов всех наночастиц. Таким образом, в системе соблюдается условие электронейтральности. Растворитель рассматривается как непрерывная среда с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = 80$ . Пример начального состояния ячейки моделирования показан на рис. 2.

На основе атомистического многочастичного потенциала Гупта [17, 18] нами получено простое приближение для описания взаимодействия между наночастицами. Для этого было выполнено рассмотрение наночастиц, состоящих из  $A$  атомов золота. Значение потенциальной энергии  $i$ -го атома НЧ как функция межатомного расстояния  $r_{ij}$  определяется посредством потенциала Гупта следующим образом:

$$U_i = \sum_{j=1, i \neq j}^A \vartheta \exp\left(-C_1 \left(\frac{r_{ij}}{D_{Au}} - 1\right)\right) - \sqrt{\sum_{j=1, i \neq j}^A \zeta^2 \exp\left(-2C_2 \left(\frac{r_{ij}}{D_{Au}} - 1\right)\right)} \quad (1)$$

Для золота параметры потенциала имеют следующие значения:  $\vartheta = 0,2061 eV$ ,  $C_1 = 10,229$ ,  $\zeta = 1,79 eV$ ,  $C_2 = 4,036$ ,  $D_{Au} = 2,88 \text{ \AA}$  [19]. Известно, что потенциал Гупта является короткодействующим. Легко убедиться, что для различных конфигураций атомов золота потенциальная энергия одного атома в зависимости от радиуса обрезки потенциала  $R$  выходит на насыщение уже при  $R \approx 6 \text{ \AA}$  [20]. Это означает, что существенное влияние на отдельный атом металла оказывают соседи из его ближайшего окружения. Следовательно, при сближении двух НЧ их взаимодействие будет определяться не всеми атомами, а только теми, которые расположены в зоне контакта. К зоне контакта принадлежат атомы, расположенные на поверхностях НЧ, и расстояние между которыми не превышает радиуса насыщения металлического потенциала. Тогда потенциальная энергия взаимодействия двух наночастиц золота в первом приближении может быть представлена в виде простой формулы, куда входит среднее число атомов  $N$  в зоне контакта и расстояние между поверхностями НЧ  $\Delta r_{\alpha\beta}$ :

$$U_{\alpha\beta}^{NN}(\Delta r_{\alpha\beta}) = N(N-1)\vartheta \exp\left(-C_1 \frac{\Delta r_{\alpha\beta}}{D_{Au}}\right) - N \sqrt{(N-1)\zeta^2 \exp\left(-C_2 \frac{\Delta r_{\alpha\beta}}{D_{Au}}\right)}. \quad (2)$$

Число  $N$  устанавливается из отношения площадей, приходящихся на зону соприкосновения наночастиц;  $\Delta r_{\alpha\beta}$  определяется как расстояние между поверхностями наночастиц  $\alpha$  и  $\beta$  вдоль оси, соединяющей их центры. Достаточно высокую точность формулы (2) подтверждают численные расчеты энергии взаимодействия двух наночастиц на основе их атомистической модели с использованием потенциала (1) [20]. Таким образом, нами получена простая аппроксимация потенциала, описывающего взаимодействие наночастиц золота без учета их атомистической структуры.

Использование парного потенциала (2) позволяет существенно экономить время в задачах численного моделирования коллоидных дисперсий НЧ переходных металлов. При этом полная потенциальная энергия моделируемой системы определяется в виде следующей суммы:

$$U = \sum_{\alpha=1, \alpha < \beta}^{N_{total}} (U_{\alpha\beta}^{excl} + U_{\alpha\beta}^Q + U_{\alpha\beta}^{NN}), \quad (3)$$

где  $N_{total}$  — общее число силовых центров в системе. Выражения для первых двух потенциалов, исключенного объема и кулоновского, имеют вид:

$$U_{\alpha\beta}^{excl} = \begin{cases} 4\epsilon_{LJ} \left( \left( \frac{\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}}{2r_{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}}{2r_{\alpha\beta}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right), & r_{\alpha\beta} \leq r_0; \\ 0, & r_{\alpha\beta} > r_0; \end{cases} \quad (4)$$

$$r_0 = 2^{1/6} \frac{\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}}{2},$$

$$U_{\alpha\beta}^Q = \frac{q_{\alpha}q_{\beta}}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{\alpha\beta}}. \quad (5)$$

Здесь соответственно  $\sigma_{\alpha}$ ,  $\sigma_{\beta}$  — диаметры силовых центров,  $\epsilon_{LJ}$  — силовая константа,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды. В расчетах использовалось  $\epsilon_{LJ} = 0,1$  (в единицах  $k_B$  — постоянная Больцмана и  $T$  — абсолютная температура) и  $\epsilon = 80$ .

Потенциал взаимодействия двух НЧ  $U_{\alpha\beta}^{NN}$  описывается формулой (2).

Эволюция системы была разыграна методом Монте-Карло. Начальное распределение НЧ и контрионов генерировались случайным образом в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Размер ребра ячейки равен длине фрагмента ДНК, т. е.  $34\sigma$ . Последовательность микросостояний системы, отвечающих заданному каноническому ансамблю, генерировалась методом существенной выборки [21]. Каждая новая конфигурация строилась на основе предыдущей путем перемещения и вращения случайно выбранной наночастицы или смещения одновалентного контриона (с равной вероятностью). Величина смещения силовых центров (наночастиц и ионов) не превышала величины  $0,288\sigma$ . Это значение так же использовалось для задания ограничения на тангенциальное смещение силовых центров на поверхности НЧ, ограничивающих максимальный угол поворота. Силовые центры, образующие полианион, являлись неподвижными. Вероятность возникновения новой конфигурации оценивается нами на основе хорошо известного соотношения  $P(\Delta U) = \min\{1, \exp(-\Delta U/kT)\}$ , где  $\Delta U$  есть раз-

ность полной энергии системы в старом и новом состоянии,  $T = 298 K$ .

Для устранения влияния особенностей начального состояния системы на результат эволюции системы мы для каждого набора параметров мы выполнили по 3 независимых просчета с последующим усреднением результатов. Усреднение результатов проводилось на равновесном участке траектории, когда значения изучаемых характеристик достигали насыщающего плато. Максимальное число МК-шагов составляло  $4 \times 10^6$ . Непосредственно нас интересовала структура образующегося металлического покрытия на молекуле матрицы в зависимости от величины заряда на поверхности НЧ и диаметра НЧ. Предполагается, что образующееся покрытие обладает проводимостью, если центры наночастиц, находящихся в контакте, можно объединить непрерывной сетью связей вдоль всей длины агрегата в ячейки моделирования.

Завершение процесса самосборки нанопровода контролировалось посредством расчета агрегационного числа  $N_{agg}$ . При его вычислении суммируются НЧ, как непосредственно, так и опосредованно через соседей, контактирующие с поверхностью матрицы. Самосборка считалась завершенной, если в течение 100 000 МК шагов значение  $N_{agg}$  не изменялось.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлена зависимость  $N_{agg}$  от диаметра наночастиц. Полученные значения  $N_{agg}$  свидетельствуют о формировании металлического покрытия матрицы во всей области параметров. Еще раз отметим роль кулоновского и металлического потенциалов в процессе металлизации ДНК. Дальнедействующий кулоновский потенциал обеспечивает механизм доставки НЧ к поверхности полианиона, наличие же короткодействующего сильного металлического потенциала «склеивает» наночастицы, в результате этого на фрагменте ДНК постепенно формируется металлический слой.

Поведение  $N_{agg}(D)$  имеет немонотонный характер. Особенно выделяется случай для  $q = 3$ , когда  $N_{agg}(D)$  имеет минимум при  $D = 1,75\sigma$ . Объясняется это тем, что заряды матрицы являются центрами притяжения как для наночастиц, так и для положительно заряженных контрионов. При этом оптимальная упаковка наночастиц, непосредственно контактирующих с поверхностью матрицы, определяется наличием двух факторов — сте-

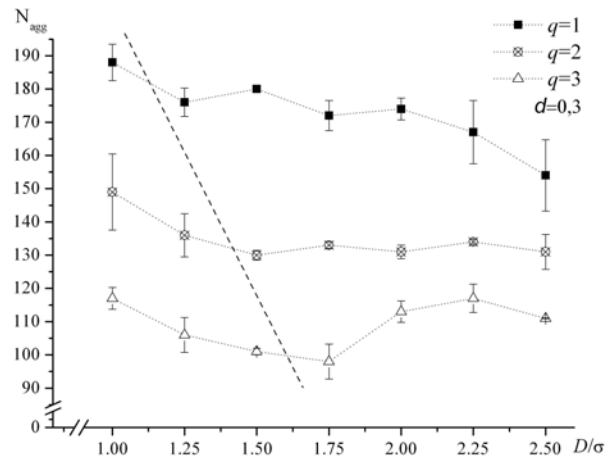


Рис. 3. Зависимость агрегационного числа  $N_{agg}$  от диаметра наночастиц при различных значениях заряда  $q$ . Пунктирная линия показывает область параметров (точки с права от прямой), при которых в системе возникает непрерывный металлический слой

рического и электростатического, которые определенным образом влияют на агрегационный процесс. Стерический фактор отражает наличие характерных расстояний между отрицательными зарядами молекулы ДНК, имеющей двуспиральную структуру, а также конечностью размеров поверхности молекулы-матрицы. Очевидно, что агрегационные характеристики должны зависеть от соотношения размеров наночастиц, контрионов и характерных расстояний матрицы. Электростати-

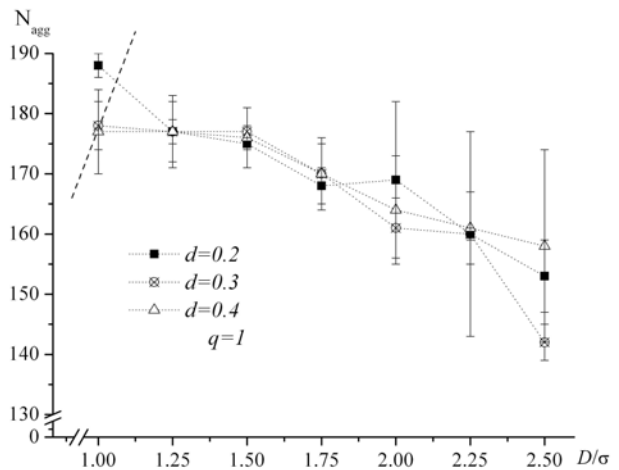
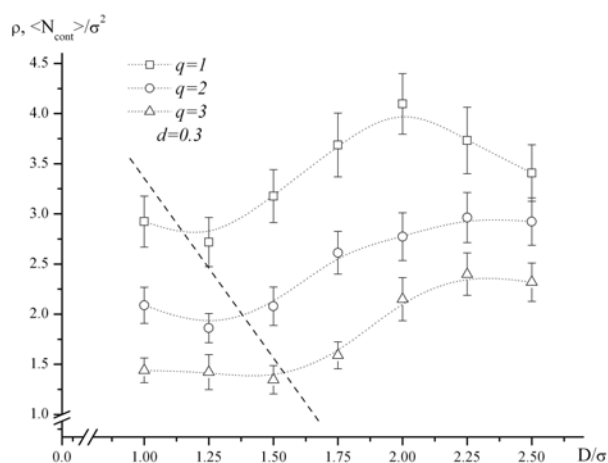
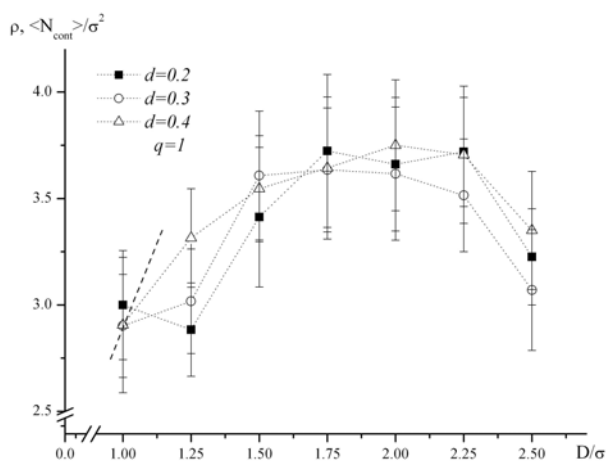


Рис. 4. Зависимость агрегационного числа  $N_{agg}$  от диаметра наночастиц при различных значениях дисперсии  $d$ . Пунктирная линия показывает область параметров (точки с права от прямой), при которых в системе возникает непрерывный металлический слой



**Рис. 5.** Средняя поверхностная плотность  $\rho$  контактов наночастицы агрегата с соседними наночастицами как функция диаметра НЧ при различных значениях электрического заряда  $q$ . Для значений  $\rho$ , лежащих правее пунктирной линии, в металлическом слое можно выделить хотя бы одну цепь непрерывно контактирующих пар наночастиц

ческий фактор включает в себя влияние величин зарядов наночастиц. Из рис. 3 видно, что при увеличении заряда  $q$  происходит постепенное падение числа НЧ, агрегирующих на поверхности полианиона, что может приводить к нарушению целостности проводящего слоя. При каждом значении параметра  $q$  (см. рис. 3), существует свое



**Рис. 6.** Средняя поверхностная плотность  $\rho$  контактов наночастицы агрегата с соседними наночастицами как функция диаметра НЧ при различных значениях дисперсии  $d$ . Для значений  $\rho$ , лежащих правее пунктирной линии, в металлическом слое, можно выделить хотя бы одну цепь непрерывно контактирующих пар наночастиц

значение  $D^*$ , начиная с которого  $D > D^*$ , металлический слой становится непрерывным. При этом, чем меньше заряд на поверхности НЧ, тем меньшего диаметра могут быть НЧ, необходимые для формирования непрерывного слоя. Уменьшение  $N_{agg}$  с ростом  $D$  связано с уменьшением вероятности агрегации наночастицы в слой, непосредственно не контактирующей с поверхностью матрицы.

Заметим, что значение  $N_{agg}$  определяется достижением компенсации поверхностного заряда матрицы. При этом кроме агрегации НЧ, вблизи поверхности ДНК концентрируются и положительные противоионы, также компенсирующие заряд полианиона. Поскольку отрицательный заряд расположен на молекуле ДНК, а положительный заряд смещен к поверхности агрегата, поэтому даже в том случае, когда суммарный заряд агрегата остается отрицательным, его взаимодействие со свободными НЧ может быть отталкивающим.

Рост агрегационного числа с увеличением диаметра наночастиц на интервале  $D \in [1, 75\sigma; 2, 25\sigma]$  для  $q = 3$  обусловлен оптимизацией упаковки наночастиц в первом и втором слое агрегата. Это связано как с уменьшением отталкивания между наночастицами (с ростом  $D$ ), так и с изменением соотношений характерных расстояний матрицы и размера наночастиц. Более плотная упаковка наночастиц в первом слое металлического агрегата сопровождается практически полным вытеснением контрионов с поверхности фрагмента ДНК.

На рис. 4 показана зависимость агрегационного числа  $N_{agg}$  от диаметра наночастиц и его полидисперсности в случае  $q = 1$ . Полученные результаты свидетельствуют, что небольшой разброс диаметров слабо отражается на общем ходе зависимости  $N_{agg}(D)$ , хотя надо отметить, что увеличение разброса диаметров для случая, когда НЧ имеют средний диаметр  $\langle D \rangle = 1$ , позволяет получить непрерывное металлическое покрытие. Поскольку, агрегационное число не может характеризовать качество металлического покрытия с точки зрения проводимости, сравнительную качественную оценку проводимости можно получить на основе расчета средней плотности числа прямых контактов  $N_{cont} / \sigma^2$  наночастиц с их ближайшими соседями.

На рис. 5 нами приводится зависимость  $\rho = \langle N_{cont} \rangle / \sigma^2$  от диаметра наночастиц и заряда на их поверхности. Вертикальная линия указывает границу, справа от которой формируется непре-

рывный металлический слой. Здесь необходимо еще раз пояснить, что под непрерывным слоем мы понимаем такое распределение НЧ по поверхности полианиона, при котором существует хотя бы одна непрерывная цепь контактирующих НЧ, вдоль которой возможна свободная миграция электронов. Как видно из этого рисунка, при увеличении электрического заряда имеет место тенденция к уменьшению средней поверхностной плотности контактов, однако характер зависимости в целом сохраняется.

