

INTERFACIAL REACTION OF CeO₂ FILMS WITH TEXTURED Ni-ALLOY SUBSTRATES

© 2013 G. A. Dosovitskiy¹, V. A. Amelichev², S. V. Samoilenkov², D. Eyidi³, B. Lacroix³, F. Paumier³, D. P. Rodionov⁴, R. J. Gaboriaud³, A. R. Kaul^{1,2}

¹Chemistry Department, Moscow State University, Leninskie Gory, 1/3, 119991 Moscow, Russia

²SuperOx Company, 143420 Moscow Region, Russia

³Pole Polytechnique de Recherche en Ingénierie, Matériaux et Energétique, Boulevard M. et P. Curie, BP 30179—86962, Chasseneuil CEDEX, France

⁴Institute of Metals Physics, Ural branch of RAS, S. Kovalevskaya str. 18, 620041 Ekaterinburg, Russia
e-mail: george.dos@gmail.com

Received 10.04.2013

Abstract. CeO₂ films were deposited on biaxially textured tapes of Ni-W and Ni-Cr-W alloys using MOCVD at 550 °C and subsequently treated in post-deposition annealing at 1000 °C and reducing atmosphere. Upon annealing of the films on the Ni-W alloy substrate, cube texture in the CeO₂ films was formed, and the oxide had an epitaxial interface with the Ni-W alloy substrate as shown by high resolution transmission electron microscopy. Similar annealing of the CeO₂ films on the Ni-Cr-W alloy substrate resulted in interaction of the oxide layer with the metal substrate leading to the formation of epitaxial NiO interlayer at the CeO₂/Ni-Cr-W interface.

Keywords: alloys, oxides, thin films, interfaces, chemical vapor deposition (CVD), epitaxial growth, annealing, electron microscopy, recrystallization, phase equilibria.

INTRODUCTION

Oxide films deposited onto textured metal substrates find application in the technology of high temperature superconducting (HTS) tapes based on RBa₂Cu₃O_{7-x} superconductors (R – rare earth element). The crucial requirement to making HTS materials with high critical current is to ensure oriented growth of HTS films, where all grains of the superconductor layer are crystallographically aligned with each other [1]. One of the most promising approaches to HTS tape fabrication is the RABiTS technology (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrates) [2]. Typically, epitaxial oxide buffer layers are deposited onto a metal substrate with {100} <010> biaxial texture, followed by the deposition of an epitaxial RBa₂Cu₃O_{7-x} (RBCO) superconducting layer. This approach has been adopted by American Superconductor Corporation for industrial production of HTS tapes [3].

Metal substrates made of non-magnetic alloys are of great interest because they allow avoiding hysteretic losses in AC applications of HTS tapes [4]. The Ni₉₅W₅ alloy, which is most widely used for RABiTS, has the Curie temperature (T_C) of 320 K [5], while in Ni-Cr alloys T_C could be reduced to 0 K and cube annealing texture can still be achieved [6]. Recently, there has

been certain success in preparing Ni-W alloy biaxially textured tapes with W content up to 9 at.% [7] with a T_C near 77 K, which is the highest temperature for practical applications of HTS tapes [8].

Ternary Ni-Cr-W alloys can be used for making non-magnetic substrates, since they combine several advantages such as sharp cubic annealing texture, mechanical strength and low T_C [9, 10]. However, one should take into account that Cr₂O₃ is stable at a much lower *p* (O₂) than WO₃ or NiO [11], so Cr-containing substrates get oxidized much easier at early stages of film growth than the pure Ni or conventional Ni₉₅W₅ substrates. This significantly limits suitable deposition conditions for oxide film growth on the Cr-containing metal alloy substrates.

Among many possible buffer layer materials, CeO₂ provides good crystal lattice match with the YBa₂Cu₃O_{7-x} superconductor [3]. There are considerations that crack-free CeO₂ layers with a thickness over 100 nm can serve as a single buffer layer, thus significantly simplifying the RABiTS technology, where three or more buffer layers are typically used [12, 13]. Epitaxial CeO₂ films on Ni-alloy textured substrates have been obtained by various techniques, such as thermal evaporation [12], magnetron reactive sputtering [14],

laser ablation [15], and solution deposition [13, 16]. It has been shown that $c(2 \times 2)$ surface superstructure consisting of sulfur atoms on top of the (001) Ni plane is important for the oxide epitaxial growth [15]. Some approaches include high temperature annealing of non-oriented or partially oriented as-deposited CeO_2 films in the presence of O_2 or H_2O vapor in order to develop sharp cube texture. Among these are in-situ post-annealing texturing (IPAT) [17], electrodeposition [18] and solution deposition techniques [13, 16].

Metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) is a suitable technique for the deposition of continuous CeO_2 layers onto Ni-alloy long tapes [19], the commonly used precursor being $\text{Ce}(\text{tmhd})_4$ ($\text{tmhd} = [(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]$). Epitaxial CeO_2 films on YSZ single crystal substrates have been grown by MOCVD using various other precursors [20], however, the growth rate in that case did not exceed 60 nm/hour. Some promising results were shown recently [21] in high growth rate laser assisted MOCVD of CeO_2 on sapphire substrates. Experiments on CeO_2 deposition onto single crystal substrates STO and YSZ showed that the increase of substrate temperature and $p(\text{O}_2)$ during the deposition helps the formation of a sharp (100) out-of-plane texture [22]. At the same time, in ref. [23] authors described the optimization of substrate temperature (462 °C) and $p(\text{O}_2)$ (~2.1 mbar) for the deposition of $\{100\} \langle 011 \rangle$ oriented CeO_2 layers onto a Ni textured substrate, but the resulting layer texture was not sharp enough. Sharp cube textured CeO_2 layers on Ni and Ni-alloy substrates were obtained using either deposition temperature above 800 °C [19] or $p(\text{O}_2)$ above 3 mbar [24, 25]. Such conditions are not suitable for the deposition onto Cr-containing alloy substrates prone to surface oxidation.

In this work we obtained CeO_2 films using low-temperature MOCVD on the Ni_{95}W_5 and $\text{Ni}_{88.6}\text{Cr}_{9.2}\text{W}_{2.4}$ biaxially textured alloy substrates, and studied the processes taking place in the films during post-deposition annealing.

EXPERIMENTAL

We used Ni_{95}W_5 biaxially textured substrates produced by Plansee GmbH (Germany) and $\text{Ni}_{88.6}\text{Cr}_{9.2}\text{W}_{2.4}$ biaxially textured substrates produced by SuperOx (Russia). The MOCVD growth of CeO_2 films was conducted in a laboratory scale deposition system with a hot wall reactor (Fig. 1). $\text{Ce}(\text{tmhd})_4$ was used as precursor, and its vapors were supplied into the reactor using a continuous feeding and evaporation system. The deposition system had the reel-to-reel tape transport capability, allowing the deposition of films onto

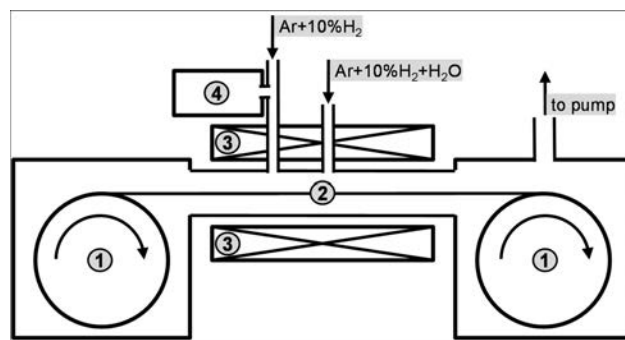


Fig. 1. MOCVD system used for the deposition of CeO_2 films: 1 — reels with metal alloy substrate tape; 2 — substrate tape; 3 — reactor furnace; 4 — precursor feeding system

moving tape. Typically we used 5 cm long pieces of substrate tapes, which were spot-weld spliced into reels of long transport tape. The deposition was carried out at 550 °C, in the atmosphere of $\text{Ar} + 10\% \text{H}_2$ at a total pressure of 15 mbar. Water vapor was injected into the reactor to facilitate the precursor hydrolysis; the water vapor pressure was maintained at around 0.5 mbar. After the deposition, the films were annealed at 1000 °C in the $\text{Ar} + 10\% \text{H}_2$ atmosphere at 5 mbar for 1 hour.

Film texture was characterized using X-ray diffraction (XRD) θ - 2θ scans and pole figures recorded with Rigaku SmartLab diffractometer, using $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.154$ nm. Electron backscatter diffraction (EBSD) for orientation mapping was performed using JSM 840A Jeol scanning electron microscope with EBSD Channel 5 analyzer (HKL Technology). Transmission electron microscopy (TEM) studies including high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) were also performed. Cross sectioned samples for TEM were prepared in the conventional way by the mechanical thinning and ion milling procedure. The samples were observed using Jeol 2200FS high resolution transmission electron microscope equipped with field emission gun operated at 200 kV. Images were taken in the bright field and dark field TEM modes, as well as in the HRTEM mode. Image processing, including Fourier transforms, was performed using Digital Micrograph software.

RESULTS

X-ray diffraction

Pole figures of the Ni-alloy substrates are shown in Fig. 2; they evidence sharp biaxial $\{100\} \langle 010 \rangle$ texture for both Ni_{95}W_5 and $\text{Ni}_{88.6}\text{Cr}_{9.2}\text{W}_{2.4}$ substrates.

θ - 2θ XRD patterns of as-deposited CeO_2 films on both substrates show mixed orientation, containing mainly (100) and (111) components, with small part

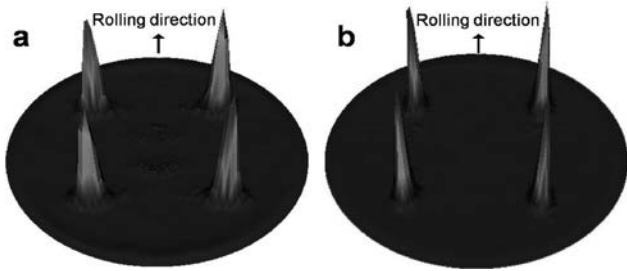


Fig. 2. (111) pole figures of Ni₉₅W₅ (a) and Ni_{88.6}Cr_{9.2}W_{2.4} (b) alloy substrates

of (110) and (311) orientations (Fig. 3a, b) [26]. After additional annealing at 1000 °C, pure (100) texture was formed in the film on the Ni₉₅W₅ substrate (Fig. 3c), obviously due to the recrystallization of CeO₂. The out-of-plane misorientation was 9.0° in the rolling direction and 14.0° in the transversal direction, according to the rocking curves of the CeO₂ (200) plane; the in plane misorientation was 9.9° and 13.2°, respectively, according to the ϕ -scan of the CeO₂ (111) plane. XRD patterns of the films on the Ni_{88.6}Cr_{9.2}W_{2.4} substrate after annealing (Fig. 3d) were taken without monochromator for higher X-ray intensity. The patterns contained substrate peaks: Ni (200) peak, its satellites due to Cu K _{β} and W L _{α} radiation of the X-ray source, and Ni (111) peak; CeO₂ peaks corresponding to the (200), (111), (220), and (311) planes; CeCrO₃ peaks corresponding to the (100), (110), (111), (200), and (211) planes [27]; peaks corresponding to the WO₂ (011) plane [28] and hexagonal modification of WO₃

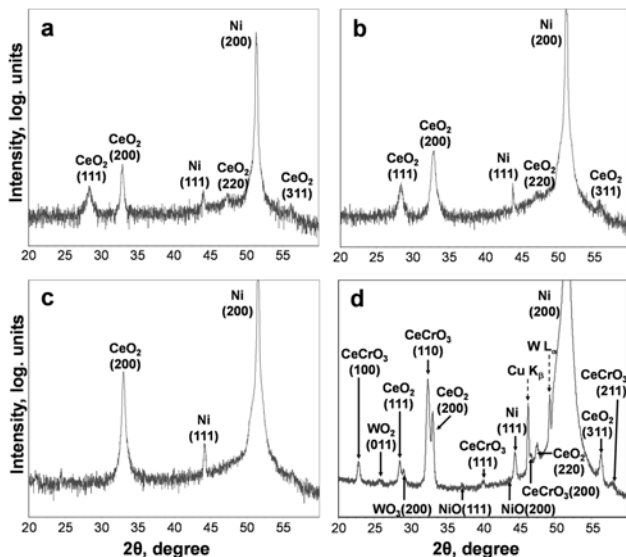


Fig. 3. θ - 2θ XRD patterns of CeO₂ films: a) on Ni₉₅W₅ substrate and b) on Ni_{88.6}Cr_{9.2}W_{2.4} substrate right after the deposition; c) on Ni₉₅W₅ substrate and d) on Ni_{88.6}Cr_{9.2}W_{2.4} substrate after post-deposition annealing at 1000 °C

(200) [29]; as well as two weak peaks corresponding to the NiO (111) and (200) planes [30].

EBSD and TEM of CeO₂ / Ni₉₅W₅ films

According to EBSD data, after annealing at 1000 °C the CeO₂ layer on the Ni₉₅W₅ substrate contained over 97% of cube textured grains with {100} <011> orientation relative to the substrate. As it can be seen from the orientation map in Fig. 4 a, the CeO₂ layer consisted of 10–20 μ m orientation domains that matched the size and shape of the substrate grains (Fig. 4b), indicating that the CeO₂ domains inherit

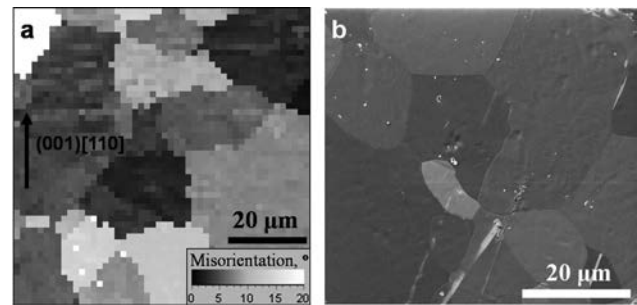


Fig. 4. a) EBSD orientation map of a cube-textured CeO₂ film on the Ni₉₅W₅ substrate; image edge is parallel to the tape rolling direction. Misorientation relative to the (001) [110] direction is shown. b) SEM picture of the surface of the Ni₉₅W₅ cube-textured substrate.

the orientation of the underlying substrate grains. In dark-field TEM images (Fig. 5) a 100 nm thick CeO₂ layer with no sharp grain boundaries could be seen (Fig. 5), suggesting that the orientation domains had no coarse grain structure. However, we observed some contrast variations in the TEM image as well as on the orientation map, which we attributed to the fine grain structure of the orientation domains, where each domain was composed of many crystallites separated by low-angle boundaries.

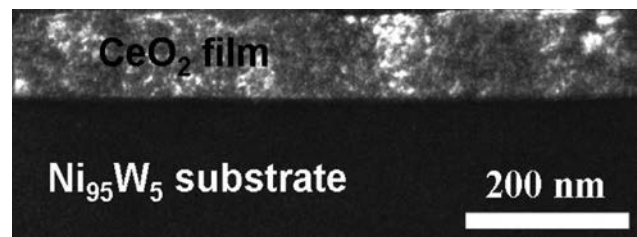


Fig. 5. TEM dark field cross-section image of a CeO₂ film on the Ni₉₅W₅ substrate.

CeO₂ and Ni₉₅W₅ formed a sharp and clear semi-coherent interface with no signs of interaction (Fig. 6a). Fast Fourier transform (FFT) from the substrate area

represented an fcc lattice with the [100] zone axis (Fig. 6b), while the FFT from the film area corresponded to an fcc lattice with the [110] zone axis (Fig. 6c); it was the evidence for the CeO_2 {100} <011> || {100} <010> Ni epitaxial relations.

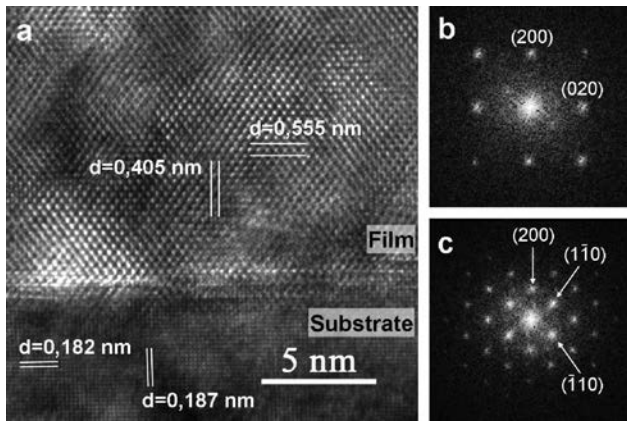


Fig. 6. a) HRTEM image of the $\text{CeO}_2/\text{Ni}_{95}\text{W}_5$ interface, b) substrate area FFT, c) film area FFT

TEM of $\text{CeO}_2/\text{Ni}_{88.4}\text{Cr}_{9.2}\text{W}_{2.4}$ films

TEM image of the CeO_2 film on the $\text{Ni}_{88.6}\text{Cr}_{9.2}\text{W}_{2.4}$ substrate after annealing at 1000 °C (Fig. 7) showed a strong contrast heterogeneity caused by phase heterogeneity.

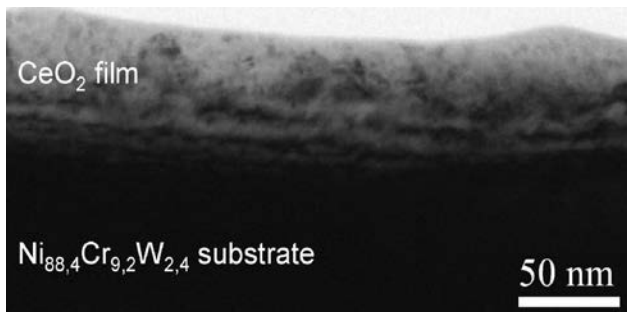


Fig. 7. TEM bright field image of the $\text{CeO}_2/\text{Ni}_{88.4}\text{Cr}_{9.2}\text{W}_{2.4}$ interface

The electron diffraction pattern of the interface area (Fig. 8) contained two sets of reflections corresponding to two co-oriented fcc lattices. One set of reflections corresponded to the $\text{Ni}_{88.6}\text{Cr}_{9.2}\text{W}_{2.4}$ alloy with a calculated lattice parameter of 0.348 nm. The other set had a lattice parameter of 0.418 nm and was ascribed to NiO, and the following epitaxial relations were established: NiO {100} <010> || {100} <010> Ni. The NiO reflections were slightly elongated in the tangential direction, revealing certain level of misalignment of the epitaxial NiO grains. The ring of reflections corresponding to the CeO_2 {111} diffracting planes

(with a calculated interplanar distance of 0.315 nm), which could also be seen on the diffraction pattern, was induced by the randomly oriented CeO_2 layer. Several reflections marked in Fig. 8 with small circles originated due to double diffraction from the $\text{Ni}_{88.6}\text{Cr}_{9.2}\text{W}_{2.4}$ and NiO lattices. It could be seen from the dark-field images (Fig. 8) that the NiO layer was located between the substrate and the CeO_2 layer. The diffraction pattern taken from the bulk of the film also demonstrated spots, which we identified as non-oriented polycrystalline CeO_2 and CeCrO_3 .

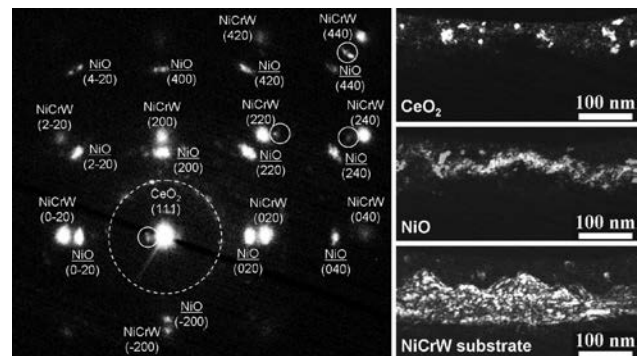


Fig. 8. Electron diffraction from the $\text{CeO}_2/\text{Ni}_{88.4}\text{Cr}_{9.2}\text{W}_{2.4}$ interface. Dashed circle marks the reflections of non-oriented CeO_2 . Marked with small circles are reflections due to double diffraction. Dark-field images of the substrate, CeO_2 film, and NiO interlayer are presented on the right

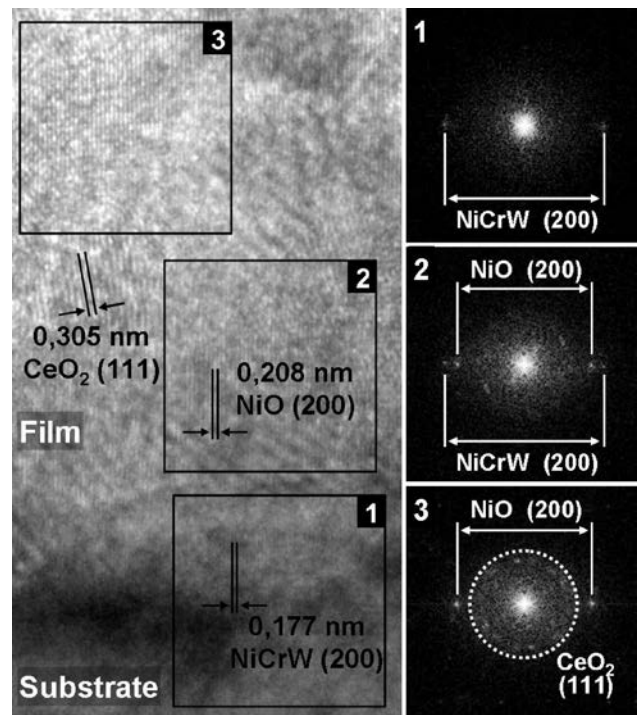


Fig. 9. HRTEM image of the $\text{CeO}_2/\text{Ni}_{88.4}\text{Cr}_{9.2}\text{W}_{2.4}$ interface (left) and FFT's of different regions (right)

We measured a number of interplanar distances on HRTEM images (Fig. 9), which corresponded to Ni_{88.6}Cr_{9.2}W_{2.4} (200), NiO (200), CeO₂ (111), CeO₂ (200), and CeO₂ (220). HRTEM results confirmed that the NiO layer grew epitaxially on the Ni_{88.6}Cr_{9.2}W_{2.4} substrate and separated it from the CeO₂ buffer layer.

DISCUSSION

The crystal lattice misfit values for the growth of CeO₂ on the Ni₉₅W₅ and Ni_{88.6}Cr_{9.2}W_{2.4} substrates are 7.8% and 7.9%, respectively. Despite this relatively large mismatch, heteroepitaxial recrystallization took place in CeO₂ on Ni₉₅W₅ after annealing at 1000 °C, whereby CeO₂ acquired epitaxial orientation, as proved by XRD and TEM. Analogous epitaxial recrystallization of CeO₂ upon post-deposition high temperature annealing had been demonstrated earlier for CeO₂ films on single-crystal R-cut Al₂O₃ substrates [31]. At the same time, when we annealed CeO₂ films on the Ni_{88.4}Cr_{9.2}W_{2.4} substrates in reducing atmosphere (Ar + 10% H₂), substrate oxidation took place leading to the formation of the NiO reaction layer while the CeO₂ layer remained poorly oriented.

The formation of the NiO layer at the interface of CeO₂ and Ni-alloy has been described in the literature for laser deposited films [32, 33]. The authors in ref. [32] used the Ni-Cr-W and Ni-Fe alloys as substrate materials, and determined the NiO layer on the Ni-Cr-W substrate by analyzing FIB images, although no NiO diffraction peaks were revealed by XRD. Pure Ni substrate was used in ref. [33]; the authors showed by TEM that the NiO layer inherited the substrate texture. The authors of both papers concluded that NiO formed not during the deposition of the CeO₂ layer itself, but during the deposition of subsequent layers, which was carried out under oxidizing conditions. Oxygen could reach the metal substrate by either solid state diffusion through the CeO₂ layer due to the high oxygen diffusivity of CeO₂ [34], or gas diffusion through microcracks in the CeO₂ layer. In ref. [35] the authors reported the formation of NiO and NiWO₄ at the interface between the textured Ni-W alloy substrate and the Y₂O₃ buffer layer. The authors suggested substrate oxidation during the YBCO layer processing under oxidizing conditions to be the most likely cause of that behavior.

In this work we performed the CeO₂ deposition on the Ni-W and Ni-Cr-W alloy substrates and the post-deposition film annealing under strongly reducing conditions. We found no traces of the Ni₉₅W₅ substrate oxidation, while the oxides of all metal substrate components were found when CeO₂ on the Ni_{88.4}Cr_{9.2}W_{2.4} substrate was annealed. The key difference between

the two substrates is the presence of Cr in the Ni-Cr-W alloy, whereas Cr forms an oxide at a much lower $p(\text{O}_2)$ than Ni and W (Table 1).

Table 1. Equilibrium oxygen pressure for metal oxide formation. Cr and W are considered as parts of alloys. The equilibrium oxygen pressure of oxygen-deficient cerium dioxide is provided as well

Equilibrium	at 550 °C	at 1000 °C	Reference
Ni/NiO $p(\text{O}_2)$ (bar)	$4 \cdot 10^{-22}$	$4 \cdot 10^{-11}$	[11]
Ni ₉₀ Cr ₁₀ /Cr ₂ O ₃ $p(\text{O}_2)$ (bar)	$1 \cdot 10^{-36}$	$3 \cdot 10^{-20}$	[11]
Ni ₉₅ W ₅ /WO ₃ $p(\text{O}_2)$ (bar)	$4 \cdot 10^{-24}$	$5 \cdot 10^{-10}$	[29]
CeO _{1.9} equilibrium $p(\text{O}_2)$ (bar)		$1 \cdot 10^{-15}$	[36]

The oxidation of the Ni-Cr-W substrate could occur for any or all of the three following reasons: (1) oxygen ion diffusion through the CeO₂ layer, or (2) oxygen gas diffusion through microcracks in the CeO₂ layer, or (3) direct reaction of Ni_{88.6}Cr_{9.2}W_{2.4} with CeO₂ during the annealing of the deposited layer at 1000 °C. The $p(\text{O}_2)$ generated during partial dissociation of CeO₂ is enough to oxidize chromium. The fact that no Cr₂O₃ was found in the oxidized metal substrate is in accordance with findings of Leonov et al. [37] that CeO₂ and Cr₂O₃ under reducing atmosphere react to form the CeCrO₃ perovskite. Indeed, using XRD we detected CeCrO₃ as the main substrate oxidation product in the CeO₂ / Ni_{88.6}Cr_{9.2}W_{2.4} samples annealed at 1000 °C.

Besides the CeCrO₃ oxide, W and Ni oxides were also found in the CeO₂/Ni_{88.6}Cr_{9.2}W_{2.4} samples. The oxygen partial pressure maintained during the sample annealing was not high enough for a direct oxidation of Ni or W, which is also supported by the fact, that no Ni or W oxidation occurred during the CeO₂/Ni₉₅W₅ sample annealing. We believe that Cr in the Ni-Cr-W alloy acted as a chemical pump, providing additional oxygen activity to enable the formation of NiO despite the low oxygen partial pressure annealing atmosphere. This process takes part at the early stage of low $p(\text{O}_2)$ oxidation of Ni-rich alloys containing chromium, and it has been described in the literature as the Dankov's model [38]. Nickel, as the major alloy component ($C_{\text{Ni}} \gg C_{\text{Cr}}, C_{\text{W}}$), creates a higher chemical potential gradient across the thin surface oxide layer ($d\mu_{\text{Ni}} >$

$d\mu_{Cr}$, $d\mu_W$), which results in Ni being the major species in the flux of metal atoms diffusing towards the alloy surface during its oxidation. It should be noted that the NiO layer grew epitaxially on the metal substrate, therefore, it must have gained some additional thermodynamic stability due to the epitaxial stabilization, which lowers the $p(O_2)$ limit for its equilibrium formation, as it happens, for instance, in $RNiO_3$ ($R = Pr, Nd, Sm, \text{ and } Gd$) on perovskite substrates [39]. This consideration could explain why NiO was located at the metal-oxide interface.

CONCLUSIONS

We have succeeded in transforming polycrystalline CeO_2 films with mixed orientation on textured Ni-alloy substrates into high-quality epitaxial films using recrystallization annealing at 1000 °C. This approach worked well on the $Ni_{95}W_5$ alloy substrates, where no film-substrate interaction was detected and a perfect $\{100\} \langle 010 \rangle$ texture developed in the CeO_2 layer. In the experiments with the $Ni_{88.6}Cr_{9.2}W_{2.4}$ alloy substrates, which contained easily oxidizing Cr, the substrates were oxidized with the formation of NiO epitaxial layer at the interface and $CeCrO_3$ as the main film-substrate interaction product.

Acknowledgements

We acknowledge the financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under contract No. 16.523.11.3008.

REFERENCES

- Hilgenkamp H., Mannhart J. // *Rev. Mod. Phys.* 2002. V. 74. P. 485—549.
- Goyal A., Norton D. P., Budai J. D. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69. P. 1795—1797.
- Rupich M. W., Li X., Thieme C. et al. // *Supercond. Sci. Technol.* 2010. V. 23. P. 014015.
- Clem J. R., Malozemoff A. P. // *Supercond. Sci. Technol.* 2010. V. 23. P. 034014.
- Sarma V. S., Eickemeyer J., Mickel C. et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. V. 380. P. 30—33.
- Rodionov D. P., Gervasyeva I. V., Khlebnikova Yu. V. et al. // *Phys. Met. Metallogr.* 2002. V. 93. P. 458—464.
- Eickemeyer J., Hühne R., Güth A. et al. // *Supercond. Sci. Technol.* 2010. V. 23. P. 085012.
- Sarma V. S., Eickemeyer J., Schultz L. et al. // *Scripta Mater.* 2004. V. 50. P. 953—957.
- Rodionov D. P., Dosovitskiy G. A., Kaul A. R. et al. // *Phys. Met. Metallography.* 2010. V. 109. P. 632—642.
- Tuissi A., Villa E., Zamboni M. et al. // *Physica C.* 2002. V. 372—376. P. 759—762.
- Richardson F. D., Jeffes J. H.E. // *J. Iron Steel Inst.* 1948. V. 160. P. 261—270.
- Gianni L., Baldini A., Bindi M. et al. // *Physica C.* 2005. V. 426—431. P. 872—877.
- Li G., Pu M. H., Sun R. P., et al. // *J. Alloys Comp.* 2008. V. 466. P. 429—434.
- Xiong J., Tao B. W., Qin W. F., et al. // *Supercond. Sci. Technol.* 2008. V. 21. P. 025016.
- Cantoni C., Christen D. K., Goyal A. et al. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2002. V. 689. P. E9.8.1-E9.8.6.
- Chen S., Wang S. S., Shi K. et al. // *Physica C.* 2005. V. 419. P. 7—12.
- Xiong J., Chen Y., Qiu Y. et al. // *Supercond. Sci. Technol.* 2006. V. 19. P. 1068—1072.
- Phok S., Bhattacharya R. N. // *Phys. Status Solidi A.* 2006. V. 203. P. 3734—3742.
- Stadel O., Schmidt J., Liekefett M. et al. // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2003. V. 13. P. 2528—2531.
- Wang A., Belot J. A., Marks T. J. et al. // *Physica C.* 1999. V. 320. P. 154—160.
- Zhao P., Ito A., Tu R. et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2011. V. 205. P. 4079—4082.
- Becht M., Morishita T. // *Chem. Vap. Deposition.* 1996. V. 2. P. 191—197.
- Lee H. G., Lee Y. M., Shin H. S. et al. // *Mat. Sci. Eng. B.* 2002. V. 90. P. 20—24.
- Kim H. J., Joo J., Ji B. K. et al. // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2003. V. 13. P. 2555—2558.
- Kim C. J., Kim H. J., Sun J. W. et al. // *Physica C.* 2003. V. 386. P. 327—332.
- Harwood M. G. // *Nature (London).* 1949. V. 164. P. 787.
- Wold A., Ward R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. V. 76. P. 1029—1030.
- Palmer D. J., Dickens P. G. // *Acta Crystallogr.* 1979. V. B35. P. 2199—2201.
- Blednov A. V., Gorbenko O. Yu., Rodionov D. P. et al. // *J. Mater. Res.* 2010. V. 25. P. 2362—2370.
- Barrett C. A., Evans E. B. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1964. V. 47. P. 533—533.
- Graboy I. E., Markov N. V., Maleev V. V. et al. // *J. Alloys Comp.* 1997. V. 251. P. 318—321.
- Tomov R. I., Kursumovic A., Kang D. J. et al. // *Physica C.* 2002. V. 372—376. P. 810—813.
- Sun E. Y., Goyal A., Norton D. P. et al. // *Physica C.* 1999. V. 321. P. 29—38.
- Tidrow S. C., Wilber W. D., Tauber A. et al. // *J. Mater. Res.* 1995. V. 10. P. 1622—1634.
- Leonard K. J., Goyal A., Kang S. et al. // *Supercond. Sci. Technol.* 2004. V. 17. P. 1295—1302.
- Tretyakov Yu. D. *Chemistry of non-stoichiometric oxides (hardcover)*. Moscow: Lomonosov MSU press, 1974. 364 p.
- Leonov A. I., Andreeva A. V., Shvaiko-Shvaikovskii V.E. et al. // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1966. V. 2. P. 517—523.
- Dankov P. D. // *J. Phys. Chem. (USSR).* 1952. V. 26. P. 753—758.
- Novojilov M. A., Gorbenko O. Y., Graboy I. E. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 76. P. 2041—2043.

Dosovitskiy Georgy A. — Ph.D., Researcher at Neo-Chem JSC, Moscow, Russian Federation

Amelichev Vadim A. — Ph.D., Researcher at SuperOx Company, Moscow, Russian Federation

Samoilenkov Sergey V. — Ph.D., Chief Technology Officer at SuperOx Company, Moscow, Russian Federation

Eyidi Dominique — Ph.D., Researcher at Pole Polytechnique de Recherche en Ingénierie, Matériaux et Energétique, Chasseneuil CEDEX, France

Lacroix Bertrand — Ph.D., Pole Polytechnique de Recherche en Ingénierie, Matériaux et Energétique, Chasseneuil CEDEX, France

Paumier Fabien — Ph.D., Researcher at Pole Polytechnique de Recherche en Ingénierie, Matériaux et Energétique, Chasseneuil CEDEX, France

Rodionov Dmitry P. — Dr.Sci., Leading Researcher at Institute of Metals Physics, Ural dpt. of RAS, Ekaterinburg, Russian Federation

Gaboriaud Rolly J. — Professor, Head of laboratory at Pole Polytechnique de Recherche en Ingénierie, Matériaux et Energétique, Chasseneuil CEDEX, France

Kaul Andrey R. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of laboratory at Chemistry Department, Moscow State University, Moscow, Russian Federation, Chief Scientist at SuperOx Company, Moscow, Russian Federation

RESEARCH HYDROXYAPATITE CRYSTALS AND ORGANIC COMPONENTS OF HARD TOOTH TISSUES AFFECTED BY DENTAL CARIES USING FTIR-MICROSPECTROSCOPY AND XRD-MICRODIFFRACTION

© 2013 P. V. Seredin¹, V. M. Kashkarov¹, A. N. Lukin¹, D. L. Goloshchapov¹, Al-Zubaidi Asaad Abdulhussein¹, Y. A. Ippolitov², Robert Julian³, Stephen Doyle⁴

¹Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, 394006, Voronezh, Russia

²Voronezh State Medical Academy, Studencheskaya st., 10, 394000, Voronezh, Russia

³Synchrotron Radiation Center 3731 Schneider Dr. Stoughton, WI 53589—3097

⁴Synchrotron Light Source ANKA, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

E-mail: paul@phys.vsu.ru

Received 31.05.2013

Abstract. Investigations of the intact dental enamel as well as carious-affected human dental enamel were performed in the work with the use of IR-spectromicroscopy and X-ray diffraction applying synchrotron radiation. Caries of enamel was shown to be characterized by an increase of the number of deformation and valence vibrations for N-C-O, N-H and C=O bounds, decrease of crystallinity index and by the absence of the preferable orientation of hydroxyapatite (HAP) crystals within the affected enamel. It indicates the presence of the destructive processes in the organic matrix of hard tooth tissues.

Keywords: hydroxyapatite, human dental enamel; caries; synchrotron radiation; XRD; FTIR.

INTRODUCTION

Biological composites are currently of a great interest for many research groups involved to the study of their properties, structure and functioning, attracting all kinds of modern methods of physical and chemical analysis of materials to it [1, 2]. A characteristic feature of biological composites is on the one hand their small size and on the other — versatility; due to a complicated hierarchy of their structure. Based on the analysis of scientific articles it can be argued that enamel and dentin of human teeth should be the focus of research into biological composites. This is not surprising, given that dental caries is a major problem in modern dentistry and one of the main research fields of the science. According to many researchers, resistance to dental caries is related to the structure and properties of hard tissues of the tooth.

Dental enamel is known to be the hardest human tissue. This allows it to withstand the impact of large mechanical loads while the tooth is performing its functions. It is well known that enamel consists by more than 90% of the mineral compounds (mainly hydroxyapatite — HAP $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, fluora-

patitea $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2]$, carbonated apatite et al.), by 1,2% — of organic compounds and referred to the bound water in the crystals and organic components as well as free water [3].

The data on the organic compounds contained in the mature enamel is rather provisional. G. Jenkins [4] presented the following numerical data on the content of organic compounds in the enamel of pre-molars and molars (% of dry solid matter): insoluble proteins — 0,3—0,4%, soluble proteins — 0,05%, fats — 0,6%, citrates — 0,1%. The most wide-spread proteins (about 90% of all the organic fraction) are hydrophobic proteins (amelogenins), enriched with amino acids and detected mainly in the immature enamel, characterized by a high concentration of proline, glutamic acid, leucine and histidine, 10% — are acidic proteins — enamelines, determined in a completely mature enamel, arranged in the interprism substance with a high molecular mass and characterized by a high concentration of aspartic and glutamic acid, serine and glycine [5].

Hard dental enamel is known to be in a state of permanent demineralization and remineralization; if the first kind of processes dominates over the second one, caries may appear. The development of the caries

process is accompanied by the formation of several different areas in the enamel: translucent zone, dark zone, caries core and superficial zone. For different stages of the development of the caries process, especially pigmented spot the content of protein within the lesion shows a third or fourth-fold increase and this spot can not transform into a carious cavity for several years, however, a considerable decrease in calcium and phosphorus is observed in this area, which is called demineralization. Prior to the appearance of the cavity within the hard dental tissue, the development of caries process is reversible and the structure of enamel can be recovered. Probably, just protein plays an important role in the processes of stabilization and reversibility of the processes of focal demineralization in hard dental tissues [6].

Organic matrix bound to the crystals and providing their growth and orientation during formation of the enamel is almost completely lost during maturation of dental enamel. It is preserved in the form of the finest 3D protein grid while its wires are arranged between the prisms. Recent investigations provided new data on the nature and functions of an organic matrix of the enamel. It was confirmed that its most important role is the stabilization of the buffer system providing the presence of the free calcium ions in this system [7]. It should be noted that organic components of the enamel matrix has been so far studied to a less extent than its mineral phase. Calcium-binding protein which is capable of depositing in the neutral medium in the presence of calcium ions is considered as the functional elementary block of the organic matrix in the enamel. Calcium-binding protein of the enamel and acid-insoluble protein both determine orientation of the crystals in enamel prisms and its structure. Significance of the protein for enamel has not been studied yet and a lot of scientists consider that it plays only a passive role in the enamel formation. However, there is a view that resistance to caries for the enamel depends not only on the content of inorganic components, but also on the amount of protein. "Protein grid" surrounding apatites of enamel prevents the contact of an acid with the apatite and also dampens its effect. Thus, the understanding of the processes taking place in the enamel both in its normal state as well as in the pathology condition is largely dependent on the knowledge of its constituents as well as on the connection between organic matrix and inorganic substance.

A number of investigations of the human teeth were previously performed, including studies into synchrotron radiation.

So, in the article [8] the early caries lesion in bovine tooth enamel was studied by two different X-ray

diffraction systems at the SPring-8 third generation synchrotron radiation facility. The simultaneous small- and wide-angle measurement with a microbeam is a powerful tool to elucidate the mechanisms of demineralization and remineralization in the early caries lesion.

The usefulness of integrated FTIR and XRD studies in evaluation of carbonated hydroxyapatite powders has been confirmed in the work [9].

As was shown in [10], microstructural studies of dental hard tissue can be performed using Raman microspectroscopy. It was concluded that microspectroscopy provides a cutting-edge high-resolution and non-destructive method for exploring the role of microstructure on the residual stress distribution within natural biocomposites.

However, only hard dental tissues were mainly studied predominantly in the powder-like form in the works [6, 11—12], which is really convenient for investigations with the use of powder diffraction technique, but in this case experiments can not be considered as pure ones.

Therefore, the study of the structure and chemical composition of the intact and caries-affected dental enamel will give a more profound understanding of original changes in the hard dental tissues. Since the surface of enamel at the initial stages of caries process is relatively small, the most convenient and useful method to carry out this kind of study will be microdiffraction of the X-rays which provides valuable and detailed data on the mineral content of as intact as caries-affected teeth. As for the study of organic substances of enamel, it seems reasonable to apply IR-Fourier spectromicroscopy that allows one to reveal the presence of organic (protein) components (protein ones) in the enamel.

OBJECTS AND METHODS OF INVESTIGATIONS

A sample of the tooth with caries lesion extracted from a patient according to orthodontic indications in a case of severe paradontosis was prepared as follows. First, the tooth was washed up in flowing water, removed dental deposit, after that its surface was dried with filter paper. Next the tooth was sawed up at a specialized device using a diamond disk under water cooling and as a result a plate was obtained with a the thickness of up to 1 mm. The prepared slice was stuck onto a glass plate with a the thickness of 2 mm using acrylic glue and then it was grinded and further polished applying diamond paste. Fig. 1a represents the photo of the analyzed sample.

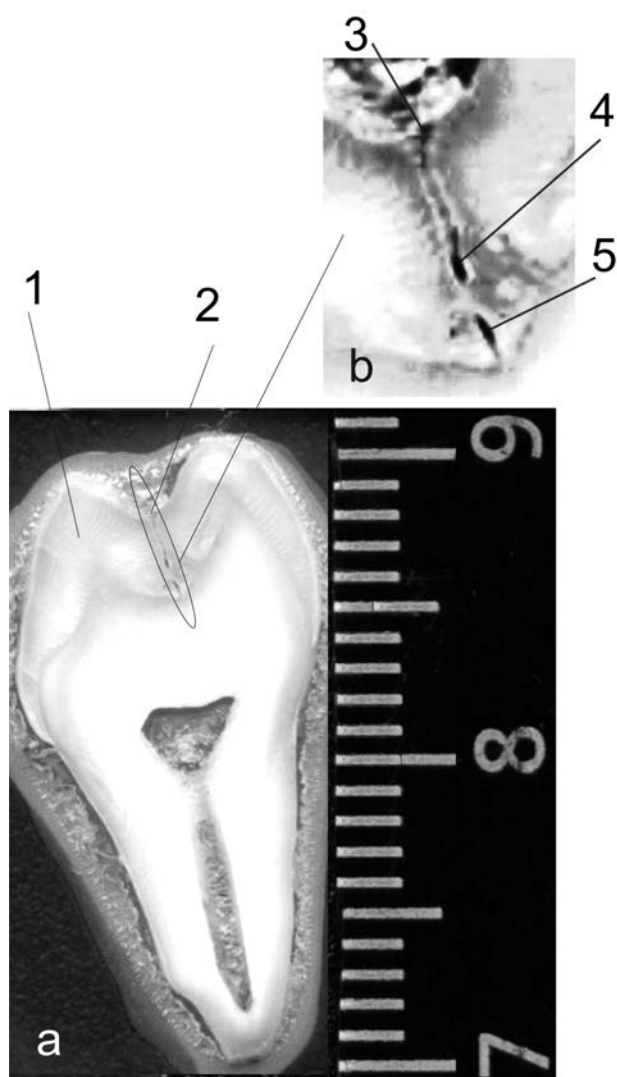


Fig. 1. Frontal slice of the tooth where the investigated areas are indicated. (Right scale in centimeters). a) Total view of the tooth b) the fissure carious canal. 1—5 are the points that were used for the study

At first we made the investigations at the Infrared Spectromicroscopy beamline of synchrotron SRC Aladdin, University of Madison, State of Wisconsin, USA, that operated within the range of 720 to 4000 cm^{-1} , with the use of Fourier spectrometer Thermo Fisher Scientific aligned with IR microscope. The size of a spot (horizontal x vertical) is 25 mm x 12 mm.

The area of the analyzed sample surface during a survey of IR-spectra with the use of microscope was 20 x 20 mm^2 . The study of microstructure of the dental tissue by X-ray microdiffraction was performed at ANKA-PDIFF beamline of ANKA synchrotron, Karlsruhe, Germany. The radiation source was 1.5T swivel magnet arranged at a synchrotron ring ($E_c = 6\text{keV}$). Monochromatic emission corresponding to copper $K\alpha_1$

radiation with a wavelength of $\lambda = 1.54032\text{\AA}$ was used in the experiments. Flux at sample position $\approx 2 \times 10^{10}$ ph/s/ mm^2 at 10 keV, based on 100 mA beam current and 0.1% bandwidth. Beam size at sample ≈ 0.5 mm (H) x 5 mm (V) (focused). In this case the analyzed area was 100x100 μm .

The points 1 and 2 of the figure 1 were used for obtaining of IR-reflection spectra, while the points 3—5 in the carious canal which are presented in the fragment 1, b were used for the microdiffraction study.

FTIR-spectromicroscopy

Application of IR-microscopes operating in the reflection mode as well as a high intensity of synchrotron radiation as a source of IR-emission allowed the scientists to make a rather successful analysis of the state of dental tissue by obtaining information from a small part of the polished surface [12] which is in fact an even flat surface. Using Kramers-Kronig relations, we have recalculated IR-reflection spectra obtained in the experiment involving IR-absorption spectra since in a number of works dealing with the analysis of IR-spectra for dental enamel IR-absorption spectra are usually presented [13—15]. Spectral range from 2000 to 900 cm^{-1} was selected for the detailed analysis since only in this region the main features determining the nature of dental enamel can be observed. The obtained results are presented in Fig. 2.

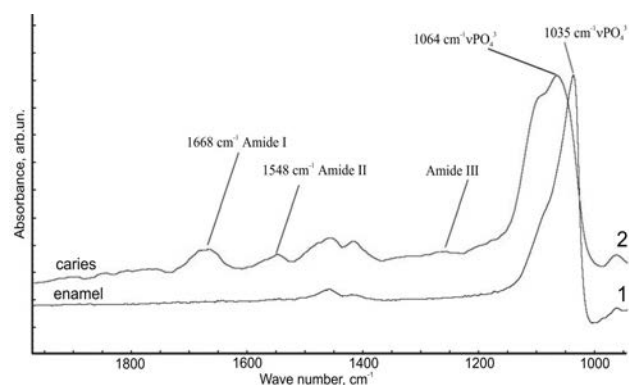


Fig. 2. IR-absorption spectra (1 — intact enamel, 2 — carious enamel)

As is seen from this figure, IR-absorption spectra obtained from the investigated sample involve absorption bands characteristic of the dental enamel. Absorption spectrum obtained from the part of healthy (intact) enamel (1) considerably differs from that of the part of enamel affected by caries (2). In this spectral range the main absorption band related to the stretching vibrations νPO_4^{3-} in the spectrum (1) has its peak at 1035 cm^{-1} ; it is rather narrow and has weakly expressed

“shoulder” in the short wavelength side. Two weak peaks besides this band can be quite easily seen at 1415 cm^{-1} and at 1450 cm^{-1} corresponding to the plane asymmetrical deformational vibrations δ as (CH_3). The bands of secondary amides — Amide I (ν ($\text{C}=\text{O}$) $1661.7\text{--}1664.2\text{ cm}^{-1}$), Amide II (δ (C-N) 1555.8 cm^{-1}) (mixed stretching-deformational vibrations of N-H and C-N bonds), Amide III (δ (NH) 1240.4 cm^{-1}) can be observed in the spectra of enamel affected by caries in addition to the bands related to inorganic constituents of a the tooth. Since the observed absorption bands are connected with the presence of amino acids in the dental tissue; and the chains of these acids form protein, the value of their integral intensity makes it possible to make a conclusion on the protein concentration. A quantitative characteristic of the relative concentration for the protein component in the dental tissue can be the ratio of the integral intensity of Amide I, Amide II and Amide III absorption bands to the value of the integral intensity of ν (PO_4^{-3}) band; that characterizes mineral (inorganic) component of the dental tissue. Calculations of this ratio were made with the use of spectral software system OMNIC. The obtained data is presented for clearness in the form of histograms in Fig. 3, a and 3, b.