На рис. 6 представлена зависимость среднего числа прямых плотности контактов  $\rho$  НЧ при наличии полидисперсности в распределении диаме-

тров НЧ. При использовании электростатического метода квази-непрерывное металлическое покрытие формируется при всех  $D > \sigma$  рассматриваемого диапазона. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при изменении дисперсии вид зависимостей средней поверхностной плотности контактов наночастицы агрегата с соседними наночастицами изменяется слабо и лишь при значенных диаметра и наблюдается существенный разброс значений.

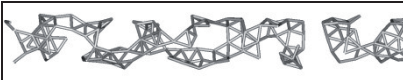
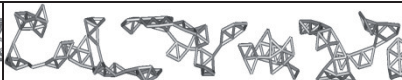
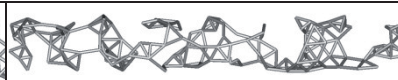






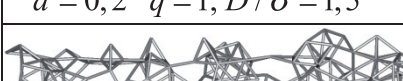
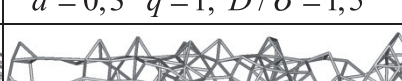
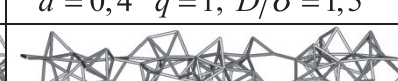
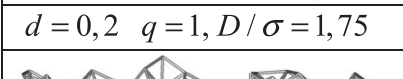
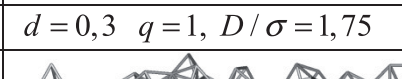
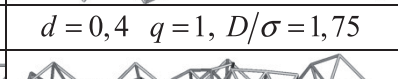
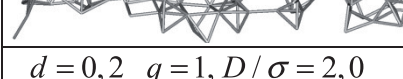
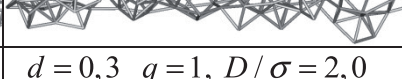
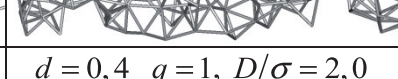



Кроме того, в табл. 1 и 2 представлена визуализация контактов между наночастицами, образующихся при изменении параметров моделирования.

**Таблица 1.** Схематическое изображение контактов между наночастицами получаемых при изменении заряда функциональной группы НЧ [22]

$d = 0,3 \quad q = 1, \quad D/\sigma = 1,0$	$d = 0,3 \quad q = 2, \quad D/\sigma = 1,0$	$d = 0,3 \quad q = 3, \quad D/\sigma = 1,0$
$d = 0,3 \quad q = 1, \quad D/\sigma = 1,25$	$d = 0,3 \quad q = 2, \quad D/\sigma = 1,25$	$d = 0,3 \quad q = 3, \quad D/\sigma = 1,25$
$d = 0,3 \quad q = 1, \quad D/\sigma = 1,5$	$d = 0,3 \quad q = 2, \quad D/\sigma = 1,5$	$d = 0,3 \quad q = 3, \quad D/\sigma = 1,5$
$d = 0,3 \quad q = 1, \quad D/\sigma = 1,75$	$d = 0,3 \quad q = 2, \quad D/\sigma = 1,75$	$d = 0,3 \quad q = 3, \quad D/\sigma = 1,75$
$d = 0,3 \quad q = 1, \quad D/\sigma = 2,0$	$d = 0,3 \quad q = 2, \quad D/\sigma = 2,0$	$d = 0,3 \quad q = 3, \quad D/\sigma = 2,0$
$d = 0,3 \quad q = 1, \quad D/\sigma = 2,25$	$d = 0,3 \quad q = 2, \quad D/\sigma = 2,25$	$d = 0,3 \quad q = 3, \quad D/\sigma = 2,25$
$d = 0,3 \quad q = 1, \quad D/\sigma = 2,5$	$d = 0,3 \quad q = 2, \quad D/\sigma = 2,5$	$d = 0,3 \quad q = 3, \quad D/\sigma = 2,5$



**Таблица 2.** Схематическое изображение контактов между наночастицами, получаемых при изменении дисперсности системы [22]

		
$d = 0,2 \quad q = 1, D/\sigma = 1,0$	$d = 0,3 \quad q = 1, D/\sigma = 1,0$	$d = 0,4 \quad q = 1, D/\sigma = 1,0$
		
$d = 0,2 \quad q = 1, D/\sigma = 1,25$	$d = 0,3 \quad q = 1, D/\sigma = 1,25$	$d = 0,4 \quad q = 1, D/\sigma = 1,25$
		
$d = 0,2 \quad q = 1, D/\sigma = 1,5$	$d = 0,3 \quad q = 1, D/\sigma = 1,5$	$d = 0,4 \quad q = 1, D/\sigma = 1,5$
		
$d = 0,2 \quad q = 1, D/\sigma = 1,75$	$d = 0,3 \quad q = 1, D/\sigma = 1,75$	$d = 0,4 \quad q = 1, D/\sigma = 1,75$
		
$d = 0,2 \quad q = 1, D/\sigma = 2,0$	$d = 0,3 \quad q = 1, D/\sigma = 2,0$	$d = 0,4 \quad q = 1, D/\sigma = 2,0$
		
$d = 0,2 \quad q = 1, D/\sigma = 2,25$	$d = 0,3 \quad q = 1, D/\sigma = 2,25$	$d = 0,4 \quad q = 1, D/\sigma = 2,25$
		
$d = 0,2 \quad q = 1, D/\sigma = 2,5$	$d = 0,3 \quad q = 1, D/\sigma = 2,5$	$d = 0,4 \quad q = 1, D/\sigma = 2,5$

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе исследована возможность реализации самосборки нанопровода матрице ДНК посредством использования электростатического взаимодействия между полианионом и функционализированными НЧ золота в условиях водного раствора. В качестве главных параметров были использованы средний диаметр наночастиц  $D$ , дисперсия диаметра  $d$  и заряд  $q$  на поверхности НЧ. Показана принципиальная возможность получения непрерывных металлических покрытий в ходе одного этапа при определенных значениях параметров модели. Полученные результаты могут служить ориентиром при выборе оптимальных

условий для реализации процесса самосборки в ходе экспериментальных исследований.

*Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 12-03-31593\_мол\_а.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wei L., Lieber C. M. // Nat. Mater. 2007. V. 6. P. 841.
2. Iniewski K. Nanoelectronics: Nanowires, Molecular Electronics and Nanodevices. McGraw-Hill, 2011. P. 559.
3. George R. W., Martin D. H., Schubert and U. S., et al. // Nat. Mater. 2011. V.10. P. 176.
4. Shaw C. P., Fernig D. G., Levy R. // J. Mat. Chem. 2011 V. 21. P. 12181.
5. Glotzer S. C., Solomon M. J., Kotov N. A. // AIChE Journal 2004. V. 50. P. 2978.
6. Steed J. W., Turner D. R., Wallace K. J. Core con-

- cept in supramolecular chemistry and nanotechnology. John Wiley & Sons. Ltd, 2007. P. 320
7. Niemeyer C. M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. V. 40. P. 4128.
  8. Bittner, A. M. // *Naturwissenschaften.* 2005. V. 92. P. 51.
  9. Vincent M. R. // *Nat. Mater.* 2009. V. 8. P. 539.
  10. Kershner R. J., Bozano L. D., Micheel C. M., et al. // *Nat. Nanotechnology.* 2009. V. 4. P. 557.
  11. Daniel M. C., Astruc D. // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 293.
  12. Prasad B. L. V., Sorensen C. M., Klabunde K. J. // *Chem. Soc. Rev.* 2008. V. 37. P. 1871.
  13. Coomber D., Bartczak D., Gerrard S. R., et al. // *Langmuir.* 2010. V. 26. № 17. P. 13760.
  14. Komarov P. V., Zherenkova L. V., Khalatur P. G. // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128. P. 124909.
  15. Berezkin A. V., Komarov P. V., Talitskikh S. K., et al. // *J. Polym. Sci.* 2003. A 45. P. 485.
  16. Komarov P. V., Zherenkova L. V., Khalatur P. G., et al. // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 125. P. 154906.
  17. Gupta R. P. // *Phys. Rev. B.* 1981. V. 23. P. 6265.
  18. Wilson N. T., Johnson R. L. // *J. Mat. Chem.* 2002. V. 12. P. 2913.
  19. Cleri F., Rosato V. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 1993. V. 48. P. 22.
  20. Комаров П. В., Жеренкова Л. В., Халатур П. Г. и др. // *Российские нанотехнологии.* 2007. Т. 2. Вып. 7—8. С. 92.
  21. Metropolis N., et al. // *J. of Mat. Chem.* 1953. V. 21. P. 1087.
  22. Комаров П. В., Кутилин П. С., Жеренкова Л. В. и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В. М. Самсонова, Н. Ю. Сдобнякова. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. Вып. 3. С. 96.*

---

*Сдобняков Николай Юрьевич* — доцент кафедры теоретической физики, Тверской государственный университет; тел.: (4822) 585343 (доб. 106), e-mail: nsdobnyakov@mail.ru

*Соколов Денис Николаевич* — аспирант кафедры теоретической физики Тверской государственный университет; тел.: (4822) 585343 (доб. 106), e-mail: dnsokolov@mail.ru

*Кутилин Павел Сергеевич* — студент магистратуры кафедры теоретической физики, Тверской государственный университет; тел.: (4822) 585343 (доб. 106), e-mail: achan9108@mail.ru

*Жеренкова Любовь Витальевна* — доцент кафедры общей физики, Тверской государственный университет; тел.: (4822) 581493 (доб. 133), e-mail: zherenkova@mail.ru

*Комаров Павел Вячеславович* — доцент кафедры теоретической физики, Тверской государственный университет; тел.: (4822) 585343 (доб. 106), e-mail: pv\_komarov@mail.ru

*Sdobnyakov Nikolay Y.* — Associate Professor of Department of the Theoretical Physics, Tver State University; tel.: (4822) 585343 (addl. 106), e-mail: nsdobnyakov@mail.ru

*Sokolov Denis N.* — postgraduate student of Department of the Theoretical Physics, Tver State University; tel.: (4822) 585343 (addl. 106), e-mail: dnsokolov@mail.ru

*Kutilin Pavel S.* — graduate student of of Department of the Theoretical Physics, Tver State University; tel.: (4822) 585343 (addl. 106), e-mail: achan9108@mail.ru

*Zherenkova Lyubov V.* — Associate Professor of Department of the Theoretical Physics, Tver State University; tel.: (4822) 581493 (addl. 133), e-mail: zherenkova@mail.ru

*Komarov Pavel V.* — Associate Professor of Department of the Theoretical Physics, Tver State University; tel.: (4822) 585343 (addl. 106), e-mail: pv\_komarov@mail.ru

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСНЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ С УЧЕТОМ РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

© 2013 А. А. Сокуров, С. Ш. Рехвиашвили

*Научно-исследовательский институт прикладной математики и автоматизации Кабардино-Балкарского научного центра РАН, 360000 Нальчик, Россия*

Поступила в редакцию 19.02.2013 г.

**Аннотация.** В работе проводится моделирование капиллярных явлений второго рода — образования равновесных поверхностей капель, пузырьков и менисков с учетом размерной зависимости поверхностного натяжения. Считается, что поверхностное натяжение является функцией двух главных радиусов кривизны поверхности. Найдены зависимости равновесного объема основной фазы (капель, пузырьков, менисков) от параметров, определяющих размерную зависимость поверхностного натяжения. Эти зависимости с удовлетворительной точностью описываются экспоненциальными и степенными функциями. Численное моделирование показывает, что при уменьшении размеров основной фазы в гравитационном поле ее форма становится близкой к сферической форме.

**Ключевые слова:** математическое моделирование капиллярных явлений; размерная зависимость поверхностного натяжения; равновесные капиллярные поверхности.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Под капиллярными явлениями понимается широкий круг физических явлений, обусловленных действием поверхностного натяжения на границе раздела несмешивающихся сред. К ним относятся явления в жидких средах, вызванные искривлением их поверхности, граничащей с другой жидкостью, газом или собственным паром. Искривление поверхности приводит к появлению избыточного давления, которое определяется уравнением Лапласа. Следует отметить, что строгое математическое исследование капиллярных явлений представляет собой достаточно сложную задачу [1].

В последнее время с возникновением нанотехнологий значительное внимание уделяется изучению свойств малых объемов жидкостей, что относится к т.н. капиллярным явлениям второго рода (здесь нами используется известная терминология Л. М. Щербакова). Капиллярные явления второго рода изначально связывались с микрогетерогенными системами, но могут быть отнесены и к движению жидкостей в микро- и нанопорах и капиллярах, а также к равновесным состояниям очень малых объемов жидкости, в частности тонких слоев и пленок. Для капиллярных явлений второго рода характерны зависимости поверхност-

ного натяжения жидкости от радиуса капель и линейное натяжение. Становление и развитие теоретических моделей в данном направлении тесно связано с именами таких известных ученых, как Дж. У. Гиббс, Р. Ч. Толмен, Ф. О. Кениг, Ф. П. Бафф, Т. Л. Хилл, С. Кондо, Б. В. Дерягин, Л. М. Щербаков и др.

Для описания размерной зависимости поверхностного натяжения сферической поверхности важную роль играет дифференциальное уравнение Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа (Gibbs-Tolman-Koenig-Buff) [2]. Интегрирование этого уравнения в аналитическом виде различными способами осуществлялось в работах [3—7]. В работе [7] методом разделяющей поверхности Гиббса получены формулы для размерной зависимости поверхностного натяжения сферической, параболической, цилиндрической и конической поверхностей, которые характеризовались одним выбранным геометрическим параметром. Было показано, что с уменьшением размера конденсированной фазы поверхностное натяжение уменьшается. Этот вывод подтверждается также расчетами размерной зависимости поверхностной энергии кристаллических фаз в рамках метода, учитывающего межатомный потенциал взаимодействия [8].

В настоящей работе учитывается зависимость поверхностного натяжения от двух главных радиусов кривизны в целях моделирования различных равновесных капиллярных поверхностей (висящая и лежащая капли, поджатый и вытянутый пузырьки, мениски). Выводятся новые системы нелинейных дифференциальных уравнений и проводится их численное решение методом Рунге-Кутты четвертого порядка. На основе численных решений анализируются размерные зависимости равновесных объемов конденсированных термодинамических фаз. Для всех зависимостей строятся аналитические аппроксимации.

## 2. РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Рассмотрим изолированную систему в состоянии термодинамического равновесия, которая состоит из двух объемных фаз с разными плотностями и поверхности раздела между ними. В качестве разделяющей поверхности выступает поверхность натяжения, на которой поверхностное натяжение имеет минимальное значение [2, 3]. Избыточное давление дается формулой Лапласа [9]:

$$p = \kappa \sigma, \quad (1)$$

где  $\kappa = 2H$ ,  $H$  — средняя (эйлерова) кривизна,  $\sigma$  — поверхностное натяжение. Дифференциал избыточного давления:

$$dp = \kappa d\sigma + \sigma d\kappa. \quad (2)$$

Чтобы определить размерную зависимость поверхностного натяжения, воспользуемся уравнением Гиббса, которое запишем в виде:

$$d\sigma = -\delta dp, \quad (3)$$

где  $\delta \geq 0$  — неотрицательный параметр, характеризующий толщину межфазной области. В литературе параметр  $\delta$  часто называется длиной или постоянной Толмена. Типичные численные значения параметра  $\delta$  находятся в интервале от 0.1 до 1 нм. При записи уравнения (3) предполагалось, что дифференциал химического потенциала и гиббсовская адсорбция равны  $d\mu = dp / \Delta n$  и  $\Gamma = \delta \Delta n$ , где  $\Delta n$  — разность объемных концентраций вещества в фазах. Ниже будем считать, что  $\delta$  не зависит от радиусов кривизны поверхности. Такое допущение считается приемлемым, если кривизна поверхности не слишком велика [2]; из анализа размерной зависимости поверхностного

натяжения сферической поверхности можно заключить, что допущение имеет место уже при  $\kappa < 0.1 / \delta$ . Подставляя (2) в (3), приходим к уравнению:

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{\delta}{1 + \delta\kappa} d\kappa. \quad (4)$$

После элементарного интегрирования (4) находим:

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)}}{1 + \delta\kappa}. \quad (6)$$

где  $\sigma^{(\infty)}$  — поверхностное натяжение плоской поверхности при  $\kappa \rightarrow 0$ . Для произвольно искривленной поверхности:  $\kappa = 1/r_1 + 1/r_2$ , где  $r_1$  и  $r_2$  — главные радиусы кривизны поверхности. Таким образом, из (6) окончательно получаем:

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)}}{1 + \delta \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)}. \quad (7)$$

Обратим внимание, что при  $r_1 = r_2$  из (6) и (7) получается известная формула Толмена для сферы [10]; при  $r_1 \gg r_2$  имеем формулу для длинного цилиндра радиусом  $r_2$  [7].

## 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЕРНУТЫХ МЕНИСКОВ

Под свернутыми менисками нами понимаются профили поверхностей лежащей и висящей капель, а также вытянутого и поджатого пузырьков. Начало координат для удобства совместим с вершинами рассматриваемых поверхностей. Равновесный профиль определяется из условия постоянства суммы гидростатического и капиллярного давлений. При этом уравнение Лапласа имеет вид:

$$\sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = p_0 \pm \Delta \rho g z, \quad (8)$$

$$\frac{1}{r_1} = \frac{d\phi}{ds}, \quad \frac{1}{r_2} = \frac{\sin \phi}{x}, \quad \phi \in [0, \pi],$$

где  $p_0 = 2\sigma / r$  — давление в вершине капли (точка с координатами  $x = 0, z = 0$ ),  $r$  — радиус кривизны вершины капли,  $\phi$  — угол наклона касательной в некоторой точке меридиана,  $s$  — длина дуги,  $x$  и  $z$  — координаты, определяющие форму

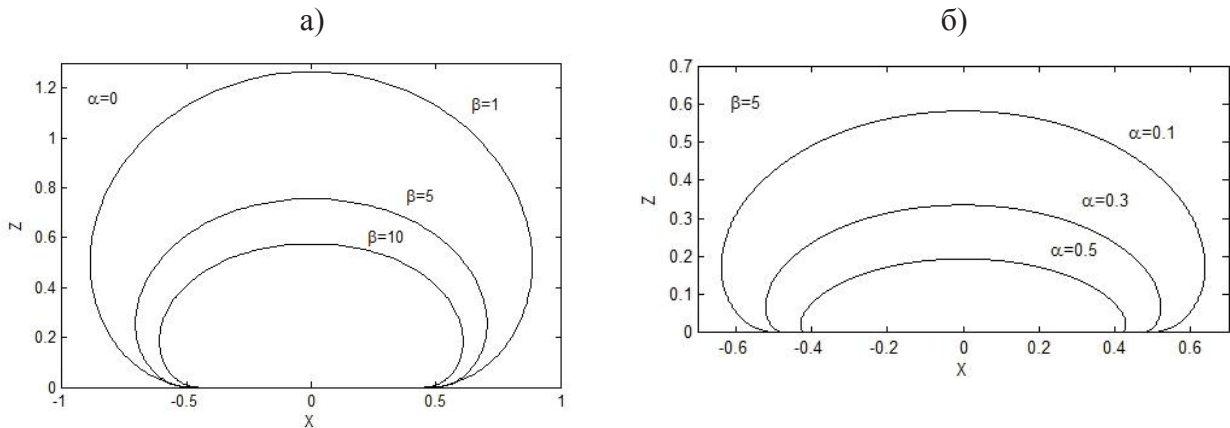


Рис. 1. Профили лежащей капли, построенные при различных значениях параметров

сечения капли,  $\Delta\rho > 0$  — разность плотностей фаз,  $g$  — ускорение свободного падения. Знак «плюс» в уравнении (8) соответствует лежащей капле и поджатою пузырьку, а знак «минус» — висящей капле и вытянутому пузырьку.

В нашем случае поверхностное натяжение, входящее в уравнение (8), является функцией локальных радиусов кривизны  $r_1$  и  $r_2$ . Подставляя (7) в (8), получим систему нелинейных дифференциальных уравнений:

$$\frac{d\phi}{ds} = \frac{2 \pm \beta z(1 + 2\alpha)}{1 \mp \alpha \beta z(1 + 2\alpha)} - \frac{\sin \phi}{x}, \quad \frac{dx}{ds} = \cos \phi, \quad \frac{dz}{ds} = \sin \phi, \quad (9)$$

$$x(0) = z(0) = \phi(0) = 0, \quad (10)$$

где  $\alpha = \delta/r$  и  $\beta = cr^2$ ,  $c = \Delta\rho g / \sigma^{(\infty)}$  — капиллярная постоянная,  $\alpha, \beta > 0$ . При записи (9) были введены безразмерные (отнесенные к  $r$ ) координаты  $x$  и  $z$ . Полученные уравнения содержат два независимых параметра  $\alpha$  и  $\beta$ , величина которых зависит от конкретных экспериментальных условий. В отсутствие размерного эффекта поверхностного натяжения при  $\alpha \rightarrow 0$  из (9) точно следует известное уравнение Башфорда-Адамса (Bashforth-Adams) [9].

Система уравнений (9) с учетом начальных условий (10) решалась численно методом Рунге-Кутты четвертого порядка с фиксированным шагом. Решения в виде профилей поверхностей представлены на рис. 1, 2. Проверка алгоритма проводилась сопоставлением решения при  $\alpha = 0$  с табличными данными Башфорда-Адамса, которые частично приведены в [9]. Таким способом выявлено, что

совпадение решений обеспечивается на уровне четырех значащих цифр.

В отсутствие внешних полей ограниченный объем жидкости под действием поверхностного натяжения всегда приобретает форму шара, которая соответствует минимуму энергии. В нашей модели этому соответствует уменьшение параметра  $\beta$  при произвольных значениях параметра  $\alpha$ . Следовательно, можно сделать вывод, что форма малых капель почти всегда будет близка к сферической, что согласуется с результатами экспериментов [11].

Из рис. 1 а можно видеть, что с возрастанием параметра  $\beta$  размер капли уменьшается, что обусловлено уменьшением поверхностного натяжения  $\sigma^{(\infty)}$  и/или увеличением плотности капли. В этом случае размерный эффект поверхностного натяжения не учитывается, что отвечает значениям параметров  $\alpha = 0$  и  $\sigma = \sigma^{(\infty)}$ . Но, как следует из нашей модели, при определенных условиях размерный эффект поверхностного натяжения оказывает влияние на равновесную форму капли, что проиллюстрировано на рис. 1 б. С увеличением параметра  $\alpha$  размер лежащей капли уменьшается, что объясняется влиянием поверхностного слоя и уменьшением поверхностного натяжения из-за размерного эффекта.

В отсутствие размерного эффекта поверхностного натяжения увеличение параметра  $\beta$  приводит к заметному снижению размера висящей капли, что показано на рис. 2 а. На первый взгляд, этот вывод может показаться парадоксальным, однако здесь следует иметь в виду, что речь идет о размере, который устанавливается в условиях термодинамического равновесия. Из термодинамики хорошо известно, что при уменьшении поверхностного натяжения объем зародыша конденсированной

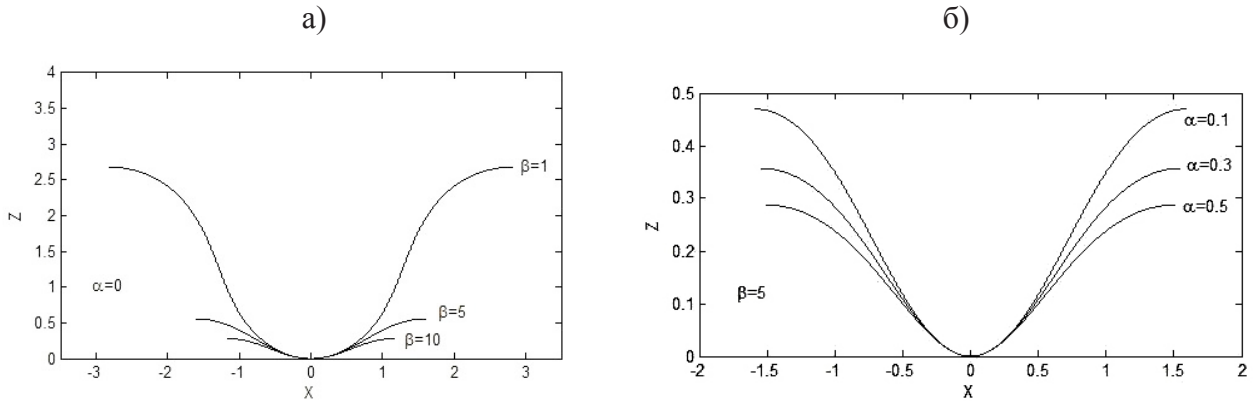


Рис. 2. Профили висящей капли, построенные при различных значениях параметров

фазы уменьшается [12, с.207]. При достаточно больших значениях  $\beta$  увеличение параметра  $\alpha$  приводит к уменьшению размера висящей капли (см. рис. 2 б), что также связано уменьшением поверхностного натяжения.

С учетом найденных безразмерных профилей можно рассчитать равновесный объем капель. В общем случае объем равен:

$$V = \pi r^3 \int_0^{z_0} x^2 dz, \quad (12)$$

где  $z_0$  — безразмерная высота мениска, определяемая как максимальное значение координаты. Вычисления показали, что объемы лежащей и висящей каплей аппроксимируются соответственно следующими эмпирическими формулами:

$$V = \frac{4.73 r^3}{\beta^{0.941} + 1.028} \exp(-2.513 \beta^{0.398} \alpha), \quad (13)$$

$$V = \frac{8.848 \beta^{-2} r^3}{\alpha^{1.145} + 0.179 \beta^{-1.073} + 0.241}. \quad (14)$$

При малых значениях параметра  $\beta \sim 0.1$  погрешность определения объема лежащей капли по формуле (13) не превышает 5%. С увеличением параметра  $\beta$  эта погрешность очень быстро уменьшается. Формула (14) для висящей капли справедлива только при  $\beta > 1$ . При  $\beta < 1$  зависимость равновесного объема  $V$  от параметра  $\alpha$  имеет максимум, который обусловлен влиянием поверхностного слоя толщиной  $\delta$  при малом различии плотностей фаз  $\Delta\rho$  и высоком поверхностном натяжении жидкости  $\sigma^{(\infty)}$ . При  $\alpha \rightarrow 0$  размерный эффект перестает быть важным, но найденные формулы (13) и (14) остаются в силе.

#### 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗВЕРНУТЫХ МЕНИСКОВ

Развернутые мениски образуются при контакте твердой смачивающейся поверхности с протяженной частью основной жидкой фазы. Поверхность развернутых менисков при  $x \rightarrow +\infty$  асимптотически переходит в горизонтальную поверхность. Развернутые мениски не пересекают оси вращения (т.е. не имеют вершины), поэтому для них справедливо уравнение (8) при  $p_0 = 0$ . При этом знак в правой части определяет направление оси  $z$ . Знаки «плюс» и «минус» относятся соответственно к газовому и жидкому менискам. Начало координат  $z = 0$  поместим на уровень горизонтальной поверхности. С учетом сказанного получается следующая система нелинейных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\phi} &= -\frac{x(1+\alpha z) \cos \phi}{xz + (1+\alpha z) \sin \phi}, \\ \frac{dx}{d\phi} &= \frac{x(1+\alpha z) \sin \phi}{xz + (1+\alpha z) \sin \phi}, \end{aligned} \quad (15)$$

$$z(0) = 0, \quad x(0) = x_0, \quad (16)$$

где безразмерные координаты и длина Толмена (здесь она обозначена через  $\alpha$ ) введены посредством умножения на  $\sqrt{c}$ , где  $c$  — капиллярная постоянная.

Для идеального развернутого мениска  $x_0 \rightarrow \infty$  [9]. Однако на практике удобно использовать конечное значение параметра  $x_0$  для определения профиля или объема мениска с заданной числовой точностью. Таким образом, в данной модели профили развернутых менисков зависят от двух параметров  $\alpha$  и  $x_0$ .

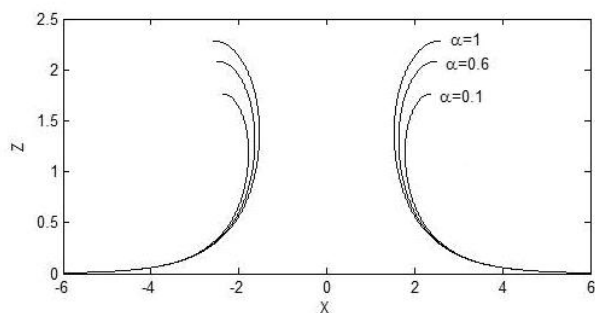


Рис. 3. Профили развернутого мениска, построенные при различных значениях параметра

Как и в вышерассмотренном случае, система уравнений (15) с учетом начальных условий (16) решалась численно методом Рунге-Кутты четвертого порядка с фиксированным шагом. Решения в виде профилей менисков показаны на рис. 3. Параметр  $x_0$  подбирался так, чтобы при  $\alpha = 0$  обеспечивалось совпадение результатов расчета с табличными данными из [9] на уровне четырех значащих цифр. Объем развернутого мениска, вычисленный по формуле (12), достаточно хорошо аппроксимируется формулой:

$$V = \frac{10^3}{c^{3/2}} \left( \frac{1.863\alpha^2 + 26.91\alpha + 39.25}{\alpha^3 + 122\alpha^2 + 647\alpha + 1314} \right). \quad (17)$$

При  $\alpha > 1$  уменьшение поверхностного натяжения жидкости  $\sigma^{(\infty)}$  всегда приводит к уменьшению размера мениска; при  $\alpha < 1$  объем имеет максимум, который обусловлен наличием поверхностного слоя. Характер этой зависимости аналогичен случаю висящей капли, но здесь отсутствует параметр  $\beta$ .

Наконец отметим, что величина  $\sqrt{2/c}$  имеет размерность длины и представляет собой классическую капиллярную постоянную Лапласа [9], определяющую линейный размер, при котором становятся существенными капиллярные явления.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С уменьшением размеров конденсированной фазы увеличивается доля поверхностных атомов, поэтому возрастает влияние межфазных границ раздела. Размерная зависимость поверхностного натяжения обусловлена длиной Толмена, т.е. фактически толщиной межфазного (переходного) слоя. Следовательно, с возрастанием температуры во многих случаях размерный эффект поверхностно-

го натяжения будет усиливаться за счет увеличения толщины межфазной области.

В настоящей работе впервые исследованы равновесные капиллярные профили с учетом размерной зависимости поверхностного натяжения, которая задается формулой (7). Получены системы нелинейных дифференциальных уравнений для описания свернутых и развернутых менисков, а также проведено их численное решение. Расчеты показали (рис. 1—3), что учет размерной зависимости поверхностного натяжения приводит к заметному изменению профилей менисков. Эта зависимость во всех случаях определяется безразмерным параметром  $\alpha$ , который связан с длиной Толмена. Следующим этапом в моделировании является модификация всех уравнений с учетом сил межатомного взаимодействия Ван-дер-Ваальса.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Финн Р. Равновесные капиллярные поверхности. Математическая теория. М.: Мир, 1989. 312 с.
2. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. 284 с.
3. Ермаков Г. В., Семенова Н. М. Зависимость поверхностного натяжения зародыша от радиуса кривизны поверхности раздела фаз в приближении постоянства толщины переходного слоя. / В сб.: Фазовые превращения и неравновесные процессы. Свердловск, 1980. С. 81—84.
4. Федоров В. Б., Малюкова Л. В. // ДАН. 1986. Т. 288. № 3. С. 673—678.
5. Jenkovozky L. L., Kampfer B., Sysoev V. M. Bubble free energy in a first-order phase transition. Kiev: UAS, Institute for Theoretical Physics, Preprint ITP-92-51E, 8 p.
6. Ермаков Г. В., Липнягов Е. В. Решение уравнения Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа с учетом зависимости длины Толмена от кривизны поверхности зародышевого пузырька. / В сб.: Метастабильные состояния и фазовые переходы. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. С. 100—110.
7. Рехвиашвили С. Ш., Кушторова Е. В. // ЖТФ. 2011. Т. 81. № 1. С. 148—152.
8. Магомедов М. Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит., 2010. 544 с.
9. Русанов А. И., Прохоров В. А. Межфазная тензиометрия. СПб: Химия, 1994. 400 с.
10. Tolman R. C. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 3. P. 333—337.
11. Murai J., Marukawa T., Mima T., et al. // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 2723—2727.
12. Базаров И. А. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1983. 344 с.