Comparing the results of experimental investigations, we found a good coincidence of the absorption peaks positions with each other. It means that the obtained results are rather correct and they allow one to follow some specific regularities. For example, absorp-

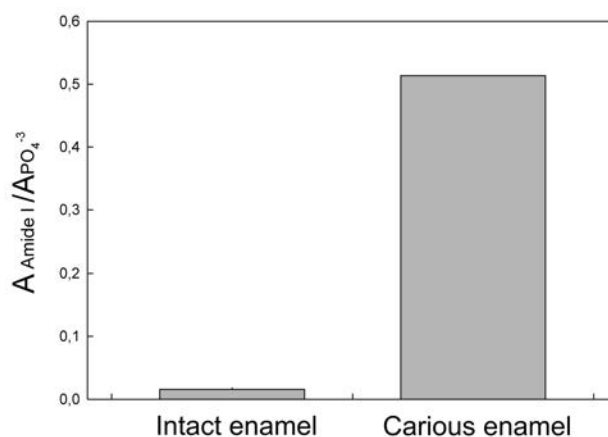


Fig. 3 a. Histogram $A_{\text{Amide I}} / A_{\text{PO}_4^{-3}}$

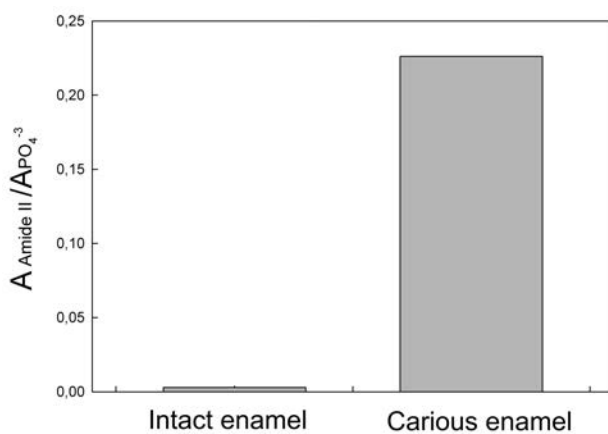


Fig. 3 b. Histogram $A_{\text{Amide II}} / A_{\text{PO}_4^{-3}}$

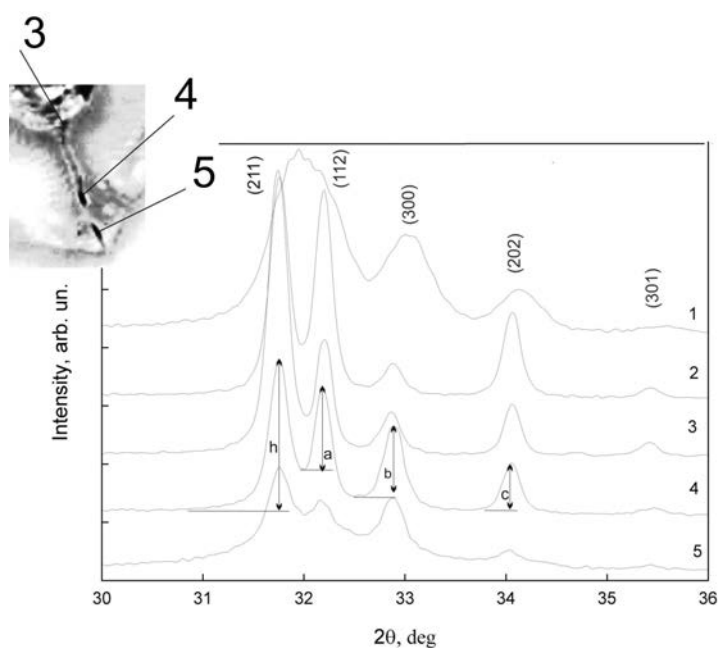


Fig. 4. The results for X-ray microdiffraction. 1 — Synthesised bio HAP [16]; 2 — Sound enamel (point 1, fig.1); 3—5 correspond to the points 3—5 in the carious canal are presented in the fragment 1, b were used for the microdiffraction study

tion bands related to the protein component (Amide I, Amide II) in all of the spectra are considerably smaller than those related to the mineral (inorganic) component. It can be clearly observed in the spectra as well as in the histograms. At the same time the areas of enamel affected by caries or those arranged in their vicinity are characterized by the highest content of organic component and the ratio of the component related with Amide I to that one connected with Amide II is approximately 2 : 1.

X-ray microdiffraction

The results of X-ray microdiffraction for the investigated samples obtained in the range of angles of

the most intensive lines in the spectrum of synthesized microcrystalline bioactive hydroxyapatite — (1), intact enamel — (2) and three points of caries proliferation with an increase in the depth: — (3) the beginning of fissure, (4) — the center of fissure, (5) — the bottom of fissure, respectively, are presented in Fig. 4.

The obtained experimental data suggests that Miller indices for the investigated materials correspond to synthetic Calcium Phosphate Hydroxide (Hydroxylapatite) $\text{Ca}_{9.868}(\text{PO}_4)_{5.586}(\text{OH})_{4.006}$ HAP. No any additional phases on the basis of calcium are present in the samples.

Using Rietveld method, we calculated parameters of the crystalline lattice for the analyzed areas of tooth. The data is presented in Table 1.

Table 1. The results of XRD-microdiffraction analysis

		Cell parameters		Texture index		Crystallinity index, CI	HAP crystal size, nm ± 5 nm
		a, Å ± 0.01 Å	c, Å ± 0.01 Å	R (300)	R (112)		
Synthesised bio HAP [16—18]		9.40	6.87	-	-	-	40
Sound enamel (Point 1, fig.1)		9.44	6.88	11.3	2.1	1.1	40
cariou-affected enamel (fig.1)	Point 3	9.44 (5)	6.88	10.6	4.7	0.5	35
	Point 4			3.16	2.6	1.3	40
	Point 5			2.35	2.9	0.6	30

As is seen from Fig. 4, hydroxyapatite crystallites in the different analyzed regions of the human dental enamel are characterized by a clearly defined preferable orientation that can be observed by the change of intensities for three most strong lines (211), (300), (112) in the X-ray diffraction patterns of the samples.

In order to make some quantitative estimations of the texture degree, one can use the value called texture index of a sample — R which can be determined by the ratio of intensities for the most strong lines $I(211)/I(300)$ and $I(211)/I(112)$ [11]. For the reference sample of hydroxyapatite in the powder form the ratio of intensities for the most strong lines in the diffraction spectrum is as follows $I(211)/I(300)=1.63$ and $I(211)/I(112)=1.94$.

Therefore, texture index can be calculated in the following way

$$R(300) = I(211)/I(300)/1.63$$

$$R(112) = I(211)/I(112)/1.94$$

If $R=1$, then crystallites of hydroxyapatite are distributed randomly, while $R>1$ or $R<1$ indicates at a preferable orientation of HAP crystals in the enamel and it means formation of the texture. Our calculations show that texture index R (300) for intact enamel is equal to 11.3 while for the points (3) — (5) in fissure canal it is 10.6, 3.16, 2.35 respectively (See Table 1).

In order to examine the changes in the structure of hard dental tissues during the development of carious process in the tooth, we can provide semi-quantitative estimations of these changes by analyzing the results of X-ray diffraction presented in Fig. 4 by introducing a crystallinity index proposed by Pearson et al [19]. According to this method, crystallinity index for hydroxyapatite crystals can be calculated with the use of diffraction peaks height $h = (211)$, $a = (112)$, $b = (300)$ and $c = (202)$. The main problem of the proposed technique lies in the correct separation of these peaks in the diffraction pattern. The height of the peak is measured as presented in Fig. 4 for diffraction from the area inside

a carious fissure: from maximum of the diffraction line to the minimum of the line intensity — hollow formed by two close lines (see Fig. 4). Thus, crystallinity index can be determined according to the following expression

$$CI = \frac{a + b + c}{h}$$

The calculated crystallinity index CI for the intact enamel takes the following value of 1.11, that coincides with that presented in [20], while for the points (3) — (5) in the carious fissure this index takes the values of 0.55, 1.28 and 0.62 respectively (See Table 1).

It is known that content of the ordered or, in other words, crystalline part of matter in the samples is proportional to the crystallinity index. So a decrease in the index means amorphization of HAP crystal. The obtained results allow one to make a conclusion that with an increase in the carious cavity size — in our case this is caries of dental enamel fissure — HAP crystals that are ordered in intact enamel along the direction perpendicular to dentine-enamel junction are randomly distributed with the depth of carious process in collagen matrix — protein network. This case corresponds to microcrystalline powder HAP. At the same time amorphization of hydroxyapatite crystal itself can be observed, which indicates its destruction.

Based on the experimental data, we can determine the size of hydroxyapatite crystals according to Scherrer formula:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

where D — is a size of crystallites, K — is a constant close to 0.9, λ — is a wavelength of characteristic radiation for copper 1.540598 \AA , b is a half-width of X-ray line (211) used for the analysis, θ is Bragg angle for (211) a crystal plane. The obtained results are presented in Table 1 HAP crystal size for intact enamel is of $\sim 40 \text{ nm}$; one can note that this size is reduced as under moving into fissure.

It should be noted that in [20] similar investigations of the hard dental tissues by X-ray microdiffraction are discussed; however, the size of HAP crystallites determined by the authors of the work considerably differs from that calculated in our studies. Probably, while determining the size of HAP crystallites in the enamel and dentine the authors of [20] made a mistake. It can be due to a low angle resolution of the plane X-ray detector used for obtaining of Debye patterns. Diffraction planes (211) and (112) merged into a common diffraction peak (it can be easily seen from the

plots presented in [20]) and the half-width of this peak was just used for the calculations of HAP crystal size.

Using the inverse calculation involving the Scherrer equation for determining the amount of hydroxyapatite crystals and the data of Xue et al. about the size of HAP crystals, we can determine the half-width of the diffraction lines used for the calculation. By comparing the calculated value of the diffraction peak half-width and experimental half-width of a picture in the paper [20], it can be seen that Xue et al. for its calculation erroneously used unresolved diffraction peak of (211) and (112) reflections, while needed to use a diffraction plane (211).

That is why it is so important to apply high-precision goniometer and detector with a high space resolution while analyzing low-symmetry crystal systems.

RESULTS

The results, presented above clearly demonstrate the difference between intact enamel and enamel under emerging carious fissure. A greater size of a crystal (40 nm), high texture and crystallinity indices as well as minimum of organics content — all this characterizes intact enamel and agrees with the up-to-date concepts on the structure of enamel and results of the works similar to our research [6, 11, 19, 20]. At the same time emerging of fissure caries is characterized by an increase in organics content in fissure canal according to the data of IR-spectromicroscopy [21, 22]. The analysis of the different points in fissure canal by X-ray microdiffraction showed a decrease in the sizes of HAP crystallites with the depth that can be due to specific features in the dental structure but also it may be the result of the carious process connected with diminishing crystallinity and texture indices.

CONCLUSIONS

Therefore, fissure caries of enamel is characterized by an increase in the number of deformation and stretching vibrations of N-C-O, N-H and C=O bonds, decrease in crystallinity and texture indices as well as by the absence of the predominant orientation of HAP crystals in the affected enamel; it means destructive disease in an organic matrix of hard tooth tissues. Due to subsurface demineralization, dental enamel crystals themselves are further destroyed.

Acknowledgements:

The work was carried out with the support of the Federal Target Program «Scientific and research pedagogical staff of innovative Russia » for 2009—2013, and the Russian Foundation for Basic Research.

This work is based in part upon the research conducted at the Synchrotron Radiation Center, University of Wisconsin-Madison, which is supported by the National Science Foundation under Award No. DMR-0537588.

We acknowledge Synchrotron Light Source ANKA for provision of beamtime at the PDIFF beamline and we would like to thank Dr. S. Doyle for his assistance in using lab PDIFF.

REFERENCES

1. Dunlop John W. C. and Fratzl Peter // Annu. Rev. Mater. Res. 2010. V. 40. P. 1—24
2. Maertena A., Zaslansky P., Mochales C. et. al. // Dental materials. 2013. V. 29. P. 241—251.
3. Bykov V. L. Histology and embryology of oral cavity organs of a human. Tutorial. St. Petersburg, 1998. P. 248.
4. Jenkins G. N. The physiology and biochemistry of mouth. 4-th Ed. Oxford, 1978. P. 599.
5. Goldberg M. // Int J Dev Biol. 1995. V. 39. P. 93—110.
6. Tiznado-Orozco Gaby E, Garcia-Garcia R and Reyes-Gasga J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 235408
7. Yamakoshi Y. // Arch Oral Biol. 2001. V. 46. P. 1005—1014.
8. Yagi N., Ohta N., Matsuo T. et. al. // Journal of Physics: Conference Series. 2010. V. 247. P. 012024.
9. Slosarczyka Anna, Paszkiewicz Zofia, Paluszkiwicz Czesława. // Journal of Molecular Structure. 2005. V. 744—747. P. 657—661
10. He Li-Hong & Carter Elizabeth A. & Swain Michael V. // Anal Bioanal Chem. 2007. V. 389. P. 1185—1192
11. Low It-Meng // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87 I. 11. P. 2125—2131.
12. Fried D., Wheeler C. R., Le C. Q. IR Spectromicroscopy of Laser Irradiated Dental Hard Tissues. www.als.lbl.gov/als/compendium / AbstractManager. 2003
13. Karlinsey Robert L., Mackey Allen C., Walker Emily R. et.al. // Journal of Dentistry and Oral Hygiene. 2009. V. 1 (4). P. 52—58.
14. Krutchkoff David J., Rowe Nathaniel H. // J. Dent. Res. 2009. V. 50. I. 6. P. 1589—1593.
15. Rey C., Combes C., Drouet C. et. al. // Materials Science and Engineering. C. 2007. V. 27. I. 2. P. 198—205.
16. Goloshchapov D. L., Kashkarov V. M., Rummyantseva N. A., Seredin P. V., et al. // Ceramics International. 2013. V. 39. I. 4. P. 4539—4549.
17. Goloshchapov D. L., Kashkarov V. M., Rummyantseva N. A., i dr. // Kondensirovannye sredy i mezhfaznyye granitsy. (CONDENSED MATTER AND INTERPHASES). 2011. T. 13. № 4. S. 427—441.
18. Kashkarov V. M., Goloshchapov D. L., Rummyantseva A. N., Seredin P. V., et al. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2011. V. 5. I. 6. P. 1162—1167
19. Person Alain, Bocherens Hervé, Saliège Jean-François, et al. // Journal of Archaeological Science. 1995. V. 22. I. 2. P. 211—221
20. Xue Jing, Zhang Linling, Zou Ling, et al. // J. Synchrotron Rad. 2008. V. 15. P. 235—238
21. Seredin P. V., Lukin A. N., Ippolitov Yu. A. // Nauchnye vedomosti BelGU. Seriya Meditsina. Farmatsiya. 2011. № 16 (11). V. 15/1 C. 104—109.
22. Ippolitov Yu. A., Lukin A. N., Seredin P. V. // Vestnik novykh meditsinskikh tekhnology. 2012. T. 19. № 2. S. 343—346.

Seredin Pavel Vladimirovich — к. ф.-м. н., с. н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; e-mail: paul@phys.vsu.ru

Kashkarov Vladimir Mikhailovich — к. ф.-м. н., доцент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: kash@phys.vsu.ru

Lukin Anatolii Nikolaevich — к. ф.-м. н., доцент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: alukin@phys.vsu.ru

Goloshchapov Dmitry Leonidovich — аспирант, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет

Seredin Pavel V. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University; e-mail: paul@phys.vsu.ru

Kashkarov Vladimir M. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: kash@phys.vsu.ru

Lukin Anatoly N. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: alukin@phys.vsu.ru

Goloshchapov Dmitry L. — postgraduate student, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University

Аль Зубайди Асаад Абдулхусейн — аспирант, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет

Ипполитов Юрий Алексеевич — к. м. н., доцент, кафедра терапевтической стоматологии, Воронежская государственная медицинская академия; e-mail: stomat@vmail.ru

Роберт Джулиан — научный сотрудник, Синхротронный центр университета Висконсин-Мадиссон, США

Стивен Дойл — научный сотрудник Синхротрона АНКА, Eggenstein-Leopoldshafen, Германия

Al-Zubaidi Asaad Abdulhussein — postgraduate student, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University

Ippolitov Yuri A. — Cand. Sci. (Medical), Senior Researcher, Associate Professor, Department of Dental Research, Voronezh State Medical Academy; e-mail: stomat@vmail.ru

Robert Julian — Cand. Sci. (Phys.— Math.), Senior Researcher, Synchrotron Radiation Center, Stoughton, WI, USA

Stephen Doyle — Cand. Sci. (Phys.— Math.), Senior Researcher, Synchrotron Light Source ANKA, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОБАЛЬТА И ТИТАНА С ТОНКИМИ ПЛЕНКАМИ ИХ ОКСИДОВ В ПРОЦЕССЕ ВАКУУМНОГО ОТЖИГА

© 2013 Н. Н. Афонин, В. А. Логачева, Ю. В. Герасименко, Э. А. Долгополова, А. М. Ховив

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: kcmf@vsu.ru

Поступила в редакцию 10.07.2013 г.

Аннотация. Исследованы пленочные системы кобальт — оксид титана и титан — оксид кобальта (толщиной ~ 200 нм), полученные магнетронным распылением металлов на кремниевую подложку с последующим термическим отжигом. Методами РОР, РФА и РЭМ установлено, что при вакуумном отжиге системы Co-TiO₂ диффузия кобальта в оксид титана носит реакционный характер и сопровождается встречной диффузией титана. При отжиге системы Ti-CoO титан проникает в оксид кобальта с формированием верхнего слоя сложного оксида CoTiO₃ кубической структуры.

Ключевые слова: тонкие пленки, магнетронное распыление, вакуумный отжиг, диффузия, концентрационные распределения, оксиды титана и кобальта.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые оксиды титана с примесями переходных металлов в последнее время привлекают внимание как перспективный материал для использования в спиновой электронике. Они демонстрируют чрезвычайное многообразие магнитных характеристик в зависимости от условий синтеза и термической обработки. Термодинамическая неравновесность этих пленок определяет возможность установления в них дальнего ферромагнитного порядка или возникновение сильно неоднородного многофазного состояния (суперпарамагнетика). Однако для обеспечения высокой степени поляризации носителей заряда в таких материалах важную роль призвана сыграть оптимизация их структурных характеристик [1—3].

Ферромагнетизм в пленках состава Co: TiO₂ при комнатной температуре впервые наблюдали в работе [4]. Пленки, полученные распылением металлических мишеней в атмосфере аргона и кислорода, проявляли полупроводниковый характер с энергией активации проводимости 27 мэВ и сопротивлением около 0.1 Ω·см [5]. При этом в формируемых пленках содержалось только несколько процентов кобальта [4, 6]. Количество примеси в решетке оксида ограничено пределом растворимости в твердой фазе и зависит от фазовой структуры. Пленки Co-TiO₂ в структуре анатаза получали методом молекулярно-лучевого [4, 6, 7]

и пульсирующего лазерного осаждения [8, 9]. Методом магнетронного распыления формировали пленки в структуре рутила [5].

В процессе синтеза магнитные примеси могут образовывать отдельные, например, антиферромагнитные фазы CoTiO₃ [10]. Таким образом, магнитные свойства могут меняться с фазовыми превращениями. [11].

В литературе остается открытым вопрос о природе ферромагнетизма пленок Co: TiO₂ — определяется ли он кластеризацией кобальта, или дефектами нестехиометрии оксидных пленок. Методом резерфордовского обратного рассеивания (РОР) исследовалось распределение кобальта по толщине пленки оксида титана и было показано, что атомы кобальта локализуются в основном вблизи поверхности пленок. Методом магнитно-силовой микроскопии было установлено, что кобальт при этом не вносит вклад в ферромагнетизм пленок [12]. Очевидно, что локальное скопление магнитной примеси в кластерах и на поверхности не может обеспечить эффективную поляризацию носителей заряда в полупроводнике. Поэтому задача стоит в получении пленок полупроводниковых оксидов, однородно легированных магнитными примесями. В настоящей работе синтез легированных оксидных пленок осуществлялся путем магнетронного распыления металла на кремниевую подложку, термического его оксидирования в потоке кисло-

рода, магнетронного распыления легирующего металла на образовавшийся оксид с последующим вакуумным отжигом. Цель работы — изучение механизмов взаимодействия металлов титана и кобальта с тонкими пленками их оксидов в условиях вакуумного отжига.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез пленочных систем Co-TiO₂ и Ti-CoO осуществляли на подложках монокристаллического кремния марки КЭФ 4.5 (100) магнетронным распылением металлов на пленки оксидов с последующим вакуумным отжигом.

Распыление пленок проводили при помощи модернизированной установки УВН-75М. Материалом катода служили металлические мишени с содержанием примесей не более 0.01%. Перед процессом распыления вакуумная камера откачивалась диффузионным насосом до остаточного давления 2.7×10^{-3} Па. Разряд возбуждался в аргоне марки ВЧ при давлении 13.3×10^{-2} Па. Параметры магнетронного распыления: для титана — напряжение разряда 380 В, сила тока 0.3 А, скорость 2,3 нм/с; для кобальта — напряжение разряда 420 В, сила тока 0.5 А, скорость 1.13 нм/с. Толщина пленок задавалась временем распыления и составляла от 50 до 100 нм.

Термоокисление металлических слоев осуществляли в кварцевом реакторе печи резистивного нагрева в потоке кислорода с расходом 30 л/ч для формирования оксида титана TiO₂ при T=773 К, а для получения оксида кобальта CoO при T=673 К в течение 30 минут.

Двухслойные системы металл-оксид подверглась вакуумному отжигу при остаточном давлении $P_{\text{ост}} = 3 \cdot 10^{-3}$ Па и температуре T = 773 К в течение 60 минут.

Распределение элементов по глубине определялось методом РОР [13] с использованием методики [14] на пучках протонов и однозарядных ионов гелия — 4 электростатического генератора ЭГ-5 в лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований. Полученные энергетические спектры рассеянных ионов численно анализировались с помощью компьютерных моделей с учетом условий измерений (энергии, заряда, массы ионов, угла падения ионов на поверхность образца, угла рассеяния и др.), а также потерь энергии ионов и их разброса по энергии при прохождении через слои исследуемой системы [15].

Рентгенофазовый анализ (РФА) пленочных систем проводили на дифрактометре ДРОН 4—07

в автоматическом режиме с шаговым перемещением 0.1° со временем экспозиции в каждой точке 1 с (CoK_α — излучение, $\lambda = 1.79021 \text{ \AA}$). Для расшифровки полученных дифрактограмм применяли таблицы картотеки JCPDS. Микроструктуру, толщину и элементный состав пленок изучали на сколах образцов в растровом электронном микроскопе JSM-6510 LV с разрешающей способностью в высоком вакууме 4 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограмма и микрофотография скола пленки системы Co-TiO₂ после магнетронного распыления, на которой отчетливо видны два слоя: верхний — кобальта толщиной 108 нм и нижний — оксида титана толщиной 74 нм. Метод РФА подтверждает существование в системе фаз металлического кобальта и оксида титана в структуре рутила.

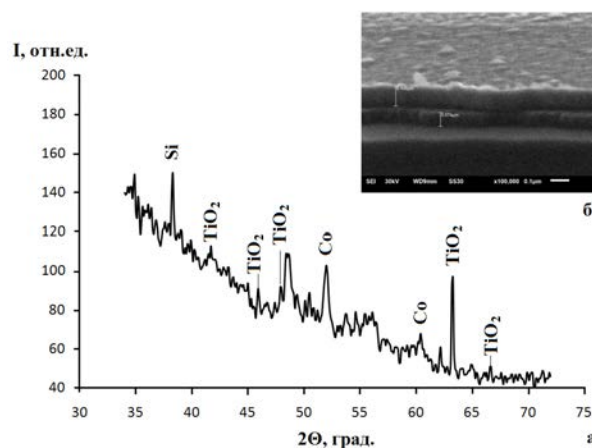


Рис 1. Дифрактограмма (а) и микрофотография (б) скола пленки системы Co-TiO₂ после магнетронного распыления кобальта на оксид титана

Анализ концентрационных распределений компонентов методом РОР показал, что процесс магнетронного распыления кобальта на оксид титана TiO₂ не приводит к перемешиванию слоев и взаимной диффузии компонентов. Между пленкой и подложкой кремния также наблюдается резкая межфазная граница без образования переходной по концентрации области (рис. 2).

Взаимная диффузия компонентов в системе Co-TiO₂ наблюдается при температуре отжига 773 К и приводит к формированию заметных переходных по концентрации областей на межфазных границах (МФГ) кобальт-оксид титана и оксид титана-кремний. На рис. 3 показаны эксперимен-

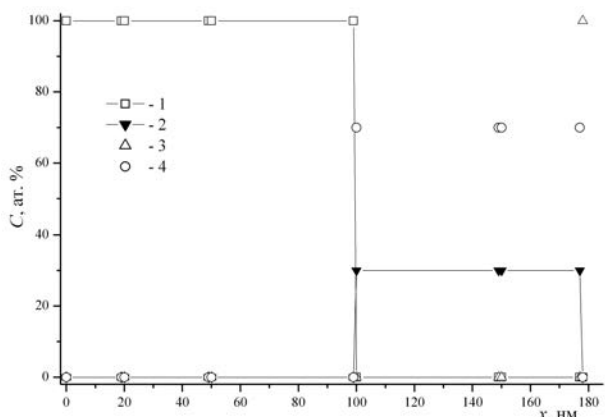


Рис. 2. Экспериментальные (РОР) (1—4) распределения по глубине относительных концентраций C кобальта (1), титана (2), кремния (3) и кислорода (4) после магнетронного распыления кобальта на оксид титана

тальные, полученные методом РОР, распределения концентраций компонентов после отжига при температуре 973 К. Формирование переходной по концентрации области на МФГ кобальт-оксид титана толщиной ~ 34 нм можно объяснить как результат взаимной диффузии титана из оксида титана в кобальт и кобальта в оксид титана. На МФГ пленка-подложка наблюдается диффузия кремния в слой оксида титана на глубину ~ 50 нм.

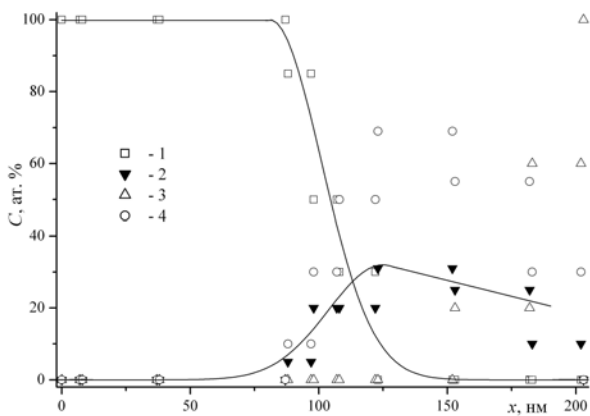


Рис. 3. Экспериментальные (РОР) (точки 1—4) распределения по глубине относительных концентраций C кобальта (1), титана (2), кремния (3) и кислорода (4) после вакуумного отжига при $T=973$ К системы Co-TiO_2

После отжига при $T=1073$ К по данным РФА формируется плёнка следующего фазового состава: металлический кобальт Co , интерметаллид Co_2Ti , оксид титана TiO_2 в структуре рутила и TiO моноклинной структуры, рис. 4 а. На микрофотографии

скола отчетливо видны два слоя — верхний толщиной 100 нм и нижний толщиной 76 нм.

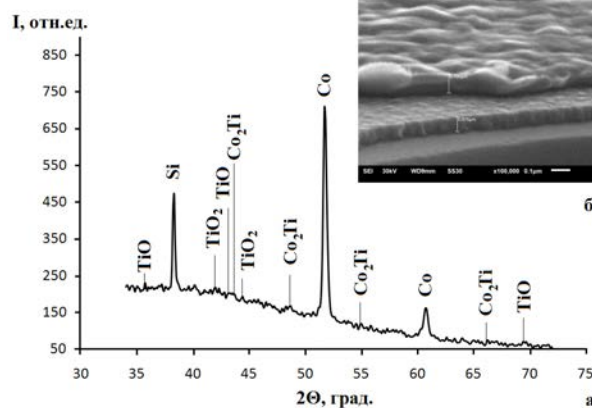


Рис. 4. Дифрактограмма (а) и микрофотография (б) скола пленки после вакуумного отжига при $T=1073$ К системы Co-TiO_2

Как следует из данных РОР (рис. 5), кобальт, проникая в плёнку оксида титана, восстанавливает титан до свободного, способного к миграции состояния. Титан диффундирует в пленку кобальта, формируя у внешней поверхности плёнки слой толщиной 60 нм с соотношением компонентов 80 ат.% Co и 20 ат.% Ti . В исходной плёнке оксида титана обнаруживается переменное количество кобальта, концентрация которого уменьшается от 67 ат.% до 2 ат.% к внутренней границе. На МФГ пленка-подложка в слое монооксида титана TiO толщиной 20 нм содержится до 70 ат.% кремния.

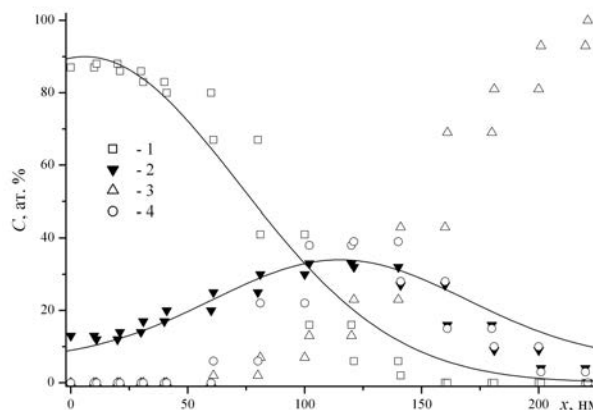


Рис. 5. Экспериментальные (РОР) (точки 1—4) распределения по глубине относительных концентраций C кобальта (1), титана (2), кремния (3) и кислорода (4) после вакуумного отжига при $T=1073$ К системы Co-TiO_2

Таким образом, полученная картина распределений компонентов в совокупности с данными РФА может быть объяснена реакционной диффузией кобальта в оксид титана и свободного титана в слой кобальта.

На рис. 6 представлены дифрактограмма и микрофотография скола пленки после магнетронного распыления титана на оксид кобальта. Методом РФА обнаружены фазы оксидов кобальта: CoO , Co_3O_4 , Co_2O_3 кубической структуры и металлического титана. Толщина пленочной системы Ti-CoO составила ~ 250 нм.

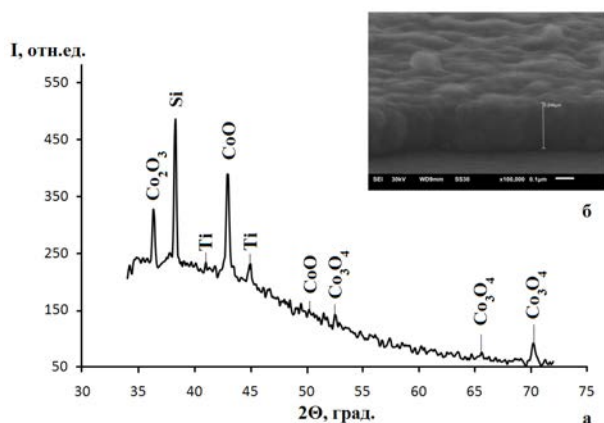


Рис. 6. Дифрактограмма (а) и микрофотография (б) скола пленки системы Ti-CoO после магнетронного распыления титана на оксид кобальта

Магнетронное распыление титана на оксид кобальта при формировании системы Ti-CoO также не сопровождается заметным перераспределением компонентов, рис. 7. Металлический титан имеет

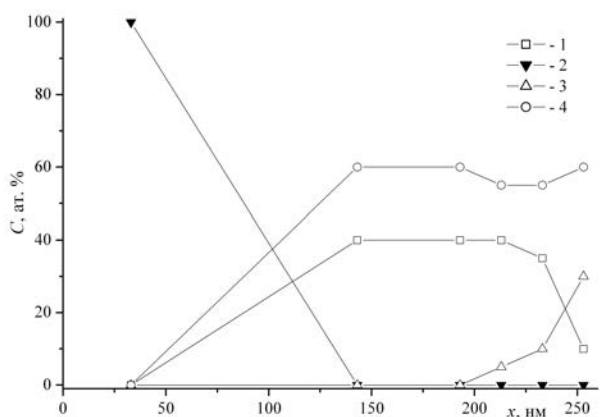


Рис. 7. Экспериментальные (РОР) (1—4) распределения по глубине относительных концентраций C кобальта (1), титана (2), кремния (3) и кислорода (4) после магнетронного распыления системы Ti-CoO

толщину ~ 33 нм и образует резкую границу со слоем оксида кобальта толщиной 90 нм.

В отличие от системы Co-TiO_2 металлический титан заметно проникает в слой оксида кобальта уже при температуре вакуумного отжига 673 К, рис. 8. Наряду с диффузией титана, происходит его окисление остаточным кислородом вакуума с формированием верхнего слоя нестехиометрического оксида титана Ti_2O_3 толщиной ~ 25 нм.

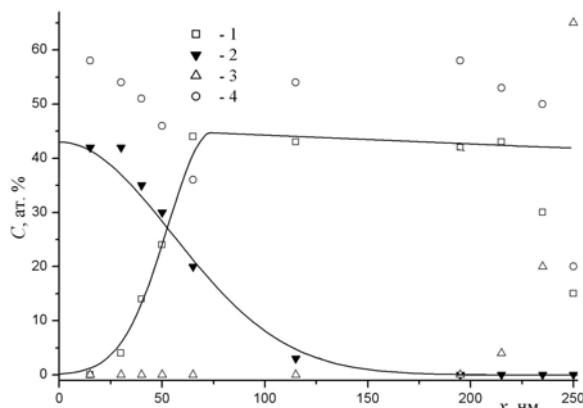


Рис. 8. Экспериментальные (РОР) (точки 1—4) распределения по глубине относительных концентраций C кобальта (1), титана (2), кремния (3) и кислорода (4) после вакуумного отжига при $T=673$ К системы Ti-CoO

При более высокой температуре отжига ($T=1073$ К) происходит твердофазное взаимодействие двух оксидов — титана и кобальта с формированием сложного оксида CoTiO_3 кубической структуры, что подтверждается данными РФА и РОР, рис. 9, 10. На рис. 9 б представлена микро-

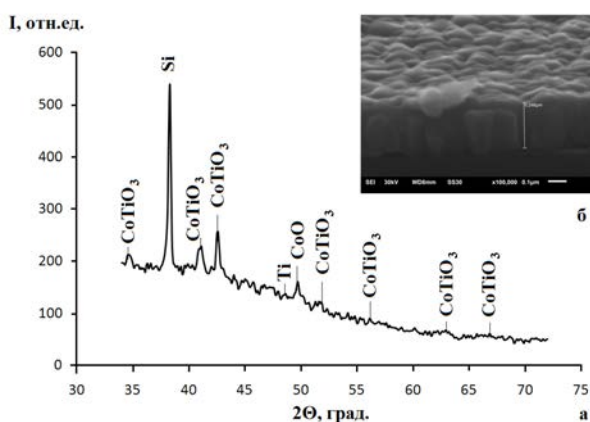


Рис. 9. Дифрактограмма (а) и микрофотография (б) скола пленки после вакуумного отжига при $T=1073$ К системы Ti-CoO

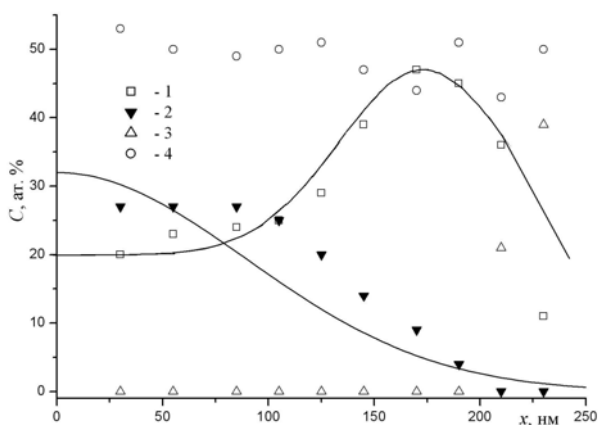


Рис. 10. Экспериментальные (РОР) (точки 1—4) распределения по глубине относительных концентраций C кобальта (1), титана (2), кремния (3) и кислорода (4) после вакуумного отжига при $T=1073$ К системы Ti-CoO

фотография скола пленки системы титан — оксид кобальта. На ней видно образование поверхностного слоя толщиной ~ 50 нм, в котором присутствуют титан и кобальт практически в равном соотношении, согласно данным РОР, с 50 ат.% кислорода. Этот слой лежит на оксиде кобальта толщиной 200 нм, легированном металлическим титаном.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом магнетронного распыления с последующим вакуумным отжигом были получены пленки кобальт — оксид титана и титан — оксид кобальта на монокристаллическом кремнии. Методами РОР и РФА установлено, что в системе Co-TiO₂ заметное проникновение кобальта в TiO₂ в условиях эксперимента начинается при температуре $T=973$ К. Диффузия кобальта в оксид титана имеет реакционный характер. Она сопровождается восстановлением титана из его оксида до свободного, способного к миграции состояния и диффузией его через слой кобальта к внешней границе пленки. При более высокой температуре вакуумного отжига ($T=1073$ К) этот процесс приводит к взаимодействию между двумя металлами с образованием на внешней границе слоя интерметаллида состава Co₂Ti.

При формировании системы Ti-CoO на кремнии диффузия титана в CoO в условиях эксперимента

заметно проявляется при более низкой температуре отжига — $T=673$ К, происходит без химического взаимодействия, практически не разрушая структуру оксида. Формирование сложного оксида CoTiO₃ кубической структуры происходит при температуре отжига 1073 К в результате твердофазного взаимодействия двух оксидов — титана и кобальта с образованием тонкого поверхностного слоя.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ (госконтракт № 13-03-97501 р_центр_а).

Результаты получены на оборудовании ЦКПНО ВГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стогний А. И., Паукевич М. В., Новицкий Н. Н. и др. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 9. С. 73—81.
2. Liu F., Ding P., Shi W. et al. // Chinese Journal of Aeronautics. 2007. V. 20. № 2. P. 162—167.
3. Domaradzki J., Borkowski A., Kaczmarek D. et al. // J. of Non-Crystalline Solids. 2006. V. 352. № 23—25. P. 2324—2327.
4. Matsumoto Y., Murakami M., Shono T. et al. // Science. 2001. V. 291. P. 854.
5. Pack W. K., Ortega-Hertogs R. J., Moodera J. S. et al. // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. № 10. P. 8093—8095.
6. Chambers S. A., Thevuthasan S., Farrow R. F. C. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 3467.
7. Kim J. Y., Park J.—H., Park B.—G. et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. P. 017401.
8. Shinde S. R., Ogale S. B., Das Sarma S. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 115211.
9. Kim D. H., Yang J. S., Lee K. W. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 2421.
10. Soo Y. L., Kioseoglou G., Kim S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 655—657.
11. Gemming S., Janisch R., Schreiber M. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 045204.
12. Hoa Hong Nguena, Prellier W., Sakai Joe et al. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 11. P. 7378—7380.
13. Комаров Ф. Ф. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. Минск.: Университетское, 1987. 256 с.
14. Вахтель В. М., Афонин Н. Н., Логачева В. А. и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 7. С. 33—36.
15. Sandrik R., Kobzev A. P., Shirokov D. V., et al. // Nuclear Instruments Methods in Physics Research B. 1993. V. 75. P. 392—396.

Афонин Николай Николаевич — д. х. н., профессор, старший научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208445, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

Afonin Nikolay N. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Senior Researcher of Technopark, Voronezh State University; tel: (473) 2208445, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

Логачева Вера Алексеевна — к. х. н., ведущий научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445; e-mail: kcmf@vsu.ru

Logachova Vera A. — Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher of Technopark, Voronezh State University; tel.: (4732) 208445, e-mail: kcmf@vsu.ru

Герасименко Юлия Владимировна — к. ф.-м. н., старший научный сотрудник, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208445, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

Gerasimenko Yuliya V. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Voronezh State University; tel.: (4732) 208445, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

Долгополова Эмма Александровна — к. х. н., старший научный сотрудник, Воронежский государственный университет; тел.: (910) 2470931, e-mail: emma@phys.vsu.ru

Dolgopolova Emma A. — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Voronezh State University; tel.: (910) 2470931, e-mail: emma@phys.vsu.ru

Ховив Александр Михайлович — д. ф.-м. н., д. х. н., профессор, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208445, e-mail: khoviv@vsu.ru

Khoviv Aleksander M. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Dr. Sci. (Chem.), Professor, Voronezh State University; (4732) 208445, e-mail: khoviv@vsu.ru

УДК 66.011

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ КАТИОНИТА КУ-2×8 С НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ГИДРОКСИДНОЙ ИЛИ СУЛЬФИДНОЙ АКТИВНОЙ КОМПОНЕНТОЙ

© 2013 А. Е. Бобылев¹, Е. В. Иканина¹, В. Ф. Марков^{1,2}, Л. Н. Маскаева^{1,2}

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, д. 19, 620002 Екатеринбург, Россия

²Уральский институт ГПС МЧС России, ул. Мира, д. 22, 620002 Екатеринбург, Россия

e-mail: boblv@e1.ru

Поступила в редакцию 15.04.2013 г.

Аннотация. С использованием матрицы сильноокислотного катионита КУ-2×8 проведен синтез композиционных сорбентов КУ-2×8 — Fe(OH)₃, КУ-2×8 — Sn(OH)₂, КУ-2×8 — CuS, КУ-2×8 — ZnS, КУ-2×8 — PbS. Исследована кинетика сорбции меди (II), цинка, кадмия из растворов их солей концентрацией 0.005 моль/дм³. Составлена математическая модель процесса сорбции меди композиционным сорбентом. Предложено объяснение процесса сорбции тяжелых цветных металлов на композиционных сорбентах с гидроксидной и сульфидной активной компонентой по механизму координационной сополимеризации.

Ключевые слова: композиционные сорбенты, катионит КУ-2×8, тяжелые цветные металлы, сорбция, гидроксид железа, сульфиды металлов, математическая модель сорбции, координационная сополимеризация.

ВВЕДЕНИЕ

Одними из главных источников загрязнения окружающей среды тяжелыми цветными металлами: медью, никелем, кадмием, цинком являются предприятия добывающего комплекса, а также гальванические производства и цеха приборостроительных предприятий по изготовлению печатных плат. Состав сбрасываемых ими сточных вод характеризуется сложным солевым фоном, затрудняющим очистку. Анализ литературы показывает, что применение в этом случае сорбционных методов не всегда дает хорошие результаты, в первую очередь, из-за низкой избирательности промышленных ионообменных смол [1, 2]. С другой стороны применение для этой цели гидроксидов и сульфидов металлов, обладающих выраженной селективностью к тяжелым цветным металлам [3—5], затруднено из-за отсутствия приемлемых методов гранулирования и неудовлетворительных гидродинамических, механических свойств этих материалов. В этой связи особую перспективу приобретают композиционные сорбенты, в которых ионит выступает в роли матрицы для активной диспергированной гидроксидной или сульфидной фазы.

Благодаря стабилизирующему действию пористого носителя диспергированная фаза в составе композита обладает развитой поверхностью, обуславливающей его высокую сорбционную способность, однако сведений о сорбентах такого типа в литературе недостаточно.

Бекреневым А. В., Пяртманом А. К., Холодкевичем С. В. [6, 7] были получены и исследованы композиционные сорбенты на основе гидратированных диоксидов марганца (IV) и циркония (IV), нанесенных на такие пористые носители как угли КАД и еловые опилки. Однако описанные образцы обладали недостаточной сорбционной емкостью. Ранее [8, 9] нами был синтезирован и исследован композиционный сорбент на основе сильноокислотного катионита Dowex Maraton C и гидроксида железа, показавший высокую сорбционную емкость при извлечении из водных растворов меди (II). Выраженная селективность сорбента, невысокая стоимость и физико-химические свойства, соответствующие эксплуатационным требованиям, предъявляемым к ионообменникам, обеспечивают привлекательность его использования. В продолжение этих работ авторами были проведены ком-

плексные исследования и разработаны условия получения ряда композиционных сорбентов на основе универсального катионита КУ-2×8 с включением в его состав гидроксидной или сульфидной активной компоненты.

Целью настоящей работы являлся синтез и исследование сорбционных свойств композиционных сорбентов на основе сильнокислотного катионита КУ-2×8 и гидроксидов железа (Ш), олова (И), сульфидов меди (И), цинка, свинца с составлением математической модели процесса сорбции меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовались композиции на основе сильнокислотного катионита КУ-2×8 и сформированных в его матрице гидроксидов железа (Ш) и олова (И), сульфидов меди (И), цинка и свинца. Для синтеза композиционных сорбентов использовался разработанный нами постадийный метод [8], который включает в себя на первой стадии сорбцию ионов металлов сильнокислотным катионитом КУ-2×8 до полного его насыщения, а на второй — формирование фазы гидроксида или сульфида металла в его объеме путем обработки ионита соответственно раствором щелочи или щелочным раствором тиокарбамида. Условия приготовления сорбента обеспечивали получение образцов с постоянными сорбционными свойствами и высокоразвитой рабочей поверхностью. Получение композиционных сорбентов и исследование их сорбционных свойств, проводили в динамических условиях в термостатированных стеклянных колонках сечением 0.785 см² с термостатирующей рубашкой, в которые предварительно загружалась подготовленная ионообменная смола массой 1 г. Паспортные данные базового катионита КУ-2×8 были следующими: функциональная форма — Na⁺; полная статическая обменная емкость не менее, ммоль/г — 1.0; диапазон размеров частиц, мкм — 351—1250; содержание рабочей фракции не менее, % — 96; коэффициент однородности — 1.7; насыпная масса, г/дм³—830.

В качестве рабочих растворов солей металлов при приготовлении композиционных сорбентов с гидроксидной составляющей КУ-2×8 — Fe(OH)₃ и КУ-2×8 — Sn(OH)₂ использовались соответственно хлорид железа (Ш) FeCl₃·6H₂O квалификации «ч» и хлорид олова SnCl₂·2H₂O (х. ч.). При синтезе сорбентов с сульфидной составляющей КУ-2×8 — CuS, КУ-2×8 — ZnS, КУ-2×8 — PbS применяли соответственно растворы сульфата меди CuSO₄·5H₂O (х. ч.), сульфата цинка ZnSO₄·7H₂O

(х. ч.) и ацетата свинца Pb(CH₃CCO)₂·3H₂O (х. ч.). В качестве источника сульфидной серы использовался раствор тиокарбамида CSN₂H₄ (ч. д. а.), который подщелачивался раствором NaOH (х. ч.) концентрацией 1 моль/дм³. Полученные композиционные сорбенты представляли гранулы сферической формы, окраска которых соответствовала цвету осажденных в их объеме фаз гидроксидов или сульфидов металлов. По данным химического анализа содержание в полученных сорбентах гидроксидной и сульфидной составляющих находилось в пределах 16÷20 масс.%.

Исследования кинетики сорбции проводили в температурном диапазоне от 25 до 75 °С методом динамических выходных кривых [10], применение которого позволяет считать концентрацию ионов металла в ядре потока постоянной. Рабочие растворы солей металлов, представляющие собой растворы сульфатов меди (И) (х. ч.), цинка (х. ч.) и нитрата кадмия (х. ч.) концентрацией 0.005 моль/дм³ фильтровали с объемной скоростью 1—2 мл/ (см²/мин) через слой сорбента высотой 2.7 см до выравнивания концентрации металла в исходном растворе и в фильтрате, который отбирали в мерные колбы и анализировали.

Для корректировки pH рабочих растворов использовали добавки NaOH и NH₄OH. Измерение pH проводили с помощью pH-метра «pH-121» с точностью 0.02 ед. Температурный режим процесса сорбции поддерживался с точностью ±1 °С за счет использования водяного термостата УТ-2. Концентрацию меди (И) в исходном растворе и фильтрате определяли объемным йодометрическим методом [11], концентрацию цинка (И) и кадмия (И) находили методом комплексонометрического титрования [11]. При исследовании кинетических закономерностей сорбции тяжелых цветных металлов на композиционных сорбентах изотермы сорбции получали в статических условиях при 30 °С и соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 250. Процесс проводили в колбе, помещенной в термостат, при перемешивании механической мешалкой со скоростью 150 об/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены значения полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) катионита КУ-2×8 и композиционных сорбентов КУ-2×8 — Fe(OH)₃ и КУ-2×8 — Sn(OH)₂ по меди (И), цинку и кадмию при различной величине pH исходного раствора. Видно, что сорбируемость металлов композиционными сорбентами во всех случаях

Таблица 1. Величины полной динамической обменной емкости катионита КУ-2×8, композиционных сорбентов КУ-2×8 — Fe(OH)₃ и КУ-2×8 — Sn(OH)₂ по меди (II), цинку, кадмию при различной величине pH исходного раствора

Металл	pH раствора	ПДОЕ, ммоль /г		
		КУ-2×8	КУ-2×8 — Fe(OH) ₃	КУ-2×8 — Sn(OH) ₂
Медь	5.1	1.77	2.14	1.79
	10.2	2.39	5.61	-
	10.7	1.92	4.69	-
	11.2	1.57	3.36	-
Цинк	5.5	1.85	2.08	1.91
	11.5	1.63	3.01	-
Кадмий	5.5	1.03	1.99	1.99
	11.8	1.17	2.53	-

превышает аналогичные величины для индивидуального катионита КУ-2×8. Особенно велики преимущества сорбента КУ-2×8 — Fe(OH)₃ при извлечении меди (II). Максимальное значение сорбируемости меди получено при сорбции из растворов с pH = 10.2. В диапазоне pH = 10.2÷10.7 композиционный сорбент КУ-2×8 — Fe(OH)₃ превосходит катионит КУ-2×8 по емкости — в 2.3—2.4 раза. Для композиционного сорбента КУ-2×8 — Sn(OH)₂ значительные различия в сорбируемости по сравнению с КУ-2×8 (примерно в 2 раза) установлены только для кадмия.

Обращает на себя внимание резкое увеличение поглощения меди композиционным сорбентом в щелочной среде, что связано с изменением ионного состояния металла в растворе. С увеличением щелочности среды емкости обоих сорбентов снижаются, что может быть объяснено возрастанием доли анионных и молекулярных форм меди.