*Сокуров Аслан Артурович* — аспирант НИИ ПМА  
КБНЦ РАН.

*Рехвиашвили Серго Шотович* — д.ф.-м.н., профес-  
сор кафедры материалов и компонентов твердотельной  
электроники, КБГУ; тел.: (967) 4226083, e-mail: rsergo@  
mail.ru

*Sokurov Aslan A.* — postgraduate student, Scientific  
Research Institute of Applied Mathematics and Automation  
of Kabardin-Balkar

*Rekhviashvili Sergo. Sh.* — Dr. Sci. (Phys.— Math.),  
Professor of the Department of Materials and Components  
of Solid-State Electronics, Scientific Research Institute of  
Applied Mathematics and Automation of Kabardin-Balkar;  
tel.: (967) 4226083, e-mail: rsergo@mail.ru



## СООТНОШЕНИЕ ЛИНЕЙНОЙ И НЕЛИНЕЙНОЙ КОМПОНЕНТЫ В ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕГРАЛЬНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ТРЕНИЯ ТРИБОСИСТЕМЫ ОТ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МЕТАЛЛА-НАПОЛНИТЕЛЯ

© 2013 А. Г. Сырков, А. С. Симаков, А. А. Виноградова

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», В. О., 21-линия, д. 2, 199106 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 08.04.2013 г.

**Аннотация.** Проведена оценка соотношения линейной и нелинейной компоненты в зависимости интегрального показателя трения  $D$  трибосистемы со смазкой от реакционной способности (р.с.) металла-наполнителя ( $M=Cu, Al, Ni$ ), модифицированного в поверхностном слое четвертичными соединениями аммония. Установлено, что наиболее стабильную и высокую по величине линейную компоненту имеют системы с наполнителями на основе меди. Наилучшие антифрикционные свойства системы соответствуют наполнителям с максимальной долей нелинейной компоненты в зависимости  $D=f$  (р.с.): образцу вида  $Al/(A+T)$ , где  $Al$ -пудра обработана смесью алкамона ( $A$ ) и триамона ( $T$ ), и образцу-наполнителю  $Cu/T/A$ , где дисперсная медь содержит последовательно хемосорбированные аммониевые препараты  $T$  и  $A$ .

**Ключевые слова:** нелинейные эффекты, адсорбционное модифицирование, дисперсные металлы, нанотрибология, трение, адгезия, смазка, окисление металла-наполнителя.

### ВВЕДЕНИЕ

Установление количественных взаимосвязей вида «синтез-состав-строение-свойства» и стабилизация поверхности благородных металлов являются важными задачами физико-химии конденсированного состояния. В предыдущих исследованиях показано, что, проводя хемосорбцию разных четвертичных соединений аммония на поверхности металлов-наполнителей, входящих в состав смазки, можно значительно повышать антифрикционные свойства соответствующей трибосистемы [1—3]. При этом происходит уменьшение в разы силы трения, что регистрируется акустическим методом по пропорциональному снижению интегрального показателя трения  $D$ . Однако до сих пор остаются недостаточно ясными роль и вклад нелинейных эффектов в механизм антифрикционного действия поверхностно-модифицированных наполнителей.

Ранее были получены опытные зависимости интегрального показателя трения  $D$  трибологической пары со смазкой на основе масла И-20 от реакционной способности металлического порошка-наполнителя, модифицированного в парах четвер-

тичных соединений аммония [4]. В результате математической обработки зависимостей были предложены следующие уравнения для описания взаимосвязи  $D=F$  (с.о.), где с.о.— скорость окисления металла, измеренная по относительному приросту массы модифицированного металла при окислении на воздухе. Для трибосистем с наполнителями (концентрация  $\leq 1$  масс.%) на основе

- алюминия:

$$D(\text{с.о.}) = 572 + 8.75x + 1013 \cdot (x - 38.2) \times \exp(-0.319(x - 38.2))^2 \quad (1)$$

- меди:

$$D(\text{с.о.}) = 2167 - 885x + 2.48 \cdot 10^{17} \times (x - 0.218)^6 \cdot \exp(551(x - 0.218)) \quad (2)$$

- никеля:

$$D(\text{с.о.}) = 1684 - 8009x + 1438 \exp(-243049(x - 0.169)^2) \quad (3)$$

Приведенные уравнения на основе экспоненты позволили повысить точность аппроксимации зна-

чений  $D$  для Al- и Cu- содержащих трибосистем по сравнению с ранее использовавшимися уравнениями [3]. Относительная погрешность аппроксимации была снижена до уровня 3%.

Довольно сложные зависимости  $D = F$  (с.о.) для каждого из металлов удалось свести к уравнению вида:  $D = A + Bx + C(x - x_0)^n e^{\beta(x-x_0)^i}$ , где  $x$ —с.о.;  $x_0$  — значение с.о. для экстремума  $D$ ;  $A, B, C, n, \beta, i$  представляют собой характеристические для каждого вида металла безразмерные константы;  $i = 1$  (Cu),  $i = 2$  (Ni, Al). Слагаемое на основе экспоненты, по сути, «ответственно» за нелинейные эффекты зависимости  $D = F$  (с.о.). Это позволяет при любом текущем значении реакционной способности в изученном интервале оценивать соотношения линейной и нелинейной компоненты для зависимости интегрального показателя трения от реакционной способности.

Целью работы явилось изучение соотношения нелинейной и линейной компоненты в зависимости интегрального показателя трения  $D$  трибосистемы от реакционной способности при окислении модифицированных металлов-наполнителей.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных металлов использовали промышленно выпускаемые порошки меди (ПМ1), алюминия (ПАП-2), никеля (ПНК-УТ3) с удельной поверхностью 0,3—2,6 м<sup>2</sup>/г. Образцы порошков металлов обрабатывали из газовой фазы при комнатной температуре парами следующих веществ: алкамоном (А) (ГОСТ 10106-75) — катионактивным препаратом на основе четвертичных соединений аммония со значительным ( $C_{10-18}$ ) углеводородным радикалом у атома азота; триамоном (Т) (ТУ 6-14-1059-83) — аналогичным препаратом с низкомолекулярными ( $C_1, C_2$ ) радикалами, а также парами гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости на основе органогидридсилоксанов (ГКЖ-94) [2, 3]. Для оценки реакционной способности модифицированных металлических порошков их помещали одновременно в лабораторную муфельную печь «Snol» со свободным доступом воздуха к образцам. Об интенсивности окисления (по данным РФА и EDX-спектроскопии), характеризующей реакционную способность (р.с.), судили гравиметрически (см. ниже) после выдержки образцов в печи при 900 °С в течение 5 минут. Температуру в печи контролировали с точностью  $\pm 5$  °С. Атмосферное давление — 101,0—101,3 кПа, относительная влажность воздуха — 70 $\pm$ 10%.

Антифрикционные свойства трибосистем с порошками на основе алюминия, меди и никеля, используемыми в качестве присадок к промышленному маслу И-20, измеряли при помощи сертифицированного прибора АРП-11, методом акустической эмиссии в диапазоне частот 20—300 кГц, описанным в работах [1, 5]. Определяли безразмерный интегральный показатель трения  $D$ . Действия прибора соответствуют ГОСТ 27655-88. Подбор уравнений, описывающих опытные зависимости, осуществляли с помощью компьютерной программ MathCad, исходя из базовой модели симбатной взаимосвязи реакционной способности (скорости окисления) и гидрофильности металла, известной для компактных образцов [1, 2].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим подробнее значения безразмерных констант, входящих в уравнения (1)—(3), которые сведены в табл. 1.

Анализ безразмерных коэффициентов в уравнениях для различных металлов показал следующее:

Для металлов-наполнителей на основе Cu и Ni, проявляющих заметные нелинейные свойства [5], характерны достаточно высокие коэффициенты  $C$  перед экспонентой и коэффициенты  $\beta$  под знаком экспоненты;

Относительно высокие коэффициент  $C$  и показатель степени  $n$  в множителе перед экспонентой в случае меди подтверждают необычные нелинейные свойства этого металла в составе органических смазок, известные со времен открытия «эффекта безызносности Крагельского — Гаркунова» [6].

В табл. 2 представлен анализ зависимости для медных образцов с использованием уравнения (2). Линейная компонента зависимости  $D = F$  (с.о.) является самой высокой (см. табл. 2—4) по величине и стабильной ( $A + Bx \sim 2000$ ), что компенсирует значительный вклад нелинейной компоненты  $N$ . Анализ показывает, что максимально нелинейными свойствами обладает образец, последовательно обработанный триамоном и алкамоном, для которого интегральный показатель трения является наименьшим из представленных в табл. 2 образцов. Таким образом, можно отметить, что наиболее нелинейные свойства данного образца Cu/Т/А обеспечивают наименьшую силу трения и наибольший антифрикционный эффект.

**Таблица 1.** Значения безразмерных параметров (A, B, C, n, β, i) для уравнений  $D = F(c.o.)$  в зависимости от вида металла

Параметр Металл	A	B	C	n	β	i
Al	572	8.75	1013	1	-0.319	2
Cu	2167	-885	$2.481 \cdot 10^{17}$	6	551	1
Ni	1684	-8009	1438	0	-243049	2

По смыслу параметр B в линейной компоненте уравнения  $L=A+Bx$  показывает скорость изменения показателя D при изменении реакционной способ-

ности. Возрастание скорости изменения D, взятой по модулю, как видно из данных табл. 1, происходит в ряду Al, Cu, Ni.

**Таблица 2.** Соотношение нелинейной (N) и линейной (L) компоненты при описании свойства (D) трибосистемы в зависимости от программы модифицирования поверхности металла-наполнителя (M=Cu)

Вид порош- ка- наполните- ля	D (эксп)	D (расч)	с.о.*	Линейная компонента $L=A+Bx$	Нелиней- ная компо- нента  N	Нелиней- ная компо- нента  N <sub>p</sub>	N/D (эксп) , отн. ед.	N <sub>p</sub> /D (расч) , отн. ед.	N/L, %
Cu/ГКЖ	580	568	0,180	2008	1428	1440	2,46	2,53	71,1
Cu/A	1300	1353	0,207	1984	684	631	0,53	0,46	34,5
Cu/T	1100	1075	0,210	1981	881	906	0,80	0,84	44,5
Cu/T/A	270	282	0,220	1972	1702	1690	6,30	5,99	86,3
Cu/(A+T)	1480	1451	0,221	1971	491	520	0,33	0,36	24,9

\* Приведение относительной с.о. при окислении (в дальнейшем для краткости — с.о.) в долях единицы или в процентах объясняется следующим. Скорость гетерогенной реакции окисления ( $V_{ок}$ ) металла, отражающая его реакционную способность, рассчитывается из выражения  $V_{ок} = \Delta m / (m \cdot S_{уд} \cdot \tau)$  [Герасимов Я. И. Курс физической химии. Ч. II (1973)], где  $\Delta m/m$  — относительный прирост масс образца при окислении,  $S_{уд}$  — величина удельной поверхности,  $\tau$  — время опыта. Поскольку время фиксировано (300 с), а  $S_{уд}$  практически одинаково в серии модифицированных образцов на основе одного металла [2, 4],  $\Delta m/m$  и  $V_{ок}$  пропорциональны. Представление с.о. в относительных единицах (в%) упрощает вид уравнений  $D=F(c.o.)$ , приводит к безразмерности коэффициентов в правой части уравнений и облегчает физико-химическую интерпретацию последних.

Анализируя табл. 3 с данными для образцов на основе алюминия, мы можем сделать вывод, что наиболее выраженные нелинейные свойства также проявляет наполнитель (Al/A+T), обеспечивающий наименьший показатель D в трибосистеме.

Из данных табл. 4 следует, что Ni- образцы обладают невысокой линейной компонентой, однако значение коэффициента β для них — максимально

(β|больше  $2 \cdot 10^5$ ), что вытекает из значений безразмерных параметров уравнения (3) и табл. 1. Характер изменения D (эксп.) и отношение (N/D (эксп.)) в зависимости от программы модифицирования металла для Ni- образцов (табл. 4) существенно отличается от закономерностей, наблюдавшихся для Cu- или Al- наполнителей смазки (табл. 2, 3). Модифицирование никеля не дает уменьшения D

**Таблица 3.** Соотношение нелинейной (N) и линейной (L) компоненты при описании свойства (D) трибосистемы в зависимости от программы модифицирования поверхности металла-наполнителя (M=Al)

Вид порошка-наполнителя	D (эксп)	с.о.*,%	Линейная компонента L=A+Bx	Нелинейная компонента  N	N/D (эксп) , отн. ед.
Al/T	780	32,1	853	73	0,09
Al/A	910	34,4	873	37	0,04
Al/(A+T)	300	36,2	889	589	1,96
Al	1690	39,4	917	773	0,46
Al/T/A	1000	50,3	1012	12	0,01

трибосистемы, наибольшую нелинейную компоненту имеет образец Ni/T, которому отвечает максимальное D трибосистемы = 1700 (табл. 4). Возможно, это связано с особенностями строения поверхностного слоя исходного карбонильного никеля [5]. По данным работы [7], поверхность карбонильного никеля содержит хемосорбированные

небольшие органические молекулы, в том числе карбоксильной природы, способные, по-видимому, взаимодействовать с компонентами смазочного масла И-20 и «удерживать» смазку в зоне трибологического контакта, оттягивая тем самым наступление режима «сухого трения» [2, 3, 6].

**Таблица 4.** Соотношение нелинейной (N) и линейной (L) компоненты при описании свойства (D) трибосистемы в зависимости от программы модифицирования поверхности металла-наполнителя (M=Ni)

Вид порошка-наполнителя	D (эксп)	с.о.*	Линейная компонента L=A+Bx	Нелинейная компонента  N	N/D (эксп) , отн. ед.
Ni/ГКЖ	500	0,142	547	47	0,09
Ni/(A+T)	280	0,166	355	75	0,27
Ni/A	610	0,166	355	255	0,42
Ni/T	1700 (сухое трение)	0,169	330	1370	0,80
Ni	280	0,172	306	26	0,09

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Впервые проведены оценки соотношения нелинейной и линейной компоненты в зависимости интегрального показателя трения D трибосистемы со смазкой от реакционной способности металла-наполнителя (M=Cu, Al, Ni), модифицированного в поверхностном слое четвертичными соединениями аммония.

Установлено, что наиболее стабильную по величине линейную компоненту имеют системы с

наполнителями на основе меди. Наилучшие антифрикционные свойства системы соответствуют наполнителям вида Al/ (A+T) и Cu/T/A с максимальной долей нелинейной компоненты в зависимости D=F (р.с.).

*Работа выполнена в рамках тематического плана фундаментальных исследований по государственным заданиям Минобрнауки России, проекты № 5279, № 8635 (2012—2013 г.г.).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быстров Д. С., Сырков А. Г., Пантюшин И. В. и др. // Химическая физика и мезоскопия. 2009. Т. 11. № 4. С. 462—466.
2. Белоглазов И. Н., Сырков А. Г. Химико-физические основы и методы получения поверхностно-наноструктурированных металлов. СПб: СПбГУ, 2011. 72 с.
3. Сырков А. Г., Тарабан В. В., Назарова Е. А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 2. С. 150—154.
4. Ремзова Е. В., Сырков А. Г. // Тез. докладов Четвертой международной конференции. «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии». Ижевск: Изд. ИжГТУ, 2013. С. 80—81.
5. Назарова Е. А., Сырков А. Г., Тарабан В. В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 4. С. 448—452.
6. Гаркунов Д. Н. Триботехника. М.: Машиностроение, 2000. 424 с.
7. Сыркин В. Г. Карбонильные металлы. М.: Металлургия, 1978. 256 с.