По результатам химического анализа фильтратов превышение фонового содержания железа в них обнаружено не было. Выявленные различия в обменной емкости композиционных сорбентов и индивидуального катионита КУ-2×8 могут говорить о более развитой активной поверхности у первых, учитывая пористую структуру ионообменной смолы, внутри зерен которой произошло распределение дисперсной фазы гидроксида металла,

а также, возможно, об отличающемся механизме сорбции. Можно также предположить, что образовавшаяся в порах смолы сорбционно-активная фаза гидроксида металла исключает из процесса наиболее узкие поры ионита, способствуя переводу процесса преимущественно в кинетическую стадию. Это подтверждают не только S-образный вид выходных кривых сорбции металлов (см. рис. 1),

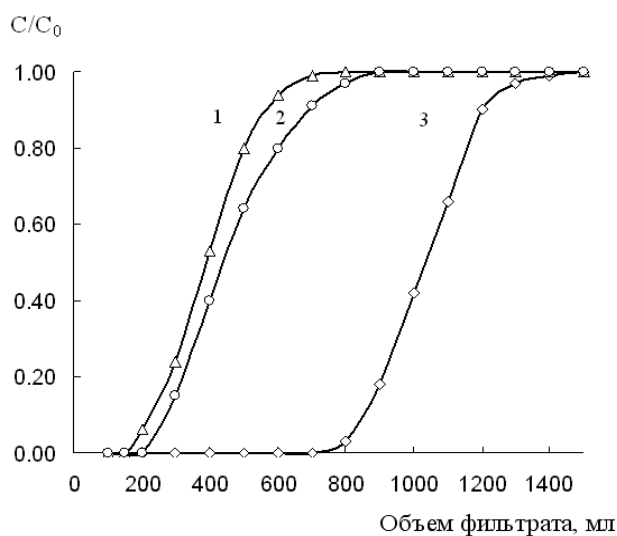


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции кадмия при pH = 5.5 (1), цинка при pH = 5.5 (2), меди (II) при pH = 10.7 (3) композиционным сорбентом КУ-2×8 — Fe(OH)₃

но и экспериментальные данные по сорбции меди «до проскока» сорбентом КУ-2×8 — Fe(OH)₃ в зависимости от скорости пропускания раствора. Так, изменение динамической обменной емкости (ДОЕ) по меди при увеличении линейной скорости пропускания раствора в 15.3 раза: с 2 до 30 см/мин (от 1.5 до 23 м/час) привело к уменьшению значения ДОЕ всего в 2.5 раза.

Изотерма сорбции меди (II) композиционным сорбентом КУ-2×8 — Fe(OH)₃, полученная в статических условиях (рис. 2), относится к ленгмюровскому типу. Она имеет участок, близкий к линейному, при исходной концентрации меди (II) в растворе от 1 до 5 ммоль/дм³ и равновесной — меньше 0.06 ммоль/дм³. Коэффициент распределения металла в этой области K_d определяется по закону Генри. Он составил $2 \cdot 10^4$ мл/г или $1.6 \cdot 10^4$ мл/мл. При сорбции из растворов с исходной концентрацией металла менее 1 ммоль/дм³ коэффициент распределения достигает $(5-7) \cdot 10^4$ мл/г, а остаточное содержание меди (II) становится ниже 0.001 ммоль/дм³. Полная обменная емкость сорбента в статических условиях в условиях эксперимента составила 1.71 ммоль/г.

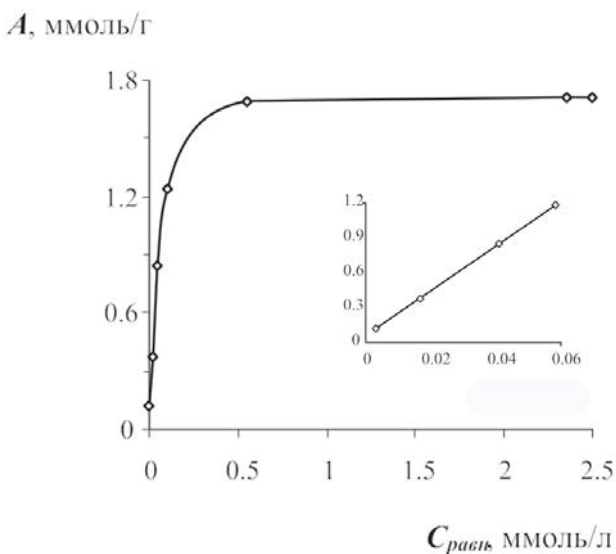


Рис. 2. Изотерма сорбции меди (II) в статических условиях из растворов CuSO₄ композиционным сорбентом КУ-2×8–Fe(OH)₃. Во вставке показан начальный участок изотермы

Внешнедиффузионный кинетический коэффициент β (с⁻¹) был определен методом мгновенного проскока [10], согласно которому на кинетической кривой $C/C_0 = f(\tau)$ (рис. 3) при экстраполяции ее

начального участка к $\tau \rightarrow 0$ наблюдается проскок, равный:

$$C_{\text{мен}} = \exp(-\beta \cdot l/v), \quad (1)$$

где l — толщина слоя сорбента (см), v — линейная скорость фильтрации раствора (см/с).

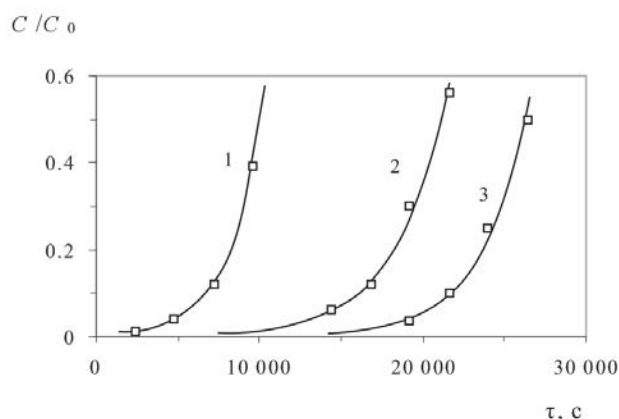


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции меди (II) композиционным ионитом из раствора CuSO₄ с исходной концентрацией 10 (1), 5 (2), 2.5 ммоль/л (3). Скорость фильтрации раствора 0.025 см/с

В табл. 2 приведены данные расчета внешнедиффузионного кинетического коэффициента с оценкой величины достоверности аппроксимации, которая для всех концентраций близка к единице. Это показывает, что экстраполяционные уравнения, рассчитанные по узловым экспериментальным точкам, описывают кинетику сорбции меди (II) с высокой степенью надежности. В дальнейших вычислениях использовалось среднее значение кинетического коэффициента, равное 0.07 с⁻¹.

С помощью зависимости степени заполнения сорбента F от критерия гомохронности Фурье $B\tau$: $F = f(B\tau)$, табулированной в работе [13], найдены значения критерия Фурье для степеней заполнения ионита, соответствующих экспериментальным точкам кинетической кривой. По результатам расчетов был построен график функции $B\tau = f(\tau)$ (рис. 4), представляющий прямую линию (коэффициент корреляции 0.975). Учитывая то, что величина критерия гомохронности определяется из [11] как

$$B\tau = \frac{\bar{D} \cdot \tau}{r^2}, \quad (2)$$

где \bar{D} — коэффициент внутренней диффузии (см²/с), r — радиус частиц ионита (см), тангенс

Таблица 2. Результаты расчета внешне-диффузионного кинетического коэффициента сорбции меди (II) композиционным сорбентом в зависимости от исходной концентрации раствора

Концентрация раствора CuSO ₄ , ммоль/л	Экстраполяционное уравнение	Величина достоверности аппроксимации R ²	Внешне-диффузионный кинетический коэффициент β, с ⁻¹
2.5	$C / C_0 = 5 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(3.5 \cdot 10^{-4} \cdot \tau)$	0.999	0.09
5	$C / C_0 = 6 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(3 \cdot 10^{-4} \cdot \tau)$	0.995	0.07
10	$C / C_0 = 3.2 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(5 \cdot 10^{-4} \cdot \tau)$	0.998	0.05

угла наклона на рис. 4 будет равен \bar{D}/r^2 . Отсюда вычисленное значение коэффициента внутренней диффузии меди для $r = 0.8$ мм составило $1.94 \cdot 10^{-7}$ см²/с.

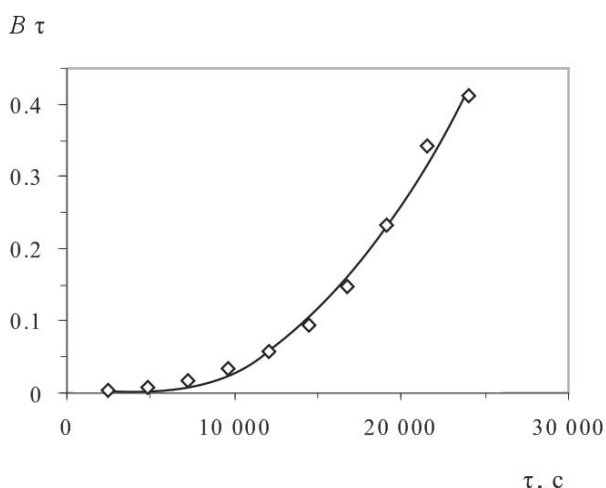


Рис. 4. Зависимость критерия гомохронности Фурье от времени сорбции меди (II) композиционным ионитом при температуре 30 °С

Следует отметить, что функция $B\tau = f(\tau)$ линейна на заключительных этапах сорбции при степени заполнения больше 0.7, то есть в зоне влияния внутренней диффузии. Если рассматривать всю кинетическую кривую $F = f(\tau)$, то зависимость критерия Фурье от времени сорбции меди (II) (рис. 4) описывается уравнением второй степени (величина достоверности аппроксимации 0.995). Среднее значение температурного коэффициента диффузии dD/dT в изучаемом интервале температур составило 1.6% на градус.

Реальный сорбционный процесс всегда смешанно-кинетический, так как внешняя и внутренняя диффузии — его последовательные стадии, однако лимитирующей является та, масштаб времени которой максимален. Оценить относительный вклад внешней и внутренней диффузии можно, используя безразмерный критерий Био [11]. Вычисления показали, что на линейном участке изотермы критерий Био меньше единицы. Наибольшее его значение, равное 0.18, получено для граничного содержания меди (II) в растворе 5 ммоль/л, при котором выполняется закон Генри. Отсюда, лимитирующей стадией процесса сорбции меди на композиционном сорбенте КУ-2×8 — Fe(OH)₃ является внешняя диффузия. Приведенный выше температурный коэффициент диффузии меди (II), также указывает на внешнедиффузионную кинетику сорбции, так как эта величина для внутридиффузионного процесса достигает 4—8% на градус, а в некоторых случаях и выше [11]. Существенный вклад внутренней диффузии наблюдается на заключительных этапах сорбционного процесса, когда доля использованной емкости ионита превышает 0.7 и зависимость $B\tau = f(\tau)$ описывается уравнением прямой (рис. 4). Но эта зона влияния мала, и не определяет в целом скорость процесса.

По данным работы [14], в которой с целью сравнения сорбционной способности по отношению к меди (II), вычислены значения максимально достижимой эффективности концентрирования меди $CE_{\text{макс}}$ для ряда ионообменников, и результатам расчета, выполненного авторами статьи, составлена табл. 3, из которой следует, что использование композиционного сорбента КУ-2×8 — Fe(OH)₃ для динамического концентрирования

меди (II) более эффективно. Так, при сорбции на композиционном сорбенте со скоростью фильтрации 5.25 объемов раствора на один объем ионита в минуту коэффициента распределения меди (II), равного 1 000, можно достичь за 114 минут, тогда как на модифицированной целлюлозе — только за 35 000 минут при скорости фильтрации 0.03 удельных объема раствора.

Особый интерес с точки зрения избирательной сорбции тяжелых цветных металлов представляют композиционные сорбенты с сульфидной активной составляющей. Как уже отмечалось, в качестве халькогенизатора при их синтезе был использован тиокарбамид. Взаимодействию его с ионами металлов для получения из водных растворов сульфидов посвящено много работ, подробный анализ которых был сделан в [15]. Очень важными параметрами осаждения являются pH среды и температура, а также принадлежность металла к той или иной аналитической группе. Металлы группы сероводорода (такие как медь, кадмий) образуют осадки нерастворимых сульфидов при нагревании с тиокарбамидом уже в слабощелочной среде, причем pH начала осаждения зависит от произведения растворимости соответствующего сульфида: чем меньше значение произведения растворимости, тем ниже pH начала осаждения фазы сульфида металла. Металлы сернистого аммония (в нашем случае цинк) осаждаются труднее: осаждению сульфида предшествует обычно образование фазы гидроксида.

Приведенные в работе [15] данные демонстрируют, что реакция образования сульфида металла может протекать путем распада образовавшегося комплексного соединения металла с тиокарбамидом. Не исключена также гетерогенная реакция осажденного гидроксида металла с адсорбированным тиокарбамидом, обеспечивающая его сульфидизацию. При модификации КУ-2×8 сульфидом меди (II) визуально наблюдалось потемнение гранул смолы, при синтезе КУ-2×8 — PbS гранулы катионита КУ-2×8 приобретали темно-серую окраску со свинцовым блеском, а при синтезе сорбента КУ-2×8 — ZnS — белесоватый оттенок.

В работе было исследовано влияние температуры тиокарбамидного раствора при синтезе композиционных сорбентов на примере КУ-2×8 — CuS. Было установлено, что оптимальной с точки зрения емкости по ионам Cu^{2+} является температура щелочного раствора тиокарбамида, обеспечивающего образование сульфидной компоненты в матрице катионита 70 °С.

Кинетические кривые сорбции меди (1), кадмия (2), цинка (3) композиционным сорбентом КУ-2×8 — PbS из растворов их солей концентрацией 0.005 ммоль/дм³ при pH = 5.7 приведены на рис. 5. Их форма демонстрирует, что как и в случае с композиционным сорбентом КУ-2×8 — Fe(OH)₃ кинетика сорбции металлов имеет активный характер. Величины полной динамической обменной емкости композиционных сорбентов КУ-2×8 — CuS,

Таблица 3. Максимально достижимая эффективность концентрирования меди (II) и соответствующее ей время сорбции из раствора при pH 5 для ряда ионообменников ($K_{конц} = 1 \cdot 10^3$; $S = 0.95$)

Модель, описывающая сорбционный процесс	Кинетический параметр модели*	$K_d \cdot 10^4$, мл/г	Сорбент	$CE_{макс}$, мин ⁻¹	τ , мин
Внешне-диффузионная	0.07	2	Композиционный ионит на основе КУ-2×8 и гидроксида железа (III)	5.25	114
	0.03	2	ЦАГ (целлюлоза с гидроксамовыми группировками)	0.03	35 000
Внутри-диффузионная	160	0.2	Клиноптилолит (природный цеолит)	0.1	23 000
	1.8	2.8	АНКБ-50	3.4	314
	5.5	0.7	АНКБ-2	0.6	1 960
	0.3	1.9	АНКФ-1	0.2	5 800

* Кинетический параметр для внешне-диффузионной модели (c^{-1}), для внутри-диффузионной — $D \cdot 10^{-10}$ (cm^2/c).

Таблица 4. Полная динамическая обменная емкость композиционных сорбентов КУ-2×8 – CuS, КУ-2×8 — ZnS, КУ-2×8 — PbS по меди (II), цинку, кадмию

Металл	КУ-2×8 – CuS		КУ-2×8 – ZnS		КУ-2×8 – PbS		КУ-2×8
	мг/г	ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г	ммоль/г	ммоль/г
Медь (II)	117.06	1.84	142.46	2.24	129.98	2.04	1.77
Цинк	79.36	1.21	129.17	1.97	114.70	1.75	1.91
Кадмий	219.40	1.95	234.56	2.08	195.80	1.75	1.05

КУ-2×8 — ZnS, КУ-2×8 — PbS по меди (II), кадмию, цинку приведены в табл. 4. Анализ полученных данных и сравнение их с результатами сорбции металлов на индивидуальном катионите КУ-2×8 позволяют сделать вывод, что синтезированные композиты практически не уступают ему по своим сорбционным характеристикам, а в ряде случаев даже превосходят. Так, наиболее высокие величины сорбционной емкости имеет композиция КУ-2×8 — ZnS, особенно по меди и кадмию.

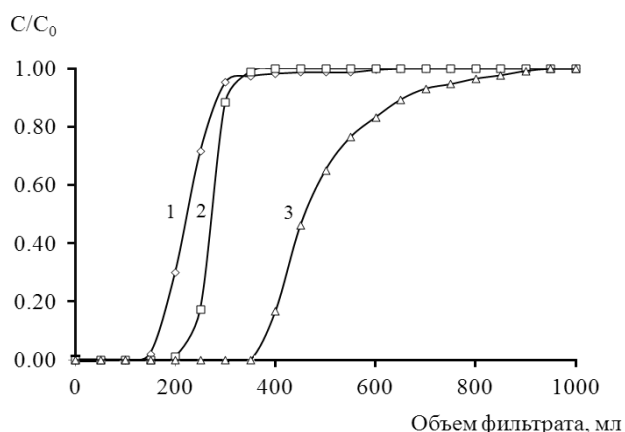


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции цинка (1), кадмия (2), меди (3) композиционным сорбентом КУ-2×8–PbS

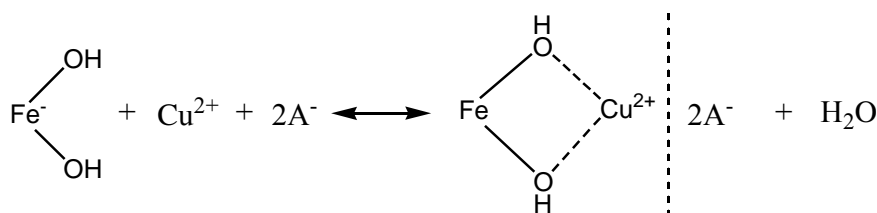
Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что композиционные сорбенты как с гидроксидной, так и сульфидной составляющей в большинстве случаев обладают более высокой сорбционной емкостью по исследованным металлам в сравнении с универсальным катионитом КУ-2×8. Это можно связать с тем, что для композиционных сорбентов с активной гидроксидной и сульфидной компонентой удержание ионов металлов будет осуществляться за счет активных групп гидроксидов и сульфидов иммобилизованных в их матрице. В таком случае сорбция метал-

лов будет протекать по механизму отличному от ионного обмена.

Объяснение полученных результатов возможно, основываясь на предлагаемом нами механизме координационной сополимеризации. Проявление этого механизма у гидроксидных сорбентов рассматривалось и обсуждалось нами в [16]. Склонность к этому механизму сорбции на гидроксидах имеют металлы, способные образовывать устойчивые гидроксокомплексы, а на сульфидах, имеющие сродство к сульфидной сере. Процесс основывается на образовании координационных связей ионов металлов с OH⁻ или S²⁻ группами сорбента. Можно предположить, что для композиционных сорбентов с активной гидроксидной компонентой предложенный механизм сорбции будет сильнее проявляться в области pH образования гидроксокомплексов металлов. Действительно, по сравнению с КУ-2×8 для композиции КУ-2×8 — Fe(OH)₃ наблюдается значительное повышение сорбируемости исследуемых металлов в области pH = 10.2÷11.8 (табл. 1). Следует сказать, что величина емкости сорбента по металлу в зависимости от pH во многом определяется изменением его ионного состояния в растворе. Так максимальное значение ПДОЕ сорбента по меди соответствует условиям образования гидроксокомплексов металла с наибольшим соотношением OH⁻/Cu⁺². Снижение сорбируемости при pH выше 10.2 можно связать с повышением концентрации гидроксид-ионов в системе и возрастанием в связи с этим доли отрицательно заряженных комплексных форм меди, менее склонных сорбироваться по механизму координационной сополимеризации. Выявленная закономерность характерна для сорбции других тяжелых металлов. При поглощении металлов происходит образование поверхностных сорбционных комплексов за счет координационных

связей ионов металлов (или их частично гидризованных форм) с OH⁻ группами Fe(OH)₃. Устойчивость таких комплексов выше у металлов,

характеризующихся более высоким сродством к гидроксильной группе. Для ионов Cu²⁺ процесс сорбции может быть описан следующей схемой:



Важным доказательством предложенного механизма является ряд селективности, составленный с использованием величин сорбируемости из щелочных растворов меди (II), цинка, кадмия композиционным сорбентом КУ-2×8 — Fe(OH)₃, полностью совпадающий с увеличением показателей константы нестойкости их гидросокомплексов, преобладающих в слабощелочной среде Me(OH)₂, Me(OH)₃ [17]:

	Cu ²⁺ >	Zn ²⁺ >	Cd ²⁺ ,
pK _{Me(OH)₂}	13.68	11.3	8.33
pK _{Me(OH)₃}	17.0	13.14	9.02.

Аналогичным образом данные, представленные в табл. 4, показывают, что композиционные сорбенты КУ-2×8 — CuS, КУ-2×8 — ZnS, КУ-2×8 — PbS извлекают ионы меди (II), цинка и кадмия в соответствии с рядом селективности, коррелирующим с показателями произведения растворимости соответствующих сульфидов металлов [17]:

ПДООЕ	Cu ²⁺ >	Cd ²⁺ >	Zn ²⁺
pПР _{MeS}	35.2	26.1	21.6.

Полученные в работе результаты показали высокую перспективность использования композиционных сорбентов с гидроксидной и сульфидной активной компонентой для извлечения из водных растворов тяжелых цветных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев К. Б., Казанцев Е. И., В. С. Пахолков В. С. и др. Иониты в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1975. 352 с.
2. Скороходов В. И., Аникин Ю. В., Радионов Б. К. и др. // Цветные металлы. 2000. (11—12), С. 71.
3. Andrzej W. Trochimczuk., Bozena N. Kolarz., Dorota Jermakowicz-Bartkowiak // J. European Polymer. 2001. P. 559—564.

4. Вольхин В. В., Львович В. И. Приготовление труднорастворимых гидратированных сульфидов в гранулированной форме и их сорбционные свойства. Синтез и свойства ионообменных материалов. М.: Наука, 1977. С. 73—77.

5. Львович В. И. Гранулированные сульфиды и гидроксиды металлов, их сорбционные свойства и применение в колоночной хроматографии. М.: МИТХТ, 1969. С. 23.

6. Бекренев А. В., Пяртман А. К. // ЖНХ. 1995. Т. 40. № 6. С. 938—942.

7. Бекренев А. В., Пяртман А. К., Холодкевич С. В. // ЖНХ. 1995. Т. 40. № 6. С. 943—947.

8. Марков В. Ф., Формазюк Н. И., Макурин Ю. Н. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 1. С. 29.

9. Марков В. Ф., Формазюк Н. И., Макурин Ю. Н. и др. // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 3 (47). С. 104.

10. Веницианов Е. В., Рубинштейн Р. Н. Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. 238 с.

11. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.

12. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч. 2. М.: Химия, 1969. 1206 с.

13. Reichenberg D. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 589—597.

14. Ковалев И. А., Сорокина Н. М., Цизин Г. И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41. № 5. С. 309—314.

15. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 217 с.

16. Пахолков В. С., Марков В. Ф. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1976. № 5. С. 36.

17. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. С. 94—104.

Марков Вячеслав Филиппович — заведующий кафедрой физической и коллоидной химии, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, химико-технологический институт, Уральский институт ГПС МЧС России; тел.: (343) 3759318, e-mail: v. f.markov@ustu.ru

Маскаева Лариса Николаевна — профессор, кафедра физической и коллоидной химии, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, химико-технологический институт, Уральский институт ГПС МЧС России; тел.: (343) 3759318, e-mail: mln@ural.ru

Иканина Елена Васильевна — ассистент, кафедра физической и коллоидной химии, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, химико-технологический институт; тел.: (343) 3759318, e-mail: Ikael@yandex.ru

Бобылев Артем Евгеньевич — аспирант, кафедра физической и коллоидной химии, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, химико-технологический институт; тел.: (343) 3759318, e-mail: boblv@e1.ru

Markov Vyacheslav F. — Head of the Department of Physical and Colloid Chemistry, Ural federal university named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Institute of Chemistry and Technology, Ural Institute of Ministry for Emergency Situations of Russia; tel.: (343) 3759318, e-mail: v. f.markov@ustu.ru

Maskaeva Larisa N. — Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry, Ural federal university named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Institute of Chemistry and Technology, Ural Institute of Ministry for Emergency Situations of Russia; tel.: (343) 3759318, e-mail: mln@ural.ru

Ikanina Elena V. — Assistant, Department of Physical and Colloid Chemistry, Ural federal university named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Institute of Chemistry and Technology; tel.: (343) 3759318, e-mail: Ikael@yandex.ru

Bobylev Artem E. — postgraduate student, Department of Physical and Colloid Chemistry, Ural federal university named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Institute of Chemistry and Technology; tel.: (343) 3759318, e-mail: boblv@e1.ru

ЭНЕРГИЯ ФТОРУГЛЕРОДНОЙ СВЯЗИ И ПРОВОДИМОСТЬ ФТОРИРОВАННЫХ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МАЛЫХ ДИАМЕТРОВ СТЕХИОМЕТРИИ C_2F

© 2013 А. А. Ганин, Л. А. Битюцкая, Е. Н. Бормонтов

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: alexander_a_g@hotmail.com

Поступила в редакцию 10.07.2013 г.

Аннотация. Методом функционала плотности (DFT) исследованы закономерности изменения энергии фторуглеродной связи F—C и ширины запрещённой зоны, а также перераспределение зарядов на атомах C и F по Малликену для изомера фторированных одностенных углеродных нанотрубок (F-ОСУНТ) стехиометрии C_2F малых диаметров в интервале от 0.2 до 2.0 нм. Обнаружено, что энергия связи F—C увеличивается с уменьшением диаметра. Зигзагные F-ОСУНТ с чётным индексом хиральности являются металлическими (за исключением трубки (0, 4)), а трубки с нечётным индексом хиральности являются полупроводниковыми.

Ключевые слова: фтор, ОСУНТ, функционализация, зонная структура, ширина запрещенной зоны, заряд, энергия связи, диаметр, хиральность, симметрия, DFT.

ВВЕДЕНИЕ

Фторирование одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) может рассматриваться как присоединение к их поверхности или концам атомов фтора и является частным случаем функционализации. В результате фторирования могут меняться электрофизические и биологические свойства трубок. Преимущества фторирования в сравнении с другими возможностями функционализации состоит в том, что газообразный фтор легко генерирует активные атомы F в относительно мягких условиях (энергия диссоциации связи F—F составляет лишь 38 ккал/моль). Таким образом, фторирование служит мощным инструментом для ковалентного модифицирования поверхности углеродных материалов [1].

Прямое фторирование ОСУНТ элементарным фтором было осуществлено Mickelson и др. [2] в 1998 г. и стало первым примером неdestructивной функционализации стенок однослойных углеродных нанотрубок (УНТ). Было установлено, что фторирование позволяет модифицировать свойства чистых УНТ и, в том числе, изменить их проводимость (например, фторированные трубки оказались изоляторами, хотя исходные имели полупроводниковую проводимость) [2, 3]. Структура фторированных ОСУНТ зависит от реакционной

способности исходных трубок конкретного типа по отношению к фтору. В свою очередь, реакционная способность определяется кривизной поверхности, хиральностью, диаметром, а также направлением скручивания графенового слоя [4]. Таким образом, фторирование приводит к различным распределениям атомов F по поверхности трубок, причем влияние оказывает как различие во взаимодействиях фтор—фтор, так и напряжение, появляющееся в углеродной сетке при появлении связей C—C между sp^3 гибридизованными атомами углерода [5].

Основными теоретическими методами исследования структуры фторированных ОСУНТ являются квантовохимические расчеты. Из экспериментальных методов можно выделить сканирующую туннельную микроскопию (СТМ), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), рамановскую спектроскопию (РС) и инфракрасную спектроскопию (ИКС). Экспериментальные исследования позволили установить, что стехиометрией, соответствующей максимальному содержанию фтора в нанотрубках, является стехиометрия C_2F , т. е. на один присоединённый атом фтора приходится два атома углерода [2, 6—8].

В работе Kudin и др. [9] были введены четыре возможных изомера состава C_2F (A—D на рис. 1).

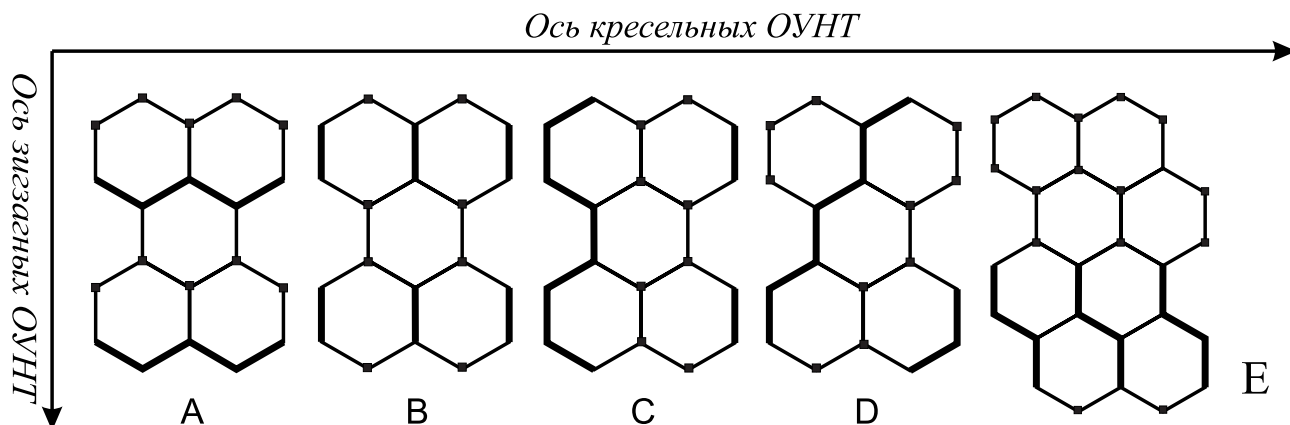


Рис. 1. Типы фторирования ОСУНТ стехиометрии C_2F . Типы от А до D были рассмотрены в работе [9], тип E реализован в ходе выполнения работы. Квадраты соответствуют функционализированным атомам углерода

Методом теории функционала плотности в двух приближениях были рассчитаны значения ширины запрещённой зоны и уровня Ферми для трубок (10, 10) и (18, 0). Подтверждено, что энергия связи и параметры зонной структуры отличаются для изомеров разных типов.

В работе Ranjan и Seifert [10] были в рамках теории функционала плотности (ТФП) с помощью функции Грина исследованы транспортные свойства фторированных ОСУНТ (10, 10) (для изомера А) и (10, 0) (для изомера С). Было установлено, что обе фторированные ОСУНТ имеют металлическую проводимость. Зонная структура и ширина запрещённой зоны для фторированных одностенных углеродных трубок (F-ОСУНТ) хиральности (10, 0) типов В — D была исследована в работе Seifert и др. [11]. Было показано, что ширина запрещённой равна 4 эВ для типа В, 0 эВ для типа С и 1 эВ для типа D.

Энергия связи F — C была исследована методами ТФП Ewels с соавт. в работе [12]. Был рассмотрен изомер типа А для нанотрубки хиральности (8, 8). Было получено значение 1.83 эВ и длина фторуглеродной связи 1.385 Å.

Целью работы является рассмотрение зависимости энергии связи, зонной структуры и стабильности изомера А фторированных углеродных нанотрубок от диаметра. Эта зависимость представляет собой большой интерес, но пока является малоизученной. Также в работе рассматривается важный, но малоисследованный вопрос о распределении зарядов (по Малликену) на атомах фтора и углерода в зависимости от диаметра и симметрии нанотрубок.

МЕТОДЫ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ В РАБОТЕ

В работе рассматривается первый из возможных изомеров (А типа на рис. 1) и исследу-

ются зарядовые свойства, ширина запрещённой зоны (как разница между энергиями нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО) и высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО)) и энергия связи фтор — углерод для зигзажных нанотрубок хиральностей от (0, 3) до (0, 17) и кресельных нанотрубок хиральностей от (3, 3) до (15, 15). В работе используются периодические граничные условия (т. е., нанотрубки считаются бесконечными) для 200 точек, соответствующим значениям волнового вектора в зоне Бриллюэна. Примеры элементарных ячеек для изомеров типа А нанотрубок (0, 8) и (8, 8) приведены на рис. 2.

Для учёта эффектов кривизны, проявляющихся в трубках малого диаметра, в расчетах была использована модель цилиндрической элементарной ячейки.

Расчёт проводился с помощью метода функционала плотности в приближении локальной спин-плотности (LSDA — от англ. local spin density approximation) в базисе 6-31G. В данном базисе каждая атомная орбиталь внутренних орбиталей представляется суперпозицией 6 примитивных гауссиан, а для представления валентных атомных орбиталей используются две функции (из 3 и 1 примитивной гауссианы). В работе были использованы ресурсы Суперкомпьютерного центра Воронежского государственного университета и программный комплекс Gaussian.

Для генерации структур углеродных нанотрубок использовалось программное обеспечение TubeGen версии 3.4 [13].

Общая последовательность действий при генерации элементарной ячейки нанотрубки в TubeGen состоит в следующем.

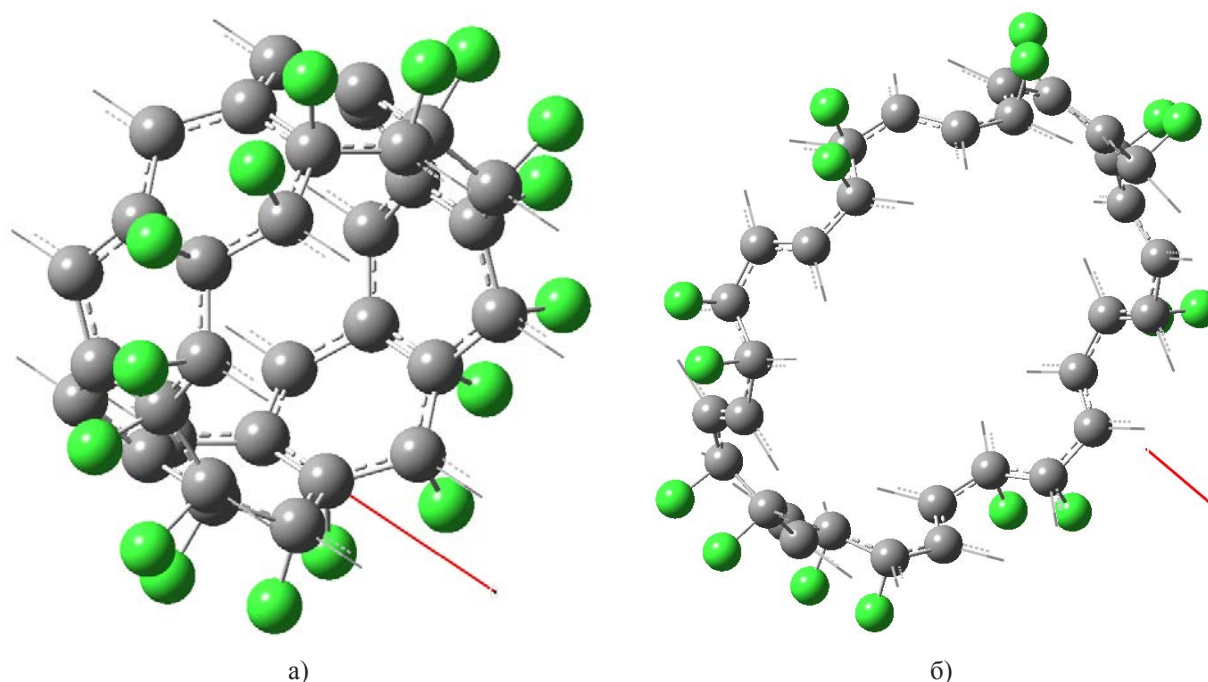


Рис. 2. Примеры элементарных ячеек фторированных нанотрубок (0, 8) (а) и (8, 8) (б)

1. По заданным индексам хиральности рассчитываются параметры элементарной ячейки и трансляционные вектора.

2. Определяются координаты атомов на графеновом листе, которые могут попасть в плоскую элементарную ячейку.

3. Находятся проекции вектора, соединяющего начало координат и атом, входящий в плоскую ячейку, на хиральный вектор и ось трубки.

4. Эти координаты преобразуются в цилиндрические.

В соответствии с лицензионным соглашением ПО TubeGen было модифицировано для добавления в него возможностей генерации изомеров стехиометрии C_2F кресельных и зигзажных фторированных нанотрубок, описанных в литературе [9] (А – D на рис. 1), а также изомера Е на рис. 1.

При генерации структур длина фторуглеродной связи принималась равной 1.35 Å [14, 15]. Атомы фтора присоединялись к стенкам нанотрубок с внешней стороны. При расчёте проводилась оптимизация параметров геометрической структуры F-ОСУНТ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зарядовые свойства F-ОСУНТ

Для рассмотрения зарядовых свойств фторированных одностенных углеродных нанотрубок атомы в них следует разделить на три группы:

1. sp^3 -гибридизированные атомы углерода (C_1) — это атомы углерода, которые образуют химическую связь с атомами фтора и три связи с соседними атомами углерода;

2. sp^2 -гибридизированные атомы углерода (C_2) — это атомы углерода, которые имеют только 3 связи с соседними атомами углерода;

3. присоединённые атомы фтора (F).

Рассмотрим результаты анализа зарядов по Малликену в зигзажных F-ОСУНТ А-типа (рис. 3).

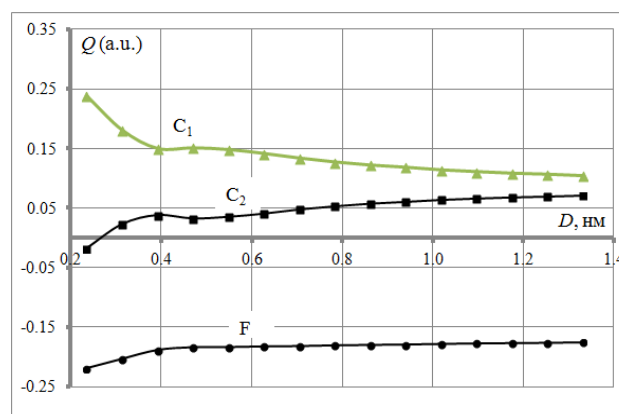


Рис. 3. Распределение зарядов по Малликену в зигзажных F-ОСУНТ

Видно, что, действительно, в соответствии с типом химической связи F — С происходит перераспределение заряда. А именно фтор имеет общий от-

рицательный заряд, а углерод — положительный. Другая существенная особенность зигзажных F-ОСУНТ сверхмалых диаметров — это неравномерность распределения заряда на атомах углерода по длине. Как видно из рис. 3 с увеличением диаметра положительный заряд на атомах углерода распределяется всё более равномерно.

Теперь рассмотрим результаты расчёта распределения заряда для кресельных трубок (рис. 4). Основной особенностью в данном случае является то, что заряд на атомах углерода, не соединённых с фтором, оказывается больше, чем на атомах углерода, соединённых с фтором.

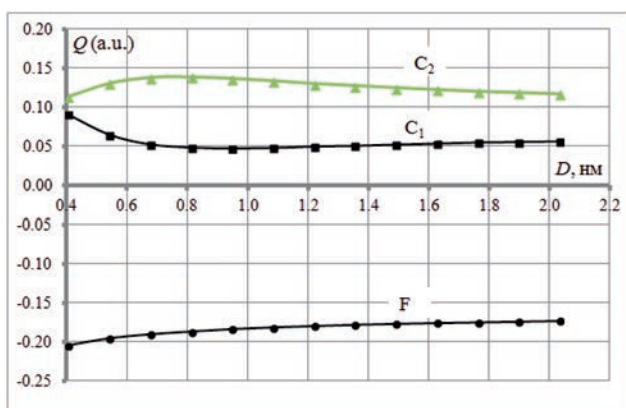


Рис. 4. Распределение зарядов по Малликену в кресельных F-ОСУНТ

Энергия фторуглеродной связи в F-ОСУНТ

Для расчёта энергии связи использовался способ, предложенный Ewels и др. для трубки (8, 8) (изомер А) в [12]. Вначале рассчитывался модуль полной энергии чистых ОСУНТ E_{total}^{CNT} . После этого рассчитывался модуль полной энергии фторированных ОСУНТ E_{total}^{F-CNT} . Затем энергия связи F — C определялась по формуле

$$E_b^{F-C} = \frac{E_{total}^{F-CNT} - E_{total}^{CNT}}{N^F} - E_{total}^F,$$

где N^F — число атомов фтора в элементарной ячейке F-ОСУНТ, а $E_{total}^F = \frac{E_{total}^{F_2}}{2}$, где $E_{total}^{F_2}$ — модуль полной энергии молекулы F_2 . Расчёты всех полных энергий проводились с оптимизацией структур.

Исходя из результатов расчёта, приведённых на рис. 5, видно, что кресельные F-ОСУНТ А типа

значительно стабильнее зигзажных F-ОСУНТ А типа в области сверхмалых диаметров. В зависимости энергии связи зигзажных F-ОСУНТ от диаметра наблюдаются небольшие осцилляции, которые практически исчезают для больших диаметров. Пунктирная линия на рисунке соответствует предполагаемому значению стабилизации энергии связи (очевидно, что зависимости $E_b(D)$ для обоих типов симметрии стремятся к одному значению E_b при увеличении диаметра — это значение соответствует значению энергии фторуглеродной связи в графене для изомера А). Полученный результат подтверждается сравнением с результатом Ewels и соавт. [12].

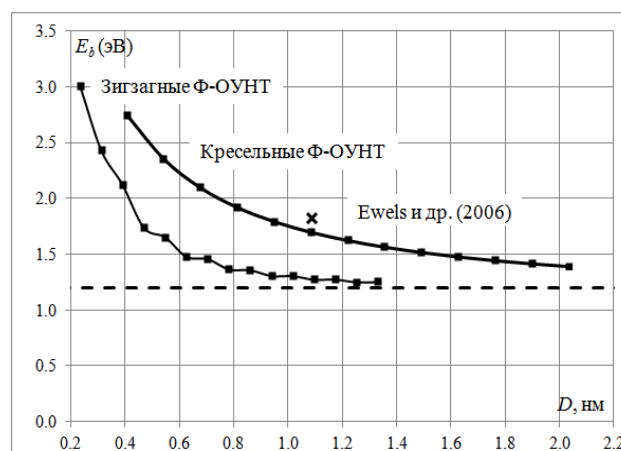


Рис. 5. Зависимость энергии связи от диаметра F-ОСУНТ. Пунктирная линия соответствует энергии связи в графене и проведена на уровне 1.2 эВ. Также на графике приведено значение, полученное в [12] для F-ОСУНТ (8, 8)

Ширина запрещённой зоны в F-ОСУНТ

В результате расчёта ширины запрещённой зоны (E_g) для кресельных фторированных одностенных углеродных нанотрубок в диапазоне хиральностей от (3, 3) до (15, 15) были получены нулевые значения для E_g . Таким образом, для кресельных нанотрубок фторирование по А типу не меняет их тип проводимости. Эти результаты находятся в согласии с результатами Ranjan и Seifert [10], где нулевая ширина запрещённой зоны была получена для нанотрубки (10, 10).

В случае же зигзажных нанотрубок фторирование по А типу существенно меняет тип проводимости. Согласно классической классификации, полученной в 90-х годах прошлого века [3], чистые нанотрубки с модулем разницы индексов хиральности кратным трём имеют металлическую проводимость, а остальные являются полупроводнико-

выми (далее — правило 3к). Анализируя результаты расчётов, мы можем ввести аналогичное правило для зигзажных полупроводниковых нанотрубок с фторированием по типу А. Однако в данном случае тип проводимости определяется тем, делится ли индекс хиральности на 2 (т. е., правило 2к). Таким образом, если индекс хиральности делится на 2, то проводимость металлическая, а иначе — полупроводниковая. Единственным исключением является нанотрубка (0, 4), для которой ширина запрещённой зоны равна 0.84 эВ. Стоит отметить, что правило 3к имеет аналогичное исключение для нанотрубок (0, 4) и (0, 5), которые являются металлическими [16, 17], хотя правило 3к предсказывает ненулевую ширину запрещённой зоны. На рис. 6 приводятся данные по ширине запрещённой зоны в зависимости от диаметра для зигзажных трубок с нечётными индексами хиральности.

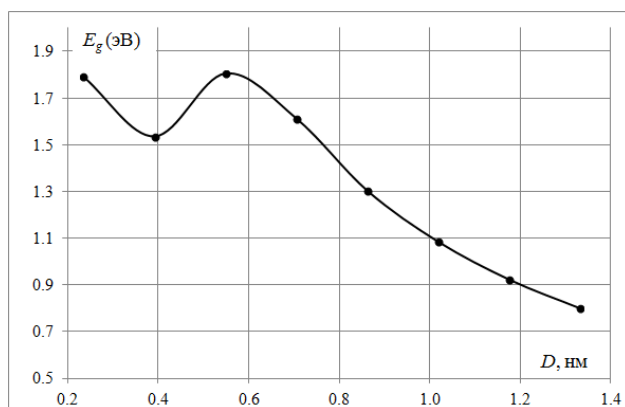


Рис. 6. Зависимость ширины запрещённой зоны от диаметра для зигзажных F-ОСУНТ с нечётным индексом хиральности

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено теоретическое исследование изменения зарядовых свойств, ширины запрещённой зоны и энергии связи во фторированных кресельных (диаметра 0.4—2.0 нм) и зигзажных

(диаметра 0.2—1.4 нм) одностенных углеродных трубках. Обнаружено:

- в зигзажных F-ОСУНТ наблюдается неоднородность распределения заряда по длине;
- энергия связи F — C F-ОСУНТ при $D < 1.4$ нм заметно возрастает как для кресельных, так и для зигзажных трубок;
- при фторировании кресельные ОСУНТ сохраняют металлический тип проводимости, а в зигзажных ОСУНТ различной хиральности наблюдаются переходы металл — полупроводник;
- зигзажные F-ОСУНТ с чётным индексом хиральности являются металлическими (за исключением трубки (0, 4)), а трубки с нечётным индексом хиральности являются полупроводниковыми.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nakajima T.* Fluorine-carbon and fluoride-carbon materials: chemistry, physics and applications. New York: Marcel Dekker, 1995. 416 p.
2. *Mickelson E. T., Huffman C. B., Rinzler A. G. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 296. P. 188.
3. *Dresselhaus M. S., Dresselhaus G.* Science of fullerenes and carbon nanotubes. San Diego: Academic Press, 1996. 965 p.
4. *Park S., Srivastava D., Cho K.* // Nano Lett. 2003. V. 3. № 9. P. 1273.
5. *Хабаевская В. Н.* // Успехи химии. 2011. Т. 80. Вып. 8. С. 739.
6. *Mickelson E. T.* Ph. D. Thesis in Chemistry. Rice University, Houston, USA. 1999.
7. *Chiang I. W.* Ph. D. Thesis in Chemistry. Rice University, Houston, USA. 2001.
8. *Lebedev N. G., Zaporotskova I. V., Chernozatonskii L. A.* // Int. J. Quantum Chem. 2004. V. 96. P. 142.
9. *Kudin K. N., Bettinger H. F., Scuseria G. E.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 045413.
10. *Ranjan N., Seifert G.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 153408.
11. *Seifert G., Kohler T., Frauenheim T.* // Appl. Phys. Lett. V. 77. № 9. P. 1313.
12. *Ewels C. P., Van Lier G., Charler J.-C. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 216103.

Ганин Александр Андреевич — аспирант, кафедра физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (920) 4545873.

Битюцкая Лариса Александровна — к. х. н., доцент, кафедра физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru.

Ganin Alexander A. — postgraduate student of the Physic of Semiconductor and Microelectronics Department, Voronezh State University, tel.: (920) 4545873.

Bityutskaya Larisa A. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Physic of Semiconductor and Microelectronics Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru.

Бормонтов Евгений Николаевич — д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208633, e-mail: me144@phys.vsu.ru

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

СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ МЕДИ, СФОРМИРОВАННЫХ НА СПЛАВАХ Cu-Au

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

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 28.03.2013 г.

Аннотация. Методами хроноамперометрии с синхронной регистрацией фототока, хронопотенциометрии с синхронной регистрацией фотопотенциала в режиме открытой цепи, УФ-спектроскопии фототока, а также сканирующей электронной микроскопии исследовано анодное и коррозионное формирование оксидов меди на поликристаллических Cu, Au-сплавах (4 и 15 ат.% Au) в деаэрированном растворе 0.1 М КОН.

Обнаружено, что оксиды Cu (I) и Cu (II) на сплавах Cu-Au характеризуются p-типом проводимости вследствие преобладания акцепторных дефектов, концентрация которых снижена по сравнению с оксидами, сформированными на меди. Протяженность области пространственного заряда и потенциал плоских зон практически не зависят от химического состава электрода. Ширина запрещенной зоны оксида Cu (I) составляет 2.2 эВ для непрямых оптических переходов независимо от концентрации золота в сплаве.

Ключевые слова: медно-золотые сплавы, анодное оксидообразование, коррозия, фотопотенциал, фототок, спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Ряд свойств анодно сформированных тонких оксидных пленок (структура, морфология, нестехиометрия, тип проводимости, пористость и т. д.) зависит не только от потенциала электрода и состава раствора, но и от химического состава подложки. Важным фактором, влияющим на полупроводниковые свойства пленки, является и ее толщина, однако лишь в том случае, если она не превышает ширины области пространственного заряда [1—3].

Подобные закономерности выявлены в [4—7] при изучении наноразмерных пленок оксида Ag (I), анодно сформированных в щелочной среде на серебре и его сплавах с золотом. С привлечением *in situ* УФ-спектроскопии фототока и фотопотенциала установлен n-тип проводимости оксида серебра, определены его структурно-зависимые параметры (коэффициент оптического поглощения α , концентрация донорных дефектов N_D , ширина области пространственного заряда W) и обнаружена их зависимость от потенциала формирования пленки и ее толщины, а также концентрации золота в сплаве.

Исследования анодного оксидообразования на меди, в сравнении с серебром, дополнительно

осложнены рядом факторов. Так, близость потенциалов формирования различных продуктов окисления меди затрудняет их идентификацию. Ионы Cu^+ заметно легче доокисляются до Cu^{2+} , чем Ag^+ до Ag^{2+} , тогда как метастабильный гидроксид CuOH, по всей видимости, более устойчив в сравнении с AgOH, поскольку произведение растворимости для Cu_2O равно $1.2 \cdot 10^{-15}$, а для Ag_2O заметно выше — $2.0 \cdot 10^{-8}$ [8]. Считается, что при достаточно высоких анодных потенциалах формируется оксидная пленка смешанного состава, состоящая из оксидов Cu (I) и Cu (II) [9—12]. Наконец, не исключено и коррозионное окисление меди из сплавов следами растворенного кислорода. Возможность протекания такого процесса на поликристаллической меди в деаэрированном щелочном растворе показана в [11, 12].