*Сырков Андрей Гордианович* — д.т.н., профессор, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»; e-mail: syrkovandrey@mail.ru

*Syrkov Andrey G.* — Dr. Sci. (Eng.), Professor, National Mineral-Resource University “Mining”; e-mail: syrkovandrey@mail.ru

*Симаков Александр Сергеевич* — к.т.н., доцент, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

*Simakov Alexandr S.* — Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor, National Mineral-Resource University “Mining”

*Виноградова Анна Александровна* — студент, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

*Vinogradova Anna A.* — student, National Mineral-Resource University “Mining”

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ В АРГОН-ВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ НА СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ SnO<sub>2</sub>

© 2013 О. А. Чувенкова<sup>1</sup>, Э. П. Домашевская<sup>1</sup>, С. В. Рябцев<sup>1</sup>, Ю. А. Юраков<sup>1</sup>,  
Д. В. Высоцкий<sup>1</sup>, О. Ю. Вилков<sup>2</sup>, Р. Ю. Овсянников<sup>3</sup>, С. Ю. Турищев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Университетская площадь, 1, 394006 Россия, Воронеж

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт физики им. В. А. Фока, Санкт-Петербургский государственный университет, Ульяновская ул., д. 1, 198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Россия,

<sup>3</sup>Helmholtz-Zentrum Berlin, Albert-Einstein-Str. 15, 12489 Berlin, Germany

Поступила в редакцию 30.01.2013 г.

**Аннотация.** Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения с использованием синхротронного излучения исследованы нитевидные микро и нанокристаллы SnO<sub>2</sub>, полученные газотранспортным синтезом. Установлено влияние дополнительной термообработки в газовой смеси аргона с водородом на состояние поверхности и образование вакансий в поверхностных слоях нитевидных кристаллов.

**Ключевые слова:** нитевидные кристаллы, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения.

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами был проведен ряд многочисленных исследований слоев SnO<sub>2</sub> нанометровой толщины, полученных магнетронным распылением металлического олова с последующим окислением на воздухе в различных технологических условиях. Исследования локального окружения атомов олова и кислорода и химических сдвигов их остовных уровней методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) и спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (X-ray absorption near edge structure, XANES) с использованием синхротронного излучения, позволили нам определить изменение степени окисления нанослоев олова с повышением температуры отжига и сорбционной способности поверхностных слоев в пленочных образцах оксидов олова [1—6].

В настоящее время ведется поиск новых перспективных газочувствительных материалов для производства резистивных сенсоров с повышенной чувствительностью, надежностью, энергопотреблением и временем отклика. В связи с этим, квазиодномерные металл-оксидные наноструктуры являются перспективными для применения их в качестве газочувствительных элементов из-за ис-

ключительно высокого отношения величины поверхности к величине объема нитевидных нанокристаллов [7—9].

В настоящей работе методом газотранспортного синтеза нами были получены нитевидные микро- и нанокристаллы SnO<sub>2</sub>. Исследование их методами XPS и XANES позволит определить влияние дополнительной термообработки в газовой смеси аргона с водородом на состояние поверхности и образование вакансий в поверхностных слоях нитевидных кристаллов и положение остовных уровней Sn 3d и O 1s.

### МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И СПЕКТРОВ XPS И XANES

Исследуемые объекты — нитевидные кристаллы (НК) SnO<sub>2</sub> были получены методом газотранспортного синтеза. Синтез НК происходил в высокотемпературной печи при атмосферном давлении. Испаряемым материалом служило металлическое олово чистоты 99,999%, которое испарялось при температуре 1050—1150 °С из корундовой (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) лодочки. Газотранспортной и реакционной средой служил аргон при атмосферном давлении, насыщенный парами воды при температуре 20 °С. Пары воды в данном случае служат мягким окислителем металлического олова в соответствии с реакцией

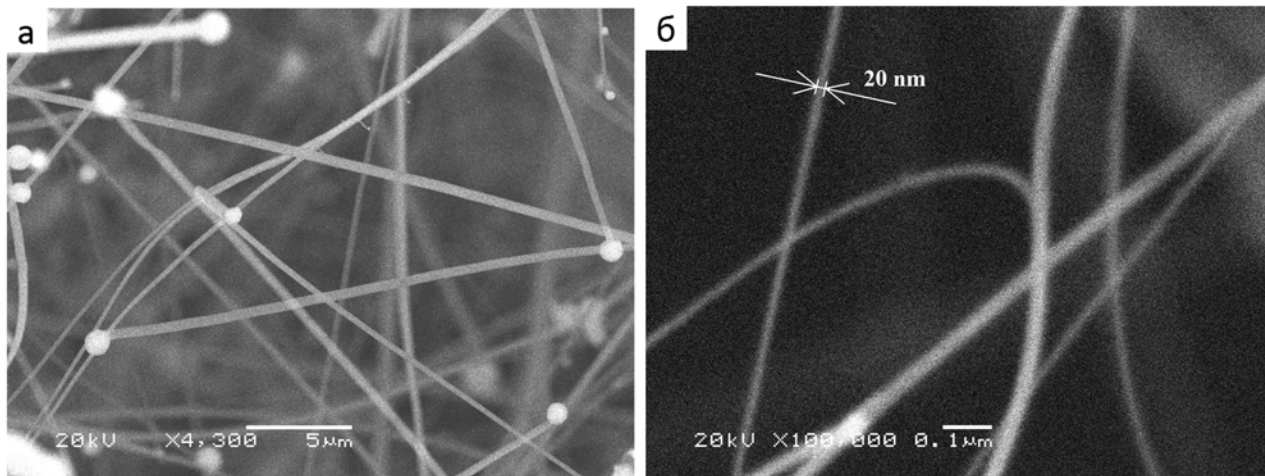


Рис. 1. Сканирующая электронная микроскопия нитей оксида олова

$\text{Sn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{H}_2$ , протекающей только при высоких температурах. Расход газа носителя не превышал  $(1-3) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$ . НК осаждались на самой лодочке, на стенках кварцевой трубы и на кварцевых пластинах, размещенных по ходу газо-парового потока. В результате синтеза были получены нитевидные кристаллы олова с различным диаметром от  $\sim 1000$  до  $20 \text{ нм}$ , согласно данным метода растровой электронной микроскопии (рис. 1).

Наличие металлических капель на концах нитей свидетельствует об обычном для нитевидных кристаллов механизме роста «пар-жидкость-кристалл» [10]. Проведенный непосредственно после синтеза дифрактометрический анализ показал сложный фазовый состав нитевидного материала. Кроме  $\text{SnO}_2$ , в его составе были обнаружены металлическое олово и ещё две оксидные фазы —  $\text{Sn}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}$ . Вероятно, при температуре синтеза эти оксидные фазы существуют в виде раствора в расплавленном металлическом олове и служат материалом для роста нити  $\text{SnO}_2$  в соответствии с реакцией диспропорционирования  $2\text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{Sn}$ . В результате металлический раствор пересыщается  $\text{SnO}_2$ , и последний достраивает торцевую часть кристалла на границе расплав-твёрдое тело.

После дополнительного отжига НК на воздухе металлические глобулы были окислены, состав нитевидного материала стал однофазным  $\text{SnO}_2$  (рис. 2). Известно, что прикладные свойства оксида олова определяются наличием в нем дефектов по стехиометрии, а именно, вакансий кислорода [11]. Задача получения оксидного материала с управляемой концентрацией вакансий кислорода может быть решена путем его выдержки в восстановительной атмосфере. С этой целью часть ните-

видных кристаллов была обработана в смеси аргона и водорода ( $10\% \text{ H}_2 + \text{Ar}$ ) в течение 30 минут при температурах  $500$  и  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . В этих условиях возможно активное образование вакансий кислорода и даже частичное восстановление диоксида олова до металлического олова. В дальнейшем будем называть такие образцы обработанными.

Для более точного сравнительного анализа нами были также исследованы эталонные коммерческие образцы производства Alfa Aesar [12]: оловянная фольга ( $\text{Sn}$  foil), порошок оксида олова ( $\text{SnO}$  powder), и спрессованный диоксид олова ( $\text{SnO}_2$  lumps). Исходная фольга химически чистого металлического олова, как и все остальные образцы, находилась на атмосфере в лабораторных условиях длительное время (больше года). Поэтому для уточнения значений энергий связи основных уровней и ряда других деталей, приведенных ниже, поверхность одного

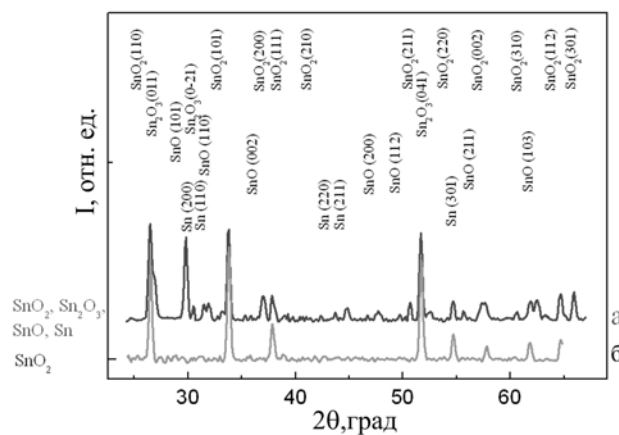


Рис. 2. Дифрактограммы нитевидных кристаллов: а) непосредственно после синтеза; б) после отжига в атмосфере воздуха при  $750 \text{ }^\circ\text{C}$

кусочка исходной металлической фольги олова была механически очищена в подготовительной камере при давлении  $10^{-10}$  Торр, вплоть до приобретения фольгой светло серого цвета и исчезновения желтоватого оттенка. Механически очищенный в предварительной камере образец был исследован методами XPS и XANES in-situ.

XPS и XANES исследования были выполнены на Российско-Германском канале RGBL синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин (Германия). Использовались станции MUSTANG и HIREC, оснащенные анализаторами SPECS PHOIBOS 150, подготовительными и экспериментальными сверхвысоковакуумными камерами. Эффективность использования синхротронного излучения продиктована его высокой интенсивностью, что было продемонстрировано нами в пленочных образцах системы олово-кислород ранее [1—6]. Измерения проводились спустя 3 месяца после получения нитевидных кристаллов. Поток фотонов составил  $10^{12}$ — $10^{13}$  фот/сек [13], ток накопителя 150—300 мА. Аппаратурное уширение порядка 0.1 эВ. Вакуум в камерах спектрометра поддерживался на уровне  $10^{-10}$  Торр. В случае метода XPS глубина анализа при энергиях квантов синхротронного излучения  $h\nu \sim 800$  эВ составляла  $\sim 1$  нм. В случае метода XANES глубина информативного слоя увеличивается до  $\sim 10$  нм. Калибровка и нормировка спектров проводились с использованием сигнала пленки чистого золота и положения ее основного 4f уровня и уровня Ферми при тех же условиях регистрации, что и для исследуемых образцов. Для обеспечения стока заряда при регистрации спектров, массивы нитевидных образцов закреплялись в конвертах из тонкой фольги чистого металлического золота. При XPS измерениях положение основных уровней также контролировалось по положению C1s уровня углеводородных соединений на поверхности образцов, приведенному к значению 285.0 эВ согласно [14].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### ДАННЫЕ МЕТОДА XPS

На рис. 3 приведены обзорные XPS спектры исследуемых образцов, на которых помимо интенсивных линий O 1s, Sn 3d, C 1s, Sn 4d присутствуют линии, соответствующие Оже переходам  $M_5N_{4,5}N_{4,5}$  и  $M_4N_{4,5}N_{4,5}$  [15, 16]. На рис. 4 представлены XPS-спектры основных уровней олова Sn 3d и кислорода O 1s для эталонных образцов и результаты их разложения. При разложении всех линий

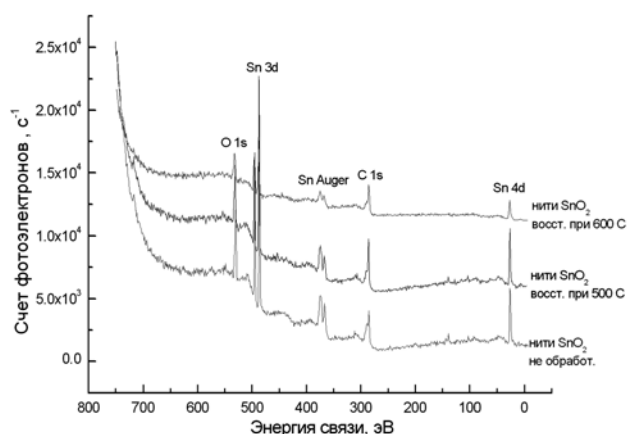


Рис. 3. Обзорные XPS спектры образцов нитевидных кристаллов оксидов олова

применялся метод вычитания фона по Ширли (Shirley) [17], учитывающий неупруго рассеянные электроны при нелинейно возрастающем фоне с увеличением энергии налетающих квантов. В табл. 1 приведены энергии связей соответствующих уровней и их компонент.

Анализ Sn 3d линий эталонных образцов в виде исходной фольги Sn, очищенной механически фольги Sn, порошка SnO и спрессованного порошка SnO<sub>2</sub> показал (рис. 4), что энергия связи чистого металлического олова в освеженном образце олова имеет значение 484.9 эВ, тогда как в исходной фольге олова это значение больше, а именно 486.6 эВ (табл. 1). Последнее значение относится к тонкому слою естественного оксида SnO<sub>x</sub> на поверхности исходной металлической фольги Sn. Это значение совпадает со значением энергии связи Sn 3d в SnO (см. табл. 1). В образцах порошка монооксида и спрессованного диоксида олова линии Sn 3d имеют одинаковые значения энергий связи 487.2 эВ. Это значит, что поверхность эталонного монооксида покрыта слоем SnO<sub>2</sub>.

В механически очищенном образце, имеющем наименьшее значение энергии связи линии Sn 3d (табл. 1), не наблюдалось линии кислорода. Это свидетельствует о полном механическом удалении естественного оксида с поверхности оловянной фольги.

Значения энергий связи O 1s кислорода, связанного с оловом во всех остальных образцах, лежат в пределах 530.5—531.2 эВ, (табл. 1). Другие компоненты разложения спектра O 1s имеют энергии связи в интервале 532.2—532.6 эВ, соответствующие оксидным загрязнениям, причем их наибольшая интенсивность наблюдается на неочищенной фольге олова.



**Таблица 1.** Энергии связей остовных линий

Линия	Sn фольга, покрытая естественным оксидом	Sn фольга очищенная механически	SnO порошок	SnO <sub>2</sub> спесцованный порошок	SnO <sub>2</sub> нити необр.	SnO <sub>2</sub> нити восст. в Ar + H <sub>2</sub> при 500 °С	SnO <sub>2</sub> нити восст. в Ar + H <sub>2</sub> при 600 °С	Фазовый состав по данным XPS	Литературные данные
	E, эВ	E, эВ	E, эВ	E, эВ	E, эВ	E, эВ	E, эВ		
Sn 3d		<b>484.9</b>						Sn	Sn 484.5, 484.7, 484.9 [20] SnO 486.3 [14], 486.5[21], 486.8[22] SnO <sub>2</sub> , 487.3[14], 487.5[21]
	<b>486.6</b>				<b>486.7</b>	<b>486.8</b>		SnO <sub>x</sub>	
								SnO	
			<b>487.2</b>	<b>487.2</b>			<b>487.2</b>	SnO <sub>2</sub>	
O 1s	<b>530.5</b>	-			<b>530.7</b>			SnO <sub>x</sub>	SnO 530.4 [21] SnO <sub>2</sub> 531.4 [21] O <sup>-</sup> and OH <sup>-</sup> 531.3 [18], 531.8 [19] O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> 532.7 [18] H <sub>2</sub> O 533.7; 533.4 [14]
								SnO	
			<b>531.2</b>	<b>531.2</b>		<b>531.1</b>	<b>531.6</b>	SnO <sub>2</sub>	
	532.2		532.6	532.6	532.0	532.5		O <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	
					532.9	533.5	533.3	H <sub>2</sub> O	

На рис. 5 а представлены фотоэлектронные Sn 3d линии нитевидных кристаллов оксида олова как исходных необработанных, так и обработанных, восстановленных в газовой смеси Ar + H<sub>2</sub>. Линии Sn 3d в исходных и восстановленных при 500 °С имеют близкие по энергии значения 486.7 и 486.8 эВ, соответствующее естественному оксиду SnO<sub>x</sub> (см. табл. 1). В образцах, обработанных при 600 °С, Sn 3d линии имеет значение 487.2 эВ, соответствующее диоксиду SnO<sub>2</sub>. Однако ее полуширина почти в два раза превосходит соответствующие значения других образцов. Это может быть связано с наличием близких по энергии состояний олова, связанного с кислородом в образце, обработанном при 600 °С.