Физические свойства компактных оксидов меди надежно определены, но тонкие оксидные слои, полученные различными способами, могут несколько отличаться по структурным и полупроводниковым характеристикам. К примеру, оксид Cu_2O (кубическая кристаллическая решетка; $a = 0.4270$ нм [8]), как правило, характеризуется

p-типом проводимости [3, 9—13]. Однако в условиях коррозии в присутствии ионов Cu^{2+} формируется оксид Cu (I) с электронной проводимостью [14, 15]; то же относится и к очень тонким слоям Cu_2O [12, 13, 16]. Оксид CuO (моноклинная кристаллическая решетка; $a = 0.46837$ нм [8]) в зависимости от условий получения также может обладать как p- [11—13, 17], так и n-типом проводимости [18].

Для тонких (~ 4 нм) анодных пленок Cu_2O концентрация носителей меняется от $2.7 \cdot 10^{18}$ до $8.4 \cdot 10^{20}$ см^{-3} в зависимости от потенциала формирования [19]; значения того же порядка характерны и для CuO [20]. В более толстых электрохимически осажденных слоях Cu_2O концентрация носителей в зависимости от кислотности среды варьируется от 10^{13} см^{-3} (pH = 9.5) до 10^{14} см^{-3} (pH = 12.5) [21]. Потенциал плоских зон тоже меняется, отражая сложный состав анодных пленок. Если в состав пленки входят оба оксида, то $E_{\text{fb}} = -0.28$ В [9], тогда как в условиях преобладания Cu_2O или CuO это значение составляет -0.23 и -0.05 В соответственно [3].

В том случае, если введение золота в кристаллическую решетку меди будет влиять на дефектность образующегося оксида, следует ожидать и изменения его структурно-чувствительных свойств; соответствующие данные в литературе практически отсутствуют.

Цель работы — определение ряда структурно-зависимых параметров тонких полупроводниковых оксидных пленок, анодно сформированных на сплавах меди с золотом, которое не окисляется в щелочной среде при потенциалах формирования Cu_2O и CuO.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При изготовлении электродов использовали Cu (99.99 мас.%) и Au (99.99 мас.%). Поликристаллические гомогенные сплавы системы Cu-Au, содержащие 4 и 15 ат.% Au, получали в вакуумированных кварцевых ампулах в резистивной печи, с последующим гомогенизирующим отжигом и закаливанием в воду. Образцы армировали в оправку из полимеризованной эпоксидной смолы; рабочие поверхности электродов ориентированы горизонтально. В дно стеклянной ячейки вклеена кварцевая пластинка, сквозь которую осуществляли УФ-освещение образца. Использовали два вспомогательных Pt-электрода — для поляризационных измерений и регистрации фотопотенциала. Хлоридсеребряный электрод сравнения с равновесным

потенциалом 0.202 В¹ располагался отдельно и соединялся с ячейкой капилляром Луггина.

Перед опытом поверхность электрода зачищали на шлифовальной бумаге, полировали водной суспензией MgO на замше и промывали бидистиллятом, затем катодно поляризовали для восстановления следов оксидов. Раствор 0.1 М КОН готовили на бидистилляте из х. ч. реактива и деаэрировали пропусканием х. ч. аргона. Состояние поверхности электродов до и после экспериментов контролировали при помощи сканирующего электронного микроскопа (JEOL JSM 6380LV, Oxford Instruments).

В электрохимических измерениях применяли потенциостат IPC—Compact. Оксиды меди формировали при постоянном потенциале E , фиксируя зависимость тока от времени. Плотности тока i приведены в расчете на единицу геометрической поверхности электрода S . Чтобы кулонометрически определить среднюю толщину оксидной пленки L , после окончания анодной поляризации производили смену раствора в ячейке (в атмосфере аргона) для удаления растворимых продуктов окисления меди и осуществляли катодное восстановление оксида. Выход по току процесса оксидообразования при данном E рассчитывали по формуле:

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

Здесь $Q_a(\tau)$ и $Q_c(\tau)$ — заряды, затраченные соответственно на образование (за время τ) и восстановление пленки оксида, $Q_c(0)$ — фоновый заряд, полученный в аналогичных условиях, но при $\tau = 0$.

Циклические $i — E(t)$ зависимости с синхронной регистрацией фототока получали при скорости сканирования потенциала 2 мВ/с. В отдельных экспериментах параллельно с вольтамперметрическими исследованиями измеряли импеданс границы электрод/раствор, используя частотный анализатор FRA-1.

В фотоэлектрохимических измерениях источником прямоугольных световых импульсов (длительность 2 мс, частота повторений 5 Гц) служили монохроматические светодиоды, охватывающие диапазон длин волн $\lambda = 385 \div 875$ нм. Фототок измеряли непосредственно в ходе поляризации, фотопотенциал — в режиме открытой цепи после от-

¹ Все потенциалы в работе даны по шкале стандартного водородного электрода.

ключения поляризации, не прекращая импульсного освещения электрода. Чувствительность регистрации фототока ~ 10 нА, фотопотенциала ~ 2 мкВ; детальное описание установок для фотоэлектрохимических измерений представлено в [6, 7, 11—13].

Все потенциостатические измерения проводили в трех характерных областях потенциалов:

— область I (-0.9 — -0.3 В), где значения потенциала не превышают равновесного потенциала образования Cu_2O на меди в 0.1 М КОН ($E < E_{\text{Cu}_2\text{O,Cu}/\text{OH}^-}^e$), следовательно, оксидообразование термодинамически исключено;

— область II (-0.2 — -0.1 В), где превышено значение равновесного потенциала образования Cu_2O на меди в 0.1 М КОН, но не достигнуто значение равновесного потенциала образования CuO из Cu_2O ($E_{\text{Cu}_2\text{O,Cu}/\text{OH}^-}^e < E < E_{\text{CuO,Cu}_2\text{O}/\text{OH}^-}^e$), следовательно, термодинамически возможно образование только оксида Cu_2O ;

— область III (0.0 — 0.2 В), где значения потенциала превышают равновесное значение образования CuO из Cu_2O ($E > E_{\text{CuO,Cu}_2\text{O}/\text{OH}^-}^e$), следовательно, термодинамически возможно образование оксидов Cu_2O и CuO .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фотопотенциал. В [11, 12] выявлена специфика поведения меди в деаэрированном щелочном растворе, связанная с возможностью ее коррозионного окисления в присутствии следов кислорода. Положительные значения фотопотенциала E_{ph} свидетельствуют, что в результате такого окисления образуется полупроводниковый оксид с р-типом проводимости. На сплавах наблюдается аналогичная ситуация (рис. 1), однако амплитуда фотопотенциала заметно снижена. Учитывая соотношение $E_{\text{ph}} \sim L^2$ [5, 7, 11, 12], можно полагать, что коррозионный рост оксидной пленки на сплавах замедлен в сравнении с медью. Тем не менее, для сплава Cu4Au сохраняется тенденция линейного увеличения фотопотенциала со временем $E_{\text{ph}} \sim t$, что указывает на параболический рост толщины оксидной пленки $L \sim t^{1/2}$. На поверхности сплава Cu15Au оксидный слой столь тонок, что фотопотенциал начинает регистрироваться лишь спустя 30—40 минут после введения электрода в раствор. Характерно, что значения E_{ph} отличны от нуля при $t \rightarrow 0$, а значит, на поверхности электродов изначально присутствует оксидная пленка, толщина которой снижается с ростом X_{Au} .

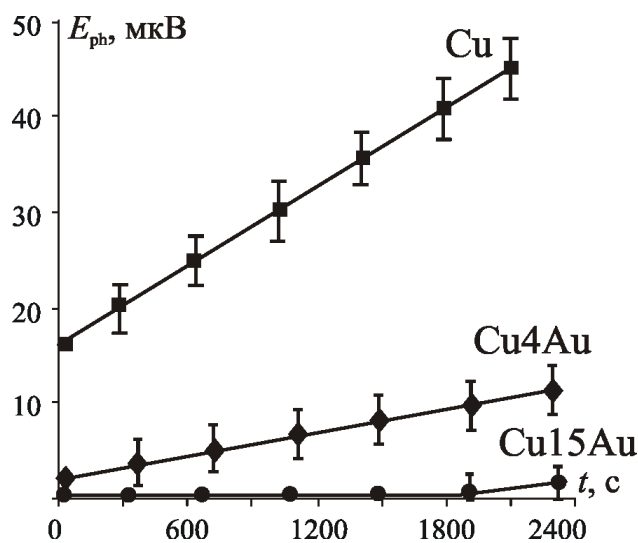


Рис. 1. Фотопотенциал Cu-, Cu4Au- и Cu15Au-электродов, не подвергнутых предварительной поляризации, сразу после погружения в деаэрированный раствор 0.1 М КОН; $\lambda = 400$ нм; $\Phi_0 = 7.12 \times 10^{15}$ фотон / $\text{cm}^2 \text{c}$

Поляризация сплавов в области потенциалов I, где оксидообразование термодинамически исключено, приводит к освобождению поверхности от имеющейся изначально оксидной пленки. Поэтому после отключения поляризации фотопотенциал остается практически равным нулю в течение более полутора часов (рис. 2а), а достигаемые к концу периода регистрации значения E_{ph} не превышают 1 — 2 мкВ. Такая ситуация радикально отличается от наблюдаемой на меди, где уже спустя 15 — 20 минут после прекращения поляризации возникает положительный фотопотенциал. Он линейно увеличивается во времени, достигая довольно высоких значений, что указывает на формирование по коррозионному маршруту довольно толстого слоя оксида. Возникновение оксида на поверхности меди в этих условиях связывается в [11, 12] с резким смещением коррозионного потенциала E_{cor} в область II, где уже выполняются термодинамические условия для электрохимического образования Cu_2O в щелочном растворе.

То же, по всей видимости, происходит и на сплаве Cu4Au , где моменты стабилизации E_{cor} и появления E_{ph} примерно согласованы (рис. 2б). Однако на сплаве Cu15Au коррозионный потенциал почти сразу после отключения поляризации устанавливается в области пассивного состояния меди, соответственно коррозионное окисление медной компоненты практически подавлено, и значения E_{ph} крайне малы. Судя по значениям E_{ph} , изначально

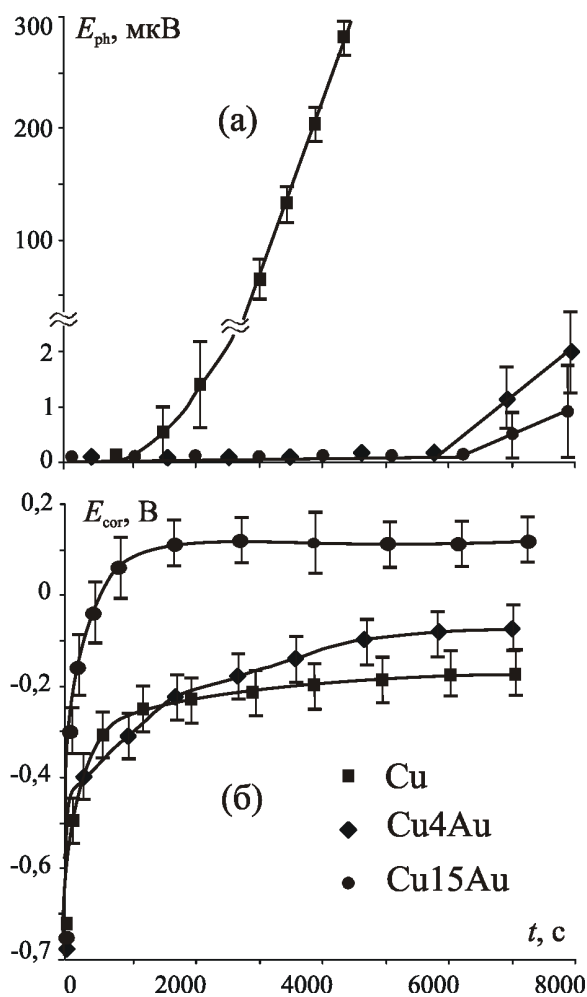


Рис 2. Фотопотенциал (а) и потенциал коррозии (б) после прекращения поляризации Cu, Cu4Au и Cu15Au в 0.1 М КОН при $E = -0.9$; -0.8 и -0.7 В соответственно

имеющаяся оксидная пленка по-разному влияет на кинетику последующего коррозионного роста Cu_2O : на Cu он заметно тормозится, тогда как на сплавах Cu-Au, напротив, ускоряется.

Таким образом, измерение фотопотенциала может служить простым и надежным методом обнаружения наноразмерной оксидной фазы на поверхности меди в водной среде, весьма чувствительным, например, к ее легированию золотом. Ранее измерение фотопотенциала было использовано для обнаружения оксида Cu (II), полученного химическим осаждением из медьсодержащих растворов [16] и оксида Ag (I), полученного окислением серебра, оставшегося на поверхности после селективного растворения Ag, Au-сплавов [22]. Полученные нами данные позволяют, опираясь на характер изменения E_{ph} во времени, выявить кинетику начального этапа коррозионного роста оксида Cu (I) и установить особенности влияния начального оксидного слоя на этот процесс, что принципиально для решения многих коррозионных проблем.

Поляризация сплавов Cu-Au при потенциалах из области II приводит к анодному формированию только оксида Cu (I). Однако плотность пропущенного заряда, а соответственно, и средняя толщина анодного оксида крайне низка (табл. 1). В связи с этим, фотопотенциал на сплавах после отключения поляризации какое-то время зарегистрировать не удастся (рис. 3а), несмотря на то, что значения E_{cor} быстро достигают значений, отвечающих устойчивому существованию оксида Cu (I) (рис. 3б). И лишь спустя достаточно заметное время после отключения поляризации возникает слабый положительный фотоотклик, свидетельствующий о начале образования и роста оксидной фазы с р-типом проводимости. С ростом концентрации золота коррозионный потенциал постепенно повышается (рис. 3б) до значений, превышающих $E_{CuO, Cu_2O/OH^-}^c$, смещаясь в область III, а амплитуда фотопотенциала уменьшается (рис. 3а). Тем не менее, значения E_{ph} в 2—3 раза выше, чем при

Таблица 1. Анодный заряд q и толщина L оксидов, сформированных в течение 10-минутной поляризации на меди и сплавах Cu-Au при определенном потенциале E

Оксид	Параметры	Cu	Cu4Au	Cu15Au
Cu_2O	$E, В$	-0.17	-0.16	-0.16
	$q, мКл/см^2$	3.4	2.6	1.8
	$L, нм$	3.8	2.9	2.0
CuO	$E, В$	0.10	0.10	0.20
	$q, мКл/см^2$	127.9	42.0	8.0
	$L, нм$	57.4	24.1	3.0

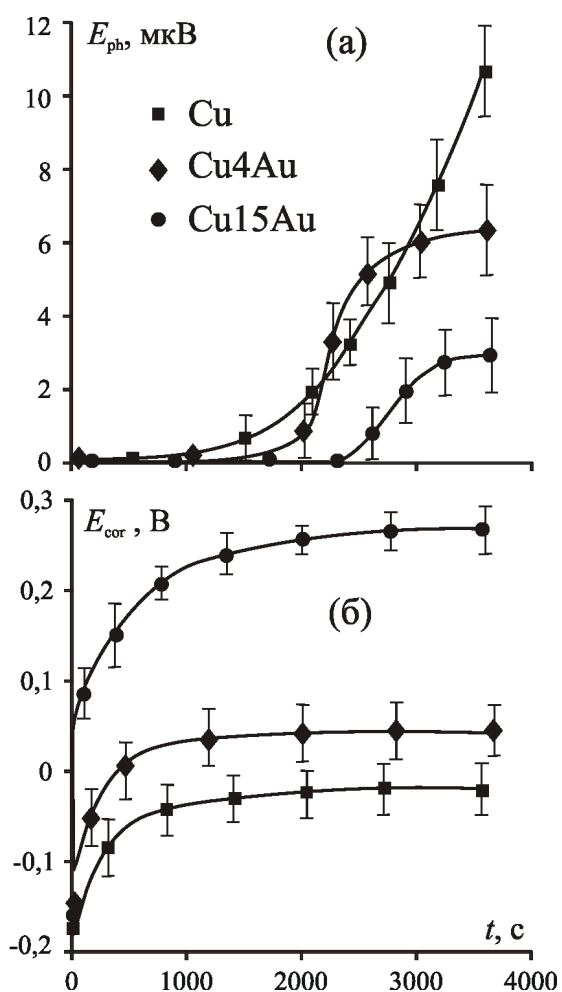


Рис. 3. Фотопотенциал (а) и потенциал коррозии (б) после прекращения поляризации Cu при $E = -0.15$ В; сплавов Cu4Au и Cu15Au при $E = -0.16$ В в 0.1 М КОН

оксидообразовании в условиях коррозии без наличия подслоя анодного оксида, соответственно фотопотенциал фиксируется раньше.

Заметим, что анодный оксид оказывает то же, что и воздушно-окисная пленка, влияние на рост Cu_2O — замедляет его на меди и ускоряет на Cu, Au-сплавах. Учитывая четкие различия в фотоэлектрохимическом и коррозионном поведении меди и ее сплавов с золотом, связанные с наличием на поверхности воздушно-окисной или анодной оксидной пленки, можно полагать, что строение и структура пленки также неодинаковы. Соответствующие исследования удобнее провести именно с анодным оксидом, поскольку его природу и толщину гораздо легче контролировать.

На меди анодно формируется оксидная пленка, представленная довольно крупными кристаллами с характерным размером около 100 нм (рис. 4а), на фоне которых видны гораздо более мелкие элементы, по-видимому, неразвившиеся зародыши фазы Cu_2O^2 . Однако соотношение атомных процентов Cu: O = 92 : 8 не соответствует оксиду Cu (I) из-за того, что рентгеновскому микроанализу подвергается достаточно толстый поверхностный слой образца.

На сплаве Cu4Au при той же продолжительности анодной поляризации не удается сформировать пленку такой же толщины, как на меди, даже при некотором увеличении потенциала. СЭМ-изображения этой пленки отражают резкое уменьшение размера кристаллов Cu_2O (рис. 4б); их количество на единице поверхности возрастает. Со-

² Аналогичные микрофотографии более толстого оксида Cu (I), полученного электрохимическим осаждением из растворов различного состава, приводятся в [22—24].

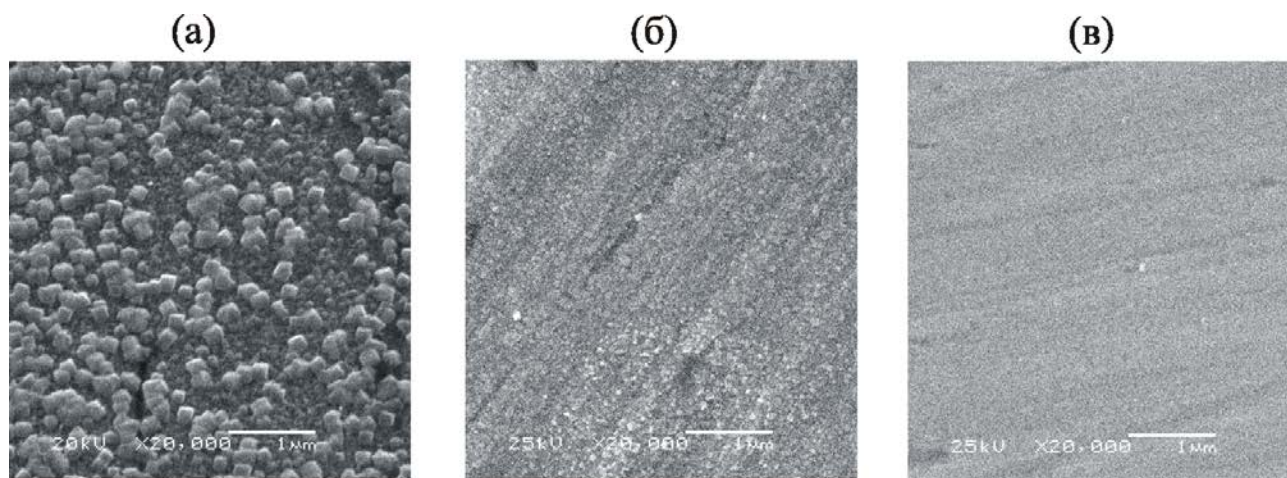


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности Cu (а), Cu4Au (б) и Cu15Au (в) после поляризации в 0.1 М КОН при $E = -0.19$ (а), -0.18 (б) и -0.10 В (в). Время поляризации $\tau = 60$ (а, б) и 100 мин (в); средняя толщина $L = 21$ (а), 5 (б) и 10 нм (в)

гласно элементному анализу, содержание кислорода в поверхностном слое на сплаве Cu4Au достигает лишь 4 ат. %.

Поскольку анодные токи на сплаве Cu15Au еще более снижены, поляризация продолжалась 100 мин при $E = -0.10$ В, что позволило сформировать уже более толстую пленку, чем на Cu4Au, хотя и в два раза тоньше, чем на меди. Теперь на СЭМ-изображениях даже при увеличении в $2 \cdot 10^4$ не удается различить отдельных кристаллов оксида; исходная поверхность сплава практически равномерно покрыта пленкой.

Результаты СЭМ позволяют предположить, что введение золота в решетку меди меняет сам механизм анодного роста оксида Cu (I). На Cu, скорее всего, вначале происходит двумерная нуклеация с образованием одного или нескольких слоев фазы Cu₂O, после чего на них образуются гораздо более крупные 3D-зародыши (модель Странского-Крастанова [25]). На Cu, Au-сплавах, по-видимому, реализуется модель Франка-Ван-дер-Мерве 2D-нуклеации с последовательным послойным образованием оксидной пленки [25]. Ясно, что возможная смена механизма формирования анодной (и скорее всего, воздушно-окисной) пленки при переходе от меди к ее сплавам с золотом вполне может служить причиной наблюдаемых отличий в кинетике последующего коррозионного роста пленки Cu₂O; более детально этот вопрос не был изучен.

Повышение потенциала поляризации меди до значений, отвечающих области III, в которой имеет место образование CuO, приводит к резкому увеличению амплитуды фотопотенциала, возникающего сразу же в момент отключения поляризации (рис. 5а). В течение всего периода регистрации E_{ph} коррозионный потенциал составляет около 0,0 В (рис. 5б). Коррозионного окисления меди при этом наблюдать не удается. Если этот процесс и имеет место, то он замаскирован преобладающим вкладом в E_{ph} от анодно окисленной меди [11, 12].

Подобно меди, на сплаве Cu4Au сразу после прекращения анодной поляризации фиксируется положительный фотопотенциал, довольно быстро стабилизирующийся во времени (рис. 5а), однако его амплитуда гораздо ниже, чем в случае медной подложки. При этом коррозионный потенциал после быстрого начального спада немного возрастает, оставаясь в области значений, отвечающих пассивному состоянию меди (рис. 5б).

Значения E_{cor} на сплаве Cu15Au наиболее положительны и практически постоянны уже через 1—2 минуты после отключения поляризации.

Фотопотенциал с крайне низкой амплитудой появляется лишь спустя 40—50 минут, указывая на начало формирования оксидного слоя по коррозионному маршруту окисления медной компоненты.

СЭМ-изображения поверхности сплавов Cu4Au и Cu15Au, покрытых пленкой оксида CuO со средней толщиной 35 и 42 нм соответственно (рис. 6), в целом схожи с полученными на меди, покрытой оксидом CuO толщиной 90 нм, однако теперь в составе оксидной пленки преобладают мелкие кристаллы. Если на поверхности сплава Cu4Au еще присутствуют отдельные крупные клиновидные кристаллы, то на сплаве Cu15Au они отсутствуют, хотя продолжительность поляризации была увеличена, а значения L сопоставимы. Элементный анализ, проведенный для пленки на поверхности сплава Cu15Au, дает соотношение атомных процентов Cu: O = 76:24, что ожидаемо меньше требуемого для CuO из-за искажающего влияния подложки.

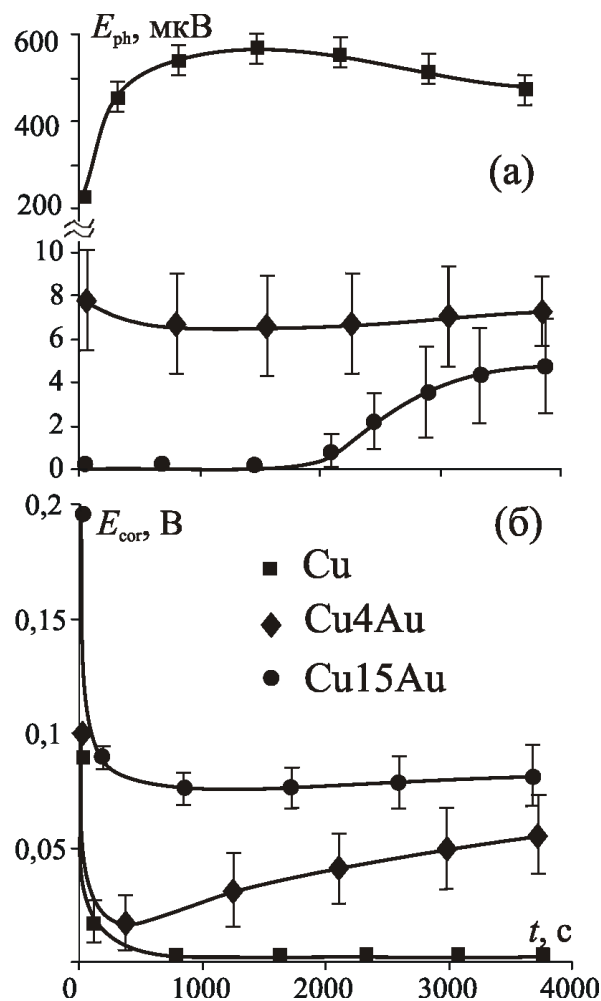


Рис. 5. Фотопотенциал (а) и потенциал коррозии (б) после прекращения поляризации Cu, Cu4Au при $E = 0,10$ В и Cu15Au при $E = 0,20$ В в 0.1М КОН

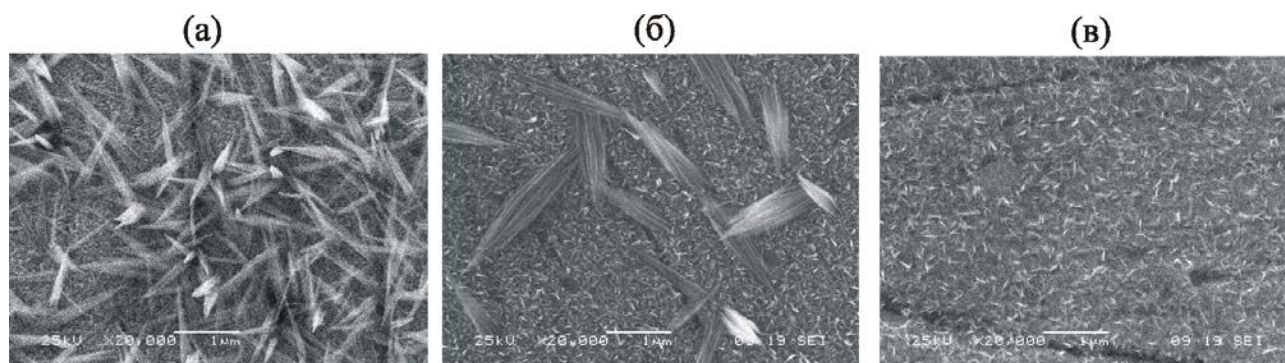


Рис. 6. СЭМ-изображения поверхности меди (а), Cu4Au (б) и Cu15Au сплавов (в) после поляризации в 0.1 М КОН при $E = 0.10$ В в течение 15 (а), 60 (б) и 90 мин (в)

Образование игольчатых кристаллов CuO поверх слоя мелких кристаллических зародышей, предположительно Cu_2O , позволяет заключить, что фаза оксида Cu (II) скорее возникает по механизму растворения/осаждения, по крайней мере, на конечном этапе формирования. На то же косвенно указывает и форма кристаллов CuO, типичная именно для гомогенного зародышеобразования.

Фототок. Величина фототока i_{ph} , а иногда и его полярность, главным образом определяются по-

тенциалом формирования оксида меди. Потенциодинамические исследования показывают, что в отличие от меди [12, 13], на сплаве Cu4Au фототок отсутствует на протяжении почти всего анодного полупериода вольтамперограммы. Только при потенциалах, превышающих потенциал второго максимума A_2 , появляется очень слабый отрицательный фототок, увеличивающийся по амплитуде с ростом потенциала (рис. 7а). Отрицательные значения фототока свидетельствуют о формирова-

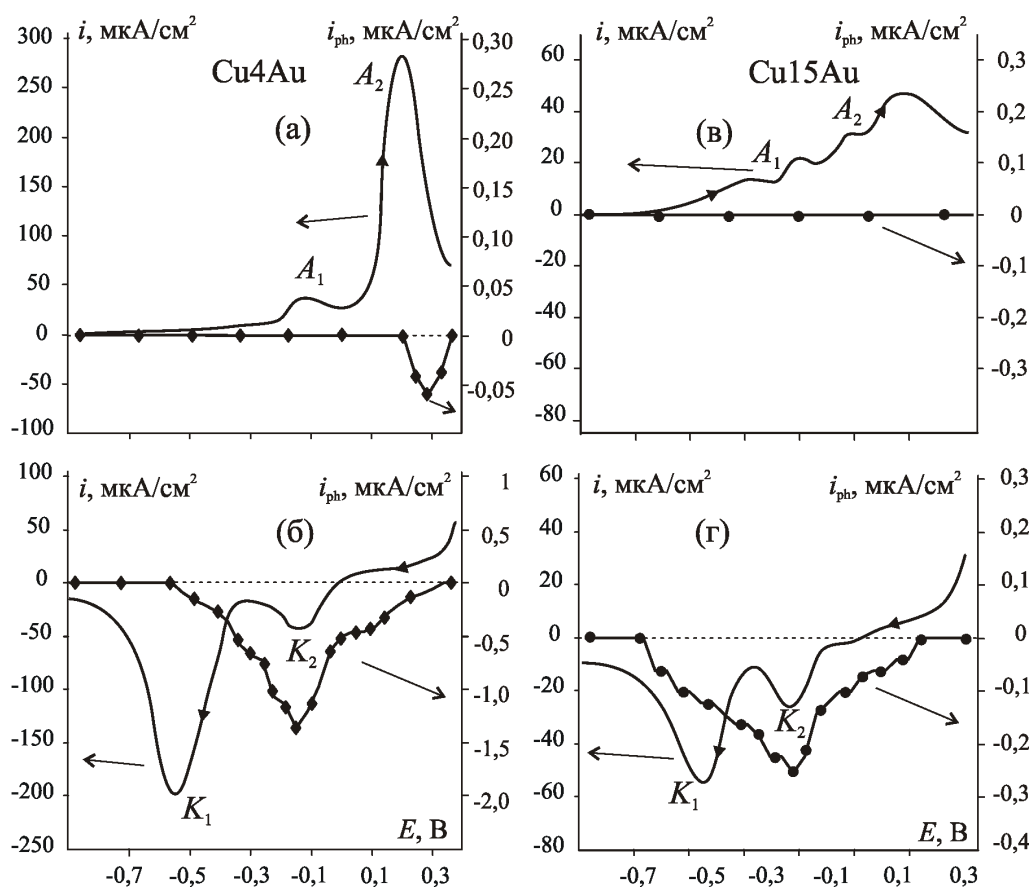


Рис. 7. Анодные (а, в) и катодные (б, г) вольтамперограммы с синхронной регистрацией фототока на Cu4Au (а, б) и Cu15Au (в, г) в 0.1 М КОН

нии на поверхности Cu, Au-сплава, как и на чистой меди, оксида с р-типом проводимости. При дальнейшем смещении потенциала в анодную область значения i_{ph} уменьшаются, и вскоре регистрация фототока вновь становится невозможной. Скорее всего, амплитуда фототока в оксидах, сформированных на сплаве Cu4Au, столь мала, что оказывается ниже предела чувствительности метода. В результате фототок в оксидах, сформированных на сплаве Cu4Au, удается наблюдать лишь в узкой области потенциалов, причем именно в той ее части, в которой на чистой меди наблюдаются максимальные фототоки.

После смены направления сканирования потенциала вновь начинает регистрироваться катодный фототок (рис. 7б). Резкое возрастание его амплитуды начинается при достижении на вольтамперограмме катодного пика K_2 . Этот рост, скорее всего, связан с началом стадийного процесса восстановления оксида Cu (II), сопровождающегося существенной перестройкой решетки оксида и, соответственно, высокой степенью отклонения от стехиометрического состава. В области потенциалов пика K_1 , который соответствует Cu_2O , фототок начинает быстро снижаться и окончательно исчезает вместе с завершением процесса восстановления оксидной пленки.

В анодном полупериоде вольтамперограммы сплава Cu15Au фототок не регистрируется (рис. 7в), хотя оксидные фазы, судя по наличию характерных пиков на $i-E$ зависимости, возникают. Лишь после изменения направления сканирования потенциала на катодное появляется небольшой отрицательный фототок (рис. 7г), амплитуда которого постепенно возрастает с уменьшением по-

тенциала. Как и на сплаве Cu4Au, при потенциалах между первым и вторым катодными пиками, скорее всего, происходит основная перестройка кристаллической решетки CuO до Cu_2O , в результате фототок характеризуется максимальной амплитудой. По завершению процесса восстановления оксидов на поверхности сплава фототок исчезает.

В отличие от вольтамперометрических измерений, в условиях потенциостатического режима анодного окисления удается наблюдать отрицательный фототок, хотя и с очень малой амплитудой, причем лишь на Cu4Au сплаве (рис. 8а) и только в узком интервале потенциалов от -0.19 до -0.17 В. При $E = 0.10$ В, когда имеет место совместное анодное формирование Cu_2O и CuO, ситуация на сплавах схожа с наблюдаемой ранее на меди [12, 13]. На анодной хроноамперограмме сплава Cu4Au наблюдается характерный нуклеационный пик, после которого начинает фиксироваться отрицательный фототок (рис. 8б). На сплаве Cu15Au амплитуда нуклеационного пика гораздо ниже, а сам пик размыт и смещен в область больших времен, соответственно фототок заметно меньше.

В целом, абсолютные значения фототока, регистрируемые в оксидных пленках, сформированных на сплавах, гораздо ниже по сравнению с пленками на меди. Причин тому несколько. Здесь и влияние размерного фактора, т. е. толщины пленки на амплитуду фототока, и некоторые различия в морфологии поверхности электродов, не учитываемые при расчете плотности фототока, и возможные изменения в стехиометрии оксидной фазы на меди и сплавах. Тем не менее, сам факт наличия зависимости амплитуды фототока от химического состава подложки свидетельствует, на наш взгляд,

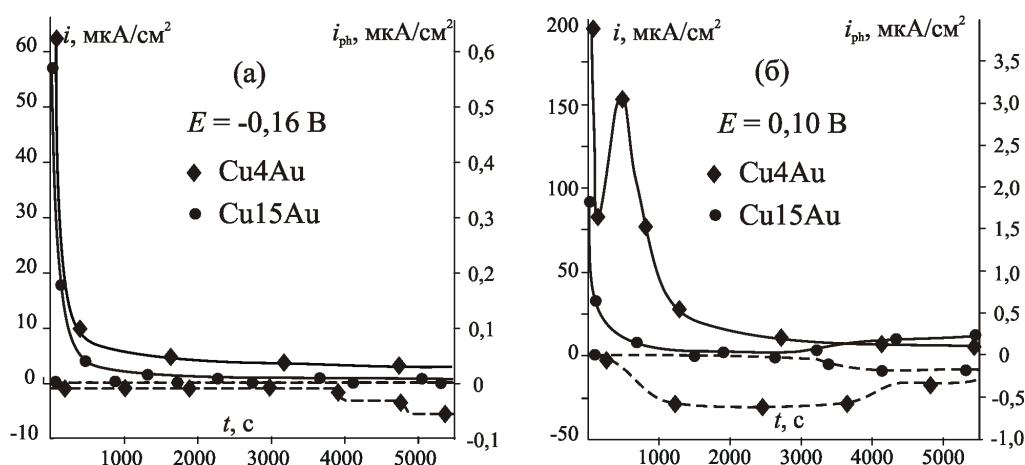


Рис. 8. Анодные хроноамперограммы (сплошные линии) потенциостатического окисления Cu4Au и Cu15Au в 0.1M KOH при $E = -0.16$ и 0.10 В с синхронной регистрацией фототока (пунктир)

о прямом электрохимическом механизме формирования оксида Cu (I), а также о генерации фототоклика в объеме оксидной фазы, а не на границе раздела оксид/раствор.

Зависимость фототока от толщины оксидной пленки. Фототок, возникающий в тонких полупроводниковых оксидах, толщина которых не превышает ширины области пространственного заряд W , зависит от L [5, 6]:

$$i_{ph} = e\eta f\Phi_0(1 - R_{ref}^{out}) \times (1 - e^{-2\alpha L}) \approx i_{ph}^{max}(1 - e^{-2\alpha L}). \quad (2)$$

Здесь η — внутренний квантовый выход; f — коэффициент, учитывающий различие в скоростях процессов рекомбинации дырок и их потребления в электрохимической реакции на границе оксид/раствор; Φ_0 — плотность светового потока; R_{ref}^{out} — коэффициент отражения светового потока от внешней, по отношению к подложке, границы оксида. Из (2) следует, что пока $2\alpha L \ll 1$, фототок должен линейно возрастать с L ; выход на предельное значение i_{ph}^{max} возможен лишь для достаточно толстых оксидных пленок, когда $L \approx W$. Из этого условия можно рассчитать протяженность области пространственного заряд и концентрацию акцепторных дефектов N_A в оксидной пленке.

На начальных участках i_{ph} , L -зависимостей, полученных в области формирования Cu_2O , фототок не регистрируется (рис. 9). Протяженность этой области зависит от потенциала формирования оксида и химического состава подложки, составляя 2—8 нм. По-видимому, для генерации фототока необходимо определенное количество оксидной

фазы, формирование которого занимает некоторое время. После своего появления фототок возрастает с увеличением толщины оксидной пленки. Численная обработка экспериментальных зависимостей по (2) возможна, если наблюдается выход на предельный уровень i_{ph}^{max} . При одинаковых значениях средней толщины оксидной пленки значения фототока в Cu_2O на сплаве Cu4Au значительно снижены по сравнению с медной подложкой (рис. 9). На сплаве Cu15Au при потенциалах формирования Cu_2O фототок зафиксировать не удается.

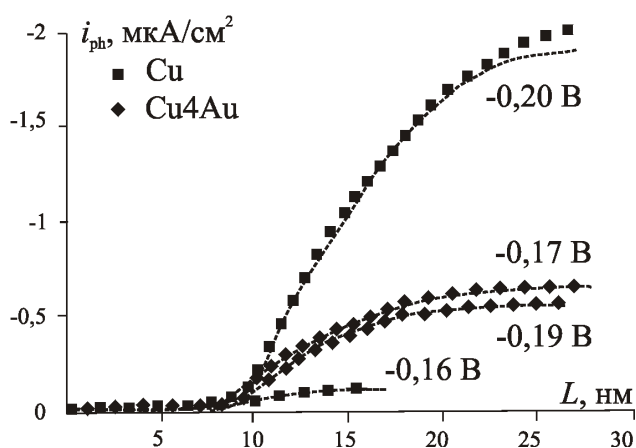


Рис. 9. Зависимость фототока от толщины оксидной пленки, сформированной на поликристаллической меди и сплаве Cu4Au при различных потенциалах; пунктир — аппроксимирующие кривые, соответствующие уравнению (2)

Установлено, что параметры α , W и N_A слабо зависят от потенциала формирования оксида Cu (I) и химического состава подложки (табл. 2). Однако

Таблица 2. Зависимость структурных и оптических характеристик оксида Cu (I) от потенциала его формирования E на меди и сплаве Cu4Au при $\lambda=400$ нм и $\Phi_0=3.04 \times 10^{15}$ фотон/с \times см 2

E , В	i_{ph}^{max} , мкА/см 2	$\eta f(1 - R_{отр}^{внеш}) \times 10^4$	$\alpha \times 10^{-5}$, см $^{-1}$	W , нм	$N_A \times 10^{-17}$, см $^{-3}$
Cu					
-0.20	2.20	45.2	7.6	40.7	0.48
-0.16	0.25	5.2	9.8	28.7	1.69
Cu4Au					
-0.19	0.62	12.75	9.69	33.9	0.91
-0.17	0.69	14.35	7.91	37.8	0.89

комплексный параметр $hf(1 - R_{\text{ref}}^{\text{out}})$, получаемый как $i_{\text{ph}}^{\text{max}}/e\Phi_0$, изменяется гораздо значительнее, т. е. именно он в первую очередь ответственен за разницу в значениях фототока. Более низкие значения данного параметра по сравнению с оксидом Ag_2O (для которого он составляет $\sim 75 \cdot 10^{-4}$ [5, 6]) могут быть обусловлены как увеличением $R_{\text{ref}}^{\text{out}}$, так и более заметной заторможенностью электрохимической реакции ассимиляции фотогенерированных электронов, либо их частичной рекомбинацией внутри полупроводниковой фазы, что приводит к спаду f .

Среднее значение концентрации акцепторных дефектов $N_A \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Следует отметить, что в оксиде Ag_2O n-типа, сформированном в аналогичных условиях на серебряном электроде, концентрация донорных дефектов N_D гораздо ниже, составляя $(2 \div 5) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [5, 6]. Таким образом, формирующийся оксид Cu (I) характеризуется более высокой степенью структурной разупорядоченности по сравнению с оксидом Ag (I).

Ширина запрещенной зоны. На спектральной зависимости, полученной после поляризации Cu4Au сплава при $E = -0,17 \text{ В}$, имеются два отчетливых пика при длинах волн 400 нм и 470 нм (рис. 10а). Обработка этой зависимости в критериальных координатах позволяет заключить, что преимущественными для оксида Cu (I) являются не прямые оптические переходы, и ширина запрещенной зоны составляет 2,2 эВ, как и для оксида Cu (I), сформированного на медной подложке [12, 13].

Следует подчеркнуть, что спектр фототока в оксиде, полученном при $E = 0,10 \text{ В}$ (область III), в целом аналогичен по форме спектру, полученному при $E = -0,17 \text{ В}$ (область II), несмотря на различие в природе оксидной фазы. Характер зависимости фототока в оксидной пленке на чистой меди

и сплаве Cu4Au , одинаков, но амплитуда фототоков для сплавного электрода снижена. Помимо двух основных пиков при $\lambda = 400$ и 470 нм , появляется небольшой третий пик в области длин волн $\sim 600 \text{ нм}$ (рис. 10б). Значение ширины запрещенной зоны, найденное по основному пику, составляет 2,2 эВ, что отвечает оксиду Cu_2O . Дополнительный, длинноволновый пик, вероятно, отвечает присутствию в пленке гораздо более узкозонного CuO . Значения E_{bg} для CuO оценить не удалось, однако можно заметить, что красная граница fotocувствительности расположена в области энергий $\sim 1,8 \text{ эВ}$, как и в случае медной подложки [12, 13].

Таким образом, оксидная пленка, выращенная на Cu , Au -сплаве при потенциалах области III, как и на чистой меди, представляет смесь оксидов, причем уменьшение доли Cu_2O в пленке приводит к спаду суммарного фототока. Оксид CuO , по-видимому, обладает слабой fotocувствительностью.

Потенциал плоских зон. Обработка анодных участков зависимости емкости C от потенциала роста оксидов на Cu , Au - и Cu -электродах в координатах Мотта-Шоттки (рис. 11) позволяет оценить потенциал плоских зон по соотношению:

$$C^{-2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_A} \left[(E - E_{fb}) - \frac{kT}{e} \right], \quad (3)$$

где $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ — заряд электрона, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ — диэлектрическая постоянная, $\epsilon = 10$ — диэлектрическая проницаемость пленок Cu_2O и CuO .

Для оксида Cu (I), сформированного на меди, потенциал плоских зон составляет $-0,22 \text{ В}$ (табл. 3) и немного снижается при переходе к сплаву Cu4Au . Найденная нами величина E_{fb} для окси-

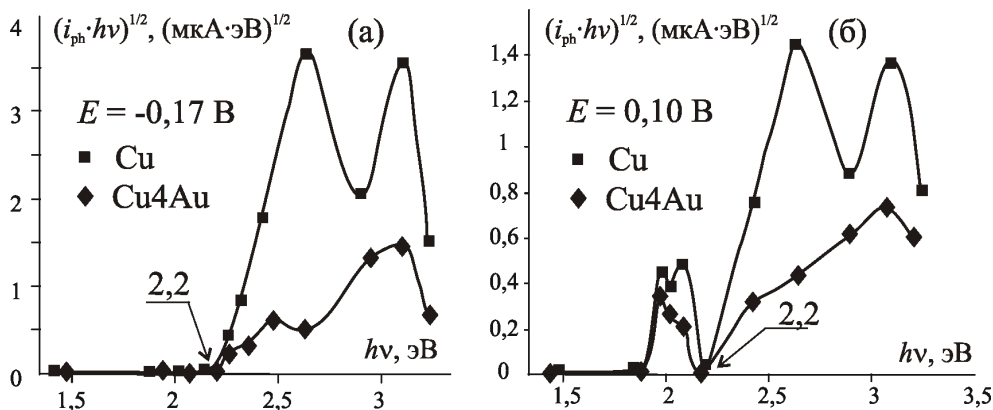


Рис. 10. Спектральная зависимость фототока в оксидах Cu (I) и Cu (II) на меди и Cu4Au сплаве при $E = -0,17$ (а) и $0,10 \text{ В}$ (б) в координатах, критериальных для непрямых оптических переходов

Таблица 3. Потенциал плоских зон E_{fb} и концентрация носителей заряда N_A для оксидов Cu_2O и CuO , сформированных на меди и медно-золотых сплавах

Параметр	Cu	Cu4Au	Cu15Au
$E_{fb}(Cu_2O)$, В	-0.22	-0.27	-
$N_A \cdot 10^{-19}(Cu_2O)$, см ⁻³	14	7	-
$E_{fb}(CuO)$, В	-0.08	-0.08	-0.09
$N_A \cdot 10^{-19}(CuO)$, см ⁻³	56	1.4	5.7

да Cu (II), сформированного на меди, согласуется с результатами [17, 26]. В целом значения потенциала плоских зон CuO , анодно сформированных на сплавах, слабо меняются с X_{Au} (табл. 3).

Концентрация N_A доминирующих носителей заряда, определенная по наклону C^{-2}, E — зависимости, составляет $1.4 \cdot 10^{20}$ и $5.6 \cdot 10^{20}$ см⁻³ для оксидов, сформированных на медной подложке (табл. 3). Эти значения примерно на порядок отличаются от результатов фототоковых измерений (табл. 2), однако неплохо согласуются со значениями N_A , найденными в [19, 20]. В то же время методом измерения эффекта Холла в более толстой (2 мкм) пленке Cu_2O , химически осажденной на оксид титана, установлено, что концентрация носителей заряда гораздо ниже — от 10^{12} до 10^{14} см⁻³ в зависимости от соотношения Cu: O [27]. Столь сильное различие в значениях N_A для оксидов разной толщины, скорее всего, является следствием существенных изменений в их структуре и стехиометрии, происходящих в процессе роста.

В целом при переходе от меди к сплавам концентрация носителей в оксидах Cu (I) и Cu (II) уменьшается, свидетельствуя о снижении степени отклонения от стехиометрического состава. По-видимому, данное обстоятельство и является опре-

деляющим в наблюдаемом уменьшении амплитуды фототока и фотопотенциала с ростом концентрации золота, что наблюдалось ранее и для Ag, Au-сплавов [4—7].

ВЫВОДЫ

1. В отсутствие внешней поляризации сплавов в деаэрированных щелочных растворах сохраняется возможность коррозионного окисления меди следами кислорода с образованием пленок Cu_2O р-типа, рост которых происходит по параболическому закону. При этом толщина оксида, а значит, и склонность к коррозии значительно снижаются с ростом концентрации золота в сплаве.

2. Наличие подслоя в виде очень тонкого анодного (или воздушно-окисного) оксида Cu (I) по-разному влияет на последующий коррозионный рост пленки Cu_2O : замедляет его на меди и ускоряет на Cu, Au-сплавах, что предположительно связано с различием в моделях формирования и роста оксидной фазы.

3. Оксиды Cu (I) и Cu (II), анодно сформированные на Cu, Au-сплавах, как и на меди, также обладают р-типом проводимости. Толщина анодных оксидных пленок и амплитуда фотопотенциала уменьшается, а морфология и структура пленок заметно меняются при переходе от меди к сплавам.

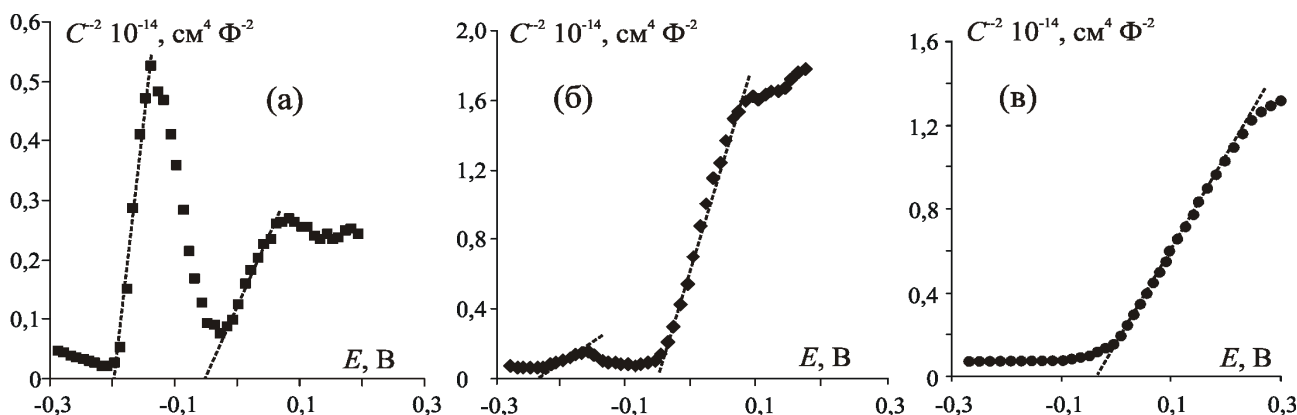


Рис. 11. Зависимость емкости двойного слоя на границе Cu/OH^- (а), $Cu4Au/OH^-$ (б) и $Cu15Au/OH^-$ (в) в координатах Мотта-Шоттки

4. Амплитуда фототока увеличивается с ростом толщины оксидной фазы Cu (I), однако снижается при переходе от Cu к Cu₂O, Au-сплавам. Поскольку оптическая плотность, ширина области пространственного заряда и концентрация акцепторных дефектов слабо зависят от химического состава подложки, основной причиной снижения, скорее всего, является уменьшение комплексного параметра, включающего квантовый выход, коэффициент отражения света от границы пленка / раствор и скорость реакции ассимиляции дырок на этой границе.

5. Введение золота в медь практически не меняет ширину запрещенной зоны в Cu₂O (2.2 эВ) и потенциал плоских зон, который составляет –0.22 и –0.08 В для систем Cu₂O/Cu и CuO/Cu соответственно. Концентрация акцепторных дефектов структуры в обоих оксидах меди близка и схожим образом снижается по мере роста X_{Au}.

6. Спектры фототока в оксиде меди, анодно выращенном на Cu, Au-сплавах при потенциалах образования CuO, главным образом определяются подслоем Cu₂O; собственная фотоактивность CuO, по-видимому, невелика.

Авторы выражают благодарность доценту кафедры физики ВГТА Б. Л. Агапову за помощь в получении и интерпретации результатов сканирующей микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

СЭМ-изображения были получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6380LV (Oxford Instruments) ЦКПНО ВГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kapusta S., Hackerman N. // *Electrochim. Acta*. 1980. V. 25. № 8. P. 1001.
2. McAleer J.F., Peter L. M. // *Farad. Discuss. Chem. Soc.* 1980. V. 70. P. 67.
3. Collisi U., Strehblow H. — H. // *J. Electroanal. Chem.* 1990. V. 284, № 2. P. 385.
4. Vvedenskii A., Grushevskaya S., Kudryashov D. *et al.* // *Corr. Sci.* 2007. V. 49. № 12. P. 4523.
5. Vvedenskii A., Grushevskaya S., Kudryashov D. *et al.* // *J. Solid State Electrochem.* 2010. V. 14. № 8. P. 1401.
6. Кудряшов Д. А., Грушевская С. Н., Ганжа С. В. *и др.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2009. Т. 45. № 5. С. 451.
7. Кудряшов Д. А., Грушевская С. Н., Олалекан О. *и др.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2010. Т. 46. № 1. С. 28.
8. Волков А. И., Жарский А. И. *Большой химический справочник*. Минск: Современная школа, 2005. 608 с.
9. Collisi U., Strehblow H.-H. // *J. Electroanal. Chem.* 1986. V. 210. № 2. P. 213.
10. Strehblow H.-H., Maurice V., Marcus P. // *Electrochim. Acta*. 2001. V. 46. № 24—25. P. 3755.
11. Ганжа С. В., Кухарева Н. В., Грушевская С. Н. *и др.* // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010. Т. 12. № 1. С. 42.
12. Ганжа С. В., Максимова С. Н., Грушевская С. Н. *и др.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2011. Т. 47. № 2. С. 164.
13. Ганжа С. В., Максимова С. Н., Грушевская С. Н. *и др.* // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010. Т. 12. № 2. С. 101.
14. Di Quarto F., Piazza S., Sunseri C. // *Electrochim. Acta*. 1985. V. 30. № 3. P. 315.
15. Aruchamy A., Fujishima A. // *J. Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem.* 1989. V. 272. № 1—2. P. 125.
16. Survila A., Surviliene A., Kanapeckaitė S. *et al.* // *J. Electroanal. Chem.* 2005. V. 582. № 1—2. P. 221.
17. Wilhelm S. M., Tanizawa Y., Chang-Yi L. *et al.* // *Corr. Sci.* 1982. № 8. V. 22. P. 791.
18. Chaudhary Y. S., Argaval A., Shrivastav R. *et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2004. V. 29. № 2. P. 131.
19. Babic R., Metikos-Hukovic M., Jukic A. // *J. Electrochem. Soc.* 2001. V. 148. № 4. P. B146.
20. Nakaoka K., Ueyama J., Ogura K. // *J. Elchem. Soc.* 2004. V. 151. № 10. P. C661.
21. Mizuno K., Izaki M., Murase K. *et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. № 4. P. C179.
22. Введенский А. В., Стекольников Ю. А., Бондаренко Г. Н. *и др.* // *Защита металлов*. 1984. Т. 20. № 2. С. 232.
23. De Jongh P. E., Vanmaekelbergh D., Kelly J. J. // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. № 2. P. 486.
24. Joseph S., Kamath P. V. // *J. Electrochem. Soc.* 2009. № 10. V. 156. P. E143.
25. Гамбург Ю. Д. *Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов*. М.: Янус-К, 1997. 384 с.
26. Engel C. J., Polson T. A., Spado J. R. *et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155. № 3. P. F37.
27. Park Y.— W., Seong N.— J., Jung H.— J. *et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157. № 6. P. K119.

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

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

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

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЁНКАХ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ A^2B^6 , ОСАЖДЕННЫХ ИЗ РАСТВОРА

© 2013 М. А. Джафаров, Э. Ф. Насиров, С. А. Джахангирова, Е. А. Ханмамедова

*Бакинский Государственный Университет, ул. Академика Захид Халилова 23, AZ 1148 Баку, Азербайджанская Республика
e-mail: maarif.jafarov@mail.ru*

Поступила в редакцию 21.06.2013 г.

Аннотация. В настоящей работе рассмотрены особенности фотохимической реакции (ФХР) в плёнках твёрдых растворов A^2B^6 в зависимости от анионного и катионного замещения, технологических режимов их осаждения и термической обработки (ТО). Изучен механизм образования и распада донорно-донорных и донорно-акцепторных пар, а также стационарными и кинетическими методами определены основные параметры, образовавшихся сложных центров.

Ключевые слова — тонкие плёнки, твёрдые растворы, фотохимическая реакция,

ВВЕДЕНИЕ

Большая вероятность образования сложных центров в полупроводниковых плёнках определяется, с одной стороны, наличием в них различных дефектов и их комплектованием, с другой стороны, подвижностью последних в кристаллической решётке. [1, 2]. Исследование ФХР-механизма возникновения центров фоточувствительности, а также природу ассоциации и диссоциации дефектов в плёнках твёрдых растворов, осаждённых из раствора, в настоящее время не теряет свою актуальность. Хотя к настоящему времени существуют информации о возникновении глубоких фотоактивных центров за счёт ФХР, осуществлённой при термической и лазерной обработках [3, 4]. Однако механизм взаимодействия таких центров с имеющимися в полупроводнике неконтролируемыми дефектами при анионном и катионном замещении изучен крайне недостаточно.

Как показывают приведённые далее результаты, исследование процесса восстановления может дать существенную информацию, как о механизме, так и о модели процесса, стимулированного неравновесными носителями.

Ранее в чистых кристаллах CdS наблюдалось вызванное освещением в области $T=150\div 300$ К увеличение стационарного фототока (о чувствительная ФХР) [5]. Такая о чувствительная реакция, приводящая к образованию r -центров и мелких доноров, была обнаружена в плёнках $Cd_{1-x}Zn_xS$.

Представленная работа посвящена исследованию природы возникновения глубоких фоточувствительных центров в плёнках твёрдых растворов соединений A^2B^6 стационарными и кинетическими методами [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые плёнки $ZnS_{1-x}Te_x$ и $CdSe_{1-x}Te_x$ получены на ситалловых подложках химическим осаждением из водного раствора, содержащего тиомочевину $((NH_2)_2CS)$, диоксид селена (SeO_2) , соли кадмия $(CdCl_2)$ и цинка $(ZnCl_2)$, TeO_2 .

При исследовании плёнок $ZnS_{1-x}Te_x$ ($0.45 < x < 0.6$), были обнаружены фотостимулированные процессы, приводящие к изменению фоточувствительности. Оказалось, что после медленного охлаждения плёнок $ZnS_{1-x}Te_x$ от температуры $350\div 400$ К до 80 К при непрерывной засветке видимым светом, стационарный фототок при 80 К превышал в $80\div 100$ раз фототок, наблюдавшийся при охлаждении образцов в темноте.

В плёнках $ZnS_{1-x}Te_x$ ($x=0.2$) после термообработки на воздухе в течение $10\div 15$ мин наблюдалась о чувствительная ФХР, энергия активации которой оказалась $0.15\div 0.18$ эВ. Спектральное распределение фототока для плёнок в нечувствительном (кривая 1) и о чувствительном (кривая 2) состояниях показано на рис. 1. В плёнках $ZnS_{1-x}Te_x$ после ТО на воздухе в течение $10\div 15$ мин наблюдалась о чувствительная ФХР, энергия активации которой оказа-

лась $0.17 \div 0.21$ эВ. Исходное состояние восстанавливалось после выдерживания плёнки в темноте в области температур $200 \div 300$ К (рис. 2).

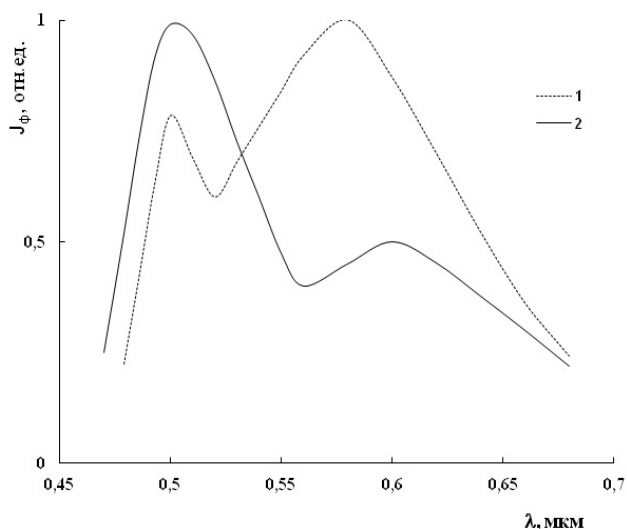


Рис. 1. Спектральное распределение фототока при 80 К в плёнках $ZnS_{1-x}Te_x$: 1 — после охлаждения от 300 К в темноте; 2 — при освещении видимым светом

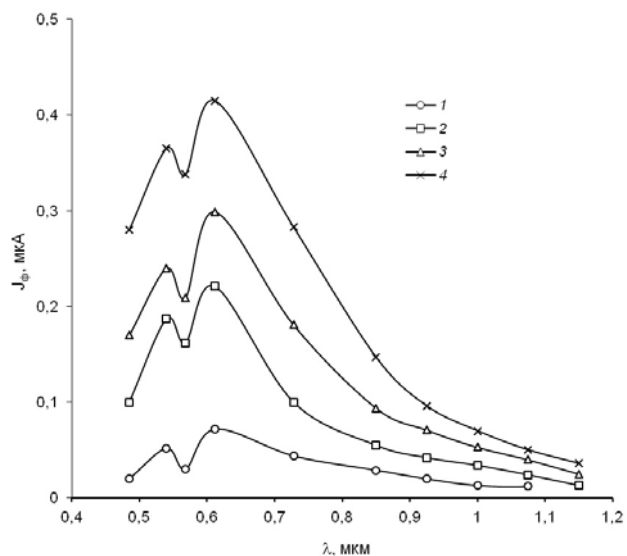


Рис. 2. Спектральное распределение фототока при 80 К в плёнках $ZnS_{1-x}Te_x$: 1 — после охлаждения от 300 К в темноте; 4 — при освещении видимым светом во время охлаждения; 2, 3 — при повторном охлаждении после прогрева в темноте от 80 К до Т, К: 2—300; 3—250

После ФХР фоточувствительность плёнок $CdSe_{1-x}Te_x$ значительно увеличивается в области длин волн $\lambda_1 = 0.68—0.82$ мкм (в зависимости от содержания селена). Хотя с уменьшением содержания селена в исследуемых плёнках интенсивность этих максимумов уменьшается незначитель-

но, при этом наблюдается заметное смещение их в сторону более длинных волн. Такое изменение фоточувствительности ранее обнаруживалось в не термообработанных плёнках $CdSe_{1-x}Te_x$ и предполагалось, что оно связано с захватом электронов вакансией кадмия и образованием г-центров. Глубины залегания этих центров для плёнок с $x = 0.2$ и 0.8 относительно дна зоны проводимости, найденные по длинноволновым границам соответствующих пиков фоточувствительности, составляют 1.57 и 1.38 эВ соответственно [7]. После ТО при температуре $380—400$ °С в течение 3—7 минут фоточувствительность изучаемых плёнок значительно увеличивается. После ТО спектр фотоувствительности исследуемых плёнок расширяется в более длинноволновую сторону, и появляется ярко выраженный дополнительный максимум при $\lambda_2 = 0.95—1.19$ мкм. С увеличением длительности отжига ($3 \leq \tau \leq 7$ мин) интенсивность первого максимума уменьшается, а второго — увеличивается. После 7 минутной термической обработки первый максимум на спектре почти исчезает, а интенсивность второго достигает своего максимального значения. Наблюдаемый нами после ТО дополнительный максимум на спектре фотоувствительности плёнок $CdSe_{1-x}Te_x$ при $\lambda_2 = 0.95—1.19$ мкм свидетельствует о включении новых фотоактивных центров вследствие распада донорно-акцепторных пар $(V_{Cd} - Cd_i)^+$ в изучаемых плёнках. Кинетика фототока для плёнок $CdSe_{1-x}Te_x$ в двух спектральных диапазонах ($\lambda_1 = 0.78$ и $\lambda_2 = 1.15$ мкм) хорошо описывается экспонентой, а его уменьшение после

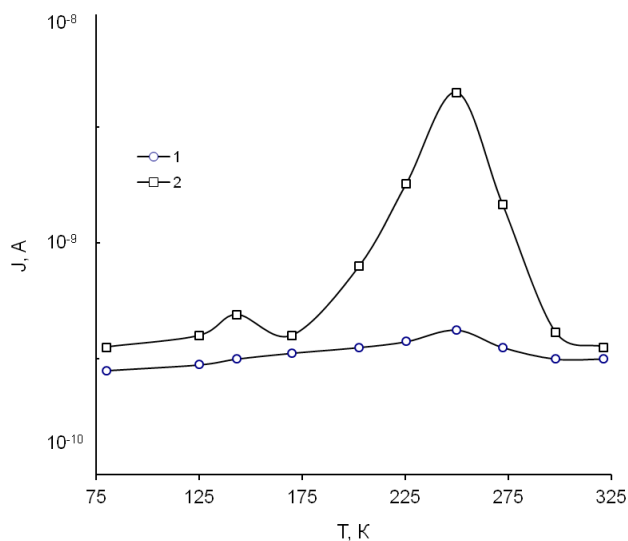


Рис. 3. Термостимулированный ток при фотохимической реакции до (1) и после (2) диффузии в плёнках $ZnS_{1-x}Te_x$, ($x=0.2$)

выключения — гиперболическим законом, который характерен для квадратичной рекомбинации. Это позволяет предполагать, что оба центра являются акцепторными. С ростом интенсивности света скорость нарастания фототока при $\lambda_2 = 1.2$ мкм увеличивается, а скорость спада при этом не зависит от уровня освещённости. С увеличением длительности ТО ($7 \leq \tau \leq 10$ мин) скорость нарастания фототока при λ_1 увеличивается (распад донорно-акцепторной пары $(V_{Cd} - Cd_i)^+$), а для диапазона λ_2 скорость нарастания и спада наоборот уменьшается (образование нового центра). ТСТ термически обработанных в течение 7 минут на воздухе при температуре 650—670 К плёнок $CdSe_{1-x}Te_x$ изображено на рис. 3. Первая ступенька, наблюдаемая на спектре ТСТ, хорошо согласуется результатами работ [8]. При $\lambda = 1.2$ мкм на спектре появляется новая ступенька, свидетельствующая о возникновении второго сложного центра (комплекс). Глубины залегания этих центров для плёнок с $x = 0.5$ относительно потолка валентной зоны, найденные из спектра ФП, составляют 1.5 эВ. Очувствление или вообще изменение проводимости при освещении или инжекции, в принципе, может быть объяснимо либо протеканием ФХР, т. е. ионными (атомными) процессами перестройки дефектов, либо электронными процессами перезарядки, существующих в полупроводнике центров. Возможность изменять с помощью дрейфа в электрическом поле концентраций последних в заданной части образца позволила выяснить причину роста фоточувствительности. С этой целью на все

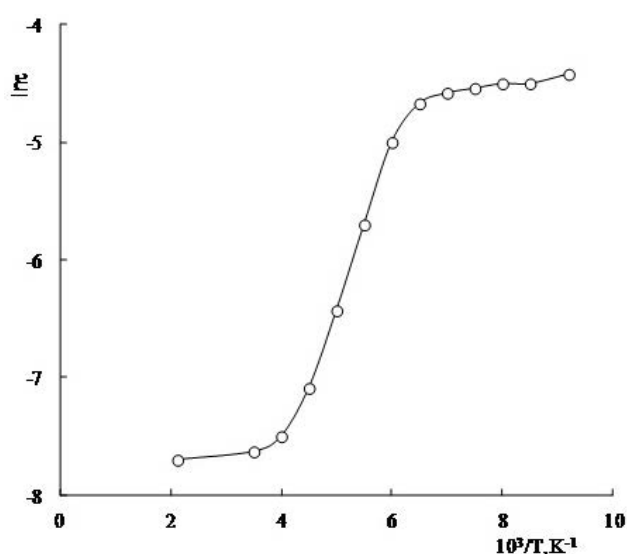


Рис. 4. Кинетика фотохимической реакции $Al/CdSe_{1-x}Te_x$ ($x=0.15$) при различных температурах

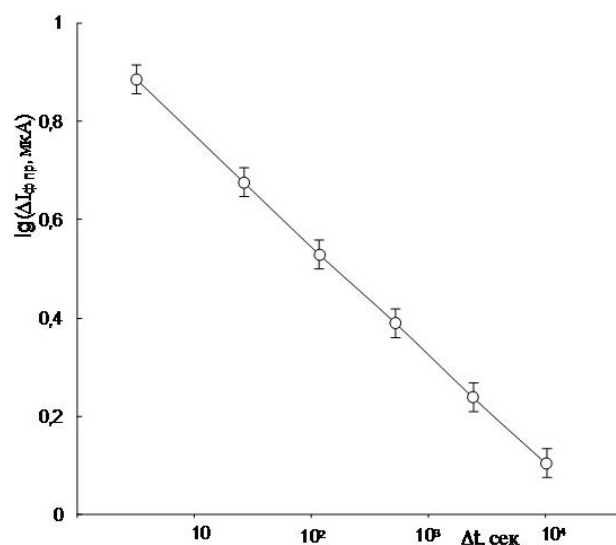


Рис. 5. Зависимость величины фототока в примесном максимуме $J_{ph, np}$ от времени выдерживания плёнки $ZnS_{1-x}Se_x$ в темноте при 240 К

четыре угла образца, имеющего форму прямоугольника (с соотношением сторон $a/b \sim 2/3$), были нанесены контакты. Между двумя контактами, нанесёнными на меньшую сторону «а», измерялись спектры фототока до и после протекания ФХР, а также после отключения приложенного «тянущего» поля $E=1 \div 10$ В/см в темноте при температурах $T = 250—300$ К (при включении «тянущего» поля эти два контакта заворачивались и служили катодом, другие же два контакта заворачивались и служили анодом). Рост концентрации мелких доноров у катода приводил к увеличению фототока в этой области образца. В случае очуствляющей ФХР медленное нарастание фототока до его максимального значения при различных температурах описывается экспоненциальной зависимостью с постоянным временем — t . Как видно из рис. 4, зависимость $\ln t \sim 10^3/T$ линейна в определенном интервале температур. С помощью этой зависимости были определены значения энергии активации протекания реакции ($0.29 \div 0.35$ эВ). В плёнках $CdSe_{1-x}Te_x$ проводилась ФХР путём охлаждения её от 300 К при непрерывном освещении до азотной температуры, и при 80 К измерялся спектр фототока. Затем образец быстро нагревался в темноте до определённой температуры T_p , выдерживался при этой температуре в течение времени Δt и быстро охлаждался до 80 К, после чего снова измерялся спектр фототока. Далее исследовались зависимости $J_f(\Delta t)$ при фиксированной T_p или $J_f(T_p)$ при фиксированном Δt (ΔJ_f — разность между значениями J_f в состоянии

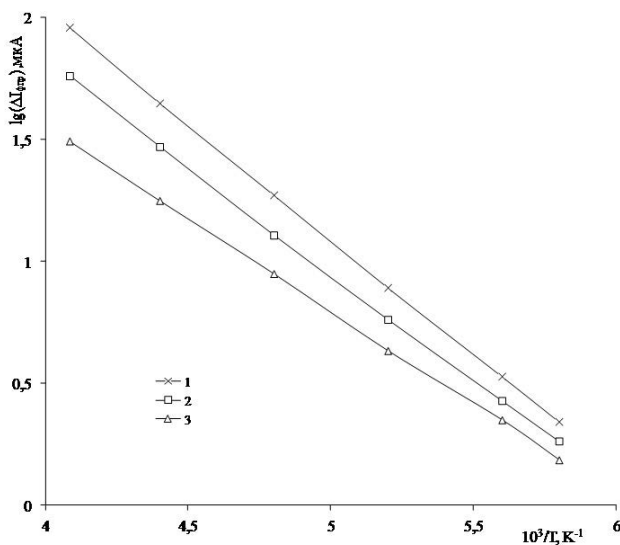


Рис. 6. Зависимость скорости процесса (величины изменения $J_{\phi \text{ пр}}$ при постоянном времени выдерживания в темноте) от температуры в плёнке $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$

с полностью проведённой ФХР и частично разрушенной после выдерживания в темноте ФХР). Между измерениями каждой точки зависимости $\Delta J_f(\Delta t)$ или $\Delta J_f(T_p)$ снова проводилась ФХР. Зависимость $J_f(\Delta t)$ представляет собой кинетику процесса разрушения r -центров при температуре T_p (рис. 5). Оказалось, что по характеру зависимостей J_{ϕ} от T_p все исследованные нами плёнки $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ можно разделить на две группы. В плёнках первой группы состояние с ФХР разрушается значительно уже при $T_p=220$ К. В плёнках второй группы при прогреве до этой температуры J_f уменьшается всего на несколько процентов, а резкое уменьшение J_f наступает только при увеличении температуры до 300 К. В работе подробно исследованы плёнки первой группы. Зависимость $J_f(\Delta t)$ для этих плёнок представляет собой экспоненту, и, следовательно, зависимость $\Delta J_f(T_p)$ при Δt , соответствующая начальному участку экспоненты, характеризует температурную зависимость постоянного времени процесса. Кривые $\Delta J_f(T_p)$ при различных Δt также представляют собой экспоненты. Определённая из наклона прямых $\Delta J_f \sim 1/T$ энергия активации процесса разрушения r -центров составляет $0,17 \div 0,21$ эВ (рис. 6).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С помощью различных стационарных и кинетических методов было установлено, что в CdS и его аналогах имеют место ФХР, которые представляют собой процессы образования новых центров в полупроводнике, а именно — процессы перестройки имеющихся дефектов: ассоциация или

диссоциация сложных центров, диффузия дефектов из стоков.

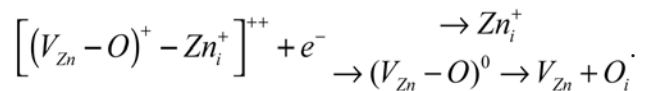
Подбирая условия проведения ФХР и величину «тянущего» поля, интенсивность освещения, напряжённость «тянущего» поля, время выдержки при освещении и под напряжением таким образом, чтобы значения фототока при освещении излучением из области собственного поглощения в состоянии после ФХР и после дрейфа были одинаковыми, мы получили в обоих случаях одинаковые изменения в значениях фототока.

Известно, что процесс образования ДАП заключается в следующем. Благодаря кулоновским взаимодействиям между донорами (D_i^+ или D_i^{++}) или акцепторами (A_s^-) образуются ДАП ($D_i^{++} A_s^-$) или ($D_i^{++} A_s^-$)⁺. Этот процесс комплексообразования по закону действующих масс описывается обратной реакцией типа: $D_i^+ + A_s^- \leftrightarrow C^0$. В условиях равновесия концентрации пары $C^0(N_c)$ и её донорных и акцепторных компонентов связаны уравнением $N_c / N_D N_A = K_c(T)$, где $K_c(T)$ — постоянная комплексообразования [6].

С этой точки зрения, по-нашему мнению, распавшиеся после ТО пары $(V_{Zn} - Zn_i)^+$ образуют комплексы с более глубокими энергетическими уровнями. По-видимому, этот центр принадлежит комплексу $(V_{Zn} - O_i)^+$, так как если он соответствовал бы другому центру (например, одному из состояний дивакансии кадмия (V_2^0)), тогда после высокотемпературный ТО он должен был отжечься. Но в наших измерениях этого не обнаруживалось. Следовательно, можно предполагать, что на начальном этапе отжига ($T \leq 470$ К) атомы O_i эффективно захватывают вакансии кадмия, а на втором этапе ($T \geq 470$ К) отжига они образуют с Zn_i

более сложные комплексы $[(V_{Zn} - O)^+ - Zn_i^+]^{++}$.

При протекании ФХР эти сложные центры ДАП распадаются следующим образом:



Для определения энергии активации восстановления исходного состояния в темноте при различных температурах измерялась кинетика уменьшения концентрации образовавшихся при ФХР r -центров N_r . Изменения n_r регистрировались по изменению стационарного фототока, возбуждённого светом из примесного максимума фотопроводимости J_f , соответствующего переводу электронов из r -центров в зону проводимости.

В этом случае $J_f \sim N_r \tau_r$ (τ_r — время рекомбинации свободных электронов на r -центры). Поскольку τ_r практически не изменяется в процессе ФХР [6], можно записать $J_f \sim N_r$.

Таким образом, энергия активации протекания ФХР с точностью до ошибки эксперимента совпадает с энергией активации восстановления исходного состояния ϵ_b . Это означает, что оба процесса контролируются диффузией одного и того же дефекта ($\epsilon_a = \epsilon_b = \epsilon_d$), при этом ускорение диффузии при освещении не имеет места. Этот вывод подтверждается также тем фактом, что энергия активации исследуемого процесса не зависит от ширины запылённой зоны плёнок и положения r -центров. Поскольку V_{Cd} и V_{Zn} неподвижны при температурах протекания реакции, то очевидно, что подвижным дефектом является образующийся в процессе ФХР донор. Действительно, как показывают исследования, аналогичные тем, которые были проведены в [1, 2], при приложении электрического поля $E \approx 10^3$ В/см при $T = 200 \div 300$ К эти доноры накапливаются у катода, т. е. подвижны в решётке при температурах протекания реакции. Как видно из выше приведённых результатов, энергия активации их диффузии не совпадает с ϵ_d для Cd. Это позволяет сделать вывод, что данные ФХР не является процессом рождения френкелевской пары в подрешётке Cd, а представляет собой процесс распада ДАП, состоящих из r -центра и донора.

Одновременное появление доноров Cd и акцепторов V_{Cd} можно объяснить либо фотостимулированным распадом ДАП, либо рождением в присутствии неравновесных носителей френкелевских пар дефектов в подрешётке Cd. В работе [9] предполагалось, что эта ФХР представляет собой фотостимулированный процесс распада ДАП, обусловленный исчезновением сил кулоновского притяжения между донором и акцептором (в результате захвата акцептором неравновесных дырок) и последующей диффузией Cd. Однако измеренная впоследствии энергия активации диффузии Cd (ϵ_d) оказалась равной 0.25 эВ [10]. Для объяснения разницы в величинах ϵ_a и ϵ_d предполагалось, что при освещении имеет место ускорение диффузии одного из компонентов пары при рекомбинации на нем неравновесных носителей. Кинетика процесса ассоциации доноров с акцепторами описывается

уравнением [11]:
$$\frac{dN_{da}}{dt} = 4\pi D r_0 N_d N_a,$$
 где D —

коэффициент диффузии подвижного дефекта; r_0 — радиус захвата (расстояние, начиная с которого

становится возможным протекание реакции ассоциации); N_d и N_a — концентрации доноров и акцепторов (r -центров), соответственно.

Следовательно, процесс ассоциации может быть реакцией первого или второго порядка. Экспоненциальная зависимость $J_{фнр}(\Delta t)$ означает, что в нашем случае имеет место реакция первого порядка. Одна из возможных причин этого может состоять в том, что компоненты пары при освещении не расходятся на значительные расстояния, так что расстояние между ними оказывается меньше r_0 . В этом случае каждый подвижный дефект перемещается к закреплённому атому противоположного знака в своей собственной сфере.

Именно этим объяснялась экспоненциальная кинетика образования пар междоузельного Li с акцепторами замещения в Ge и Si [12, 13]. Как следует из сопоставления температурных зависимостей фототоков в области $T = 80 \div 150$ К до и после протекания ФХР, отношение фототоков в очувствленном и исходном состояниях с понижением T уменьшается и при температурах, при которых доноры полностью заполнены неравновесными электронами, становится близким к 1. Это означает, что образующиеся при ФХР доноры полностью компенсируют возникающие одновременно с ними r -центры. Следовательно, концентрации доноров и акцепторов, участвующих в ФХР, примерно одинаковы. Поэтому можно полагать, что в исследованных плёнках имеет место первая причина экспоненциальной кинетики. Рассчитанный по [14] коэффициент диффузии донора при $n_r = 10^{15}$ см⁻³ составляет $10^{-9} e^{-0.173B/kT}$ см²/с.

Таким образом, в процессе ФХР в плёнках $ZnS_{1-x}Te_x$ происходит фотостимулированное образование мелких доноров, компенсирующих r -центры, что приводит к росту фоточувствительности плёнок. Низкотемпературная очувствляющая ФХР в плёнках $ZnS_{1-x}Te_x$ и $CdSe_{1-x}Te_x$ представляет собой процесс распада ДАП, состоящих из r -центров и доноров Cd, Zn, и обусловлена условиями осаждения и ТО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumar P. et al. // Optical Materials. 2004. V. 27. P. 261—264.
2. Кудий Д. А. и др. // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. 2009. № 2. С. 69—73.
3. Козлов В. А., Козловский В. В. // ФТП. 2001. Т. 35. Вып. 7. С. 769—795.
4. Бухаров В. Э., Роках А. Г., Стецюра С. В. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 2. С. 93—98.

5. *Кудрявцев И. К.* // Вестник МГУ. Сер.2. Химия. 2004. Т. 45. № 5. С. 275—296.
6. *Dumbrava A.* // Chalcogenide Letters. 2009. V. 6. № 9. P. 437—443.
7. *Гаврилов С. А. и др.* // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1—2. С. 228—232.
8. *Cortes A. et al.* // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2004. V. 82. № 1—2. P. 21—34.
9. *Наумов А. В. и др.* // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 5. С. 523—529.
10. *Болгова Т. Г. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2008. Т. 10. № 1. С. 13—17.
11. *Болгова Т. Г.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2009. 23 с.
12. *Шейнкман М. К.* Физика соединений A^2B^6 . М: Наука, 1986. С. 145.
13. *Гарягдыев А., Городецкий И. Я. и др.* // ФТП. 1987. Т. 21. Вып. 3. С. 400—403.
14. *Лаикарев В. Е., Любченко А. В., Шейнкман М. К.* Неравновесные процессы в фотопроводниках. Киев, 1981. 264 с.

Джафаров Маариф Али оглы — д. ф.-м. н., профессор, кафедра физики полупроводников, Бакинский государственный университет; тел.: +994503215733, e-mail: maafif.jafarov@mail.ru

Насиров Эльшан Фаяз оглы — с. н. с. лаборатории физики полупроводников, Бакинский государственный университет; тел.: +994503169182, e-mail: elshan_nasirov@yahoo.com

Джахангирова Сона Али кызы — доцент, кафедра физики полупроводников, Бакинский государственный университет; тел.: +994503477019, e-mail: dadashovaelmira@mail.ru

Ханмамедова Эльмира А. — преподаватель Нефтяной Академии; тел.: +994503477019

Jafarov Maarif Ali — Dr. Sci. (Phys.—Math.), Professor, Department of Semiconductor Physics, Baku State University; tel.: +994503215733, e-mail: maafif.jafarov@mail.ru

Nasirov Elshan Fayaz — Senior Researcher of the Laboratory of Semiconductor Physics; Baku State University; tel.: +994503169182, e-mail: elshan_nasirov@yahoo.com

Jahangirova Sona Ali — Associate Professor, Department of Semiconductor Physics, Baku State University; tel.: +994503477019, e-mail: dadashovaelmira@mail.ru

Chanmammadova Elmira A. — Lecturer of the Oil Academy; tel.: +994503477019

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МОДЕЛЕЙ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2013 О. С. Добрынина¹, Б. А. Зон¹, Г. И. Козинец², А. Н. Лихолет¹, Г. В. Пахомов¹, В. М. Погорелов², В. И. Двуреченский¹

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

²Гематологический научный центр РАМН, пр. Зыковский Новый, 4А, 125167 Москва, Россия
e-mail: menshiholga@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.07.2013 г.

Аннотация: Предложен метод экспериментального моделирования жидкости в кровеносных сосудах человека, образующейся при острых кровопотерях. Исследованы импедансные спектры этих моделей в диапазоне частот от 1 Гц до 3МГц при различных конструкциях измерительных ячеек. На основании полученных результатов предложен метод количественной диагностики острых кровопотерь.

Ключевые слова: импедансная спектроскопия, биологические жидкости, кровопотери.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование биологических объектов с позиции современной физики является актуальной проблемой. В частности, большое внимание уделяется методикам изучения биологических жидкостей, основанным на измерениях их электрических параметров, а именно импеданса, поскольку импедансная спектроскопия широко применяется в различных областях электрохимии, физики, науках о материалах в качестве рабочего инструмента. Биологические жидкости часто используются в качестве экспериментальной модели при разработке технических средств, расширяющих возможности существующих диагностических методик, или создании новых подходов, учитывающих особенности изучаемых систем. Употребляемый при этом термин «биологические жидкости» часто включает в себя не только телесные жидкости, возникающие в организме естественным способом (кровь, лимфа, моча и прочие жидкости организма), но и искусственно приготовленные модели жидкостей [1, 2].

Биологические жидкости в электрическом поле обладают ионной проводимостью. Величина проводимости зависит от концентрации электролитов и подвижности ионов в растворе. Кроме того, при наложении электрического поля в биологических жидкостях могут происходить явления внутренней поляризации, обусловленной смещением связанных зарядов, ориентацией отдельных моле-

кул и молекулярных комплексов, обладающих дипольными моментами [1, 3]. Биологические жидкости характеризуются частотной дисперсией электрических параметров — электропроводности и диэлектрической проницаемости в переменных электромагнитных полях. Она наблюдается в том диапазоне частот электромагнитного поля, которые соответствуют характеристическим частотам (временам) релаксации процессов поляризации. При изучении частотных зависимостей сопротивления и емкости биологических объектов обычно выделяют три области дисперсии [4]. В области низких частот $f=10\text{—}10^3$ Гц — α -дисперсия. Ее объясняют уменьшением эффекта поверхностной поляризации клеток, поскольку электрический ток с частотой до 1 кГц протекает практически только по межклеточникам, так как сопротивление клеток для токов низкой частоты велико. По мере увеличения частоты переменного тока эффект поверхностной поляризации уменьшается, что проявляется как уменьшение диэлектрической проницаемости и сопротивления ткани [4]. В области радиочастот ($10^4\text{—}10^8$ Гц) наблюдается β -дисперсия, которая отображает изменение поляризации макромолекул по мере повышения частоты внешнего электромагнитного поля. Снижение диэлектрической проницаемости при повышении частоты внешнего поля в этом диапазоне не зависит от того, что даже менее крупные ма-

кромоллекулы не успевают изменить ориентацию за один период внешнего электромагнитного поля. Поляризация происходит во всем объеме клетки и вызывается наличием клеточной мембраны и мембраны цитоплазмы. Макрополяризация связана с перераспределением ионов на границе макроструктурного объема, то есть электролитической поляризацией границы раздела. Таким образом, эта дисперсия обусловлена уменьшением эффекта поляризации границ раздела в биологических средах. На сверхвысоких частотах $>10^{10}$ Гц наблюдается γ -дисперсия. Уменьшение диэлектрической проницаемости в данном диапазоне обусловлено ослаблением эффектов поляризации, вызываемой диполями воды [5].

Например, у крови α — дисперсия практически отсутствует, β — дисперсия обусловлена значительным снижением емкостного сопротивления клеток крови с ростом частоты [6] и дипольной поляризацией молекул гемоглобина (Hb) и белков плазмы крови [7], а γ — дисперсия обусловлена поляризационными свойствами молекул воды [8, 9].

Импеданс биологических объектов также зависит от частоты тока: при увеличении частоты реактивная составляющая импеданса уменьшается [5]. Между дисперсиями электропроводности и диэлектрической проницаемости и дисперсией импеданса существует связь, но это не идентичные процессы. Частотно-зависимый характер емкостного сопротивления является одной из причин зависимости импеданса биологических объектов от частоты тока [10]. В настоящей работе приводятся результаты измерения зависимостей активного, реактивного и полного сопротивления нескольких моделей биологических жидкостей от частоты внешнего поля в широком диапазоне частот при различных конструкциях измерительных ячеек, с целью использования этих данных для проблем медицинской диагностики. Предварительные результаты подобных измерений были опубликованы нами ранее [11, 12].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДИКА

Реакцией организма на острые кровопотери является восстановление давления в кровеносной системе за счет всасывания межклеточной жидкости. На основе этого явления предложен метод количественного определения острых кровопотерь [13]. Для реализации метода в данной работе исследовались несколько моделей биологических жидкостей: цельная кровь, 90% цельной крови + 10% физиологического раствора, 70% цельной

крови + 30% физиологического раствора, 60% цельной крови + 40% физиологического раствора, чистого физиологического раствора. При моделировании использовалась кровь людей-доноров обоего пола в возрасте 21—47 лет с различными группами крови и резус-факторами.

Удельное сопротивление крови может быть рассчитано из сопротивления исследуемого образца биологической жидкости с учетом конфигурации и геометрических размеров измерительной ячейки. Однако, поскольку геометрический фактор входит в величину рассчитанного удельного сопротивления для конкретной измерительной ячейки в качестве постоянного множителя, а в данном исследовании интерес представляет лишь характер зависимости электрофизических параметров моделей жидкости от частоты, в дальнейшем будем говорить просто о сопротивлении.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Проводились исследования зависимости от частоты активной (R) и реактивной (X) составляющих полного (Z) сопротивления моделей биологических жидкостей в диапазоне от 1 Гц до 3 МГц при двух различных геометриях измерительных ячеек. Измерения проводились на приборе Solartron 1260, позволяющем исследовать как полное сопротивление, так и его активную и реактивную составляющие в интервале частот от 10^{-3} Гц до 30 МГц в автоматическом режиме с компьютерной обработкой результатов, и на приборе LCR 819.

В первом варианте была выбрана конструкция ячейки в виде двух коаксиально расположенных полых цилиндров, являющихся электродами (рис. 1). Такая геометрия ячейки позволяет увеличить вклад реактивной (емкостной) составляющей электропроводности, то есть судить о диэлектрических свойствах моделей биологических жидкостей.

При этом удельное сопротивление биологической жидкости:

$$\rho = G_1 R, \quad (1)$$

где G_1 — геометрический фактор. Для данной геометрии:

$$R = \frac{R_{\text{ц}} R_{\text{д}}}{R_{\text{ц}} + R_{\text{д}}}, \quad (2)$$

где $R_{\text{ц}}$ — сопротивление между цилиндрическими частями ячейки, $R_{\text{д}}$ — сопротивление между донышками, причем:

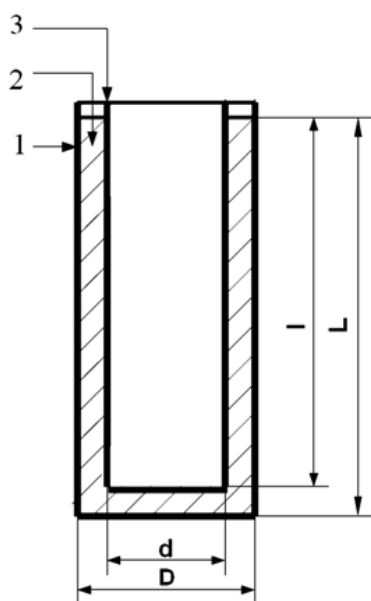


Рис. 1. Схема цилиндрической ячейки: 1 — внешний цилиндр; 2 — биологическая жидкость; 3 — внутренний цилиндр; d — наружный диаметр внутреннего цилиндра; D — внутренний диаметр внешнего цилиндра

$$R_{ц} = \rho \frac{D-d}{\pi l(D+d)}, R_{д} = 4\rho \frac{L-l}{\pi d^2}. \quad (3)$$

Тогда из соотношения (1) с учетом (2) и (3) можно получить, что:

$$G_1 = \frac{\pi d^2}{4(L-l)} + \frac{\pi l(D+d)}{D-d}.$$

Из реактивной составляющей сопротивления:

$$X = 1/2\pi f C, \quad (4)$$

где f — частота измерительного сигнала, C — ёмкость ячейки с биологической жидкостью, может быть определена действительная часть диэлектрической проницаемости биологической жидкости ε. С учетом того, что:

$$C = C_{ц} + C_{д} = \pi \varepsilon \varepsilon_0 \left(\frac{2l}{\ln \frac{D}{d}} + \frac{d^2}{4(L-l)} \right),$$

$$\varepsilon = (2\pi f C_0 X)^{-1},$$

где C₀ — емкость ячейки без биологической жидкости, которую можно определить, как:

$$C_0 = \pi \varepsilon_0 \left(\frac{2l}{\ln \frac{D}{d}} + \frac{d^2}{4(L-l)} \right).$$

Если возможно измерение C, то действительную часть диэлектрической проницаемости можно

найти как $\varepsilon = C/C_0$, измерив также C₀.

При D = 16 мм, d = 12 мм, L = 39 мм, l = 37 мм, G₁ = 0.87 м, C₀ = 7.65 пФ. Объем исследуемой биологической жидкости при этом составляет 3.65 мл.

В другом варианте измерений исследуемая биологическая жидкость находилась в капилляре, в концы которого вставлялись измерительные электроды из химически стойкого металла с диаметром чуть меньшим внутреннего диаметра капилляра d и расстоянием между концами электродов L (рис. 2).

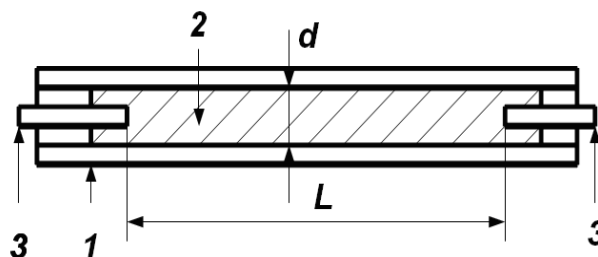


Рис. 2. Схема капиллярной ячейки: 1 — капилляр; 2 — исследуемая жидкость; 3 — электроды

В этом случае удельное сопротивление биологической жидкости может быть записано в виде:

$$\rho = G_2 R, \text{ где}$$

$$G_2 = \frac{\pi d^2}{4L}.$$

При d = 1.5 мм и L = 68 мм, G₂ = 2.6 · 10⁻⁵ м. Объем исследуемой жидкости в такой ячейке менее 0.2 мл.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Цилиндрическая измерительная ячейка

Измерения проводились в ячейках с изолированными со сторон, соприкасающихся с биологической жидкостью, поверхностями цилиндров, и в ячейках с неизолрованными цилиндрами.

Напряжение измерительного сигнала составляло 0.025 В. В качестве изоляции служил тонкий (~10 мкм) слой химически стойкого лака.

На рис. 3—5 для измерительной ячейки с изолированными электродами приведены зависимости активного (R), реактивного (X) и полного (Z) сопротивлений от частоты измерительного сигнала для разных моделей биологической жидкости — цельной крови, 90% цельной крови и 10% физраствора, 70% цельной крови и 30% физраствора.

Видно, что как активная, так и реактивная составляющие сопротивления с ростом частоты измерительного сигнала существенно уменьшаются. Большие значения R при низких частотах объясняются, по-видимому, образованием в приэлектродных областях двойных заряженных слоев, экранирующих электрическое поле в остальном объёме исследуемого образца. С учётом (4) и того, что измерительная ячейка представляет собой цилиндрический конденсатор, обладающий ёмкостью C , значения X при низких частотах также велики.

Значения сопротивлений разбавленной крови меньше соответствующих значений для цельной крови, однако, при увеличении степени разбавления крови, дальнейшего заметного изменения значений не происходит.

Следующая серия измерений была произведена на аналогичной цилиндрической ячейке с неизолированными электродами. На рис. 6—8 представлены зависимости составляющих сопротивления и полного сопротивления для разных моделей биологической жидкости — цельной крови, 90% цельной крови и 10% физраствора, 70% цельной крови и 30% физраствора.

Активное сопротивление монотонно уменьшается с ростом частоты до ~30 кГц, где принимает минимальное значение, и затем начинает медленно возрастать. Большая величина активного сопротивления при малых частотах предположительно может быть связана с тем, что при каждой полярности напряжения на электродах успевают осесть изолирующий слой нейтрализовавшихся ионов, а с повышением частоты толщина этого слоя уменьшается. В области более высоких частот в результате невысокой подвижности ионов они перестают успевать за период измерительного сигнала смещаться на значительные расстояния.

Реактивное сопротивление в области низких частот отрицательно, что соответствует ёмкостному его характеру. Ёмкость структуры с ростом частоты уменьшается в результате изменения соотношения

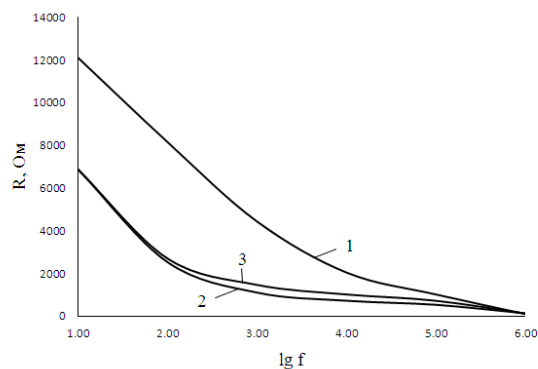


Рис. 3. Бицилиндрическая ячейка с изолированными электродами. Зависимость активного сопротивления от логарифма частоты в Гц: 1- цельная кровь, 2—90% цельной крови и 10% физраствора, 3—70% цельной крови и 30% физраствора

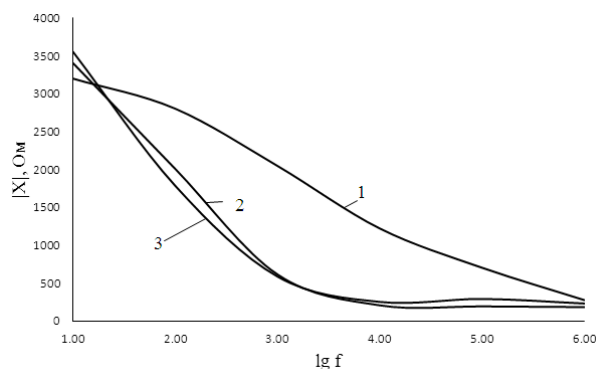


Рис. 4. Бицилиндрическая ячейка с изолированными электродами. Зависимость реактивной составляющей сопротивления от логарифма частоты в Гц: 1 — цельная кровь, 2 — 90% цельной крови и 10% физраствора, 3 — 70% цельной крови и 30% физраствора

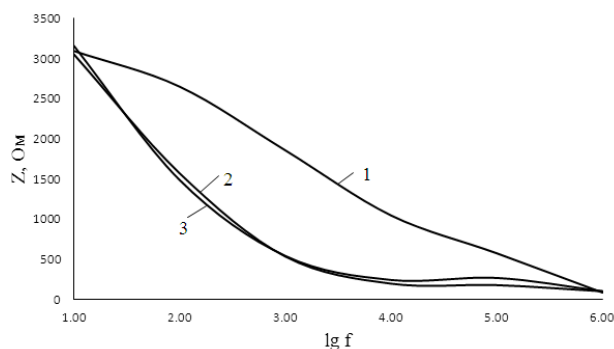


Рис. 5. Бицилиндрическая ячейка с изолированными электродами. Зависимость полного сопротивления от логарифма частоты в Гц: 1 — цельная кровь, 2 — 90% цельной крови и 10% физраствора, 3 — 70% цельной крови и 30% физраствора

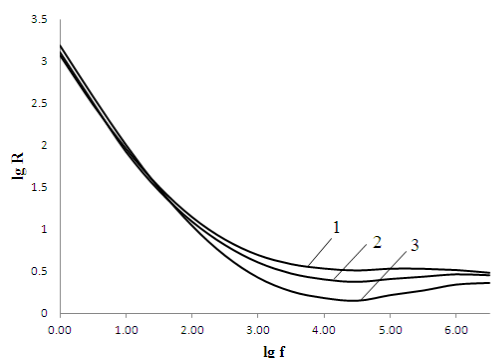


Рис. 6. Бицилиндрическая ячейка с неизолированными электродами. Зависимость логарифма активного сопротивления от логарифма частоты в Гц: 1 — цельная кровь, 2 — 90% цельной крови и 10% физраствора, 3 — 70% цельной крови и 30% физраствора

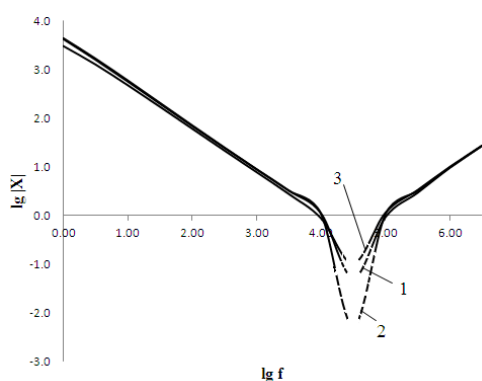


Рис. 7. Бицилиндрическая ячейка с неизолированными электродами. Зависимость логарифма реактивной составляющей сопротивления от логарифма частоты в Гц: 1 — цельная кровь, 2 — 90% цельной крови и 10% физраствора, 3 — 70% цельной крови и 30% физраствора

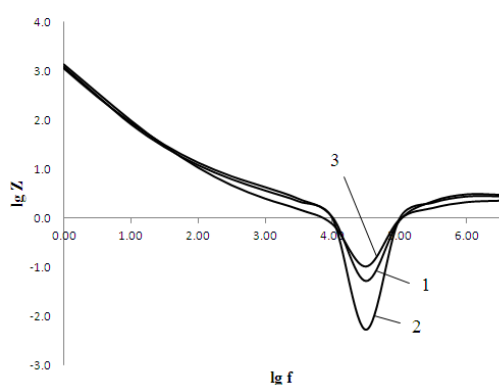


Рис. 8. Бицилиндрическая ячейка с неизолированными электродами. Зависимость логарифма полного сопротивления от логарифма частоты в Гц: 1 — цельная кровь, 2 — 90% цельной крови и 10% физраствора, 3 — 70% цельной крови и 30% физраствора

между периодом измерительного сигнала и характеристическими временами поляризации компонентов крови, но поскольку в выражении для емкостного сопротивления (4) частота стоит в знаменателе, реактивное сопротивление с ростом частоты все же уменьшается. При частоте ~ 30 кГц знак его изменяется, то есть начинает преобладать индуктивная составляющая, которая пропорциональна частоте, и сопротивление начинает возрастать.