Все линии кислорода O 1s тех же образцов, представленные на рис.5б являются многокомпонентными (табл. 1). При этом компоненты, соответствующие связям кислорода с оловом, имеют наибольшую интенсивность во всех образцах, за исключением неочищенной фольги, и отмечены жирным шрифтом в табл. 1. Заметим, что при увеличении температуры обработки энергия связи O

1s увеличивается. O 1s линии в нитевидных кристаллах, обработанных в среде аргона-водорода при 600 °С, также сильно уширены, как и Sn 3d линии, что свидетельствует о наличие близких по энергии состояний, соответствующих различным по стехиометрии оксидам.

В соответствии с литературными данными, высокоэнергетические компоненты разложения линий кислорода всех исследуемых образцов и эталонов в интервале больших энергий связи 532.0—533.5 эВ, относятся к кислородсодержащим адсорбатам, таким, как гидроксильные группы, заряженный атомарный и молекулярный кислород и молекулы воды [14, 18, 19].

Таким образом, можно заключить, что поверхность необработанных и отожженных при 500 °С нитей покрыта естественным оксидом SnO<sub>x</sub>. Увеличение температуры обработки до 600 °С приводит к образованию на поверхности нитевидных кристаллов диоксида олова с дефектами в его структуре, о чем свидетельствует значительная ширина остовных состояний Sn 3d и O 1s в этих образцах.

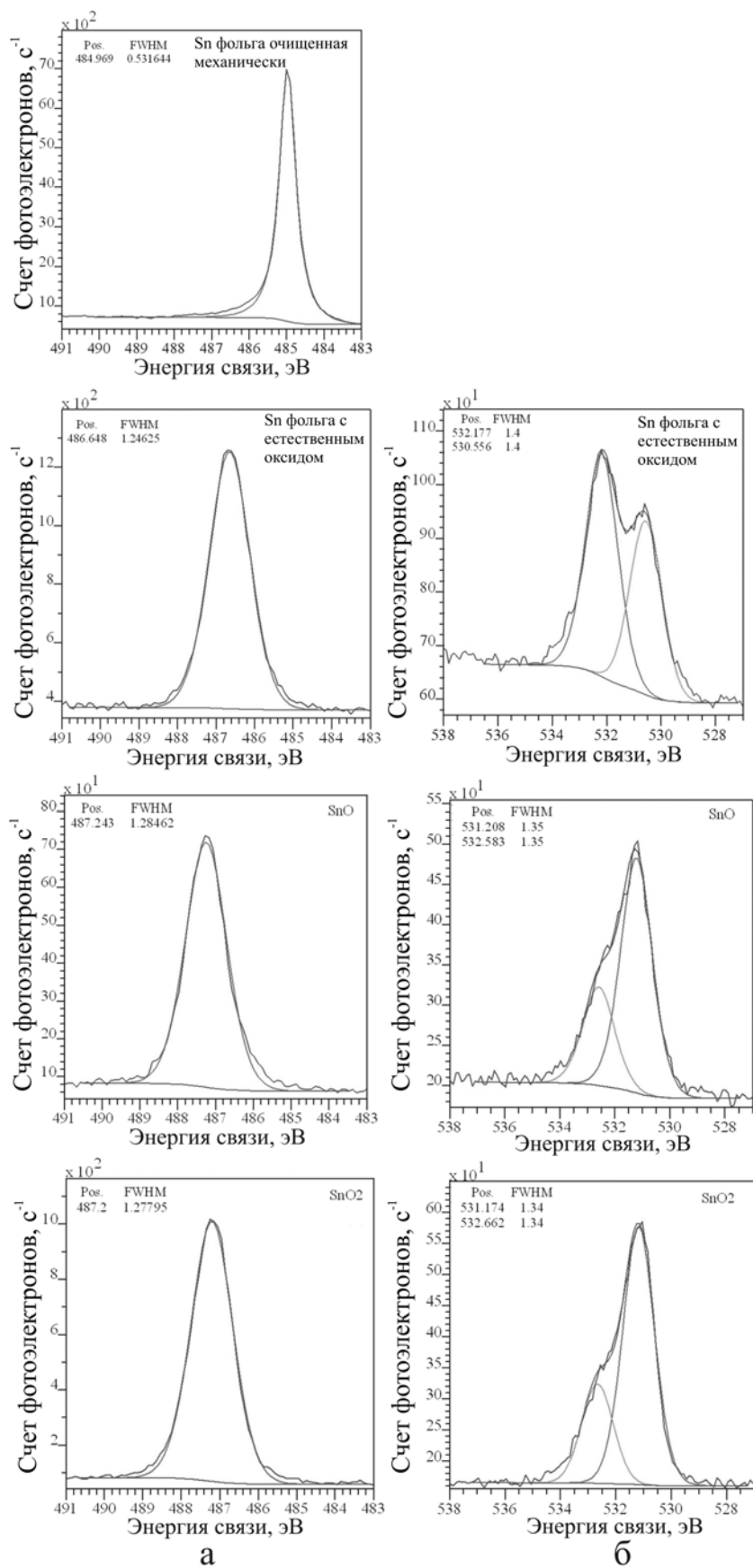


Рис. 4. XPS-спектры эталонных образцов: а) Sn 3d, б) O 1s

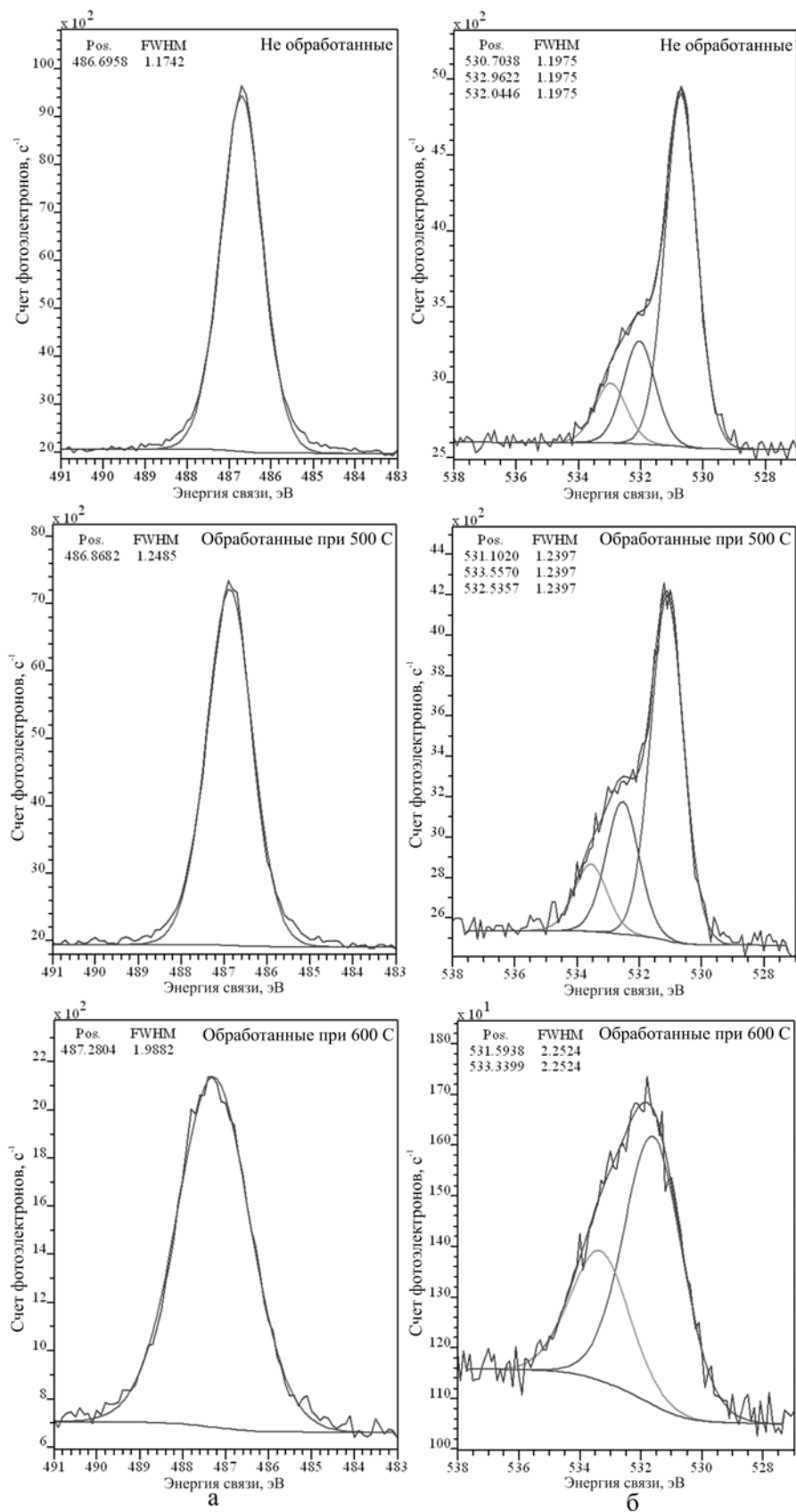


Рис. 5. XPS-спектры образцов нитевидных кристаллов диоксида олова: а) Sn 3d; б) O 1s

**ДАННЫЕ МЕТОДА XANES**

Согласно дипольным правилам отбора,  $M_{4,5}$  ( $Sn\ 3d$ ) спектры поглощения XANES отражают переходы с остовных  $3d$  состояний олова на свободные  $p$  или  $f$  состояния в зоне проводимости.  $O\ K$  ( $O\ 1s$ ) спектры поглощения XANES отражают переходы с остовных  $s$  состояний кислорода на свободные  $p$  состояния в зоне проводимости [23].

На рисунке 6 представлены  $Sn\ M_{4,5}$  спектры тех же эталонных образцов металлической фольги  $Sn$ , исходной и механически очищенной, порошкообразного монооксида олова  $SnO$  и спрессованного диоксида олова  $SnO_2$ , для которых были получены XPS спектры.

В табл. 2 приведены энергетические положения основных особенностей зарегистрированных спектров. Результаты показывают, что  $M_5$  ( $3d_{5/2}$ ) край поглощения металлического олова механически очищенной *in-situ* фольги  $Sn$  находится при энергии 485.0 эВ. Положение второго края поглощения  $Sn\ M_4$  ( $3d_{3/2}$ ) при 493.4 эВ соответствует величине спин-орбитального расщепления уровней  $M_4$  и  $M_5$  металлического  $Sn$  8.4 эВ. В работе [24] авторы приводят двухступенчатые XANES спектры  $\beta$ - $Sn$  значительно отличающиеся по энергетическому положению  $Sn\ M_{4,5}$  от наших спектров. При этом второй максимум спектров этих авторов совпадает

с положением префика в оксидах. Во всех остальных спектрах эталонных образцов распределение интенсивности в спектрах поглощения кардинальным образом отличается от спектров XANES очищенной металлической фольги ярко выраженной тонкой структурой, относящейся к оксидам олова. Для полноты картины на всех рисунках 6 и 7 нами приведены спектры XANES обоих краев поглощения  $M_5$  ( $Sn\ 3d_{5/2}$ ) и  $M_4$  ( $3d_{3/2}$ ), однако ввиду наибольшей интенсивности, контрастности и надежности информации интерпретация полученных результатов проводится нами по краям  $Sn\ M_5$ , тонкую структуру которых, принадлежащую оксидам олова, обозначили латинскими буквами. На рис. 6 и 7 пики В, С, D соответствуют  $M_5$  краю поглощения олова в оксидах, пики Е, F —  $M_4$  краю поглощения оксида олова [24, 25, 1—6]. Главный край поглощения в эталонных образцах оксидов сдвинут на ~ 5 эВ в сторону больших энергий связи по сравнению с краем поглощения металлической фольги, на которой механически удален оксид. Кроме того, в спектрах оксидов наблюдается заметный двухкомпонентный префик А при энергии ~ 486 эВ. В дальнейшем будем называть этот префик вакансионной полосой, так как подобная спектральная особенность уже наблюдалась в литературе на аналогичных спектрах XANES аэрогелях

**Таблица 2.** Основные характеристики спектров поглощения  $Sn\ M_{4,5}$

Образец	Энергия пиков полосы		Энергия структурных пиков $M_5$ края		
	А	А'	В	С	Д
Sn с механически удаленным оксидом	-	-	-	-	-
Sn с естественным оксидом	487.38	487.82	491.38	493.18	495.66
SnO	487.54	487.96	491.50	493.44	495.74
SnO <sub>2</sub>	-	-	491.23	493.39	495.61
Не обработанные			491.25	493.47	495.73
Обработанные при 500 С			491.25	493.58	495.57
Обработанные при 600 С			491.40	493.42	495.64

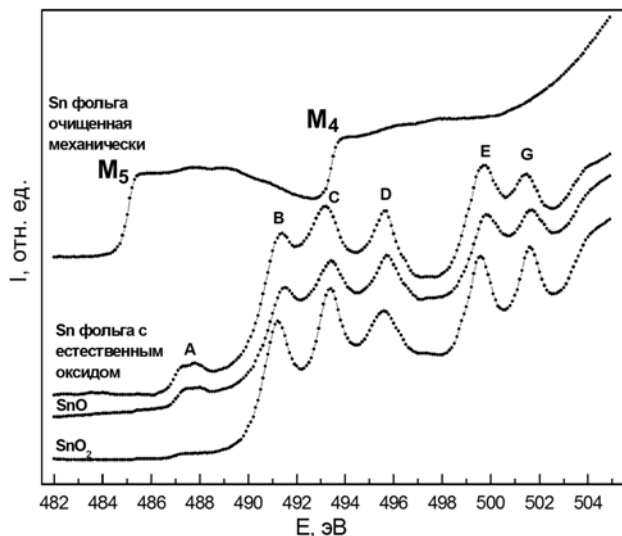


Рис. 6. XANES Sn  $M_{4,5}$  спектры эталонных образцов

на основе  $SnO_2$  и объяснялась присутствием кислородных вакансий в [26]. Отметим, что на спектрах XANES фольги покрытой естественным оксидом не наблюдается края поглощения от чистого металла, что свидетельствует о толщине естественного оксида более 5 нм.

На рис. 7 представлены XANES  $M_5$  и  $M_4$  спектры поглощения олова исследуемых нитевидных образцов. Основные их спектральные характеристики приведены в табл. 2. Здесь необходимо отметить, что  $M_{4,5}$  края поглощения олова этих образцов характеризуются достаточно низкой интенсивностью. Это приводит к некоторой зашумленности фона зарегистрированных спектров XANES и трудностям регистрации преппиков перед основным краем поглощения олова, обусловленных вакансиями по кислороду. Тем не менее, на фоне шумов в спектре XANES необработанного исходного нитевидного образца проявляется преппик А (487.0 эВ), расположенный ближе к главному максимуму В, чем преппики в эталонных образцах рис. 6. В то же время в обработанных нитевидных образцах преппики раздваиваются и немного изменяют энергетическое положение по сравнению с необработанными образцами (табл. 2). Оценивая распределение интенсивностей пиков в спектрах XANES нитевидных образцов  $SnO_2$ , отметим, что пик D в исходных и обработанных при 500 °C образцах имеет более низкую относительную интенсивность по сравнению с пиками В и С эталонных образцов с естественными оксидами. Повышение температуры обработки до 600 °C приводит к увеличению его интенсивности. Кроме того, следует обратить внимание на изменение спектра локали-

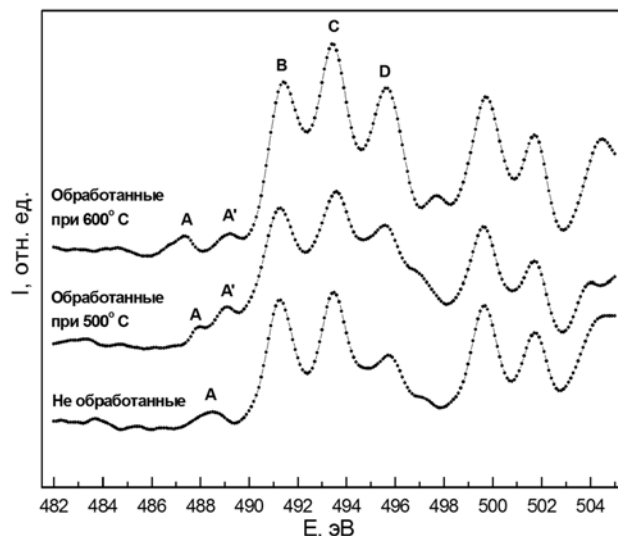


Рис. 7. XANES Sn  $M_{4,5}$  спектры образцов нитевидных кристаллов

зованных состояний в запрещенной зоне, выражающегося в появлении дополнительного преппика А' и в изменении энергетического положения обоих преппиков А и А' по сравнению с преппиком А естественных оксидов. Поскольку появление преппика А связывается с наличием вакансий в подрешетке кислорода, то любые изменения этих преппиков отражают изменения состояния дефектов в  $SnO_2$ .

На рис. 8 представлены XANES К-спектры поглощения кислорода эталонных образцов. Все спектры имеют общие черты, за исключением фольги с механически удаленным естественным оксидом. Этот спектр представляет собой наложение спектра остаточного атомарного и молекулярного кислорода, адсорбированного на щелях и дифракционных решетках канала. Основные спек-

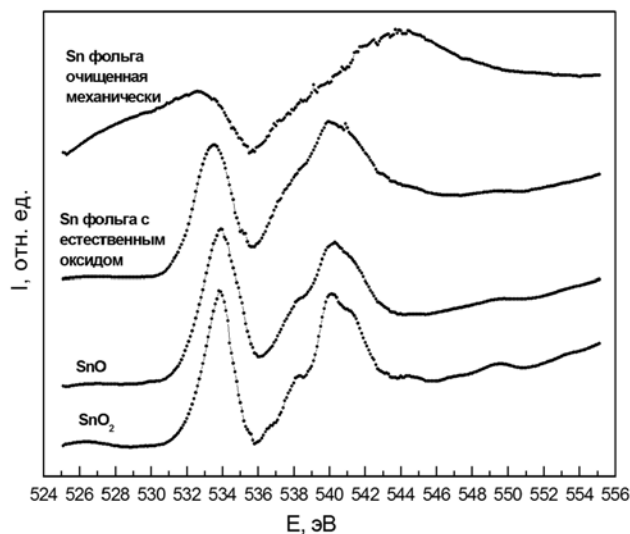


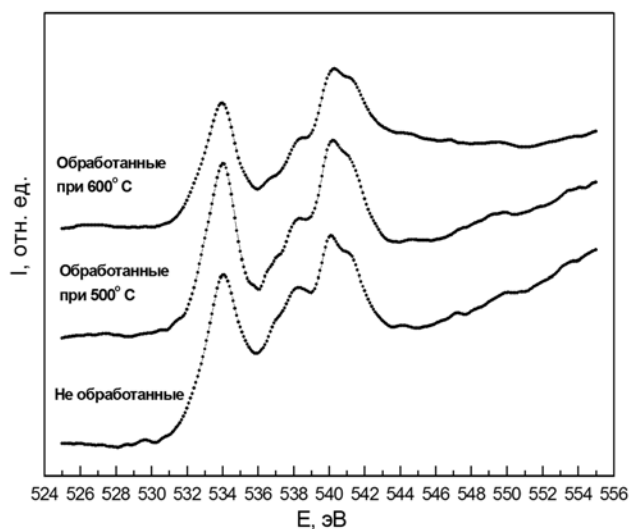
Рис. 8. XANES O-K спектры эталонных образцов

**Таблица 3.** Основные характеристики спектров поглощения О К краев

Образец	Энергия пиков поглощения, эВ		Ширина пика П1 на середине высоты, эВ
	П1	П2	
Sn с механически удаленным оксидом	-	-	
Sn с естественным оксидом	533.53	539.94	2.59
SnO	533.92	540.28	2.43
SnO <sub>2</sub>	533.85	540.12	1.73
Не обработанные	534.02	540.13	2.25
Обработанные при 500 С	534.04	540.20	1.99
Обработанные при 600 С	533.93	540.30	2.15

тральные особенности спектров эталонных образцов приведены в табл. 3. Следует отметить, что с увеличением степени окисления олова до SnO<sub>2</sub> тонкая структура спектров становится более четко выраженной. Размытость спектров в других образцах указывает на неоднозначность стехиометрического состава образцов.

На рис. 9 представлены XANES спектры поглощения кислорода необработанных нитей, и обработанных при различных температурах. По сравнению со спектрами эталонных образцов, которые представляли собой порошки или фольгу, спектры образцов кристаллов более контраст-



**Рис. 9.** XANES О-К спектры образцов нитевидных кристаллов

ны, и тонкая структура на них более выражена. Тем не менее, при увеличении температуры обработки в восстановительной аргон-водородной среде наблюдаются небольшое перераспределение интенсивностей между основными пиками, а также незначительное размытие тонкой структуры спектров. Основные спектральные характеристики спектров О К XANES представлены в табл. 3. Заметим, что по форме спектральных особенностей все спектры нитевидных образцов подобны спектрам диоксида олова SnO<sub>2</sub>.

Таким образом, из анализа спектров поглощения XANES олова и кислорода следует, что наиболее информативными и чувствительными к локальному окружению являются спектры поглощения олова. Зафиксированные в нитевидных кристаллах локализованные в запрещенной зоне вакансионные состояния изменяются не только интенсивность, но и энергетическое положение относительно эталонных спектров в процессе увеличения температуры восстановления. В то же время, тонкая структура спектров поглощения кислорода нитевидных кристаллов гораздо менее чувствительна к изменению стехиометрического состава диоксида олова.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, нами впервые получены края поглощения металлического олова от фольги с

механически удаленным оксидом  $M_5$  при 485.0 эВ и  $M_4$  при 493.4 эВ.

Кроме того, комплексное использование двух методов XPS и XANES дало возможность обнаружить изменение стехиометрического состава диоксида олова в нитевидных кристаллах от  $SnO_x$ , близкого к  $SnO$  по энергии связи в поверхностном слое  $\sim 1$  нм, до  $SnO_2$  с заметным числом вакансий в слое  $\sim 5$  нм, покрывающем нитевидные кристаллы нанометрового и субмикронного диаметров.

*Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.1272. Авторы работы выражают благодарность Директору и администрации Гельмгольца Центра Берлин, а также Координаторам Российско-Германского канала синхротрона BESSY II Гельмгольца Центра Берлин.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Domashevskaya E. P., Chuvenkova O. A., Kashkarov V. M., et al.* // Surf. Interface Anal. 2006. V. 38. № 4. P. 514—517.
2. *Турицев С. Ю., Юраков Ю. А., Рябцев С. В. и др.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007. № 1. С. 66—70.
3. *Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V., Yurakov Yu. A., et al.* // Thin Solid Films. 2007. V. 515. № 16. P. 6350—6355.
4. *Domashevskaya E. P., Yurakov Yu. A., Ryabtsev S. V., et al.* // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 2007. V. 156—158. P. 340—343.
5. *Домашевская Э. П., Рябцев С. В., Турицев С. Ю. и др.* // Журнал структурной химии. 2008. Т. 49. С. 84—95.
6. *Юраков Ю. А., Рябцев С. В., Чувенкова О. А. и др.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 6. С. 934—941.
7. *Zhang Y., Kolmakov A., Lilach Y., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 1923—1929.
8. *Ying Z., Wan Q., Cao H., et al.* // Applied Physics Letters 87. 2005. V. 113108. P. 113108—1—113108—3.
9. *Рябцев С. В., Домашевская Э. П., Шапошник Д. А. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. Т. 14. № 2. С. 239—242.
10. *Wagner R. S., Ellis W. C.* // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. № 5. P. 89—90.
11. *Рябцев С. В.* Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Воронеж, 2012. 273 с.
12. <http://www.alfa.com/ru/gp140w.pgm>
13. Russian-German Beamline at BESSYII. General layout, etc. [http://www.bessy.de/bit/upload/D\\_16\\_1A.pdf](http://www.bessy.de/bit/upload/D_16_1A.pdf)
14. *Crist B. V.* // XPS International Inc., 1999. V.1. [www.xpsdata.com](http://www.xpsdata.com)
15. *Batzill M., Diebold U.* // Progress in Surface Science. 2005. Vol. 79. P. 47—154.
16. *Kover L., Moretti G., Kovacs Z., et al.* // J. Vac. Sci. Technol. 1995. V. 13. № 3. P. 1382—1388.
17. *Shirley D. A.* // Physical Review. 1972. V. 55. P. 4709.
18. *Nagasawa Y., Choso T., Karasuda T., et al.* // Surf. Sci. 1999. V. 433—435. P. 226—229.
19. *Jerdev D. I., Koel B. E.* // Surf. Sci. 2001. V. 492. P. 106—114.
20. <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
21. *Jimenez V. M., Mejias J. A., Espinds J. P., et al.* // Surf. Sci. 1996. V. 366. P. 545—555.
22. *Barreca D., Garon S., Tondello E., et al.* // Surf. Sci. Spectra. 2000. V. 7. P. 81—85.
23. *Stohr J.* NEXAFS Spectroscopy. Springer. Berlin, 1996. P. 403.
24. *Baumann T. F., Kucheyev S. O., Gash A. E., et al.* // Adv. Mater. 2005. V. 17. P. 1546—1548.
25. *Thakur H., Kumar R., Sharma K. K., et al.* // AIP Conf. Proc. 2011. V. 1349. P. 613—614.
26. *Kucheyev S. O., Baumann T. F., Sterne P. A., et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2005. V. 72. P. 035404—1—035404—5.

*Чувенкова Ольга Александровна* — к.ф.-м.н., научный сотрудник каф. ФТТНС, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: [chuvenkova@phys.vsu.ru](mailto:chuvenkova@phys.vsu.ru)

*Домашевская Эвелина Павловна* — д.ф.-м.н., профессор, зав. каф. ФТТНС, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: [ftt@phys.vsu.ru](mailto:ftt@phys.vsu.ru)

*Рябцев Станислав Викторович* — д.ф.-м.н., зав. лаб. каф. ФТТНС, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: [ryabtsev@niif.vsu.ru](mailto:ryabtsev@niif.vsu.ru)

*Chuvenkova Olga A.* — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher of the Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: [chuvenkova@phys.vsu.ru](mailto:chuvenkova@phys.vsu.ru)

*Domashevskaya Evelina P.* — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: [ftt@phys.vsu.ru](mailto:ftt@phys.vsu.ru)

*Ryabtsev Stanislav V.* — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory, Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: [ryabtsev@niif.vsu.ru](mailto:ryabtsev@niif.vsu.ru)

*Юраков Юрий Алексеевич* — д.ф.-м.н., профессор, ФТТНС, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: Yurakov@phys.vsu.ru

*Yurakov Yurii A.* — Dr. Sci. (Phys.- Math.), Professor of the Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: Yurakov@phys.vsu.ru

*Высоцкий Денис Владимирович* — магистрант 1 курса каф. ФТТНС, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

*Vysocky Denis V.* — undergraduate student of the Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

*Вилков Олег Юрьевич* — аспирант, Научно-исследовательский институт физики им. В. А. Фока, Санкт-Петербургский государственный университет; e-mail: ol.vilkov@gmail.de

*Vilkov Oleg Yu.* — postgraduate student, V. A. Fock Institute of Physics, Saint-Petersburg State University; e-mail: ol.vilkov@gmail.de

*Овсянников Руслан* — PhD, научный сотрудник, Гельмгольц Центр Берлин; тел.: (473) 2208363, e-mail: ovyannikov@helmholtz-berlin.de

*Ovsyannikov Ruslan* — PhD, Researcher of the Helmholtz Zentrum Berlin; tel: (473) 2208363, e-mail: ovyannikov@helmholtz-berlin.de

*Турищев Сергей Юрьевич* — к.ф.-м.н., старший научный сотрудник каф. ФТТНС, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

*Turishchev Sergey Yu.* — Cand. Sci. (Phys.— Math.), Senior Researcher of the Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2406653, e-mail: tsu@phys.vsu.ru



## ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СВЕРХТВЁРДЫХ ЧАСТИЦ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

В. В. Шкатов, Ю. С. Шатов, И. С. Щеренкова

*Липецкий государственный технический университет, ул. Московская, д. 30, 398600 Липецк, Россия*

Поступила в редакцию 14.01.2013 г.

**Аннотация.** В работе рассмотрено влияние дисперсных частиц ультрадисперсного алмаза и вюрцитоподобного нитрида бора на структурообразование и эксплуатационные свойства износостойких композиционных электрохимических покрытий на основе хрома. Частицы ультрадисперсного алмаза и вюрцитоподобного нитрида бора в хромовых электролитических покрытиях измельчают кристаллиты хрома, снижают шероховатость поверхности, придают покрытию высокую твёрдость и износостойкость. Покрытия с ультрадисперсным алмазом обладают более высокой твёрдостью и износостойкостью по сравнению с покрытием с вюрцитоподобным нитридом бора.

**Ключевые слова:** ультрадисперсный алмаз, вюрцитоподобный нитрид бора, износостойкие покрытия, композиционные покрытия на основе хрома

### ВВЕДЕНИЕ

Нанесение электрохимических хромовых покрытий является одним из наиболее распространённых способов защиты металлических изделий от коррозии и абразивного изнашивания в процессе эксплуатации. Вместе с тем при повышенных нагрузках хромирование часто бывает малоэффективно. Одним из перспективных методов увеличения защитной способности электролитического хрома является создание композиционных электрохимических покрытий (КЭП), заключающееся в соосаждении металлической основы и упрочняющих дисперсных частиц второй фазы [1, 2].

Известно, что при добавлении дисперсных частиц в формирующееся электролитическое покрытие у покрытия происходит повышение тех свойств, которые характерны для вводимых частиц [1—3]. Особый интерес представляют КЭП с упрочняющими частицами, относящимися к классу сверхтвёрдых материалов, такими как ультрадисперсный алмаз (УДА) и вюрцитоподобный нитрид бора (ВНБ). Сверхтвёрдым материалам кроме высокой твердости присущи высокие износостойкость, теплопроводность, коррозионная устойчивость, низкий коэффициент трения [4]. Поэтому КЭП на основе хрома с УДА обеспечивают значительное повышение эксплуатационных свойств по сравнению с покрытиями из чистого электроли-

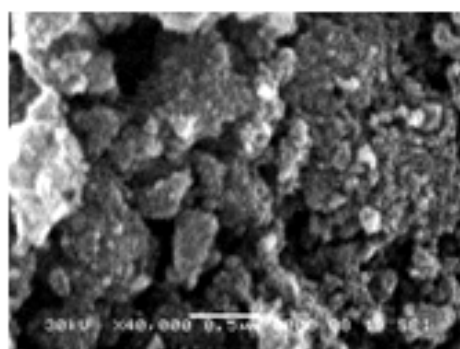
тического хрома [3, 5]. В настоящее время возможность использования ВНБ в электролитических хромовых покрытиях мало изучена. В работе [6] установлено повышение микротвёрдости и износостойкости КЭП на основе хрома с частицами ВНБ, но не рассмотрено влияние ВНБ на изменение структуры покрытия.

Целью настоящей работы является изучение влияния частиц ультрадисперсного алмаза и вюрцитоподобного нитрида бора на структуру, морфологию поверхности и эксплуатационные свойства электролитических хромовых покрытий.

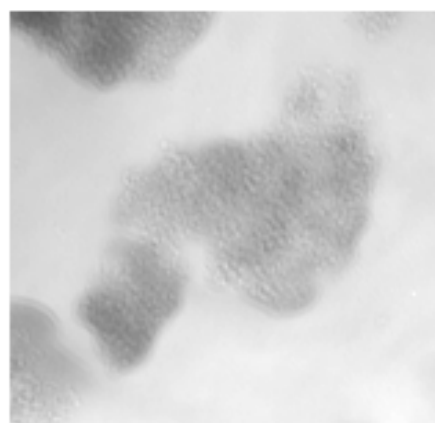
### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Алмазный порошок, применяемый при нанесении покрытий, получался при детонации смеси тротила и гексогена [7—10]. Получение порошка ВНБ генерировалось детонацией насыпного гексогена и смеси графитоподобного  $\alpha$ -ВН с добавками оксидов магния, кальция, алюминия [11, 12].