На полное сопротивление в области частот $10 \div 100$ кГц, как видно из рис. 7 и 8, преобладающее влияние оказывает реактивная составляющая, так как в данном интервале частот она меньше активной составляющей. С увеличением разбавления в этой области сопротивление уменьшается. В интервале частот $2 \div 4$ кГц при различных степенях разбавления крови физраствором полное сопротивление монотонно уменьшается с увеличением процентной концентрации физраствора.

Капиллярная измерительная ячейка

Результаты измерений активного сопротивления в капилляре в интервале частот 1 Гц \div 1 МГц при напряжении измерительного сигнала 5 В для разных моделей биологической жидкости — цельной крови, 90% цельной крови и 10% физраствора, 70% цельной крови и 30% физраствора, 40% цельной крови и 60% физраствора, физраствора представлены на рис. 9—11.

Видно, что с увеличением степени разбавления активная составляющая сопротивления монотонно уменьшается и мало зависит от частоты измерительного сигнала вплоть до частоты 50 кГц, и лишь при 100 кГц имеет несколько меньшие значения. При концентрациях физраствора 20% и выше зависимость носит линейный характер и лишь при низких концентрациях идет несколько круче.

Изменение реактивной составляющей сопротивления представлено на рис. 10. Здесь в рассматриваемой области частот имеются экстремумы сопротивления, положения и значения которых сложно зависят от концентрации физраствора. Поскольку кровь является сложной многокомпонентной системой, эти экстремумы могут быть обусловлены изменениями соотношений между периодом измерительного сигнала и характеристическими временами диэлектрической релаксации различных компонентов крови, а также изменениями в соотношениях концентраций последних.

Полное сопротивление крови практически не отличается от своей активной составляющей, так

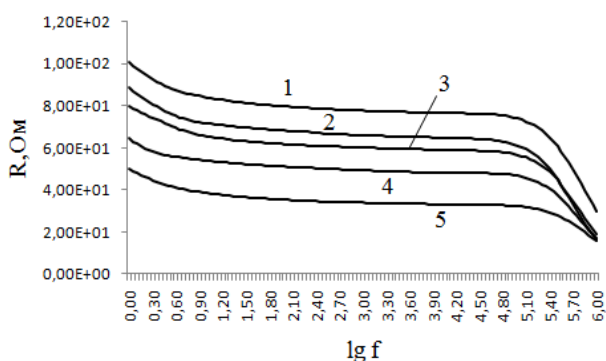


Рис.9. Капиллярная ячейка. Зависимость активной составляющей сопротивления от логарифма частоты в Гц: 1 — цельная кровь, 2 — 90% цельной крови и 10% физраствора, 3 — 70% цельной крови и 30% физраствора представлены, 4 — 40% цельной крови и 60% физраствора, 5 — физраствор

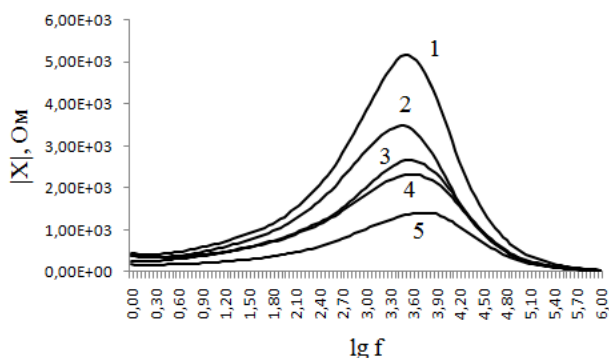


Рис. 10. Капиллярная ячейка. Зависимость реактивной составляющей сопротивления от логарифма частоты в Гц: 1 — цельная кровь, 2 — 90% цельной крови и 10% физраствора, 3 — 70% цельной крови и 30% физраствора представлены, 4 — 50% цельной крови и 50% физраствора, 5 — физраствор

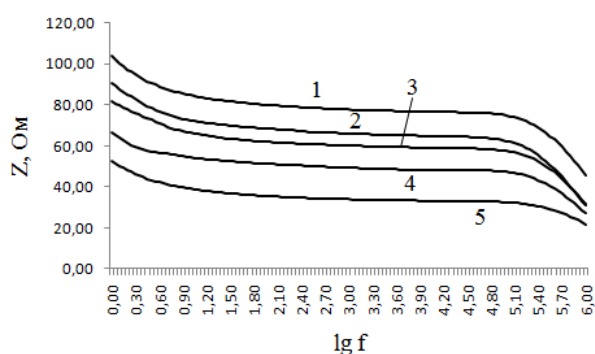


Рис. 11. Капиллярная ячейка. Зависимость полного сопротивления от логарифма частоты в Гц: 1 — цельная кровь, 2 — 90% цельной крови и 10% физраствора, 3 — 70% цельной крови и 30% физраствора представлены, 4 — 50% цельной крови и 50% физраствора, 5 — физраствор

как при данной геометрии измерений реактивная составляющая по абсолютному значению гораздо больше активной составляющей и её параллельный вклад незначителен (рис. 11).

ВЫВОДЫ

При измерениях на переменном сигнале чувствительность, надежность и информативность методов определения тех или иных электрофизических параметров крови и, в частности, её комплексного сопротивления в существенной степени зависят от геометрии измерительной ячейки. Для анализа реактивной (емкостной) составляющей электроды должны иметь достаточную площадь и быть недалеко расположены друг от друга. При этом возможны два варианта: изолированные электроды, не допускающие обмена зарядами с исследуемой кровью и неизолированные электроды. Для анализа активной составляющей удобнее производить измерения в капилляре, так как вклад реактивной составляющей при этом незначителен. Последнее обстоятельство допускает измерение полного сопротивления без необходимости использования фазочувствительных элементов регистрирующего устройства. Кроме того, необходимый для измерения объём крови в данном случае незначителен, что позволяет использовать капиллярную кровь.

При различных условиях измерений могут быть получены качественно различные характеристики, к примеру, могут наблюдаться резонансные процессы в области определённых частот, что может дать дополнительную информацию о составе крови и, следовательно, стать целью отдельного исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нгуен Суан Нгуа. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб., 2011. 16 с.
2. Гнеденков С. В., Синябрюхов С. Л. // Вестник ДВО РАН. 2006. № 5. С. 6.
3. Седунов Б. И., Франк-Каменецкий Д. А. // УФН. 1963. Т. 79. Вып. 4. С. 617.
4. Chia-Chern Chen. Thesis for master of Science. Tainan, 2005. 100 с.
5. Ремизов А. Н., Максина А. Г., Потапенко А. Я. Медицинская и биологическая физика. М.: Дрофа, 2003. 560 с.
6. Melville D., Paul F., Roath S. // IEEE Trans. Magn, 1982. V. 18. № 6. P. 1680.
7. Левтов В. А., Регирер С. А., Шадрин Н. Х. Реология крови. М.: Медицина, 1982. 271 с.

8. *Grimnes S., Martinsen O. G.* Bioimpedance and Bioelectricity Basics, San Diego: Academic Press, 2008. P. 488.

9. *Zhao T. X., Jacobson B., Ribbe T.* // *Physiol. Meas.* 1993. V. 14. P. 145.

10. *Самойлов В. О.* Медицинская биофизика. СПб.: СпецЛит, 2004. 496 с.

11. *Бахметьев А. В., Добрынина О. С., Зон Б. А. и др.* // *Вестник службы крови России.* 2010. № 4. С. 15.

12. *Бахметьев А. В., Добрынина О. С., Зон Б. А. и др.* // *Медицинская физика.* 2011. № 4. С. 45.

13. *Усов С. В., Козинец Г. И., Чекмарев О. М. и др.* Способ определения величины кровопотери, устройство для его осуществления и измерительная камера для определения гематокритного числа. Пат. 2197729 (2001). РФ // опубл. 01.27.2003.

Добрынина Ольга Сергеевна — аспирантка физического факультета, Воронежский государственный университет; (951) 8682178, e-mail: mensiholga@yandex.ru

Зон Борис Абрамович — д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой математической физики, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2553876, e-mail: zon@niif.vsu.ru

Козинец Геннадий Иванович — д. м. н., профессор; тел.: (473) 2553876

Лихолет Александр Николаевич — к. ф.-м. н., доцент, старший научный сотрудник, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2553876, e-mail: likholet@yandex.ru

Пахомов Геннадий Владимирович — старший научный сотрудник, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2553876, e-mail: pakhomov@niif.vsu.ru

Погорелов Валерий Михайлович — д. м. н., профессор; тел.: (473) 2553876

Двуреченский Владимир Иванович — ассистент, ведущий электроник, физический факультет, кафедра ядерной физики, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2385645, e-mail: dvurechenskiy@phys.vsu.ru

Dobrynina Olga S. — post-graduate student of Physics Faculty, Voronezh State University; tel: (951) 8682178, e-mail: mensiholga@yandex.ru

Zon Boris A. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Department of Mathematical Physics, Voronezh State University; tel.: (473) 2553876, e-mail: zon@niif.vsu.ru

Kozinets Gennady I. — Dr. Sci. (Medicine), Professor; tel.: (473) 2553876

Likholet Aleksandr N. — Cand. (Phys.-Math.), Associate Professor, Senior Researcher, Voronezh State University; tel.: (473) 2553876, e-mail: likholet@yandex.ru

Pakhomov Gennady V. — Senior Researcher, Voronezh State University; tel.: (473) 2553876, e-mail: pakhomov@niif.vsu.ru

Pogorelov Valery M. — Dr. Sci. (Medicine), Professor; tel.: (473) 2553876

Dvurechenskiy Vladimir I. — Assistant, Leading Electronics, Faculty of Physics, Department of Nuclear Physics, Voronezh State University; tel.: (473) 2385645, e-mail: dvurechenskiy@phys.vsu.ru

ИЗМЕНЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ АДсорбЦИИ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА AgCl (I)

© 2013 Е. А. Егорушина, А. Н. Латышев, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов

Воронежский государственный университет, Университетская пл., д. 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: opt@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 17.07.2013 г.

Аннотация. Проведены исследования глубоких электронных состояний микрокристаллов хлориодистого серебра методом разрушения фотоэлектретного состояния микрокристаллов AgCl (I). Показана возможность исследования глубоких примесных электронных состояний широкозонных полупроводников этим методом практически во всей запрещённой зоне, изучены изменения, происходящие при сенсбилизации образцов молекулами органических красителей анионного и катионного типа. Полученные результаты указывают на то, что фотоэлектретное состояние в исследуемых микрокристаллах образуется за счёт захвата дырок и электронов примесными поверхностными состояниями. При адсорбции молекул осуществляется перенос заряда, что меняет плотность поверхностных состояний.

Ключевые слова: глубокие электронные состояния, сенсбилизация, катионные и анионные органические красители, фотоэлектретные состояния, фотодеполяризация.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] был исследован перенос заряда при адсорбции некоторых органических молекул красителей на микрокристаллах хлориодида серебра. Был применён новый метод измерений плотности примесных состояний, основанный на двукратном измерении светосуммы вспышки люминесценции до и после воздействия больших световых потоков, энергии квантов которых совпадают с энергией ионизации тех или иных электронных состояний. Метод показал свою эффективность в исследовании поверхностных состояний. С его помощью удалось показать, что при адсорбции молекул красителей анионного и катионного типа меняется плотность состояний микрокристаллов. При этом молекулярные орбитали одной и той же молекулы либо уменьшают, либо увеличивают плотность состояний, перенося отрицательный заряд в обе стороны. Тип ионности молекул определяется суммарным зарядом. Полученные результаты имели принципиальное значение для трактовки механизма спектральной сенсбилизации фотоэффекта [2—4]. Поэтому проверка этих результатов независимым методом имеет большое значение. Использование для этих целей другого метода важно ещё и потому, что метод, применённый в ра-

боте [1], хотя и очень чувствителен, но является очень трудоёмким и имеет сравнительно низкую точность измерений. В данной работе с этой целью была сделана попытка применить метод фотодеполяризации электретного состояния микрокристаллов AgCl (I). Наличие электретного состояния в галогенидах серебра было показано давно [5].

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Исследования проводились с микрокристаллами AgCl (I), сенсбилизированными молекулами органических красителей катионного типа (метиленовый голубой (МГ), малахитовый зелёный (МЗ), 3,3'-диэтил-4,5,4',5'-добензо-9-этил-тиакарбоцианинбетаина (кр. 103X) и анионного типа (пиридиниевая соль 3,3-ди-(γ-сульфопропил)-9-этил 4,5,4',5'-добензотиакарбоцианинбетаина (кр. № 3912), эритродин, конго красный). Микрокристаллы синтезировались путем двухструйного сливания водных растворов AgNO₃, KCl и KI. Выпавший осадок для очистки от растворимых солей многократно промывался дистиллированной водой. Затем порошок высушивался при 40 °С. Сенсбилизация микрокристаллов AgCl (I) производилась при обработке полученного образца приготовленными водными и спиртовыми растворами органи-

ческих красителей с молярной концентрацией 10^{-5} . Приготовленный порошок помещался в измерительную ячейку, представляющую собой плоский конденсатор, одна из обкладок которого была выполнена в виде металлической сетки с мелкоячеистой структурой. Для создания фотоэлектрического состояния на обкладки конденсатора подавалось высокое напряжение в 1000 В, а сам образец в это время облучался ультрафиолетовым излучением с длиной волны 365 нм. По прошествии 15 с облучение прекращалось, высокое напряжение снималось, а обкладки конденсатора замыкались накоротко. После этого конденсатор подключался к запоминающему осциллографу Rigol DS1102C с высокоомным входом. Затем образец освещался монохроматическим излучением с использованием осветителя ОИ-18 с лампой СИ-400 и монохроматора УМ-2. Возникающий при этом ток фотодеполяризации регистрировался осциллографом. Результаты измерений обрабатывались с помощью компьютера. Исследования проводились при температуре жидкого азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены разностные спектры фотодеполяризации для образцов, сенсибилизиро-

ванных различными молекулами, полученные вычитанием кривых, соответствующих сенсибилизированным образцам, из кривой для несенсибилизированных микрокристаллов AgCl(I). Видно, что в области 1.3—3.1 эВ все кривые лежат в отрицательной области оси ординат независимо от типа ионности молекул красителей. Это указывает на влияние адсорбции молекул на плотность поверхностных состояний микрокристаллов, что подтверждает основной вывод работы [1]. Незначительное отклонение от общего результата в области 0.9—1.3 эВ для всех кривых, кроме кривой 6 и в области около 2.6 эВ для кривой 2 можно объяснить, например, зависимостью проводимости порошков от условий проведения эксперимента.

Главное отличие полученных результатов от данных работы [1] состоит в том, что в основной области энергий все кривые, кроме узкой области кривой 2, остаются в отрицательной области и не переходят в область положительных значений, как это наблюдается в спектрах оптического высвечивания работы [1]. Это обстоятельство легко объясняется, если обратиться к механизмам создания фотоэлектрического состояния и его разрушения под влиянием световых потоков. Действительно, поскольку в исследуемых микрокристаллах изменя-

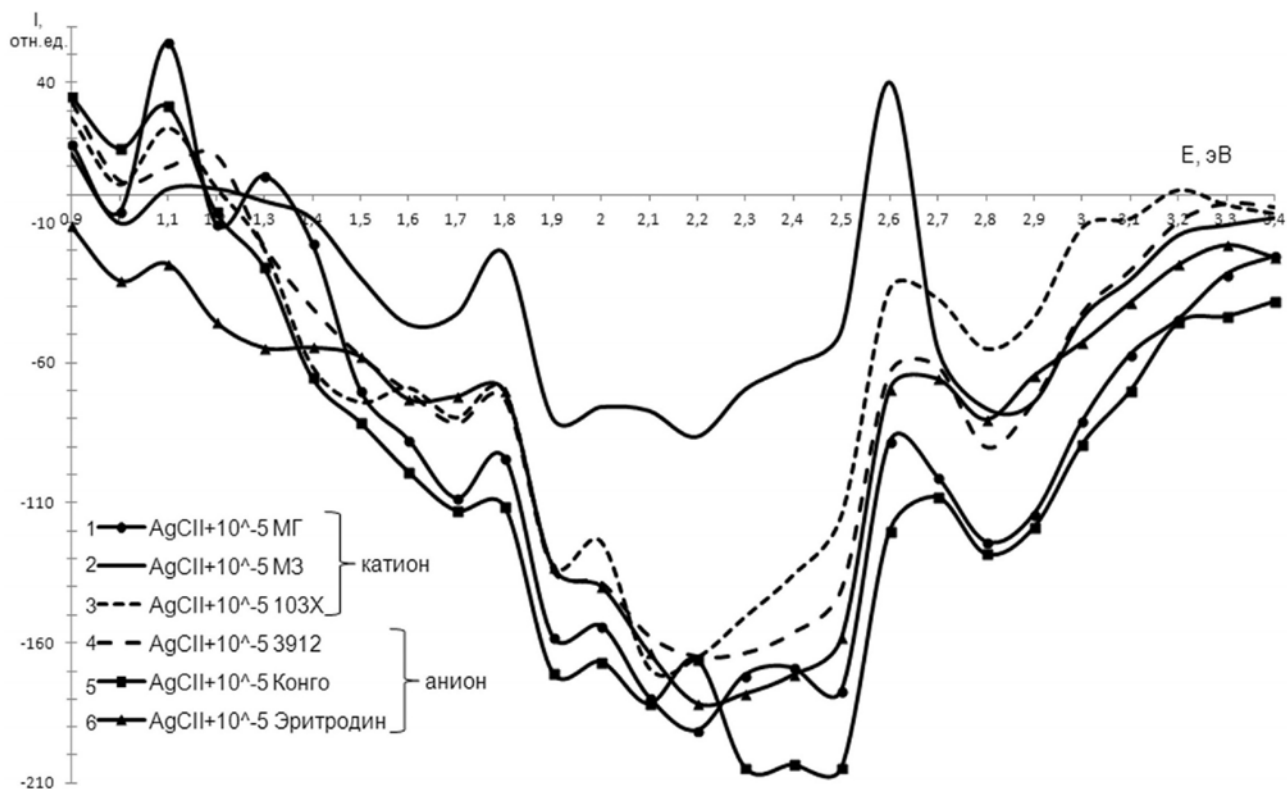


Рис. 1. Спектры фотодеполяризации сенсибилизированных молекулами разных органических красителей микрокристаллов AgCl(I)

ются плотности состояний для электронов и дырок, а один и тот же фотон способен возбуждать как те, так и другие состояния (рис. 2), фототок разрушения фотоэлектрического состояния будет иметь одну полярность. Однако если плотность состояний для электронов и для дырок меняется неодинаково, то, зная в какой области энергий и для каких именно носителей заряда происходят эти изменения, можно определить принадлежность той или иной особенности спектра фотодеполяризации определённому носителю.

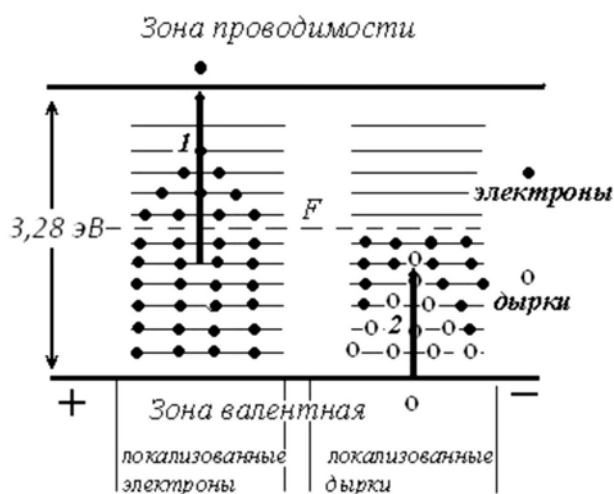


Рис. 2. Схема формирования и фотодеполяризации фотоэлектрического состояния

Рассмотрим это подробнее на некоторых примерах. Так по данным работы [1] при сенсibilизации микрокристаллов AgCl (I) молекулами метиленового голубого в области от 2 до 2.5 эВ уменьшается плотность электронных состояний за счёт переноса заряда от кристалла к молекуле. В то же время в области меньше 2 эВ и больше 2.6 эВ, наоборот, молекула отдаёт отрицательный заряд кристаллу. Отсюда следует, что область от 2 до 2.5

эВ кривой 1 рис. 1 соответствует состояниям, которые при разрушении фотоэлектрического состояния связаны с электронными переходами в зону проводимости (рис. 2, переход 1). В этой области кривая 1 имеет широкий и глубокий минимум. Области меньше 2 эВ и больше 2.6 эВ особенности (сравнительно узкие полосы) кривой 1 соответствуют возбуждению локализованных дырок (рис. 2, переход 2). Аналогичная картина наблюдается и для других молекул. Так для анионного красителя № 3912 область возбуждения локализованных дырок расположена выше 2.6 эВ, а для электронов — от 2 до 2.5 эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований сенсibilизированных молекулами различных органических красителей микрокристаллов хлорида серебра получено подтверждение обнаруженного ранее переноса заряда при адсорбции этих молекул. Сочетание метода фотодеполяризации с методом оптического высвечивания даёт возможность определить механизм адсорбции. Кроме того, показана возможность расшифровки спектра тока фотодеполяризации, который имеет две составляющих — электронную и дырочную.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нгуен Тхи Ким Чунг, Егорушина Е. А., Латышев А. Н. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 2. С. 184.
2. Акимов И. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. Сенсibilизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980. С. 384.
3. Джеймс Т. Теория фотографического процесса / Под ред. А. Л. Каргужанского. Л.: Химия, 1980. С. 672.
4. Шапиро Б. И. Теоретические начала фотографического процесса. М.: Эдиториал УРСС, 2000. С. 288.
5. Бугриенко В. И., Белоус В. М. // ФТТ. 1962. Т. 13. № 6. С. 1427.

Егорушина Елена Александровна — инженер кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел: (473) 2208780, e-mail: eelena29@mail.ru

Латышев Анатолий Николаевич — д. ф.-м. н., профессор, кафедра оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Egorushina Elena A. — Engineer of the Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: eelena29@mail.ru

Latyshch Anatoly N. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Овчинников Олег Владимирович — д. ф.-м. наук, заведующий кафедрой оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Ovchinnikov Oleg V. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru.

Смирнов Михаил Сергеевич — к. ф.-м. н., доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Smirnov Mikhail S. — Cand. (Phys.— Math.), Assistant of Professor of the Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ДЕСТРУКЦИЮ КВАРЦА ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ

© 2013 Г. Г. Кочегаров

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, пр. академика Коптюга, 3, 63009
Новосибирск 90, Россия
e-mail: ggkoch@ngs.ru*

Поступила в редакцию: 13.10.2012 г.

Аннотация. Исследовано влияние адсорбционно-активной среды на изменение субструктуры (величины кристаллитов и микроискажений кристаллической решетки) диспергированного кварца. Показано, что тонкий поверхностный слой частиц кварца при диспергировании пластически деформируется, что вызывает деструкцию поверхности дисперсной фазы. Установлено влияние адсорбционно-активной среды на изменение параметров субструктуры диспергированного кварца.

Ключевые слова: диспергирование, кварц, адсорбционно-активная среда, аморфизация.

ВВЕДЕНИЕ

Управление гетерогенными процессами является одной из важных практических задач многотоннажного производства. Эффективность этих процессов зависит как от степени дисперсности компонентов гетерогенной системы, так и от состояния их структурной решетки. Следовательно, одним из способов повышения результативности процессов, протекающих в гетерогенных системах, является получение материала в предельно дисперсном состоянии. Исследованиями школы акад. П. А. Ребиндера было установлено, что интенсифицировать процесс диспергирования твердых тел можно, используя растворы поверхностно-активных веществ, а тонкое диспергирование весьма твердых тел оказывается практически невозможным без участия адсорбционно-активных сред [1]. Установлено также, что в результате механических воздействий изменяются физико-химические свойства твердых тел, а это позволяет значительно ускорить протекание гетерогенных процессов [2, 3]. Отсутствие прямой связи между степенью дисперсности и реакционной способностью твердых тел показывает, что диспергирование вызывает достаточно глубокие изменения в их структуре, обуславливающие более эффективное протекание гетерогенных процессов у тонко диспергированных материалов. Такое состояние твердого тела, не обладающего при определенных условиях минимальной энергией, характеризуется как активное. Од-

нако природа процессов в твердом теле при диспергировании и его активного состояния полностью не раскрыта.

В литературе имеются противоречивые мнения относительно природы процесса разрушения твердых тел. Так, неорганические материалы классифицируются по механизму разрушения как абсолютно хрупкие, полухрупкие и пластичные [4, 5]. В частности, кварц классифицируется как абсолютно хрупкий материал [4], разрушающийся без признаков пластического деформирования. В то же время предполагается, что аморфизация неорганических веществ начинается только при достижении дисперсными частицами критического размера, ограничивающего их дальнейшее дробление [6]. Поэтому возникает необходимость более детального рассмотрения природы разрушения и активного состояния кристаллических твердых тел при диспергировании.

В настоящее время установлено, что при механическом разрушении твердых тел на поверхности сколов имеет место пластическая деформация. Образование устойчивых трещин в идеальной кристаллической решетке невозможно — для этого необходима пластическая деформация, способствующая стабилизации микротрещин [7]. Пластическая деформация перед вершиной трещины, являющейся резким концентратором напряжений, развивается в узкой области, параметры которой определяются природой твердого тела, состоянием

его структурной решетки и условиями процесса разрушения. Так, глубина пластической деформации в трансформаторной стали при малых скоростях движения трещин (0—400 м/с) значительно превышает 100 мкм, а с возрастанием скорости трещин до 600—700 м/с деформация сосредотачивается в тонком поверхностном слое глубиной 20 мкм [8]; глубина проникновения пластической деформации в хлористом натрии при умеренной скорости трещин оказалась равной 20 мкм [9].

Наиболее интенсивно пластическая деформация, вызывающая деструкцию твердого тела, протекает в «инкубационный» период зарождения трещины, при малых скоростях трещин, во время задержки разрушения и в момент начала разрушения [10], что реализуется при механическом диспергировании твердых тел, поскольку нагрузка в этом процессе имеет периодический и импульсный характер [11]. Задержка разрушения может произойти в результате недостаточной величины или продолжительности механической нагрузки либо встречи движущейся трещины с препятствием (двойниками, включениями, межзеренными границами и др.).

При хрупком разрушении деформация локализуется в слоях, на два порядка более тонких, чем при вязком [12]. С понижением температуры процесса разрушения и повышением скорости приложения разрушающей нагрузки локализация деформации также возрастает [13, 14].

Пластически деформироваться при механическом воздействии способны не только вязкие материалы, но и хрупкие. Рассмотрим, в частности, возможность пластического деформирования кварца — материала, о природе разрушения которого в литературе имеются наиболее противоречивые мнения. Сомнение в способности кварца пластически деформироваться возник давно [15], сохранившись до настоящего времени [4]. Считалось, что кварц при температурах, не сильно отличающихся от комнатной, проявляет хрупкие свойства [16]. Однако впервые возможность пластического деформирования кварца под нагрузкой при комнатной температуре была изучена А. В. Шубниковым в [17], где описано двойникование кварца в трех гексантах под действием статической нагрузки по дофинейскому закону для граней (1010), (1011), (1101), (0001), (1120), а модель идеального механического двойника состоит из двенадцати тригональных монокристалльных призм, сложенных вместе в гексагональную призму (при распространении давления из центра кристал-

ла во все стороны по радиусам). Механизм пластического деформирования кварца под действием механической нагрузки описан как возможная трансляция части атомов кристаллической решетки по плоскостям призмы [17].

Пластическая деформация, развивающаяся на поверхности излома, вызывает дробление блоков и увеличение микроискажений в структурной решетке [18]. Поэтому при диспергировании твердых тел изменяются параметры их кристаллической решетки — увеличиваются микроискажения и уменьшаются блоки когерентного рассеяния. Рентгеновский метод позволяет количественно оценить эти параметры. Оценку размера кристаллитов можно провести уже по виду интерференционной картины поликристаллических образцов. Исследование субструктуры по дифракционному уширению рефлекса дает возможность определить рентгеновским методом величины кристаллитов и микроискажений кристаллической решетки.

Цель данной работы — исследование влияния адсорбционно-активных сред (ААС) на изменение структуры кварца при диспергировании.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Диспергирование проводили в воздушной среде, а в качестве ААС использованы дистиллированная вода и водные растворы поверхностно-активных веществ: цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) концентрации $0.34 \cdot 10^{-4}$ — $2.50 \cdot 10^{-4}$ моль/л, гексилсульфата натрия (ГСН) концентрации $1.23 \cdot 10^{-4}$ — $9.80 \cdot 10^{-4}$ моль/л и ОП-10 (полиэтиленовые эфиры моно- и диалкилфенолов) концентрации $1.25 \cdot 10^{-3}$ — $2.50 \cdot 10^{-3}$ масс.%. Диспергирование проводилось на центробежно-шаровой лабораторной мельнице «Pulverisette-7» (ФРГ). Параметры процесса диспергирования кварца и анализ результатов по изменению его степени дисперсности описаны в [19, 20], где показано, что в ААС диспергирование кварца проходит более интенсивно, чем в воздушной среде. Аналогичный вывод можно сделать и по результатам, полученным в [21].

Исследование изменений степени совершенства кристаллической структуры дисперсной фазы кварца проводили методом гармонического анализа профиля рентгеновских дифракционных линий. Рентгеновская съемка интерференционных линий исследуемых образцов проводилась на дифрактометре УРС-50ИМ на монохроматизированном CuK_α -излучении. В качестве эталона использовался хорошо окристаллизованный синтетический кварц. Для снятия напряжений в эталоне он под-

вергался отжигу с последующим медленным охлаждением. С целью учета влияния инструментального уширения эталонный и исследуемые образцы снимались в одинаковых геометрических условиях. Для определения дисперсности областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей и микроискажений кристаллической решетки (ϵ) регистрировали рефлексы двух порядков отражений: (101) и (202). Величину ОКР (D) и микроискажений определяли для кристаллографических направлений $\langle 101 \rangle$ и $\langle 202 \rangle$. Расчеты, связанные с нахождением коэффициентов Фурье, выполнены на электронно-вычислительной машине по программе, описанной в [22], где указана теоретическая величина ошибки для микроискажений и ОКР: $\Delta\epsilon \approx \pm 0.3 \cdot 10^{-5}$ при $D=50$ нм, $\Delta D \leq \pm 0.85$ нм, а также обосновано применение метода Фурье-анализа для определения степени совершенства кристаллической структуры минералов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчета параметров тонкой кристаллической структуры кварца, диспергированного в разных средах, представлены в табл. 1 (концентрация поверхностно-активных веществ указана выше). Для трех концентраций растворов каждого из поверхностно-активных веществ, использованных в эксперименте, в таблице приведены минимальные и максимальные значения рассчитанных величин относительных микроискажений и ОКР. Из таблицы видно, что у кварца, диспергированного на воздухе, величина микроискажений больше, чем у кварца, диспергированного в ААС. Микроискажения кристаллической решетки, вызванные смещением атомов в пределах локальных потенциальных минимумов, отвечающих равновесным положениям, вызывают в ней внутренние напряжения. Вследствие релаксации напряжений в решетке кристалла развиваются необратимые структурные изменения, которые вызывают, в частности, дробление ОКР. Согласно результатам, представленным в таблице, дробление ОКР также развивается более эффективно при диспергировании кварца на воздухе, чем в ААС. Возрастание микроискажений кристаллической решетки и увеличение числа элементов субструктуры диспергированного кварца сопровождается разориентировкой ОКР [23].

Приведенные в данной работе экспериментальные результаты по изменению параметров субструктуры кварца, диспергированного в разных средах, и рассмотренные выше литературные

Таблица 1. Параметры относительных микроискажений (ϵ) и ОКР (D) кварца, диспергированного в разных средах

Среда	$\epsilon \cdot 10^4$	D , нм
Воздух	14.0	30
Дистиллированная вода	3.2	63
Водные растворы:		
ЦТАБ	6.5—11.6	61—40
ГСН	5.5—7.4	58—60
ОП — 10	4.6—7.8	48—54

данные о возможности его пластического деформирования позволяют заключить, что при диспергировании происходит деструкция поверхностей разрушения материала вследствие развития пластических деформаций в области локализации наивысших напряжений [24], характеризующейся, согласно теории упругости, быстрым убыванием поля упругих напряжений в окрестности локализации сдвига. Следовательно, наблюдаемое усложнение субструктуры кристаллической решетки диспергированного кварца, развивающееся в результате необратимой деформации в его структуре, проходит в основном в поверхностном слое дисперсной фазы (в локализованной области по берегам развивающихся трещин). К такому выводу приводят и результаты работы [25], в которой показано, что если с рентгеноаморфных частиц дисперсной фазы кварца травлением в кислоте снять аморфный слой, то у них вновь обнаруживается кристаллическое ядро, а глубина аморфного слоя кварца, полученного диспергированием на воздухе, превосходит глубину этого слоя, образующегося при диспергировании в ААС. Очевидно, что деструкция кристаллической решетки при ее деформации на поверхности скола носит необратимый характер в процессе разрушения твердого тела вследствие протекающей пластической деформации. Пластическая деформация, приводящая к аморфизации (нарушению дальнего порядка структуры вследствие ее необратимой деформации: разрыва, изменения валентных углов и неупорядоченного замыкания химических связей, изменения координационного числа атомов и перехода их в неравновесное состояние, возрастания микроискажений, дробления блоков, увеличения угла разориентировки и т. п.) поверхности частиц диспергированного материала и образованию в нем спектра дефектов, обуславливает изменение его

физико-химических и механических свойств. Пластическое деформирование в тонких поверхностных слоях хрупких материалов, наблюдающееся уже при единичном акте разрушения, в еще большей степени имеет место в процессе их диспергирования в мельницах с характерной для них периодичностью механического воздействия и разнообразием видов напряженного состояния материалов вследствие различной величины и направления сил, под действием которых разрушается материал.

Полученные нами результаты согласуются с данными работы [3], где показано, что если толщина аморфизованного слоя на частицах кварца, диспергированного на воздухе, может достигать нескольких сотен ангстремов (с увеличением времени диспергирования), то у кварца, диспергированного в воде, толщина аморфизованного слоя остается постоянной, равной примерно двадцати ангстремам, в значительном диапазоне дисперсности (до $50 \text{ м}^2/\text{г}$) и лишь при дальнейшем увеличении удельной поверхности начинает медленно возрастать.

Об аморфизации кварца при диспергировании в воде свидетельствуют и результаты рентгенографических исследований фракций, полученных в процессе его самоистирания в кварцевом барабане инерционной мельницы. Из данных (любезно предоставленных Т. С. Юсуповым) табл. 2 следует, что тонкие фракции минерала, полученные самоизмельчением, существенно различаются по интенсивности рентгеновских рефлексов в сравнении с рефлексами исходной фракции (здесь I — относительная интенсивность рефлексов; d — межпло-

скостные расстояния). Видно, что наибольшие изменения интенсивности рефлексов регистрируются у фракции — 1 мкм, их интенсивность снизилась на 18—66 %, а отдельные рефлексы вообще пропали. Все это в значительной мере связано с аморфизацией поверхности частиц. Аморфная структура поверхности минерала способствует интенсификации его гидратации и адсорбционному взаимодействию с флотореагентом. Полученные результаты представляют интерес при решении ряда технологических задач.

Однако аморфизация поверхности скола протекает неоднородно вследствие, как отмечалось выше, изменения скорости роста трещин в неоднородном поле напряжений. С увеличением времени диспергирования увеличение дисперсности материала замедляется вследствие увеличения в этом процессе и преобладания в конечном счете режима трения. Однородность аморфизации поверхности частиц должна возрастать, поскольку они пребывают в разных режимах механического воздействия, и зерна, испытывающие усилия трения, подвергаются в основном пластическому деформированию (строго говоря, частицы в этом случае подвергаются усталостному разрушению, затраты энергии на которое сильно возрастают, а дисперсность материала увеличивается медленно). Кроме того, твердая фаза с достаточно развитой дисперсностью по отношению к внешнему воздействию ведет себя подобно вязкой жидкости с характерным некоторым временем релаксации. Увеличение числа контактов между частицами в этом случае повышает сопротивление дисперсной системы удару

Таблица 2. Рентгенографический анализ частиц кварца, полученных самоистиранием

Исходный, мм		Фракция, мкм					
- 0,14		- 10 + 5		- 5 + 1		- 1	
I	$d \cdot 10^{-7}$	I	$d \cdot 10^{-7}$	I	$d \cdot 10^{-7}$	I	$d \cdot 10^{-7}$
73	4.29	63	4.29	60	4.28	39	4.28
46	1.824	45	1.822	43	1.823	25	1.823
36	1.378	31	1.378	29	1.377	17	1.378
35	1.545	35	1.546	31	1.546	17	1.545
31	2.29	24	2.29	24	2.29	15	2.29
21	2.137	21	2.135	20	2.135	11	2.135
4	1.422	2	1.422	1	1.420	-	-

[3], в результате чего все бóльшая часть механической энергии расходуется на пластическую деформацию, повышая выход аморфной фазы у дисперсного материала.

ВЫВОДЫ

Таким образом, необходимо различать два основных явления, развивающихся в твердом теле при диспергировании, которые определяют природу процесса разрушения и активного состояния дисперсной фазы: увеличение межфазной поверхности материала и искажение его кристаллической структуры (особенно на поверхности разрушения) вследствие пластической деформации, протекающей в структурной решетке твердого тела и вызывающей его аморфизацию, под действием внешних нагрузок. Искажение структурной решетки вызывает изменение физико-химических свойств материала. Аморфизованная структура кварца проявляется в усложнении субструктуры поверхности дисперсных частиц, а аморфная фаза находится в метастабильном состоянии. Вследствие этого повышается реакционная способность материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рибиндер П. А., Щукин Е. Д.* // Успехи физ. наук. 1972. Т. 108. № 1. С. 3.
2. *Болдырев В. В.* // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 6. С. 1411.
3. *Ходаков Г. С.* Физика измельчения. М.: Наука, 1972.
4. *Stokes R. J.* Fracture and advanced treatise / Ed. by Liebowits H. N.Y.— London: Acad. Press, 1972. V. 7. P. 153.
5. *Parikh N. M.* Proceedings of the conference on non-fissionable ceramics / Ed. by Freese F. Washington, 1966. P. 31.
6. *Бацанов С. С., Бокарев В. П.* // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1980. Т. 16. № 9. С. 1650.
7. *Плишкин Ю. М.* // ПМТФ. 1962. № 2. С. 95.
8. *Финкель В. М.* // ФММ. 1963. Т. 15. № 5. С. 781.
9. *Strom R. G., McCarthy K.A.* // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. P. 4173.
10. *Финкель В. М., Куткин И. А.* // ФММ. 1962. Т. 13. № 1. С. 114.
11. *Болдырев В. В.* Экспериментальные методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1983.
12. *Касаткин Б. С., Мовчан Б. А.* // Изв. АН СССР. ОТН. 1956. № 5. С. 151.
13. *Финкель В. М., Кротенок П. И.* // ФММ. 1961. Т. 11. № 4. С. 601.
14. *Forty A. J.* // Proc. Roy. Soc. 1957. V. A242. N. 1230. P. 392.
15. *Judd I. W.* // Mineral. Mag. 1888. Bd. 36. S. 1.
16. *Rose H., Mügge O.* // Neues Jahrb. Min. 1923. Bd. 48. S. 150.
17. *Шубников А. В., Цинзерлинг Е. В.* // Тр. Ломоносовского ин-та геохим., кристаллогр. и минерал. Сер. кристаллография. 1933. Вып. 3. С. 5.
18. *Касаткин Б. С.* // Изв. АН СССР. ОТН. 1953. № 7. С. 68.
19. *Кочегаров Г. Г.* // Коллоид. журн. 1981. Т. 43. № 1. С. 29.
20. *Кочегаров Г. Г.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1977. Вып. 4. № 9. С. 23.
21. *Лантева Е. С., Юсупов Т. С., Бергер А. С.* Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации. Новосибирск: Наука, 1981.
22. *Кривоуцкая Л. М.* Дис. ... канд. геол.-мин. наук. Новосибирск: Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР. 1977.
23. *Ходаков Г. С.* Тонкое измельчение строительных материалов. М.: Стройиздат, 1972.
24. *Надау А.* Пластичность и разрушение твердых тел. М.: ИЛ, 1954.
25. *Кочегаров Г. Г.* // Доклады РАН. 2001. Т. 376. № 3. С. 324.

Кочегаров Герман Гаврилович — к. х. н., с. н. с., Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН; тел.: (383) 3303188; e-mail: ggkoch@ngs.ru

Kochegarov German G. — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS; tel.: (383) 3303188; e-mail: ggkoch@ngs.ru

ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ ДОМЕНОВ В ДОМЕННЫХ ГРАНИЦАХ

© 2013 Б. М. Даринский¹, А. П. Лазарев^{1,2}, А. С. Сигов³

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

²ООО «Росбиоквант», проспект Труда, 48, 394026 Воронеж, Россия

³МГТУ МИРЭА, пр. Вернадского, д. 78, 119454 Москва, Россия
e-mail: me144@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию: 23.04.2013 г.

Аннотация. Методом клеточных комплексов рассмотрены условия перехода через домен типа перовскита, испытывающего фазовый переход второго рода. Проанализирован процесс переключения направления поворота вектора поляризации в доменной границе под действием электрического поля.

Получено выражение для коэрицентивного электрического поля, которое значительно меньше, чем аналогичное поле для переключения компоненты поляризации в объемном кристалле. Это позволяет переключать вектор поляризации в доменной границе при приложении электрического поля перпендикулярно плоскости пластины.

Ключевые слова: переключение, поляризация, сегнетоэлектрики, домен, теория Морса, клеточный комплекс.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно ведутся поиски с целью создания запоминающих устройств на основе переключения доменов в сегнетоэлектриках. Одновременно ставится задача о радикальном улучшении характеристик вычислительной техники, а именно, увеличении плотности записи информации в запоминающих устройствах, снижении энергетических затрат на процессы запоминания, хранения и считывания информации, увеличения быстродействия и эксплуатационного ресурса устройств. Для решения этих задач будет естественно воспользоваться идеями и подходами, развиваемыми в нанофизике, так как основным направлением этого раздела физики является изучение закономерностей и практического манипулирования малыми атомными объектами.

В качестве управляемого объекта, предлагается использовать в качестве элемента компьютерной памяти домен, который при стечении ряда обстоятельств образуется в доменной границе сегнетоэлектрического кристалла.

Для исследования условий возникновения этих доменов и их характеристик далее воспользуемся методом клеточных комплексов, разработанным в [1, 2].

1. ТЕОРИЯ МОРСА ОБ ИНДЕКСАХ ОСОБЫХ ТОЧЕК ОТОБРАЖЕНИЯ

Функциональной зависимостью:

$$\Phi = \Phi(P_i)$$

в пространстве параметра порядка задается векторное поле градиента этого термодинамического потенциала. Особой точкой отображения $P_i \rightarrow \Phi$ называется такая точка, в которой выполняется условие:

$$\nabla_i \Phi = 0. \quad (1)$$

Вещество с параметром порядка, удовлетворяющем (1), будет находиться в равновесии. Равновесное значение параметра порядка будет устойчивым, если матрица Гессе:

$$\Phi_{ij} = \Delta_i \Delta_j \Phi \quad (2)$$

будет иметь три положительные собственные значения. В случаях появления отрицательных собственных значений будут в трехмерном пространстве параметра порядка будут возникать седла первого и второго типа и максимумы. В работе [1]

показано, что полная совокупность особых точек может быть представлена в виде клеточного комплекса. В этом комплексе особые точки, соответствующие минимуму термодинамического потенциала изображаются точками в трехмерном пространстве. Седловые точки, имеющие одно и два отрицательных собственных значения, — линией и поверхностью, соответственно. Точки максимумов — трехмерными областями. Вся совокупность особых точек может быть представлена в виде связанного комплекса. В качестве примеров на рисунках 1 и 2 изображены перестройки клеточных комплексов при фазовых переходах второго и первого рода.

Зарождение новой точки в клеточном комплексе, что соответствует появлению метастабильной фазы кристалла.

Перемещение жирной точки в другие вершины комплекса, что соответствует фазовому переходу первого рода.

При изменении температуры образца клеточные комплексы могут меняться.

Полная совокупность клеточных комплексов для кристалла титаната бария представлена в [3].

2. МЕХАНИЗМ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ КОМПОНЕНТЫ ВЕКТОРА ПОЛЯРИЗАЦИИ В ДОМЕННОЙ ГРАНИЦЕ

Рассмотрим монокристаллическую пластину или пленку кристалла типа перовскита, испытывающего фазовый переход второго рода (рис. 1). Изменение клеточного комплекса этого кристалла изображается четвертым переходом рис. 1. Пусть оси декартовых координат проходят через противоположные пары точек. Вырежем пластину по плоскости 110 и создадим 180° -ную доменную структуру с направлением вектора спонтанной поляризации $\{001\}$. Устойчивость такой доменной структуры будет определяться двумя факторами. В ней будет отсутствовать объемное поле механических напряжений, другие векторы спонтанной поляризации не будут возникать из-за появления при этом электростатических полей.

При переходе через границу вектор спонтанной поляризации меняется на противоположный. Имеется два возможных варианта изменения. В первом случае вектор спонтанной поляризации меняется по величине, не меняя своего направления. Такая граница имеет относительно высокую симметрию. В другом варианте вектор поляризации, изменяясь по модулю, вращается вокруг нормали к междоменной границе. Граница становится менее сим-

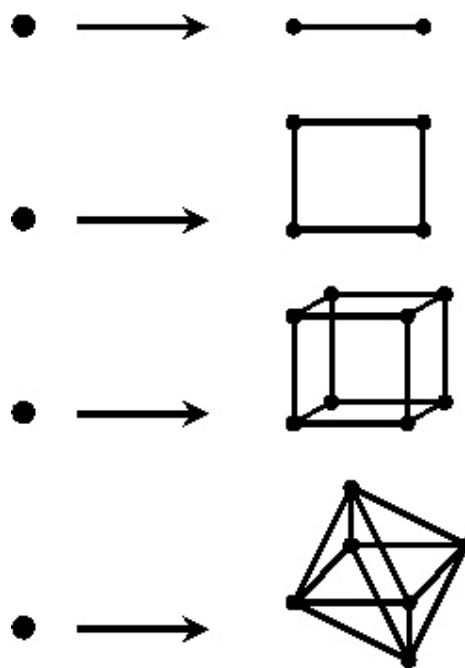


Рис. 1. Перестройки клеточного комплекса при фазовых переходах второго рода в кристаллах

метричной, имеется два направления вращения. Если изменение симметрии границы происходит при изменении температуры, то это явление можно рассматривать как фазовый переход. Переходы такого типа впервые рассматривались в [4, 5] и далее в [6]. В последней работе подробно исследованы условия для фазовых переходов первого рода.

Указанный фазовый переход изображается первой картинкой на рис. 1 в случае перехода второго рода и на рис. 2 в случае перехода первого рода.

На рис. 4 изображены две доменные границы с противоположными векторами спонтанной поляризации в ее середине. Точка в кружке, как обычно, означает, что вектор поляризации в середине доменной границы направлен из плоскости рисунка вверх, крестик, — вниз.

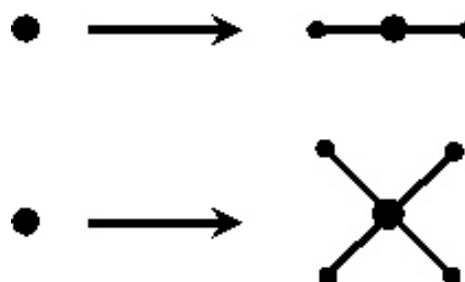


Рис. 2. Перестройки клеточного комплекса при зарождении локальных минимумов

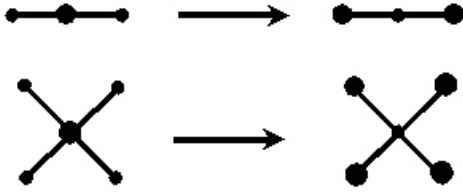


Рис. 3. Перестройки клеточного комплекса при фазовых переходах первого рода в кристалле

Число примеров для разных условий возникновения поворотных границ может быть легко увеличено.