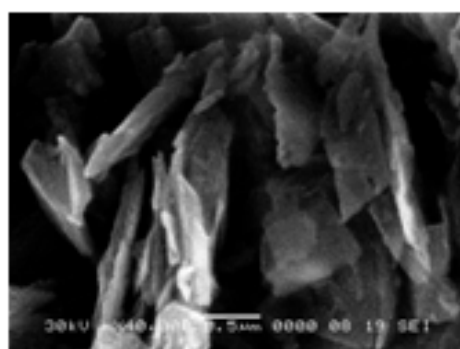
Композиционные электрохимические покрытия на основе хрома с порошками ультрадисперсного алмаза и вюрцитоподобного нитрида бора наносились в саморегулирующемся электролите сульфатного типа с содержанием 20 г/л УДА или 50 г/л ВНБ при температуре 60 °С и плотности тока 50 А/дм<sup>2</sup>. Режим электролитического синтеза КЭП соответ-



а



б



в



г

Рис. 1. Частицы порошков УДА: а)  $\times 40000$ ; б)  $\times 50000$ ; ВНБ : в)  $\times 40000$ ; г)  $\times 50000$

ствовал режиму получения твёрдого зеркального электролитического хрома (температура нанесения находилась в интервале  $45\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ , а плотность тока составляла  $30\text{--}70\text{ А/дм}^2$ ) [13—15]. Покрытия толщиной  $50\text{ мкм}$  наносились на образцы размером  $22\times 20\times 10\text{ мм}$  из стали 30.

Исследование алмазного порошка, порошка нитрида бора, экстракционных угольных реплик, снятых с КЭП, и определение размеров, количества и распределения частиц УДА и ВНБ в покрытиях проводилось с помощью электронного микроскопа ЭМВ-100БР и растрового электронного микроскопа JEOL 6380LV. Измерения включений в покрытиях производились на 100 полях зрения, объёмы выборок составляли по  $750\text{--}800$  включений на образец. Фазовый состав определялся на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA.

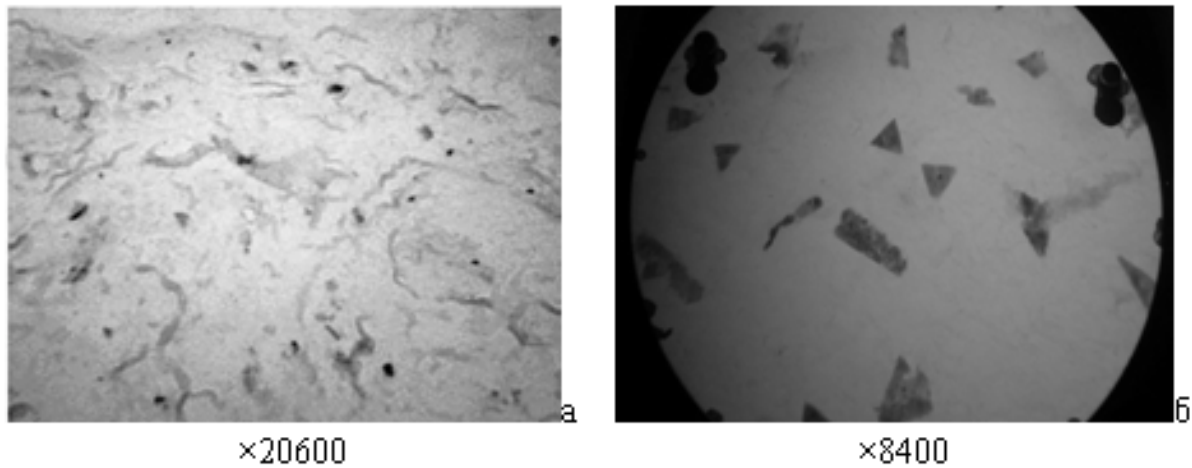
Морфология поверхности покрытий исследовалась методом растровой электронной микроскопии. Измерения шероховатости поверхности выполнялись с помощью атомно-силового микро-

скопа Solver P47 Pro на 10 полях зрения площадью  $(40\times 40)\text{ мкм}^2$  на образец.

Микротвёрдость покрытий измерялась на приборе ПМТ-3 с нагрузкой на индентор 1Н. Испытания износостойкости проводились на установке «Шлиф-2» с нагрузкой 7 Н и линейной скоростью вращения контртела  $5,5\text{ м/с}$  в месте контакта с образцом. В качестве контртела использовался круг из электрокорунда зернистостью  $6\text{--}10\text{ мкм}$ . Износостойкость определялась по величине потери массы за пройденное расстояние.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведённые исследования показали, что порошок УДА представляет собой частицы сферической формы диаметром от  $4$  до  $10\text{ нм}$ , которые, в основном, находятся в агломерированных скоплениях размером  $200\text{--}800\text{ нм}$  (рис. 1 а, б). Частицы ВНБ имеют вид гладких пластин с острыми краями размером от  $0,1$  до  $100\text{ мкм}$  и толщиной менее  $0,1$



**Рис. 2.** Частицы в хромовом покрытии: а) реплика КЭП с частицами УДА на основе хрома; б) реплика КЭП с частицами ВНБ на основе хрома

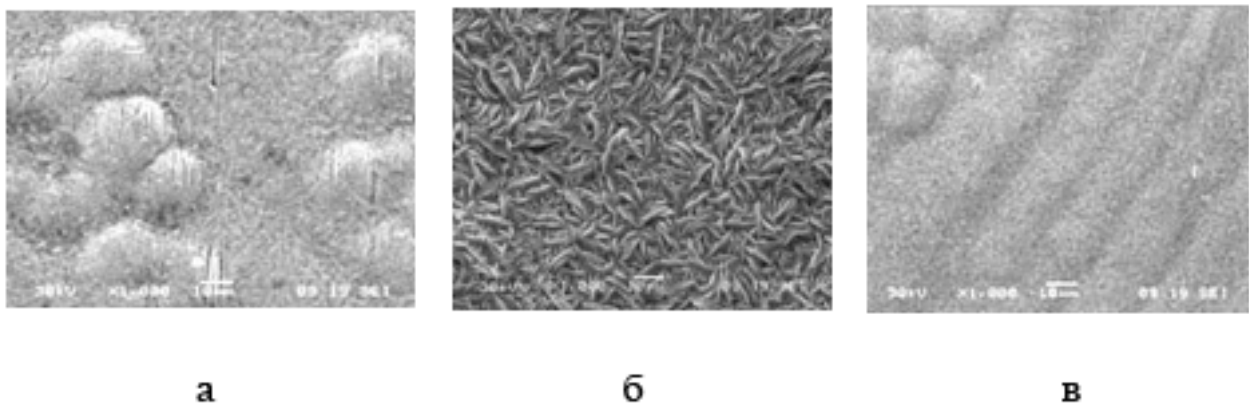
мкм (рис. 1 в, з). Рентгеновским качественным фазовым анализом установлено, что в порошке УДА помимо алмазной фазы присутствует графит и аморфная форма углерода. У порошка ВНБ побочные продукты синтеза не обнаружены.

В сформированных КЭП отсутствуют видимые дефекты (трещины, поры), присущие чистым электролитическим покрытиям. Покрытия имеют стабильную толщину. При введении в покрытие дисперсных частиц размер кристаллитов хрома уменьшается вследствие адсорбции частиц на растущих кристаллитах, что приводит к торможению их дальнейшего роста. При этом частицы являются центрами кристаллизации вновь образующихся кристаллитов. Это приводит к снижению количества пор и трещин в покрытии [2, 5, 16].

Исследования размеров, количества и распределения частиц УДА и ВНБ в покрытиях, проведён-

ные на экстракционных угольных репликах методом электронной микроскопии, позволили установить, что частицы УДА и ВНБ в композиционных покрытиях распределены относительно равномерно (рис. 2). В КЭП с УДА 80% включений имеют размеры менее 60 нм, средний размер включений УДА в покрытии составляет 32 нм, средняя плотность распределения включений в КЭП равна  $2,7 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$ . В КЭП с ВНБ 80% включений имеют размер до 1,5 мкм, средний размер включений ВНБ в покрытии составляет 1,14 мкм, средняя плотность распределения включений в КЭП равна  $4,4 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$ .

При металлографическом исследовании структуры КЭП определено, что при внедрении УДА в покрытие кристаллиты хрома измельчаются в 10—15 раз, и в 3—4 раза в присутствии частиц ВНБ. Уменьшение размера частиц облегчает захват их металлом за счёт микрошероховатости поверх-



**Рис. 3.** Поверхность электролитического хрома ( $\times 1000$ ): а) без наполнителей; б) с УДА; в) с ВНБ

**Таблица 1.** Показатели шероховатости в хромовых покрытиях с наполнителями

Вид покрытия	Высота неровностей профиля по десяти точкам $R_z$ , нм	Среднее арифметическое отклонение профиля $R_a$ , нм	Максимальная высота пиков $R_{max}$ , нм
Хром без добавок	421,7±21,1	55,9±2,8	847,7±42,4
КЭП с УДА	176,9±8,9	25,1±1,3	356,1±17,8
КЭП с ВНБ	63,0±3,2	5,2±0,5	122,8±6,2

ности покрытия. Следовательно, чем меньше размер частиц, тем больше их количество внедряется в КЭП, что сопровождается ростом и измельчением образующихся кристаллитов [1, 16].

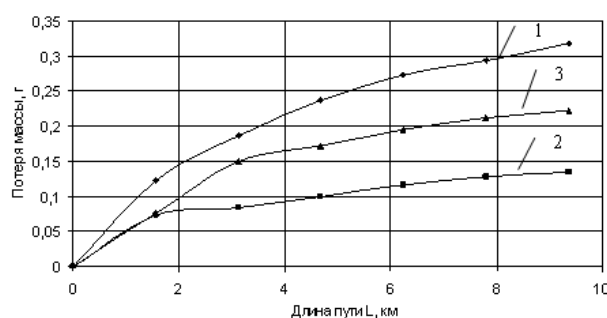
Покрытия из чистого электролитического хрома имеют типичную для него морфологию: ровную поверхность с глобулярными образованиями диаметром  $\approx 30$  мкм (рис. 3 а). КЭП с добавлением УДА обладают сильно развитой поверхностью, состоящей из мелких, «червеобразных» кристаллитов хрома длиной 5—15 мкм и шириной 1—2 мкм (рис. 3 б). При введении в электролит порошка нитрида бора на поверхности покрытия сохраняются глобулярные фрагменты, присущие чисто хромовым осадкам (рис. 3 в).

Выполненные на атомно-силовом микроскопе Solver P47 Pro измерения шероховатости поверхности покрытий показали (табл. 1), что наибольшая шероховатость наблюдается у покрытия из чистого электролитического хрома. Минимальные показатели шероховатости имеет поверхность покрытия с частицами ВНБ.

Микротвёрдость покрытий с частицами УДА в 1,4 раза (11,31 ГПа), а покрытий с частицами ВНБ в 1,3 раза (10,34 ГПа) выше по сравнению с покрытием из электролитического хрома без добавок (7,90 ГПа). Повышение микротвёрдости при введении частиц второй фазы обуславливается как измельчением кристаллитов хрома (зернограничное упрочнение), так и торможением дислокаций дисперсными частицами (дисперсионное упрочнение).

Испытания на износ показали, что введение в хромовое электролитическое покрытие дисперсных частиц вызывает значительное снижение величины износа как в области приработки, так и в области установившегося износа (рис. 4). Износостойкость покрытий с дисперсными частицами УДА выше, чем износостойкость покрытия с ВНБ. Более крупные частицы ВНБ, имеющие форму пластин с

острыми краями, являются эффективными концентраторами напряжений и способствуют охрупчиванию покрытия. Эффект охрупчивания в большей степени проявляется при испытании на износ по сравнению с измерениями микротвёрдости, где под индентором возникает напряжённое состояние, близкое к трёхосному сжатию, обеспечивающее максимальную деформационную способность материала [17].



**Рис. 4.** Износостойкость хромовых электролитических покрытий: 1 — хром без наполнителя; 2 — КЭП с УДА; 3 — КЭП с ВНБ

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Частицы УДА и ВНБ в хромовых электролитических покрытиях измельчают кристаллиты хрома, снижают шероховатость поверхности, придают покрытию высокую твёрдость и износостойкость. Частицы УДА более эффективно измельчают кристаллиты хрома в покрытии. При практически одинаковой твёрдости покрытий с УДА и ВНБ (различие 8,5%), износостойкость покрытий с УДА на 40% выше по сравнению с износостойкостью покрытия с ВНБ.

*Исследования выполнены в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы (мероприятие 1.4, XVI очередь, шифр лота 2012—1.4—12—000—2003, «Диагностика наноматериалов»).*

териалов и наноструктур», обобщенная тема проекта «Синтез и диагностика функциональных материалов») в Научно-образовательном центре «Синтез».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антропов Л. И., Лебединская Ю. Л. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника, 1986. С. 365.
2. Буркат Г. К., Долматов В. Ю. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 4. С. 685.
3. Шатов Ю. С., Козырь И. Г. // Известия высших учебных заведений. Чёрная металлургия. 1998. № 7. С. 55.
4. Шипило В. Б., Шишонок Н. А., Дутов А. Г. // Актуальные проблемы физики твёрдого тела: сборник статей к 40-летию ИФТТП НАН Беларуси и 90-летию его основателя академика Н. Н. Сироты. Минск, 2003. С. 650.
5. Попов, В. А., Детков П. Я. // Известия РАН. Серия физическая. 2005. Т. 69. № 4. С. 520.
6. Коробейников С. Н. Автореф. дис. ... канд. тех. наук. Липецк, 2000. 19 с.

7. Сакович Г. В., Петров Е. А., Брыляков П. М. // Доклады ДАН СССР. 1990. Т. 313. № 4. С. 862.
8. Лямкин А. Н., Петров Е. А. // Доклады ДАН СССР. 1988. Т. 302. С. 611.
9. Пат. 2109683 (1998) Российская Федерация // МПК С01В31/06. № 96103974/25.
10. Пат. 2046094 (1995), Российская Федерация // МПК С01В31/04, С01В31/06. № 93026920/26.
11. Лапшин А. В., Германский А. М., Богданов С. П. // Физика и химия стекла. 2004. № 2. С. 271.
12. Пат. 2026810 (1995) Российская Федерация // МПК: С01В21/064. № 4914996/26.
13. Мандич Н. В., Дэннис Д. К. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2002. № 1. С. 17.
14. Ващенко С. В., Соловьёва З. А. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1992. № 5—6. С. 45.
15. Аджиев Б. У. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1992. № 1—2. С. 28.
16. Сайфулин Р. С. Композиционные покрытия и материалы. М.: Химия, 1977. С. 272.
17. Золотаревский В. С. Механические свойства металлов. М.: МИСИС, 1998. С. 400.

---

*Шкатов Валерий Викторович* — д.т.н., профессор кафедры физического металловедения, Липецкий государственный технический университет; тел.: (4742) 307931, e-mail: shkatov@mail.ru

*Shkatov Valery V.*— Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Physical Metallurgy, Lipetsk State Technical University; tel.: (4742) 307931, e-mail: shkatov@mail.ru

*Шатов Юрий Семёнович* — к.т.н., доцент кафедры физического металловедения, Липецкий государственный технический университет; тел.: (4742) 307932, e-mail: kaf-fm@stu.lipetsk.ru

*Shatov Yuri S.*— Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Physical Metallurgy, Lipetsk State Technical University; tel.: (4742) 307932, e-mail: kaf-fm@stu.lipetsk.ru

*Щеренкова Ирина Сергеевна* — ассистент кафедры физического металловедения, Липецкий государственный технический университет; тел.: (4742) 307932, e-mail: okana.83@mail.ru

*Scherenkova Irene S.*— assistant of the Department of Physical Metallurgy, Lipetsk State Technical University; tel.: (4742) 307932, e-mail: okana.83@mail.ru