Далее рассмотрим процесс переключения направления поворота вектора поляризации в доменной границе под действием электрического поля на простом модельном примере.

Пусть плотность термодинамического потенциал имеет следующий вид:

$$F = \frac{\chi_1}{2} \left(\frac{dP_1}{dz} \right)^2 + \frac{\chi_2}{2} \left(\frac{dP_2}{dz} \right)^2 - \frac{\alpha_1}{2} P_1^2 - \frac{\alpha_2}{2} P_2^2 + \frac{b_1 P_1^4}{4} + \frac{b_2 P_2^4}{4} + c P_1^2 P_2^2 \quad (3)$$

Здесь P_1 и P_2 компоненты вектора поляризации, все коэффициенты разложения положительны. Для однородных полей вектора поляризации получается клеточный комплекс, изображенный на рис. 3 при выполнении неравенств:

$$c > \frac{\alpha_1}{\alpha_2} b_1, \quad c > \frac{\alpha_2}{\alpha_1} b_2. \quad (4)$$

Локально равновесные значения компонент векторов спонтанной поляризации определяются выражениями:

$$P_1 = \left(\frac{a_1}{b_1} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad P_2 = \left(\frac{a_2}{b_2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5)$$

При условии, что выполняется неравенство:

$$\frac{a_1^2}{b_1} > \frac{a_2^2}{b_2} \quad (6)$$

состояния с $P_1 \neq 0, P_2 = 0$ соответствуют основным, и на рис. 3 изображены жирными точками, состояния с $P_1 \neq 0, P_2 = 0$ соответствует метастабильным, и на рис. 3 изображены маленькими точками.

Для грубой оценки характеристик строения доменной границы сделаем замену производных:

$$\frac{dP_2}{dz} \rightarrow \frac{P_2}{h^2} \quad (7)$$

где h — ширина доменной границы. Отсюда получим выражение для компоненты вектора P_2 в доменной границе:

$$P_2 = \left(\frac{a_2 - \frac{k_2}{h^2}}{b_2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (8)$$

которое отлично от нуля при условии положительности числителя (8). Таким образом, при выполнении (8) доменная граница содержит поворотную компоненту вектора спонтанной поляризации, которая может принимать два значения, различающиеся знаками. Предположим, что в начальный момент времени вектор поляризации P_2 направлен вниз. Прикладывая к образцу электрическое поле E , направленное вверх, можно переориентировать P_2 вверх. Этот процесс может проходить по двум разным маршрутам, в зависимости от численных величин коэффициентов разложения (3). В первом случае изменение вектора поляризации происходит без изменения направления. Коэрцитивное электрическое поле E , при котором происходит переключение вектора поляризации находим из условия потери устойчивости P_2 в отношении изменения его длины:

$$\frac{dF_2}{dP_2} = 0, \quad \frac{d^2 F_2}{dP_2^2} = 0, \quad (9)$$

$$F_2 = -\frac{1}{2} \left(\alpha_1 - \frac{\chi_1}{h^2} \right) P_1^2 + \frac{b_2}{4} P_1^4 - \frac{1}{2} \left(\alpha_2 - \frac{\chi_2}{h^2} \right) P_2^2 + \frac{b_2}{4} P_2^4 + c P_1^2 P_2^2 - E P_2 \quad (10)$$

Получим:

$$E = \frac{4}{b_2^{1/2}} \left(\frac{\alpha_2 - \frac{\chi}{d^2}}{3} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (11)$$

Это выражение для поля переключения показывает, что оно значительно меньше, чем аналогичное поле для переключения компоненты поляризации в объемном кристалле.

В другом возможном сценарии переключения происходит поворот вектора спонтанной поляризации в границе домена. Потеря поворотной устойчивости происходит при выполнении условий:

$$\frac{dF_2}{dP_2} = 0, \quad \frac{d^2F_2}{dP_1} = 0. \quad (12)$$

$$E = \left(\frac{\alpha_1 - \frac{\chi}{d^2}}{2c} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\alpha_2 - \frac{\chi_2}{d^2} - \frac{b_2 \left(\alpha_1 - \frac{\chi_1}{d^2} \right)}{2c} \right). \quad (13)$$

Таким образом, прилагая электрическое поле перпендикулярно плоскости пластины, можно переключать вектор поляризации в доменной границе. Величина дипольного момента d , возникающего при переключении определяется выражением:

$$d = 2P_2 \cdot h \cdot l \cdot S. \quad (14)$$

где l — толщина пластины, s — ширина доменной границы, которая переключается при наложении поля. Последняя характеристика может управляться размерами электродов, подающих переключающее электрическое поле.

Таким образом, для специально выбранного материала и нанотехнологии возможна разработка элементов памяти на доменных границах нелинейных диэлектриков. Из-за относительно малой величины эксплуатационных полей предложенный механизм памяти должен иметь преимущество по сравнению с аналогичным устройством на доменах.

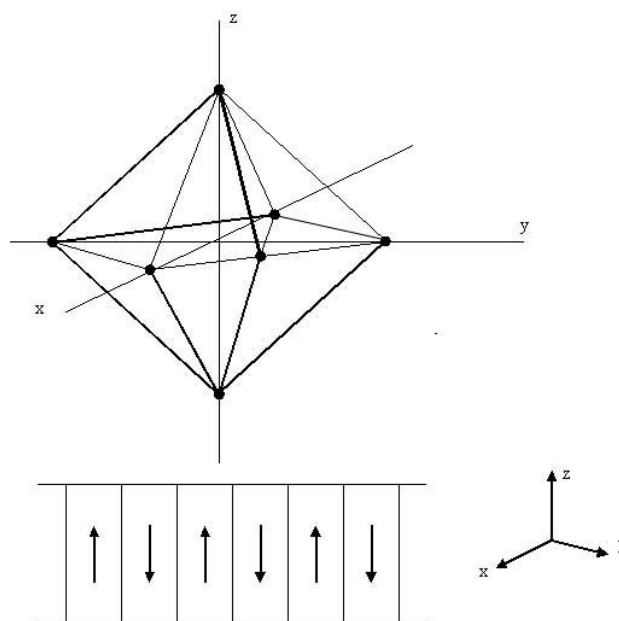


Рис. 4. Ориентация плоскости пластины в кристаллоферрической системе координат. Доменная структура величины

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Даринский Б. М., Дьяченко А. А., Лазарев А. П. // Известия РАН. Серия физическая. 2007. Т. 71. № 10. С. 1388—1391.
2. Darinskii B. M., Sapronov Yu. I., Tsarev S. L. // J. of Mathematical Sciences. 2007. V. 145. № 6. P. 5311—5453.
3. Darinskiy B. M., Sayko D. S. // Ferroelectrics. 2010. № 397. P. 22—31.
4. Бульбич А. А., Гуфан Ю. М. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. Вып. 6. С. 121.
5. Bulbich A. A., Gufan Yu. M. // Ferroelectrics. 1989. V. 98. P. 277.
6. Даринский Б. М., Дьяченко А. А., Сапронов Ю. И. и др. // Известия РАН. Серия физическая. 2004. Т. 68. № 7. С. 920—926.

Даринский Борис Михайлович — д. ф.-м. н., профессор, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2772727, e-mail: darinskii@math.vsu.ru

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

Сигов Александр Сергеевич — д. ф.-м. н., профессор, Академик РАН, президент МГТУ МИРЭА; тел.: (495) 4330044

Darinskii Boris M. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Voronezh State University; tel.: (473) 2772727, e-mail: darinskii@math.vsu.ru

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

Sigov Alexander S. — Dr. Sci. (Phys.— Math.), Professor, Academician, RAS, President of MSTU MIREA; tel.: (495) 4330044

УДК 532.6

ФОРМА КАПЕЛЬ ЖИДКОСТИ, ПОМЕЩЕННЫХ НА ТВЕРДУЮ ГОРИЗОНТАЛЬНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ

© 2013 С. И. Матюхин, К. Ю. Фроленков

Государственный университет — учебно-научно-производственный комплекс, Наугорское шоссе, 29,
302020 Орёл, Россия
e-mail: sim1@mail.ru

Поступила в редакцию 22.05.2013 г.

Аннотация. Представлен обзор существующих методов расчета равновесной формы капель, сидящих или висящих на гладкой горизонтальной поверхности в поле силы тяжести. Прослежена связь геометрических параметров капель с критическими углами смачивания, играющими важную роль с точки зрения экспериментального определения поверхностного натяжения.

Ключевые слова: форма капли, сидящая капля, висящая капля, твердая поверхность, критический угол смачивания (угол смачивания), поверхностное натяжение, межфазные границы, адгезионные свойства, энергетическое состояние, капиллярное давление, смачивание.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день поверхностные явления являются одним из актуальных объектов исследования. Информация о поверхностном натяжении и состоянии поверхности играет определяющую роль в трибологии и жидкостной хроматографии, лежит в основе современных технологий вытеснения из пластов нефти и газа, флотационных методов обогащения полезных ископаемых, методов нанесения красок и покрытий, очистки жидкостей и газов от примесей, а также пропитки строительных и текстильных материалов специальными составами. Эти характеристики во многом определяют скорость образования зародышей новой фазы и существенно сказываются на эффективности теплообменных процессов. Изменение поверхностного натяжения под действием поверхностно активных веществ (ПАВ) используется при мойке и стирке, а также при бурении горных пород, механической обработке высокопрочных материалов и измельчении, обуславливая значительное сокращение энергозатрат на проведение этих операций. Поверхностные эффекты широко используются в металлургии и могут изменять биосовместимость различных жидкостей и полимеров, применяемых в современной медицине для протезирования. Огромное значение имеет поверхностное натяжение в биологических процессах.

Многие виды композитов и композиционных материалов формируются из жидкой дисперсионной среды — матрицы, обладающей той или иной вязкостью и твердой дисперсионной фазы — наполнителя, вводимого в систему тем или иным образом. Важное условие формирования таких гетерогенных систем — оптимальное соотношение между твердой и жидкой фазами. На практике, как правило, стремятся обеспечить максимальную концентрацию твердых частиц наполнителя в матрице. Очевидно, что для получения необходимой механической прочности таких материалов жидкая фаза должна в процессе их формирования охватить всю поверхность твердой частицы, внедриться в ее поры, и тем самым обеспечить максимально возможное молекулярное взаимодействие между матрицей и наполнителем. Следовательно, максимальная концентрация твердых частиц наполнителя в матрице помимо их размеров, формы и упаковки должна зависеть от смачивающей способности жидкой дисперсионной среды по отношению к поверхности твердых частиц, а значит от величины краевого угла смачивания жидкой фазой поверхности твердой.

Знание краевых углов, или точнее, критических углов смачивания дает информацию о поверхностном натяжении [1—12], а также об адгезионных свойствах веществ и энергетическом состоянии

атомов и молекул на межфазных границах [1—16]. Однако классическая теория явлений на межфазных границах [17—19], базирующаяся на двух физических параметрах — коэффициенте поверхностного натяжения жидкости и краевом угле смачивания жидкостью поверхности твердого тела не учитывает влияние на значения краевого угла и форму капель, сидящих или висящих на гладкой горизонтальной поверхности, гравитационных сил. Поэтому применение этой теории на практике, как правило, дает только качественные результаты.

Целью настоящего обзора основных методов расчета равновесной формы капель, сидящих или висящих на твердой горизонтальной поверхности в поле силы тяжести, явилось изучение возможности определения по их форме критических углов смачивания и поверхностного натяжения жидкости, что является важным как с точки зрения фундаментальной, так и прикладной науки.

1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМЫ ПОВЕРХНОСТИ КАПЕЛЬ, ОСНОВАННЫЕ НА ЧИСЛЕННОМ РЕШЕНИИ УРАВНЕНИЯ ЛАПЛАСА

Как известно [17], первые количественные исследования формы поверхности жидкости, соприкасающейся с твердой поверхностью, относятся к началу XIX века, когда были сформулированы закон постоянства краевого угла смачивания Юнга (1804 г., [18]) и закон капиллярного давления Лапласа (1806 г., [19]):

$$\Delta P = \sigma_{LG} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (1)$$

где $\Delta P = P_L - P_G$ — разность давления P_L внутри жидкости и давления газа P_G снаружи, R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны поверхности, σ_{LG} — коэффициент поверхностного натяжения жидкости. При этом Юнг нашел также количественное соотношение, связывающее краевой угол θ с коэффициентами поверхностного натяжения межфазных границ твердое тело — газ σ_{SG} , твердое тело — жидкость σ_{SL} и жидкость — газ σ_{LG} (рис. 1):

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}}. \quad (2)$$

Уравнение (1), являясь, по сути, условием механического равновесия капли, может быть положено в основу численных методов расчета ее поверхности.

Будем считать, что распределение жидкости по твердой подложке определяется только поверхностными силами и силой тяжести. Тогда разность ΔP может быть выражена как линейная функция переменной z [1]:

$$\Delta P = \Delta P_0 \pm gz\Delta\rho, \quad (3)$$

где z — вертикальная координата точки, принадлежащей поверхности капли (рис. 1), ΔP_0 — разность давлений на плоскости $z = 0$, g — ускорение свободного падения, $\Delta\rho$ — разность плотностей капли и окружающего газа.

Знак «+» в выражении (3) и далее соответствует капле, сидящей на подложке (рис. 1а). Знак «-» — висящей капле (рис. 1б).

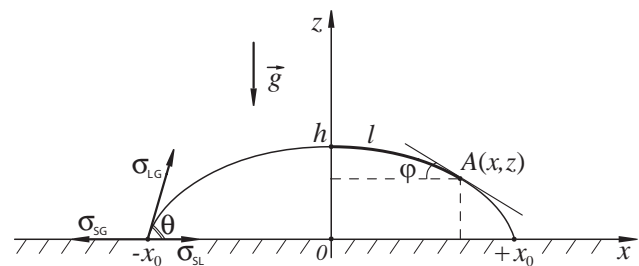


Рис. 1. Геометрия капли, сидящей (а) и висящей (б) на твердой горизонтальной поверхности

Принимая во внимание осевую симметрию капли, для её вершины можно записать: $R_1 = R_2 = R_0 = 1/b$, где R_0 и b — радиус кривизны и кривизна поверхности капли в вершине соответственно. Помещая начало координат в эту вершину, получим:

$$\Delta P_0 = \frac{2\sigma_{LG}}{R_0} = 2b\sigma_{LG}. \quad (4)$$

С учетом равенств (3) и (4) для обладающих осевой симметрией капель из (1) имеем:

$$\sigma_{LG} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = 2b\sigma_{LG} \pm gz\Delta\rho, \quad (5)$$

или, используя капиллярную постоянную $c = \pm g\Delta\rho / \sigma_{LG}$,

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = 2b + cz. \quad (6)$$

В цилиндрической системе координат с осью симметрии z [1]:

$$\frac{1}{R_1} = \frac{z''}{(1+z'^2)^{3/2}}, \quad (7)$$

$$\frac{1}{R_2} = \frac{z'}{x(1+z'^2)^{1/2}}, \quad (8)$$

где $z' = dz/dx$, а $z'' = d^2z/dx^2$.

Таким образом, равновесная форма капель, обладающих осевой симметрией, определяется дифференциальным уравнением второго порядка:

$$\frac{z''}{(1+z'^2)^{3/2}} + \frac{z'}{x(1+z'^2)^{1/2}} = 2b + cz, \quad (9)$$

граничными условиями для которого являются краевой угол θ на межфазной границе твердая поверхность — жидкость и объём капли, который можно заменить её высотой.

Интересно, что путём перехода к новым безразмерным переменным X и Z , определяемым выражениями:

$$X = x\sqrt{c}, \quad Z = \left(z + \frac{2b}{c}\right)\sqrt{c}, \quad (10)$$

в которых величина c под корнем берется со знаком «+», уравнение (9) может быть преобразовано к автомодельному виду [20]:

$$\frac{Z''}{(1+Z'^2)^{3/2}} + \frac{Z'}{X(1+Z'^2)^{1/2}} = \pm Z. \quad (11)$$

Выражение (11) не содержит никаких параметров, кроме геометрических, то есть является универсальным для любых жидкостей и для любого поля тяжести $g \neq 0$.

Уравнение Лапласа (9) для случая сидящей капли было решено численно еще в 1883 году Бэшфортом и Адамсом [21]. Удивительно при этом, что эти авторы работы [21] произвели свои расчеты вручную и табулировали полученное решение для различных значений, так называемых чисел Бонда $\beta = g\Delta\rho R_0^2 / \sigma_{LG} = cR_0^2$, которые не имеют размерности и, по сути, являются мерой отклонения формы капель от сферической. Сегодня, в век компьютеров, любой студент может повторить вычисления Бэшфорта и Адамса в течение нескольких минут, причем, для любых наперед заданных

значений чисел Бонда β как для сидящей, так и для висящей капли.

Для этого удобно вернуться к уравнению (6) и перейти в нём от переменных R_1, R_2, x и z к новым переменным l, φ, x и z , где x — горизонтальная координата точки, принадлежащей поверхности капли, l — длина дуги на её поверхности, а φ — угол отклонения касательной к поверхности капли от горизонтальной оси Ox (рис. 1). Тогда, исходя из геометрических соображений, можно записать:

$$R_1 d\varphi = dl, \quad R_2 \sin \varphi = x \quad (12)$$

и представить равенство (6) в виде [10, 22]:

$$\frac{d\varphi}{dl} = 2b + cz - \frac{\sin \varphi}{x}. \quad (13)$$

Уравнение (13) совместно с геометрическими соотношениями:

$$\frac{dx}{dl} = \cos \varphi, \quad \frac{dz}{dl} = \sin \varphi, \quad (14)$$

полностью определяет форму поверхности капли в поле силы тяжести.

Система уравнений (13) — (14) представляет собой систему дифференциальных уравнений первого порядка для трех функций длины дуги l , которые должны решаться со следующими начальными условиями [10, 22]:

$$x(0) = 0, \quad z(0) = 0, \quad \varphi(0) = 0, \quad \left. \frac{d\varphi}{dl} \right|_{l=0} = b. \quad (15)$$

Решение этой системы может быть получено численными методами, например, в среде MathCAD или MatLab и позволяет легко определить объём V и площадь поверхности S обладающей осевой симметрией капли:

$$V = \int_0^L \pi x^2 \sin \varphi dl, \quad (16)$$

$$S = \int_0^L 2\pi x dl. \quad (17)$$

Максимальное значение L переменной интегрирования l задается критическим углом смачивания θ :

$$\varphi(L) = \theta. \quad (18)$$

Результаты вычислений, проведенных по формулам (13) — (18) для капель воды различного объема, представлены на рис. 2. Вычисления проводились в пакете MathCAD методом Рунге-Кутты четвертого порядка [23, 24].

Численное интегрирование уравнения Лапласа можно также произвести методом Эйлера [23, 24], исходя из уравнения (9) или (11). Для этого необходимо, например, уравнение (11) записать в так называемой стандартной форме, представив это уравнение второго порядка в виде пары уравнений первого порядка [20]:

$$\begin{cases} \frac{dZ}{dX} = Y, \\ \frac{dY}{dX} = -\frac{Y(1+Y^2)}{X} \pm Z(1+Y^2)^{3/2}. \end{cases} \quad (19)$$

Удобным также может оказаться представление уравнения (11) в виде пары уравнений [25, 26]:

$$\begin{cases} \frac{dX}{d\varphi} = \frac{X \cos \varphi}{\pm XZ - \sin \varphi}, \\ \frac{dZ}{d\varphi} = \frac{X \sin \varphi}{\pm XZ - \sin \varphi}, \end{cases} \quad (20)$$

в которых угол отклонения касательной к поверхности капли от горизонтали φ играет роль параметра.

2. ВАРИАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМЫ ПОВЕРХНОСТИ КАПЕЛЬ

Следует отметить, что для определения равновесной формы поверхности жидкости часто бывает удобно использовать не условие равновесия, записанное в виде уравнения Лапласа (1), а решение вариационной задачи о минимуме полной энергии капли U [27—29], которую можно представить в виде суммы поверхностной энергии U_1 и потенциальной энергии жидкости U_2 в поле силы тяжести:

$$U = U_1 + U_2. \quad (21)$$

Рассмотрим плоское сечение капель, изображенных на рис. 1.

Поверхностную энергию U_1 таких капель (на единицу длины их контура) можно представить в виде:

$$U_1 = \int_{-x_0}^{x_0} \left[(\sigma_{SG} - \sigma_{SL}) + \sigma_{LG} \sqrt{1+z'^2} \right] dx \quad (22)$$

где величина x_0 представляет собой радиус капли (рис. 1).

Значение потенциальной энергии U_2 (также на единицу длины контура) можно записать как:

$$U_2 = \pm \frac{1}{2} g \Delta \rho \int_{-x_0}^{x_0} z^2 dx. \quad (23)$$

Таким образом, исходя из уравнений (21) — (23), значение полной энергии капли U можно представить в виде:

$$U = \sigma_{LG} \int_{-x_0}^{x_0} \left[\frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL} + \sigma_{LG}}{\sigma_{LG}} + \sqrt{1+z'^2} + \frac{cz^2}{2} \right] dx. \quad (24)$$

При условии постоянства площади поперечного сечения капли задача о форме её поверхности сводится к определению минимума функционала (24). По-видимому, впервые точное решение этой задачи для сидящей капли было получено в [30].

Чтобы найти минимум функционала (24), составим вспомогательный функционал:

$$U_\lambda = \sigma_{LG} \int_{-x_0}^{x_0} \left[\frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL} + \sigma_{LG}}{\sigma_{LG}} + \sqrt{1+z'^2} + \frac{cz^2}{2} - \lambda z \right] dx, \quad (25)$$

где λ — неопределенный множитель Лагранжа.

Поскольку σ_{LG} , σ_{SG} и σ_{SL} при фиксированном значении температуры есть величины постоянные, минимум функционала (25) будет определяться подынтегральной функцией:

$$F = \sqrt{1+z'^2} + \frac{cz^2}{2} - \lambda z. \quad (26)$$

В свою очередь, условный минимум этой функции, как известно [31], определяется решением уравнения Эйлера — Лагранжа:

$$F'_z - \frac{d}{dx} F'_z = 0, \quad (27)$$

которое в рассматриваемом случае принимает вид:

$$\frac{d}{dx} \frac{z'}{\sqrt{1+z'^2}} - cz + \lambda = 0. \quad (28)$$

Уравнение (28) имеет первый интеграл [31]:

$$F - z'F'_z = C_1, \quad (29)$$

который для нашего случая принимает вид:

$$\frac{1}{\sqrt{1+z'^2}} + \frac{cz^2}{2} - \lambda z = C_1. \quad (30)$$

Учитывая, что $1/\sqrt{1+z'^2} = \cos \varphi$ (рис. 1) и что при $z = 0$ угол $\varphi = \theta$, из (30) находим, что постоянная $C_1 = \cos \theta$.

Таким образом, выражение (30) может быть записано в виде:

$$\frac{1}{\sqrt{1+z'^2}} = -\frac{cz^2}{2} + \lambda z + \cos \theta. \quad (31)$$

Используя уравнение (31) и учитывая при этом, что при $z = z_{\max} = h$ угол $\varphi = 0$, находим, что неопределенный множитель Лагранжа λ определяется выражением:

$$\lambda = \frac{ch}{2} + \frac{1 - \cos \theta}{h}. \quad (32)$$

Подставив (32) в (31), получаем [30]:

$$\frac{1}{\sqrt{1+z'^2}} = -\frac{cz^2}{2} + \left(\frac{ch}{2} + \frac{1 - \cos \theta}{h} \right) z + \cos \theta. \quad (33)$$

Решение уравнения (33) и будет определять равновесную форму поверхности капли.

Это решение может быть представлено в виде интеграла [30]:

$$x(z) = \int_0^z \frac{f(t)dt}{\sqrt{1+[f(t)]^2}} + C_2, \quad (34)$$

где в качестве $f(z)$ обозначена правая часть уравнения (33):

$$f(z) = -\frac{cz^2}{2} + \left(\frac{ch}{2} + \frac{1 - \cos \theta}{h} \right) z + \cos \theta. \quad (35)$$

Значение постоянной C_2 в выражении (34) зависит от выбора начала координат, и если выбрать это начало в точке, соответствующей левому краю капли (рис. 1), это значение может быть положено равным нулю: $C_2 = 0$, так как в этом случае $x(0) = 0$.

Анализ равенства (34) показывает, что с увеличением массы жидкости под действием возрастающей силы тяжести капля все больше деформируется (рис. 2). При этом увеличивается площадь контакта жидкости с твердой подложкой и возрастает высота капли h . Однако в случае сидящей капли при некотором критическом значении массы жидкости $m = m^*$, увеличение высоты капли прекращается, и при значениях $m > m^*$ высота $h = h^*$ остается постоянной [30]. Дальнейшее увеличение массы приводит только к росту площади контакта жидкости с твердой поверхностью и к увеличению плато — плоской горизонтальной части верхушки капли, которая все больше становится похожей на диск [32, 33]. Таким образом, появляется признак, по которому можно отличить сидящую каплю от тонкого слоя жидкости, свободно распределенной на горизонтальной твердой поверхности.

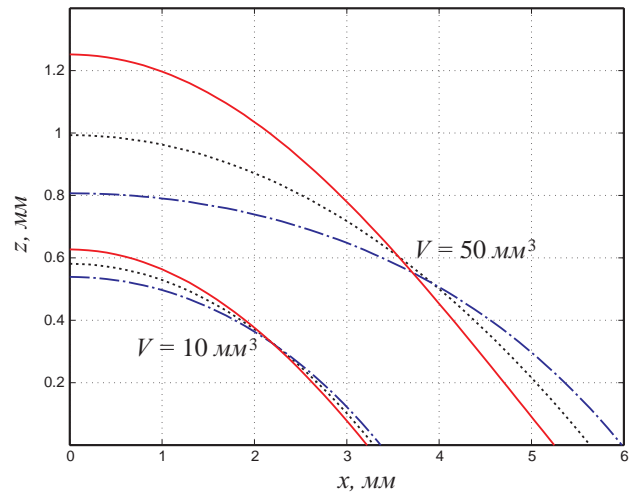


Рис. 2. Расчетная форма поверхности капель воды различного объема, сидящих (штрих-пунктир) и висящих (сплошные кривые) на горизонтальной подложке с критическим углом смачивания $\theta = 20^\circ$. Пунктирные кривые соответствует сферической форме капель того же объема

Максимальное значение высоты капли h^* соответствует экстремальному значению множителя Лагранжа (32) [30]. Взяв производную $d\lambda/dh$ и приравняв её к нулю, из (32) находим:

$$h^* = 2a \sin(\theta/2), \quad (36)$$

что согласуется с результатами [32]. Таким образом, жидкость стремится распределиться по твердой поверхности так, чтобы толщина её слоя была равна h^* .

В качестве a в выражении (36) обозначена капиллярная длина $a = 1 / \sqrt{c} = \sqrt{\sigma_{LG} / g\Delta\rho}$, которая определяет характерные размеры капель, при которых начинают сказываться гравитационные эффекты. При $\theta \rightarrow 180^\circ$ (несмачивающая жидкость) толщина слоя $h^* \rightarrow 2a = 2\sqrt{\sigma_{LG} / g\Delta\rho}$; при $\theta \rightarrow 0^\circ$ (полное смачивание) $h^* \rightarrow 0$, т. е. жидкость стремится растечься по всей поверхности.

Радиус капли жидкости, как это следует из (34), равен:

$$x_0 = \int_0^h \frac{f(t)dt}{\sqrt{1+[f(t)]^2}}, \quad (37)$$

и, как и высота капли h , определяется её объемом V :

$$V = \pi \int_0^h [x_0 - x(z)]^2 dz. \quad (38)$$

Как показывает опыт [32, 33], при фиксированном значении краевого угла смачивания θ с увеличением массы жидкости увеличение высоты до предельного значения h^* сопровождается ростом радиуса основания капли x_0 практически по линейному закону. Это позволяет записать соотношение [30]:

$$x_0 = A_0 h \operatorname{ctg}(\theta / 2), \quad (39)$$

в котором A_0 — это коэффициент пропорциональности.

Степень согласия расчетов, произведенных по формулам (37) и (39) для воды при углах смачивания $\theta = 20^\circ$, можно оценить, исходя из рис. 3.

3. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ ФОРМЫ ПОВЕРХНОСТИ КАПЕЛЬ

Как известно, численные методы решения задач в большинстве случаев проигрывают аналитическим. Вследствие этого появление точного аналитического решения задачи о форме капель (34) — (35) можно рассматривать как важное достижение математической физики последних десятилетий. В то же время это решение является достаточно сложным для анализа, так как оно представлено

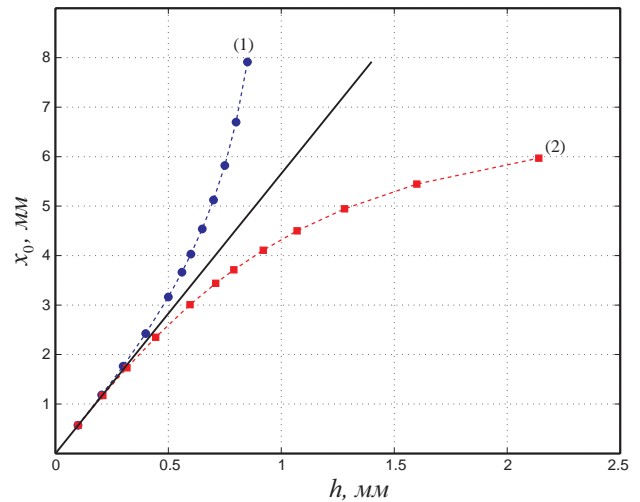


Рис. 3. Зависимость радиуса капли x_0 от её высоты h в случае сидящей (1) и висящей (2) капли воды при углах смачивания $\theta = 20^\circ$. Сплошная прямая соответствует расчетам, произведенным по формуле (39) при $A_0 = 1$

в интегральном виде (34). Поэтому имеет смысл рассмотреть некоторые приближенные методы описания поверхности капель, многие из которых появились задолго до работы [30].

В основе большинства из этих методов лежит разложение решения уравнения Лапласа (6) или функционала (25) по некоторому малому параметру задачи ϵ , роль которого в зависимости от условий могут играть числа Бонда β или обратные числа Бонда β^{-1} (при $\beta \gg 1$) [34—39]. Само же решение задачи о форме поверхности капли в этом случае может быть найдено, как это было впервые предложено Эрлихом [40], по теории возмущений.

Используя этот подход, автору работы [36] удалось получить следующее приближенное выражение для поверхности сидящей капли ($\beta \ll 1$):

$$r(\alpha) \approx R - \frac{cR^3}{3} \cos \alpha \ln(1 + \cos \alpha), \quad (40)$$

где r и α — координаты точки на поверхности капли в сферической системе координат, а R — максимальный радиус сечения этой капли в горизонтальной плоскости (рис. 4). Заметим, что этот радиус не имеет ничего общего с радиусом невозмущенной капли в отсутствие силы тяжести, так как и объем, и угол смачивания реальной капли будут отличаться от объема и угла смачивания невозмущенной капли, изображенной на рис. 4 пунктиром.

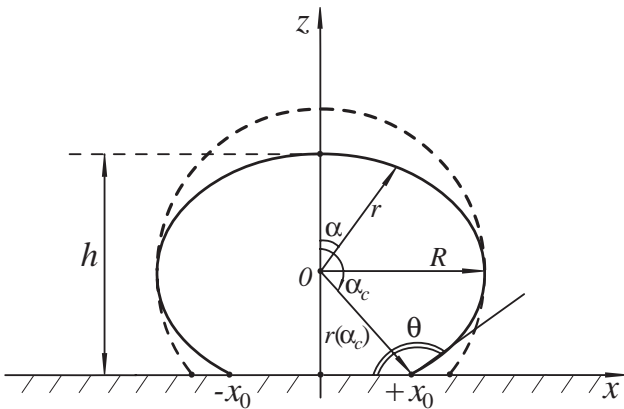


Рис. 4. Сидящая на горизонтальной поверхности капля в сферической системе координат (r, α)

Как показывают оценки [36], выражение (40) удовлетворительно описывает форму поверхности капли, если радиус её горизонтального сечения $R \leq \sqrt{\ln 2 / c}$. При этом критический угол смачивания θ равен:

$$\theta \approx \alpha_c - \frac{cR^2 \sin \alpha_c [(1 + \cos \alpha_c) \times \ln(1 + \cos \alpha_c) + \cos \alpha_c]}{(1 + \cos \alpha_c) [3 - cR^2 \cos \alpha_c \times \ln(1 + \cos \alpha_c)]}, \quad (41)$$

а объем капли V определяется выражением:

$$V \approx \frac{\pi R^3}{3} [1 - \cos \alpha_c]^2 \{2 + \cos \alpha_c - cR^2 [(1 + \cos \alpha_c)^2 \ln(1 + \cos \alpha_c) + 0.5]\}, \quad (42)$$

где α_c — максимальное значение угла α .

Это значение можно определить экспериментально, по радиусу капли на подложке x_0 и высоте капли h (рис. 4):

$$\operatorname{tg} \alpha_c = \frac{x_0}{r(0) - h} = \frac{x_0}{R - h - \frac{cR^3}{3} \ln 2}, \quad (43)$$

или, если непосредственное измерение x_0 по каким-либо причинам невозможно, путём решения трансцендентного уравнения:

$$h = r(0) + \frac{cR^3}{3} \cos^2 \alpha_c \ln(1 + \cos \alpha_c) - R \cos \alpha_c = R + \frac{cR^3}{3} [\cos^2 \alpha_c \ln(1 + \cos \alpha_c) - \ln 2] - R \cos \alpha_c, \quad (44)$$

которое является следствием простого геометрического соотношения (см. рис. 4):

$$h - r(0) = r(\alpha_c) \cos(\pi - \alpha_c) = -r(\alpha_c) \cos(\alpha_c) \quad (45)$$

Отметим, что полученные выражения справедливы также и для висящих капель при $\beta \ll 1$. Однако они плохо описывают форму таких капель вблизи подложки, т. е. при углах α , близких к α_c .

Похожие результаты, но несколько иными методами были получены в работе [6], в которой для поиска решения задачи о форме сидящей капли использовалось разложение:

$$r(\alpha) \approx R_0 [1 + \varepsilon p(\alpha)], \quad (46)$$

в котором ε — это малый параметр, а $p(\alpha)$ — функция, характеризующая отклонение формы капли от сферической.

Исходя из уравнения Лапласа (6), для $r(\alpha)$ было получено представление:

$$r(\alpha) \approx R_0 - \frac{cR_0^3}{3} \times \left[\cos \alpha \left(\frac{\ln(1 + \cos \alpha) - \ln 2 - 0.5}{- \ln 2 - 0.5} \right) + 0.5 \right]. \quad (47)$$

В отличие от (40) в это выражение вместо радиуса горизонтального сечения R входит радиус кривизны поверхности капли в её вершине R_0 . При этом объем капли V равен:

$$V \approx \frac{\pi R_0^3}{3} [1 - \cos \alpha_c]^2 \times \left(2 + \cos \alpha_c - cR_0^2 [(1 + \cos \alpha_c)^2 \ln(1 + \cos \alpha_c) - (\cos \alpha_c + 2)(\cos \alpha_c (\ln 2 + 0.5) - 1) - \ln 2] \right). \quad (48)$$

Сравнение выражений (42) и (48) позволяет записать следующее трансцендентное уравнение, связывающее величину R_0 с R :

$$R_0^3 \left(2 + \cos \alpha_c - cR_0^2 [(1 + \cos \alpha_c)^2 \ln(1 + \cos \alpha_c) - (\cos \alpha_c + 2)(\cos \alpha_c (\ln 2 + 0.5) - 1) - \ln 2] \right) \approx R^3 \{ 2 + \cos \alpha_c - cR^2 [(1 + \cos \alpha_c)^2 \times \ln(1 + \cos \alpha_c) + 0.5] \}. \quad (49)$$

В работах [26, 41, 42] разложение по малому параметру $\varepsilon = R/a$, впервые предложенное в [43], использовалось для приближенного решения уравнения Лапласа (11), записанного в параметрической форме (20). При этом было показано [26], что решение этого уравнения, удовлетворяющее граничным условиям $X(0) = 0$, $Z(0) = 0$ и $X(\pi/2) = 1$, с точностью до членов порядка ε^3 имеет вид:

$$\begin{aligned}
 X(\varphi) \approx & \varepsilon \left\{ \sin \varphi - \frac{\pi - \varphi}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{8\varepsilon^2}{3(\pi - \varphi)^2}} \right) \right\} + \\
 & + \frac{\varepsilon^3}{3} \left\{ \cos^2 \varphi \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} + \frac{2}{(\pi - \varphi)} \right\} \\
 Z(\varphi) \approx & \varepsilon \left\{ 1 - \cos \varphi + \left(\frac{\pi - \varphi}{2} \right)^2 \times \right. \\
 & \left. \times \left(1 - \sqrt{1 + \frac{8\varepsilon^2}{3(\pi - \varphi)^2}} \right) \right\} + \\
 & + \frac{\varepsilon^3}{3} \left\{ 1 + \cos \varphi - \cos^2 \varphi + \right. \\
 & \left. + 2 \ln \left(\frac{1}{2} \cos \frac{\varphi}{2} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{8\varepsilon^2}{3(\pi - \varphi)^2}} \right] \right) \right\},
 \end{aligned} \quad (50)$$

или, в обычных переменных:

$$\begin{aligned}
 x(\varphi) \approx & R \left\{ \sin \varphi - \frac{\pi - \varphi}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{8cR^2}{3(\pi - \varphi)^2}} \right) \right\} + \\
 & + \frac{cR^3}{3} \left\{ \cos^2 \varphi \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} + \frac{2}{(\pi - \varphi)} \right\} \\
 z(\varphi) \approx & R \left\{ 1 - \cos \varphi + \left(\frac{\pi - \varphi}{2} \right)^2 \times \right. \\
 & \left. \times \left(1 - \sqrt{1 + \frac{8cR^2}{3(\pi - \varphi)^2}} \right) \right\} + \\
 & + \frac{cR^3}{3} \left\{ 1 + \cos \varphi - \cos^2 \varphi + \right. \\
 & \left. + 2 \ln \left(\frac{1}{2} \cos \frac{\varphi}{2} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{8cR^2}{3(\pi - \varphi)^2}} \right] \right) \right\}.
 \end{aligned} \quad (51)$$

К достоинствам выражений (52) и (53) относится тот факт, что они позволяют связать радиус капли x_0 , её высоту h и её объем V непосредственно с критическим углом смачивания $\theta = \varphi_{\max}$:

$$\begin{aligned}
 x_0(\theta) \approx & R \left\{ \sin \theta - \frac{\pi - \theta}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{8cR^2}{3(\pi - \theta)^2}} \right) \right\} + \\
 & + \frac{cR^3}{3} \left\{ \cos^2 \theta \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} + \frac{2}{(\pi - \theta)} \right\}
 \end{aligned} \quad (54)$$

$$\begin{aligned}
 h(\theta) \approx & R \left\{ 1 - \cos \theta + \left(\frac{\pi - \theta}{2} \right)^2 \times \right. \\
 & \left. \times \left(1 - \sqrt{1 + \frac{8cR^2}{3(\pi - \theta)^2}} \right) \right\} + \\
 & + \frac{cR^3}{3} \left\{ 1 + \cos \theta - \cos^2 \theta + \right. \\
 & \left. + 2 \ln \left(\frac{1}{2} \cos \frac{\theta}{2} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{8cR^2}{3(\pi - \theta)^2}} \right] \right) \right\},
 \end{aligned} \quad (55)$$

$$V(\theta) = \int_0^\theta \pi x^2(\varphi) \frac{dz(\varphi)}{d\varphi} d\varphi. \quad (56)$$

К недостаткам формул (52) и (53), а также выражений (40) — (44) и (54) — (56) следует отнести то обстоятельство, что они содержат радиус горизонтального сечения капли R , который становится неизмеримой величиной при $\theta \ll \pi/2$, т. е. для хорошо смачиваемых поверхностей.

На практике в этом случае приходится рассматривать R как подгоночный параметр и подбирать его методом итераций — так, чтобы расчетная форма капель наилучшим образом совпадала с наблюдаемой. Ещё одна возможность обойтись без R заключается в том, чтобы исключить эту величину из рассмотрения, используя независимые измерения радиуса капли x_0 и её высоты h , равенства (54) — (55) и численные методы.

Приближенные формулы, лишенные этих недостатков, которые описывают форму сидящих капель при малых углах смачивания $\theta < \pi/6$, были получены по теории возмущений в работе [44].

В этой работе производилась линеаризация уравнения Лапласа (9) путем разложения его решения по малому параметру z/x_0 . При этом было показано, что это решение имеет вид:

$$z(x) \approx \frac{V}{\pi x_0^2} \frac{I_0(x/a) - 1}{I_0(x_0/a) - 2aI_1(x_0/a)/x_0}, \quad (57)$$

где $I_0(y)$ и $I_1(y)$ — модифицированные функции Бесселя, соответственно, нулевого и первого порядка, a — капиллярная длина, а тангенс критического угла смачивания $\operatorname{tg}\theta = z'(x_0)$ определяется выражением:

$$\operatorname{tg}\theta \approx \frac{V}{\pi x_0^2 a} \frac{I_1(x_0/a)}{I_0(x_0/a) - 2aI_1(x_0/a)/x_0}. \quad (58)$$

При $x_0/a > 4$ формула (58) может быть записана в более простом виде [44]:

$$\theta \approx \frac{V}{\pi x_0^2 a} \frac{x_0}{x_0 - 3a/2}. \quad (59)$$

При $x_0/a < 1$ [44]:

$$\theta \approx \frac{4V}{\pi x_0^3}. \quad (60)$$

Последнее выражение соответствует сферическому приближению для формы капли [26, 44—46], в рамках которого предполагается, что возмущающим действием гравитационных сил можно пренебречь ($\beta \ll 1$), а капля имеет форму сегмента сферы радиусом R_0 (рис. 5).

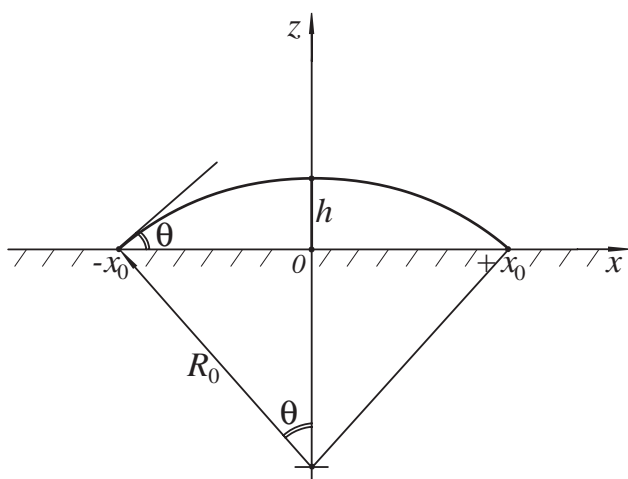


Рис. 5. Форма капли жидкости в сферическом приближении

В формулах (50) — (51) это соответствует предельному переходу $\varepsilon \rightarrow 0$:

$$X(\varphi) \approx \varepsilon \sin \varphi, \quad Z(\varphi) \approx \varepsilon(1 - \cos \varphi), \quad (61)$$

или, в размерных переменных:

$$x(\varphi) \approx R_0 \sin \varphi, \quad z(\varphi) \approx R_0(1 - \cos \varphi). \quad (62)$$

Из (54) и (55) сразу получаем:

$$x_0(\theta) \approx R_0 \sin \theta, \quad (63)$$

$$h(\theta) \approx R_0(1 - \cos \theta), \quad (64)$$

откуда:

$$\frac{h}{x_0} \approx \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} = \operatorname{tg} \frac{\theta}{2}. \quad (65)$$

Отметим, что уравнения (62), задающие профиль сферической капли, могут быть записаны также в виде:

$$z(x) = R_0 \sqrt{1 - \left(\frac{x}{R_0}\right)^2} - (R_0 - h), \quad (66)$$

или, с учетом (63) и (64):

$$z(x) = x_0 \frac{\sqrt{1 - (x/x_0)^2 \sin^2 \theta} - \cos \theta}{\sin \theta}. \quad (67)$$

Объем капли V в сферическом приближении равен:

$$V = \frac{\pi}{6} h (3x_0^2 + h^2) = \pi x_0^3 \frac{\cos^3 \theta - 3 \cos \theta + 2}{3 \sin^3 \theta}, \quad (68)$$

а площадь поверхности капли S определяется выражением:

$$S = 2\pi R_0 h = \frac{2\pi x_0^2}{1 + \cos \theta}. \quad (69)$$

Формулы (65) и (68) позволяют определить критический угол смачивания по двум независимым измерениям — по радиусу малой капли x_0 и её высоте h или по радиусу капли x_0 и её объёму V . При этом измерение объёма в случае малых капель оказывается предпочтительным, так как высота каплей становится трудно измеримой величиной, особенно в случае хорошо смачиваемых поверхностей ($\theta \ll 1$).

Для учета деформирующего воздействия гравитационных сил на тяжелые сидящие капли в ра-

ботах [47, 48] было предложено использовать эллипсоидальное приближение. В рамках этого приближения капля рассматривается как сегмент не сферы, а эллипсоида:

$$z(x) = p_1 \sqrt{1 - \left(\frac{x}{p_2}\right)^2} - (p_2 - h), \quad (70)$$

где p_1 и p_2 — соответственно, большая и малая полуоси эллипса, а геометрические размеры этого эллипсоида определяются путём минимизации полной энергии U капли.

Эта энергия может быть представлена в виде [48]:

$$U(\vartheta, p_2 / p_1) = \pi R_0^2 \sigma_{LG} \left\{ \begin{aligned} & -\cos \theta f_1(\vartheta, p_2 / p_1) + \\ & + f_2(\vartheta, p_2 / p_1) + \\ & + \beta f_3(\vartheta, p_2 / p_1) \end{aligned} \right\}, \quad (71)$$

где R_0 — в данном случае радиус сферической капли эквивалентного объёма $V = 4\pi R_0^3 / 3$, величина ϑ имеет смысл критического угла смачивания, по которому производится минимизация,

$$f_1(\vartheta, p_2 / p_1) = \frac{2^{4/3} (1 + \cos \vartheta)}{(p_2 / p_1)^{2/3} \times (1 - \cos \vartheta)^{1/3} \times (2 + \cos \vartheta)^{2/3}},$$

$$f_2(\vartheta, p_2 / p_1) = \frac{p_2}{p_1} \frac{f_1(\vartheta, p_2 / p_1)}{\sin^2 \vartheta} \times \left\{ \frac{p_1}{p_2} - \cos \vartheta (1 + e^2 \cos^2 \vartheta)^{1/2} + \right. \quad (72)$$

$$\left. + \frac{1}{e} [\operatorname{arcsch}(e) - \operatorname{arcsch}(e \cos \vartheta)] \right\},$$

$$f_3(\vartheta, p_2 / p_1) = \frac{2^{2/3} (1 - \cos \vartheta)^{1/3} (3 + \cos \vartheta)}{3(p_1 / p_2)^{2/3} (2 + \cos \vartheta)^{4/3}}.$$

В качестве e в формулах (72) обозначен эксцентриситет эллипса $e = \sqrt{(p_1 / p_2)^2 - 1}$, а в качестве $\operatorname{arcsch}(x)$ — функция, обратная гиперболическому синусу.

Минимизация (71) производится численными методами, по двум параметрам — ϑ и p_2 / p_1 :

$$\frac{\partial U(\vartheta, p_2 / p_1)}{\partial \vartheta} = 0, \quad \frac{\partial U(\vartheta, p_2 / p_1)}{\partial (p_2 / p_1)} = 0. \quad (73)$$

При этом решение первого из этих уравнений с последующей заменой $\vartheta \rightarrow \theta$ определяет критический угол смачивания, а также радиус и высоту капли:

$$x_0(\theta) = p_1 \sin \theta, \quad (74)$$

$$h(\theta) = p_2 (1 - \cos \theta), \quad (75)$$

а решение второго — отношение полуосей эллипса. В свою очередь, знание этого отношения позволяет определить объём капли V :

$$V = \frac{\pi}{3} \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^2 h^2 (3p_2 - h) = \frac{p_2}{p_1} \frac{\pi x_0^3}{3 \sin^3 \theta} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta), \quad (76)$$

и площадь её поверхности S :

$$S = \pi p_1 p_2 \left\{ \frac{p_1}{p_2} - \left(1 - \frac{h}{p_2}\right) \left[1 + e^2 \left(1 - \frac{h}{p_2}\right)^2\right]^{1/2} + \right. \quad (77)$$

$$\left. + \frac{1}{e} \left[\operatorname{arcsch}(e) - \operatorname{arcsch} \left[e \left(1 - \frac{h}{p_2}\right) \right] \right] \right\} = \frac{p_2}{p_1} \frac{\pi x_0^3}{\sin^2 \theta} \left\{ \frac{p_1}{p_2} - \cos \theta (1 + e^2 \cos^2 \theta)^{1/2} + \right. \quad (78)$$

$$\left. + \frac{1}{e} [\operatorname{arcsch}(e) - \operatorname{arcsch}(e \cos \theta)] \right\}.$$

При $\beta \ll 1$ формулы, полученные в эллипсоидальном приближении, переходят в выражения, соответствующие сферической форме капель. При $\beta \gg 1$, когда гравитационные эффекты доминируют, они приводят к результатам [48]:

$$x_0(\theta) = R_0 \left[\frac{2\beta^{1/2}}{3 \sin(\theta / 2)} \right]^{1/2}, \quad (78)$$

$$h(\theta) = 2R_0 \beta^{-1/2} \sin(\theta / 2). \quad (79)$$

Причем, выражение (79), как нетрудно заметить, совпадает с (36).

Следует отметить, что поиску приближенных решений задачи о форме висящих капель в литературе уделяется значительно меньше внимания, чем в случае задачи о сидящих каплях. Хотя, висящие капли и используются для определения критических углов смачивания и поверхностного натяжения не менее интенсивно, чем сидящие [7—11]. В связи с этим нельзя обойти стороной приближенные выражения, полученные в работе [30], которые в одинаковой степени справедливы как для сидящих, так и для висящих на горизонтальной поверхности капель.

Эти выражения дают удовлетворительную точность, когда определяемая формулой (35) функция $f(z) \ll 1$, т. е. для углов смачивания θ , близких к $\pi/2$, и для точек на поверхности капли, лежащих вдали от её вершины, при $z \ll h$. В этом случае знаменатель подынтегральной функции в формуле (34) может быть положен равным единице, а сама эта формула после интегрирования приобретает вид:

$$x(z) \approx -\frac{cz^3}{6} + \left(\frac{ch}{2} + \frac{1 - \cos \theta}{h} \right) \frac{z^2}{2} + z \cos \theta, \quad (80)$$

где за начало отсчёта координат, как и в выражении (34), принимается край капли: $x(0) = 0$.

Полагая в (80) $z = h$, для радиуса капли получаем оценку [30]:

$$x_0 \approx \frac{ch^3}{12} + \frac{h}{2}(1 + \cos \theta). \quad (81)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе рассмотрены методы решения задачи о форме капель, размещенных на идеально гладкой горизонтальной поверхности. В то же время следует иметь в виду, что реальные поверхности практически всегда являются шероховатыми, что не может не сказаться на их смачивании и, как следствие, на форме помещенных на такие шероховатые поверхности капель. В частности, как показывают эксперименты, если r — это фактор неровности поверхности подложки (отношение реальной площади поверхности к площади проекции поверхности на горизонтальную плоскость), числитель $(\sigma_{SG} - \sigma_{SL})$ в уравнении Юнга (2) в случае шероховатой поверхности должен быть заменен на $r(\sigma_{SG} - \sigma_{SL})$, а величина критического угла смачивания может принимать не какое-то определенное значение θ , а некоторое значение из диапазона $\theta_r < \theta < \theta_a$, причём, так называемый

гистерезис угла смачивания $\theta_a - \theta_r$ может достигать величины порядка 10° [49—53].

Мы не рассматривали также динамические эффекты при смачивании, которые выходят за рамки настоящей работы и о которых достаточно подробно написано в работах [49, 54—56]. Кроме того, в настоящей работе были рассмотрены методы определения формы капель, обладающих осевой симметрией, что также является идеализацией [4], так как реальные капли в большинстве случаев не обладают этой симметрией благодаря неоднородности поверхности, вследствие чего на практике приходится разрабатывать специальные методы работы с геометрическими параметрами капель. Примерами таких методов могут служить подходы, основанные на полиномиальной аппроксимации контура капель [57, 58], а также подходы, совмещающие в себе глобальную аппроксимацию формы капли с локальной аппроксимацией каких-либо её геометрических параметров [59].

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», ГК 14.740.11.0271.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. [Adamson A. W. Physical Chemistry of Surfaces. New York/London: Wiley, 1990.]
2. *Rotenberg Y., Boruvka L., Neumann A. W.* // J. Colloid Interface Sci. 1983. V. 93. P. 169.
3. *Kuiken H. K.* The Determination of Surface Tension by Means of the Sessile-Drop Method. New York: Springer-Verlag, 1990.
4. *Hoorfar M., Neumann A. W.* // J. Adhesion. 2004. V. 80. P. 727.
5. *Hoorfar M., Neumann A. W.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2006. V. 121. P. 25.
6. *Stalder A. F., Melchior T., Muller M. et al.* // Colloids Surf. A. 2010. V. 364. P. 72.
7. *Huh C., Reed R. L.* // J. Colloid Interface Sci. 1983. V. 91. P. 472.
8. *Lopez de Ramos A., Redner R. A., Cerro R. L.* // Langmuir. 1993. V. 9 (12). P. 3691.
9. *Jůza J.* // Czechoslovak Journal of Physics. 1997. V. 47. № 3. P. 351.
10. *Del Río O.I., Neumann A. W.* // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 196. № 2. P. 136.
11. *Sumesh P. T., Govindarajan R.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 133. P. 144707.
12. *Матюхин С. И., Фроленков К. Ю.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 2. С. 216.
13. *Матюхин С. И., Фроленков К. Ю., Антонов О. Н. и др.* // Труды 6-й Междунар. конф. «Пленки

и покрытия — 2001». С. — Петербург: Изд-во СПбГТУ, 2001. С. 577.

14. *Корепанов М. А.* // Вестник ИЖГТУ. 2006. № 1. С. 6.

15. *Мельников Г. А., Вервейко В. Н., Мельников В. Г. и др.* // Ученые записки: электронный научный журнал Курского государственного университета. 2012. № 1 (21).

16. *Tadmor R., Bahadur P., Leh A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 266101.

17. *Herminghaus S.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. S261.

18. *Young T.* // Philosophical Transactions of the Royal Society. 1805. V. 95. P. 65.

19. *Laplace P. S.* Théorie de l'action capillaire. Supplément au dixième livre du traité de mécanique céleste. Paris: Courcier, 1806.

20. *Саранин В. А.* Равновесие жидкостей и его устойчивость. Простая теория и доступные опыты. М.: Институт компьютерных исследований, 2002. С. 73—76.

21. *Bashforth F., Adams J. C.* An Attempt to Test the Theories of Capillary Action. Cambridge University Press, 1883.

22. *Лесев В. Н.* // Тез. XV Всерос. школы-коллоквиума по стохастическим методам и IX Всерос. симпозиума по прикладной и промышленной математике. г. Волгоград. г. Волжский, 5—11 октября 2008 г. [<http://www.tvp.ru/conferen/vsppm09/kipcv564.pdf>].

23. *Калиткин Н. Н.* Численные методы. М.: Наука, 1978.

24. *Бахвалов Н. С., Жидков Н. П., Кобельков Г. М.* Численные методы. М.: Физматлит, 2001.

25. *Concus P.* // J. Fluid Mech. 1968. V. 34. P. 481.

26. *Srinivasan S., McKinley G.H., Cohen R. E.* // Langmuir. 2011. V. 27 (22). P. 13582.

27. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Гидродинамика. М.: Наука, 1986. С. 335—337.

28. *Френкель Я. И.* // ЖТФ. 1948. Т. 19. № 7. С. 659.

29. *Несис Е. И., Токмаков В. И., Чигарева Т. С.* // Известия АН СССР. Энергетика и транспорт. 1967. № 2. С. 146.

30. *Марков И. И., Батулин М. В., Иванов М. Н. и др.* // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. 2009. № 2 (19). С. 51.

31. *Эльсгольц Л. Э.* Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление. М.: Наука, 1969.

32. *Padday J. F.* // Proc. of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. 1972. V. 330. Is. 1583. P. 561.

33. *Марков И. И., Батулин М. В.* // Циклы природы и общества. Материалы V Международной конференции. Ч.2. Ставрополь, 1997. С. 94—97.

34. *Chesters A. K.* // J. Fluid Mech. 1977. V. 81. № 4. P. 609.

35. *Shanahan M. E.R.* // J. Chem. Soc., Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. 1982. V. 78. P. 2701.

36. *Shanahan M. E.R.* // J. Chem. Soc., Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. 1984. V. 80. P. 37.

37. *Shanahan M. E.R.* // J. Colloid Interface Sci. 1985. V. 106. № 1. P. 263.

38. *Rienstra S. W.* // J. Eng. Math. 1990. V. 24. № 3. P. 193.

39. *Homencovschi D., Geer J., Singler T.* // Acta Mechanica. 1998. V. 128. P. 141.

40. *Ehrlich R.* // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 28. № 1. P. 5.

41. *O'Brien S.B.G.* // J. Fluid Mech. 1991. V. 233. P. 519.

42. *O'Brien, S.B.G., van den Brule B. H.A.* // J. Chem. Soc. Faraday Transactions. 1991. V. 87. P. 1579.

43. *Padday J. F.* // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences. 1971. V. 269. № 1197. P. 265.

44. *Allen J. S.* // J. Colloid Interface Sci. 2003. V. 261. P. 481.

45. *Bikerman J. J.* // Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1941. V. 13 (6). P. 443.

46. *Yang M.—W., Lin S.—Y.* // Colloids Surf. A. 2003. V. 220. P. 199.

47. *Whyman G., Bormashenko E.* // J. Colloid Interface Sci. 2009. V. 331. P. 174.

48. *Lubarda V.A., Talke K. A.* // Langmuir. 2011. V. 27. P. 10705.

49. *De Gennes P. G.* // Rev. Mod. Phys. 1985. V. 57. P. 827 [Де Жен П. Ж. // УФН. 1987. Т. 151. Вып. 4. С. 619].

50. *Tadmor R., Yadav P. S.* // J. Colloid Interface Sci. 2008. V. 317. P. 241.

51. *Tadmor R.* // Soft Matter. 2011. V. 7. P. 1577.

52. *He B., Patankar N. A., Lee J.* // Langmuir. 2003. V. 19 (12). P. 4999.

53. *Whyman G., Bormashenko E., Stein T.* // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 450. P. 355.

54. Contact Angle, Wettability, and Adhesion / Ed. Gould R. F. Washington: American Chemical Society. Advances in Chemistry Series, 1964.

55. *De Ruijter M. J.; Blake T. D.; De Coninck J.* // Langmuir. 1999. V. 15. P. 7836.

56. *De Gennes P. G., Brochard-Wyart F.; Quere D.* Capillarity and Wetting Phenomena. Berlin: Springer, 2004.

57. *Del Rio O. I., Kwok D. Y., Wu R. et al.* // Colloids Surf. A. 1998. V. 143. P. 197.

58. *Bateni A., Susnar S. S., Amirfazli A. et al.* // Colloids Surf. A. 2003. V. 219. P. 215.

59. *Stalder A. F., Kulik G., Sage D. et al.* // Colloids Surf. A. 2006. V. 286. P. 92.

С. И. МАТЮХИН, К. Ю. ФРОЛЕНКОВ

Матюхин Сергей Иванович — декан естественно-научного факультета, Госуниверситет — УНПК; тел.: (4862) 419881, e-mail: sim1@mail.ru

Фроленков Константин Юрьевич — доцент кафедры химии и биотехнологии, Госуниверситет — УНПК; тел.: (4862) 419892, e-mail: sim1@mail.ru

Matyukhin Sergey I. — Dean of the Faculty of Natural Science, State University — Education-Science-Production Complex (State University ESPC); tel.: (4862) 419881, e-mail: sim1@mail.ru

Frolenkov Konstantin Yu. — Associate Professor of the Department of Chemistry and Biotechnology, State University — Education-Science-Production Complex (State University ESPC); tel.: (4862) 419892, e-mail: sim1@mail.ru

ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНИЗМА ХЕМОСТИМУЛИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ V_2O_5 ОТ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ ЕГО В СИСТЕМУ ПРИ ТЕРМООКСИДИРОВАНИИ InP

© 2013 И. Я. Миттова, Е. В. Томина, Н. Н. Третьяков, Б. В. Сладкопевцев

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 29.04.2013 г.

Аннотация. Установлена зависимость кинетических параметров и механизма хемостимулированного оксидирования фосфида индия от способа введения V_2O_5 в систему. Магнетронное напыление наноразмерных слоев оксида ванадия (V) в определенной мере «навязывает» протекание процесса по синхронному каталитическому механизму, поскольку сформированная граница раздела хемостимулятор — InP играет роль единого активного центра, на котором интенсивно развиваются взаимодействия V_2O_5 с компонентами подложки. Введение хемостимулятора через газовую фазу испарением из контейнера обеспечивает транзитный механизм оксидирования фосфида индия.

Ключевые слова: хемостимулированное оксидирование, фосфид индия, оксид ванадия (V).

ВВЕДЕНИЕ

При хемостимулированном оксидировании полупроводников $A^{III}B^V$ можно выделить два основных способа введения хемостимуляторов в систему: нанесение слоя хемостимулятора на поверхность полупроводника до начала оксидирования и введение его через газовую фазу при испарении из контейнера в процессе оксидирования [1]. Формирование слоя хемостимулятора, например, магнетронным распылением, приводит к интенсивному воздействию на поверхность подложки и стимулирует протекание взаимодействий между хемостимулятором и компонентами полупроводника еще до начала термооксидирования. Введение же хемостимулятора через газовую фазу не оказывает влияния на полупроводник до начала оксидирования. Открытым остается вопрос о влиянии способа введения в систему одного и того же хемостимулятора на механизм его действия в процессе оксидирования фосфида индия. Оксид ванадия V_2O_5 обладает ярко выраженным хемостимулирующим действием и способен в силу своей природы проявлять как транзитные, так и каталитические свойства в процессах термооксидирования полупроводников $A^{III}B^V$ [2, 3].

В связи с этим цель данной работы состояла в установлении зависимости кинетических пара-

метров и механизма процесса оксидирования InP, состава и морфологии образующихся оксидных пленок от способа введения хемостимулятора V_2O_5 в систему.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термооксидирование фосфида индия осуществляли при разных способах введения хемостимулятора в систему: под воздействием композиции оксидов $V_2O_5 + Al_2O_3$ разного состава из газовой фазы и с нанесенными на поверхность полупроводника слоями V_2O_5 различной толщины. В работе использовались полупроводниковые пластины InP марки ФИЭ-1А [100], предварительно обработанные травителем состава H_2SO_4 (х. ч. ГОСТ-4204-77, 92.80%): H_2O_2 (о. с. ч. ТУ 6-02-570-750, 56%): H_2O 2 : 1 : 1 в течение 10 минут и многократно промытые в бидистиллированной воде.

Магнетронное напыление оксида ванадия (V) осуществляли на установке УВН-2М в смешанной атмосфере аргона и кислорода ($P_{O_2}=1,2 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст.) из ванадиевой мишени с содержанием основного вещества не менее 99.80%. На поверхности фосфида индия были получены слои хемостимулятора толщиной 15 и 25 нм.

Для получения композиции оксидов использовали порошки V_2O_5 и Al_2O_3 марки (ч. д. а., ТУ 6-09-4093-88

и ТУ 6-09-426-75 соответственно) со средним размером частиц 150—200 мкм, измельченные в вибраторе Ардэна в течение 15 минут и пропущенные через серию сит с размером ячеек 200 и 150 мкм. Массы оксидов на 0.2 г навески рассчитывали по формулам:

$$m_{V_2O_5} = \frac{0,2}{\left[\left(\frac{1}{X_{V_2O_5}} - 1 \right) \frac{M_{V_2O_5}}{M_{Al_2O_3}} \right] + 1};$$

$$m_{Al_2O_3} = \frac{0,2}{\left[\left(\frac{1}{X_{Al_2O_3}} - 1 \right) \frac{M_{Al_2O_3}}{M_{V_2O_5}} \right] + 1},$$

где X — содержание V_2O_5 и Al_2O_3 в мольных%.

После тщательного перемешивания в течение 3 минут навеску смеси оксидов насыпали в кварцевый контейнер, крышкой которого служила оксидируемая пластина InP, находящаяся на расстоянии 10 мм от поверхности хемостимулятора. Оптимальное расстояние между поверхностью композиции оксидов и образцом определено эмпирически по максимальному значению ускорения оксидирования по сравнению с собственным.

Оксидирование осуществляли в проточном кварцевом реакторе горизонтальной печи резистивного нагрева (МТП-2М-50-500) с точностью регулировки температуры ± 1 °С (ОВЕН ТРМ-10): структур V_2O_5/InP — при температурах 500—590 °С в течение 60 минут, InP под воздействием композиции $V_2O_5 + Al_2O_3$ из газовой фазы — в интервале температур 500—550 °С в течение 60 минут, с контролем прироста толщины плёнок через каждые 10 минут. Скорость потока кислорода составляла 30 л/ч. Толщину осажденных слоев и сформированных оксидированием плёнок контролировали методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-754, $\lambda = 632.8$ нм, абсолютная погрешность ± 2).

Морфологию поверхности образцов исследовали методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с применением комплекса нанотехнологического оборудования «УМКА» и методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе JEOL JSM-6380 LV. Обработку полученных результатов (построение профилей, 3D-визуализация) проводили с использованием программного обеспечения микроскопа и редактора SPIP. Элементный состав оксидных плёнок на InP и распределение компонентов по толщине исследовали методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) на спектрометре ЭСО-3 с анализатором DESA-100, точность $\pm 10\%$. С це-

лью установления возможных взаимодействий оксидов их композиции различного состава отжигали в условиях, аналогичных таковым при термооксидировании InP, и исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 (Co K_α — излучение, $\lambda = 1.79021$ Å).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

До начала термооксидирования фосфида индия под влиянием композиции оксидов $V_2O_5 + Al_2O_3$ через газовую фазу был проведен эксперимент, иллюстрирующий инертность Al_2O_3 по отношению к полупроводниковой подложке: сравнение кинетических параметров процессов собственного оксидирования InP и оксидирования в присутствии предварительно прокаленного Al_2O_3 , испаряемого из контейнера. Было установлено, что введение оксида алюминия при оксидировании InP не изменяет темп роста оксидных плёнок: их толщины одинаковы для плёнок, выращенных на InP как в присутствии Al_2O_3 , так и при собственном оксидировании полупроводника в том же режиме. Результаты рентгенофазового анализа отожженной в режиме 530 °С, 60 минут композиции оксидов $V_2O_5 + Al_2O_3$ (отсутствие совместных фаз и твердых растворов) подтвердили химическую инертность оксида-активатора V_2O_5 и инертного разбавителя Al_2O_3 по отношению друг к другу. Таким образом, оксид Al_2O_3 , вводимый в систему как второй компонент композиции оксидов, является инертным разбавителем оксида V_2O_5 , не оказывающим влияние на оксидирование InP. Изменяя состав композиции можно установить зависимость скорости роста толщины оксидных плёнок на фосфиде индия от концентрации активного хемостимулятора V_2O_5 .

С целью установления механизма термооксидирования InP под воздействием композиции оксидов $V_2O_5 + Al_2O_3$ для состава 40% $V_2O_5 + 60\% Al_2O_3$ с размером частиц 150—200 мкм, отвечающего линейной зависимости толщины оксидной пленки на InP от состава композиции [4], были сняты кинетические кривые «толщина оксидной пленки — время оксидирования» в интервале температур 500—550 °С (рис. 1). В результате обработки кинетических данных с использованием уравнения $d = (kt)^n$ установлено, что показатель n_{cp} равен 0.26, а эффективная энергия активации (ЭЭА) составляет 219 кДж/моль (табл. 1). ЭЭА по значению несколько ниже, чем для собственного оксидирования InP (270 кДж/моль), а $n_{cp} < 0.5$ говорит о контроле процесса диффузией твердой фазы. Ускорение роста

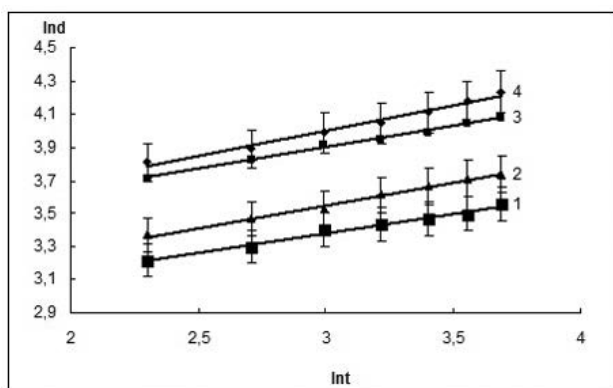


Рис. 1. Кинетические изотермы (в двойных логарифмических координатах) термоокисления InP при воздействии композиции 40%V₂O₅+60%Al₂O₃ через газовую фазу при температурах: 1 — 500 °С; 2 — 520 °С; 3 — 530 °С; 4 — 550 °С

пленок на InP в данном случае невелико — 15—20% по толщине. Это позволяет предположить транзитную природу процесса окисления InP [5] при воздействии композиции оксидов V₂O₅+Al₂O₃ через газовую фазу.

Для всех структур с нанесённым оксидом ванадия на InP характерны низкие значения ЭЭА

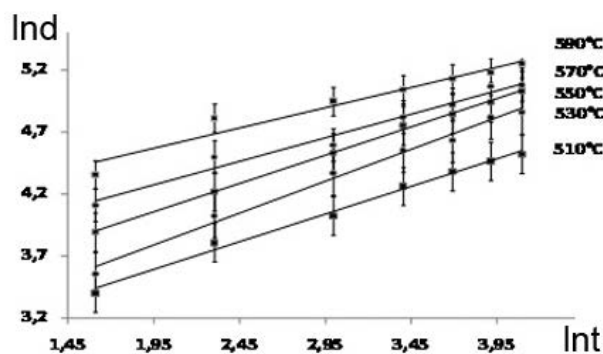


Рис. 2. Кинетические кривые окисления (в двойных логарифмических координатах) структуры V₂O₅ (15 нм)/InP в интервале температур 510—590 °С

(на порядок меньше, чем для собственного окисления полупроводника) при коэффициенте $n < 0.5$ (табл. 1) и неизменности механизма процесса со временем (рис. 2 и 3), что позволяет говорить о каталитическом механизме хемотимулирующего действия V₂O₅.

Низкие значения ЭЭА (30 и 37 кДж/моль) в сочетании со значительным ускорением роста пленок (70% для температуры 500 °С и 110% для 560 °С), практически не зависящем от времени процесса,

Таблица 1. Кинетические параметры процессов хемотимулированного окисления InP в зависимости от способа введения V₂O₅ в систему

	T, °С	n, нм ^{1/n} мин ⁻¹	n _{ср} , нм ^{1/n} мин ⁻¹	lnk	ЭЭА, кДж/моль
V ₂ O ₅ /InP (25 нм)	500	0,13±0,069	0,20±0,071	12,64	30
	520	0,27±0,065		12,83	
	540	0,10±0,100		12,84	
	560	0,31±0,112		13,31	
	590	0,19±0,007		13,72	
V ₂ O ₅ /InP (15 нм)	500	0,25±0,021	0,23±0,012	12,42	37
	520	0,24±0,007		12,71	
	540	0,23±0,002		13,14	
	560	0,22±0,013		13,23	
	590	0,23±0,016		13,81	
InP под влиянием композиции 40%V ₂ O ₅ +60%Al ₂ O ₃	500	0,24±0,008	0,26±0,180	10,42	219
	520	0,27±0,007		10,65	
	530	0,26±0,006		12,16	
	550	0,26±0,022		12,40	

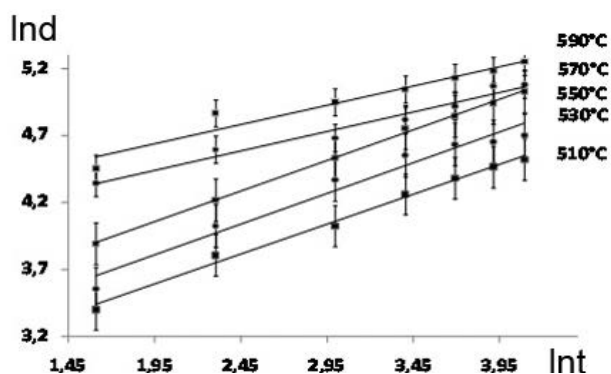


Рис. 3. Кинетические кривые оксидирования (в двойных логарифмических координатах) структуры V_2O_5 (25 нм) / InP в интервале температур 510—590 °С

свидетельствуют в пользу синхронного каталитического механизма оксидирования фосфида индия с нанесенными слоями V_2O_5 наноразмерной толщины [6]. Установленные значения ускорения по величине сопоставимы с таковыми для оксидирования структуры V_2O_5 (300 нм) / InP [1] и, следовательно, количество нанесенного на полупроводник оксида ванадия (V) в широком интервале не влияет на скорость оксидирования. Для транзитных же взаимодействий хемостимулятора с компонентами полупроводника характерно закономерное снижение скорости оксидирования с уменьшением количества нанесенного хемостимулятора. Величина ЭЭА процесса оксидирования структур V_2O_5 /InP при уменьшении толщины слоя оксида ванадия на порядок (с 300 до 25 нм) не изменяется. При оксидировании структур с одним значением толщины нанесенного слоя V_2O_5 (300 нм) / InP было сложно доказать факт катализа, но в случае исследуемых процессов такие низкие значения ЭЭА при наноразмерных толщинах нанесенного хемостимулятора (15 и 25 нм, см. табл. 1) безусловно свидетельствуют в пользу синхронного каталитического механизма хемостимулированного оксидирования.

Согласно [7] малые значения ЭЭА характерны для каталитических реакций, протекающих через активированный комплекс (включает одновременно атомы обоих реагентов и активный центр катализатора), в котором разрыв старых и образование новых связей в исходных веществах происходит одновременно или синхронно. При отдельном каталитическом механизме образованию активированного комплекса предшествует разрыв связей в частицах исходных веществ (для гетерогенного катализа в газовой или жидкой фазе), наблюдаются достаточно высокие значения ЭЭА, равные или

большие таковых для аналогичных некаталитических процессов. Магнетронное распыление, являясь высокоэнергетическим способом формирования слоя хемостимулятора на поверхности полупроводника, позволяет формировать сплошную границу раздела V_2O_5 -InP, выступающую как единый «навязанный» поверхностный комплекс и запускает процесс оксидирования по синхронному механизму.

Особенностью поверхности InP является наличие вакансионных дефектов и остаточной оксидной фазы [8], что приводит к координационной ненасыщенности и образованию активных центров. Рост оксидной пленки при оксидировании фосфида индия без хемостимуляторов начинается на собственных активных центрах полупроводника (рис. 4).

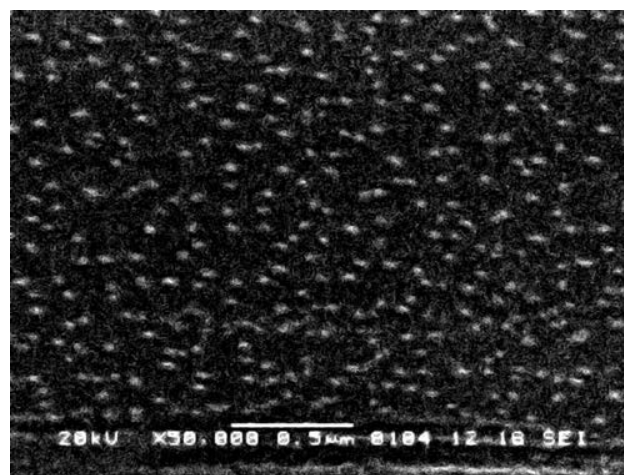


Рис. 4. РЭМ-фотография оксидированного при 480 °С в течение 3 мин InP (увеличение 50 000)

При оксидировании InP с нанесенными жестким методом электровзрыва ванадиевой проволоки наноразмерными островками V_2O_5 наблюдается быстрый рост оксидной фазы по активным центрам хемостимулятор+InP, формирующимся уже в процессе электровзрыва [9]. На этом этапе практически на порядок уменьшается ЭЭА (до 60—70 кДж/моль) по сравнению с собственным оксидированием InP, что в совокупности с высокими значениями ускорения процесса (до 80%) подтверждает протекание процесса по синхронному каталитическому механизму. На развитом этапе (после 10 минут оксидирования) влияние островков хемостимулятора практически нивелируется и процесс представляет собой фактически собственное оксидирование фосфида индия.

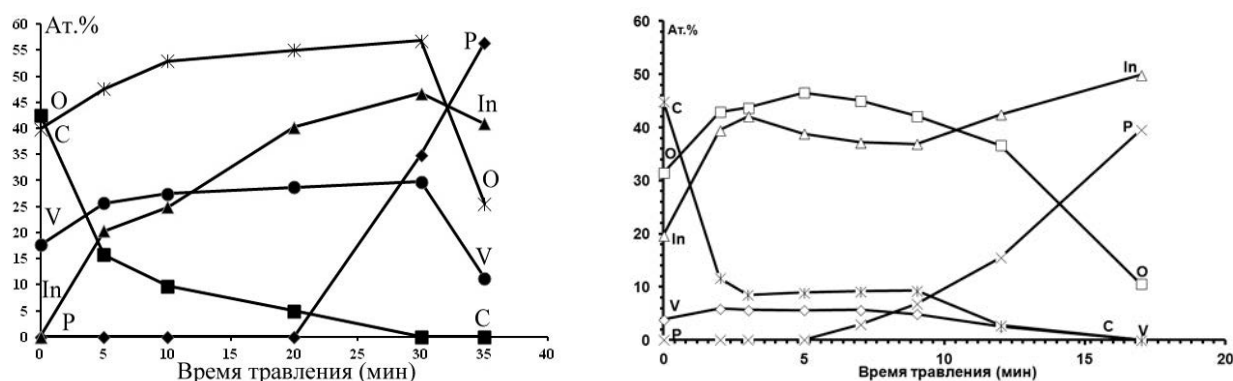


Рис. 5. Концентрационные профили распределения элементов в пленке, выращенной окислением: структур V_2O_5/InP при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ за 60 минут (а) и InP под влиянием композиции $80\%V_2O_5 + 20\%Al_2O_3$ через газовую фазу при температуре $530\text{ }^\circ\text{C}$ за 40 минут (б)

В пользу каталитического механизма окисления магнетронно сформированных структур V_2O_5/InP свидетельствуют и Оже-профили распределения компонентов в оксидных пленках (рис. 5а). Максимальное содержание кислорода в пленке, значительно превышающее содержание всех других компонентов, в том числе и индия, говорит о практическом отсутствии неокисленного индия в пленке, что подтверждается данными спектральной эллипсометрии [10]. Отсутствие фосфора почти по всей глубине сформированной оксидной пленки (линия фосфора проявляется на глубине $\sim 80\text{ нм}$) связано с испарением летучего компонента полупроводника в виде оксидов. Профиль распределения ванадия показывает практически постоянное его содержание по глубине пленки и позволяет сделать вывод об отсутствии его расходования, свойственного транзитному механизму окисления. Регенерация активного V_2O_5 и отсутствие диффузии ванадия в подложку наряду с независимостью скорости процесса от количества нанесенного хемотростимулятора являются характер-

ными признаками каталитического механизма в новых неравновесных системах с твердым катализатором, реагентами и продуктами [11].

Характерной особенностью транзитного механизма хемотростимулированного окисления является включение выделившегося в элементарном состоянии компонента-хемотростимулятора (нарушение цикличности процесса) в растущие пленки и его диффузия в подложку. В пленках, выращенных окислением InP под влиянием композиции оксидов $V_2O_5 + Al_2O_3$ через газовую фазу, концентрации кислорода и индия отличаются мало, а вблизи внутренней границы раздела концентрация кислорода резко уменьшается по сравнению с концентрацией индия, что свидетельствует о наличии в пленках неокисленного индия (рис. 5б). Содержание ванадия в пленках невелико (5–6 ат.%), и вблизи внутренней границы раздела наблюдается его монотонное убывание вследствие возможной диффузии в подложку.

Согласно данным ЛРСМА (табл. 2) относительное содержание ванадия в оксидной пленке, рас-

Таблица 2. Содержание элемента-активатора в оксидных пленках на поверхности InP (ЛРСМА), полученных термоокислением в присутствии композиций $V_2O_5+Al_2O_3$ при $530\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 40 мин.

Состав композиции	Содержание V_2O_5 в оксидном слое, ат. %	Относительное содержание активатора в исходной композиции и в оксидной пленке
	V	V (комп.) : V (слой)
V_2O_5	0.04	1:1
$(Al_2O_3)_{0.8}(V_2O_5)_{0.2}$	0.02	0.20:0.5
$(Al_2O_3)_{0.7}(V_2O_5)_{0.3}$	0.03	0.30:0.75

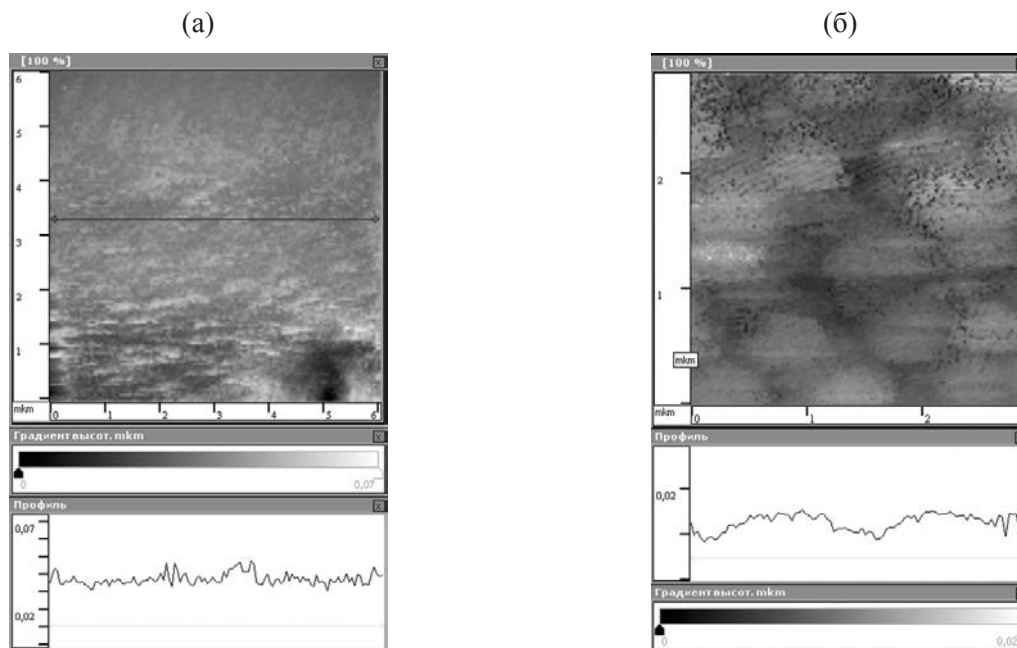


Рис. 6. СТМ-изображение и профиль поверхности оксидной пленки после термоокислорования InP под воздействием композиции 80%V₂O₅+20%Al₂O₃ через газовую фазу при температуре 530 °С в течение 40 минут (а) и оксидированной структуры V₂O₅/InP в режиме 530 °С, 60 мин. (б)

считанное по методике [12], увеличивается с ростом содержания V₂O₅ в композиции.

По данным СТМ поверхность пленок, сформированных окислением InP под воздействием композиции V₂O₅+Al₂O₃, достаточно однородна, высота рельефа находится в пределах 20 нм (рис. 6а). При окислении фосфида индия с нанесенным на поверхность хемостимулятором V₂O₅ высота рельефа составляет порядка 10—15 нм, но при этом морфология поверхности более выражена и наблюдается образование отдельных кристаллитов с размерами в пределах 600—700 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Способ введения хемостимулятора V₂O₅ в систему предопределяет механизм термоокислорования фосфида индия. В случае магнетронного напыления слоев оксида ванадия (V) различной нанометровой толщины основным фактором, определяющим синхронный каталитический механизм окислорования, является в определенной степени «навязанный» характер формирования границы раздела. Граница хемостимулятор-полупроводник выступает как единый активный центр, на котором интенсивно, до помещения в зону с температурой окислорования, протекают процессы взаимодействия хемостимулятора с компонентами подложки. Введение V₂O₅ через газовую фазу обуславливает

транзитный механизм окислорования, поскольку в данном случае не происходит формирования границы раздела V₂O₅/InP, работающей как активный центр окислорования.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ № 13-03-00705-а

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миттова И. Я., Пшестанчик В. Р. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 1. С. 139—143.
2. Mittova I. Ya., Tomina E. V., Lapenko A. A. et al. // Inorganic Materials. 2004. V. 40. № 5. P. 441—444.
3. Сладкопеев Б. В., Миттова И. Я., Томина Е. В. и др. // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 8. С. 901—906.
4. Sladkoptceev B. V., Tretyakov N. N., Dontsov A. I. et al. // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2013. V. 4. № 2. P. 260—268.
5. Mittova I. Ya., Tomina E. V., Samsonov A. A. et al. // Inorganic Materials. 2005. V. 41. № 4. P. 323—330.
6. Миттова И. Я., Томина Е. В., Лапенко А. А. и др. // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. 3. № 2. С. 116—138.
7. Крылов О. В., Шуб Б. Р. Неравновесные процессы в катализе. М.: Наука, 1990. С. 288.
8. Кировская И. А. // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 5. С. 535—540.
9. Миттова И. Я., Томина Е. В., Лапенко А. А. и др. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 4. С. 441—446.

10. Швец В. А., Рыхлицкий С. В., Миттова И. Я. и др. // ЖТФ. 2013. в печати.

11. Миттова И. Я., Томина Е. В., Лапенко А. А. и др. // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 2. С. 304—309.

12. Миттова И. Я., Кожевникова Т. В., Пенской П. К. и др. // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. № 10. С. 1970—1975.

Миттова Ирина Яковлевна — д. х. н., профессор, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208356, e-mail: imittova@mail.ru

Томина Елена Викторовна — к. х. н., доцент, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208356, e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Третьяков Никита Николаевич — аспирант, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208356, e-mail: nikos31@mail.ru

Сладкопевцев Борис Владимирович — преподаватель кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208356, e-mail: dp-kmins@yandex.ru

Mittova Irina Y. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (473) 2208356, e-mail: imittova@mail.ru

Tomina Elena V. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (473) 2208356, e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Tretyakov Nikita N. — postgraduate student, Voronezh State University; tel.: (473) 2208356, e-mail: nikos31@mail.ru

Sladkopevtcev Boris V. — Lecturer of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (473) 2208356, e-mail: dp-kmins@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК Cu-Zn-Sn-S, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОДНОСТАДИЙНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

© 2013 В. В. Ракитин, М. В. Гапанович, П. А. Михайлов, И. А. Домашнев,
А. М. Колесникова, Г. Ф. Новиков

*Институт проблем химической физики РАН, пр. Академика Семенова, 1, 142432 Черноголовка, Ногинский р-н,
Московская область, Россия
e-mail: ngf@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 01.07.2013 г.

Аннотация. Исследовано влияние условий одностадийного электроосаждения из буферных растворов на фазовый состав и свойства тонких пленок Cu-Zn-Sn-S (CZTS). Определена область потенциалов осаждения для CZTS с минимальным содержанием вторичных фаз: $E = -1022$ мВ для $\text{Na}_3\text{Cit} + \text{H}_2\text{Tart}$ раствора, и диапазон E от -1090 до -1140 мВ для $\text{Na}_3\text{Cit} + \text{H}_3\text{Cit}$ раствора. Установлены брутто-формулы и значения ширины запрещенной зоны для образцов CZTS, осажденных из буферных растворов: $\text{Cu}_{0,93}\text{Zn}_{0,14}\text{Sn}_{1,86}\text{S}_4$ ($E_g = 1.50$ эВ) для цитрат-тарtratного раствора и $\text{Cu}_{1,19}\text{Zn}_{0,04}\text{Sn}_{1,96}\text{S}_4$ ($E_g = 1.60$ эВ) для цитратного раствора.

Ключевые слова: тонкие пленки CZTS, одностадийное электроосаждение, ширина запрещенной зоны.

1. ВВЕДЕНИЕ

Среди перспективных преобразователей солнечной энергии особое место занимают преобразователи на основе четверных соединений меди $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTS, CZTSe) со структурой кестеритов. В состав данных соединений входят элементы, широко распространенные в природе. Кроме того, они малотоксичны. В настоящее время в ряде лабораторий созданы опытные образцы фотоэлементов на основе данного материала с КПД фотоэлектрической конверсии до 10,1%, хотя теоретический КПД составляет 32%, и причины такого различия пока не ясны [1, 2].

Наиболее распространены вакуумные методы получения поглощающих слоев CZTS(Se). Однако эти методы дороги и трудно поддаются масштабированию [3, 4]. В свою очередь, жидкофазные методы, к которым, в частности, относится метод электрохимического осаждения, являются весьма перспективными и недорогими методами синтеза, позволяющими получать пленки на подложках любой формы и большой площади [5, 6]. Известны две разновидности этого метода, используемые для получения тонких пленок состава CZTS. Первая разновидность — последовательное

гальванопокрытие, в котором конечная пленка формируется путем последовательного осаждения слоев металлов заданной толщины и дополнительного процесса сульфуризации/селенизации. И вторая — одностадийное электроосаждение, при котором одновременно осаждаются все четыре компонента из одного рабочего раствора. Преимущество последнего метода очевидно — возможность работать с единственным раствором, что делает процесс более быстрым и упрощает процесс регенерации рабочего раствора.

Тем не менее, в настоящее время работ, посвященных синтезу CZTS методом одностадийного электроосаждения, очень мало. Кроме того устройства на основе пленок, полученных таким методом, пока еще обладают низкими значениями КПД. Причины этого пока не ясны. Возможно, это следствие недостаточной изученности условий синтеза и последующего отжига образцов [7, 8]. Трудности обусловлены также узостью области потенциалов, в которой происходит образование CZTS нужной стехиометрии [9].

В работах [4, 10] была попытка получения тонких пленок CZTS методом одностадийного электроосаждения из буферного раствора, содер-

жащего цитрат- и тартрат-ионы. Было обнаружено, что такая система не отличается стабильностью и после длительного использования в ней образуются устойчивые осадки тартратов меди, цинка и олова. Однако причины этого выяснены не были. Кроме того, в работах [4, 10] использовался отжиг в атмосфере, не содержащей серы, что также сказывается на составе конечных пленок: в ряде случаев пленки получались неоднородными с большим содержанием примесей, легко определяемых методом РФА.

Поэтому в данной работе предпринята попытка более детально изучить влияние условий одностадийного электроосаждения на фазовый состав и свойства тонких пленок Cu-Zn-Sn-S (CZTS). В работе рассмотрена возможность замены цитрат-тартратной смеси на буфер $\text{Na}_3\text{Cit}+\text{H}_3\text{Cit}$, поскольку растворы солей цинка и олова в нем более стабильны из-за лучшей растворимости цитратов данных металлов по сравнению с тартратами. Изучены также два варианта последующей обработки синтезируемых пленок: отжиг в инертной атмосфере и в парах серы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие пленки соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) получали методом одностадийного электроосаждения из буферных растворов электролитов, содержащих 0.02 М CuSO_4 , 0.01 М ZnSO_4 , 0.02 М SnSO_4 и 0.02 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В качестве раствора-комплексобразователя и буфера использовали смеси 0.2 М трехзамещенного цитрата натрия и 0.1 М винной кислоты ($\text{Na}_3\text{Cit}+\text{H}_2\text{Tart}$) или 0.2 М трехзамещенного цитрата натрия и 0.1 М лимонной кислоты ($\text{Na}_3\text{Cit}+\text{H}_3\text{Cit}$), pH среды поддерживалась в диапазоне 5—5,5 [10].

Синтез пленок проводился в трехэлектродной электрохимической ячейке. Рабочий электрод — подложка стекло/Мо или стекло/ITO ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$) Электрод сравнения — 3М хлорсеребряный электрод (ХСЭ), контрэлектрод — платина или графит.

Исследование особенностей электрохимического осаждения проводилось при помощи потенциостата/гальваностата IPC Pro и прилагаемого программного обеспечения.

Электроосаждение проводили при комнатной температуре в течение 45 минут при постоянном потенциале. Образцы отжигали в трехзонной трубчатой печи или в вакуумированных стеклянных ампулах при $T=550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30—60 мин в атмосфере аргона или серы [11].

Синтезированные пленки исследовали методами РФА (ДРОН-4, излучение Cu-K α), сканирующей электронной микроскопии (Zeiss LEO SUPRA 25) и оптической спектроскопии (Shimadzu UV-3101PC).

Для исследования элементного состава использовали метод рентгенофлуоресцентного анализа («Х-Арт» СОМІТА).

Для регистрации фотоактивности получаемых пленок CZTS использовали фотоэлектрохимический метод, основанный на переносе заряда между фотоэлектродом (образец CZTS) и контрэлектродом в специально подобранном электролите [10]. Для всех образцов CZTS были получены вольтамперные зависимости в водном растворе Eu^{3+} в условиях прерывистого освещения (100 mW/cm^2) при потенциалах от -1000 mV до $+500\text{ mV}$ (vs. 3M Ag/AgCl).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были получены вольтамперограммы и проанализированы серии образцов CZTS с шагом потенциала 50 mV: от -922 до -1072 mV для $\text{Na}_3\text{Cit}+\text{H}_2\text{Tart}$ раствора и от -1090 до -1190 mV для $\text{Na}_3\text{Cit}+\text{H}_3\text{Cit}$ раствора. Для примера полученные вольтамперограммы приведены на рис. 1. Из рис. видно, что потенциалы полувольтны отличаются для цитратно-тартратной и цитратной буферной смеси. На основании этих данных для образцов CZTS ($\text{Na}_3\text{Cit}+\text{H}_2\text{Tart}$) был выбран $E = -1022\text{ mV}$, а для CZTS ($\text{Na}_3\text{Cit}+\text{H}_3\text{Cit}$) $E = -1140\text{ mV}$.

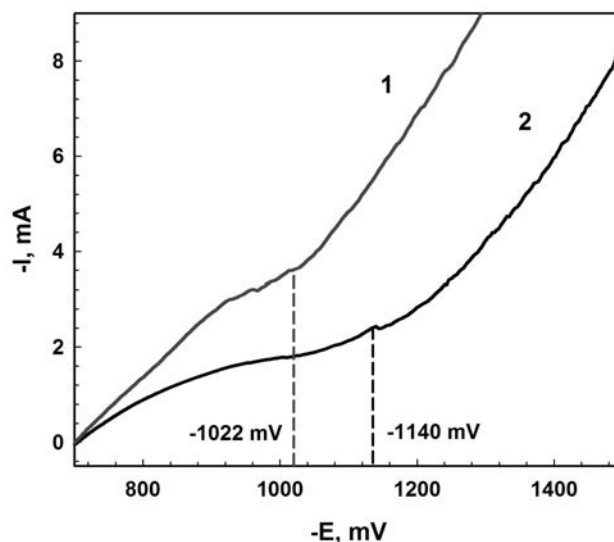


Рис. 1. Типичные вольтамперограммы для синтеза из буферных растворов: 1 — $\text{Na}_3\text{Cit}+\text{H}_2\text{Tart}$; 2 — $\text{Na}_3\text{Cit}+\text{H}_3\text{Cit}$

Анализ данных РФА позволил установить, что минимальное содержание примесных фаз характерно для пленок, полученных при $E = -1022$ мВ для $\text{Na}_3\text{Cit} + \text{H}_2\text{Tart}$ раствора, и в диапазоне от -1090 до -1140 мВ для $\text{Na}_3\text{Cit} + \text{H}_3\text{Cit}$ раствора. Оба типа пленок готовили с отжигом в атмосфере серы. Пленки CZTS, полученные при отжиге в инертной атмосфере, как правило, содержали вторичные фазы.

На рис. 2 представлены дифрактограммы образца CZTS, полученного при $E = -1140$ мВ ($\text{Na}_3\text{Cit} + \text{H}_3\text{Cit}$) после отжига в инертной атмосфере (а) и в атмосфере серы (б) при $T = 550$ °С в течение 1 часа. Как можно видеть из рисунков, все линии могут быть отнесены к кестеритной фазе [JCPDS card 26-0575], однако образец, который отжигался в инертной атмосфере, содержит небольшое количество примесных фаз (X), которыми могут быть SnS, Cu_xS , Cu_xSn_y и др.

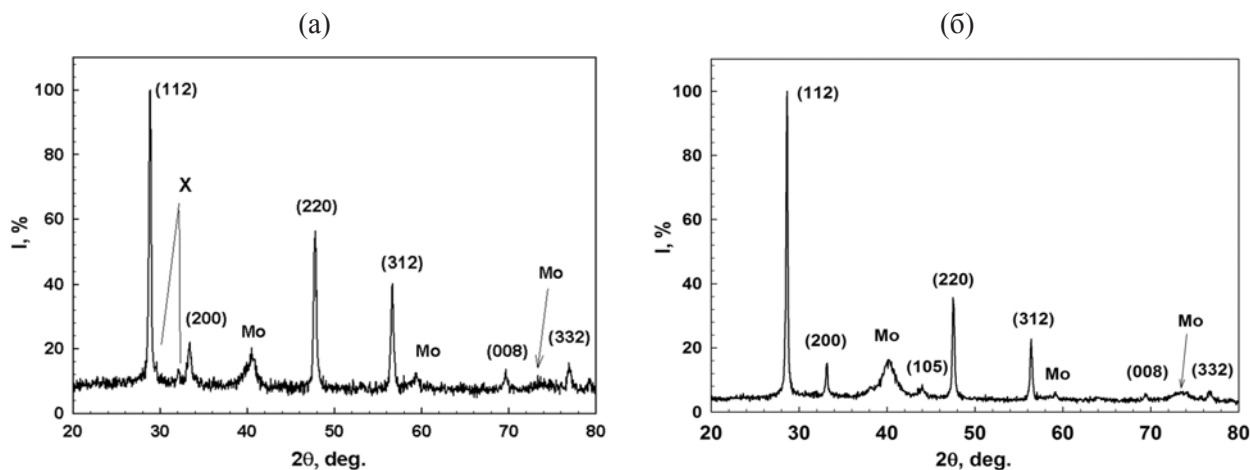


Рис. 2. Дифрактограммы образцов CZTS на подложке Mo/стекло, полученных при $E = -1140$ мВ ($\text{Na}_3\text{Cit} + \text{H}_3\text{Cit}$) с последующим отжигом при $T = 550$ °С в течение 1 часа: а — в инертной атмосфере; б — в парах серы

На рис. 3 представлены микрофотографии поверхности (а) и поперечного среза (б) образца CZTS, полученного при $E = -1022$ мВ с последующим отжигом в атмосфере серы. Полученная пленка состоит из наночастиц размером ~ 50 нм, образующих конгломераты ~ 600 нм, что согласуется с литературными данными [10]. Толщина полученной пленки составила около 500—600 нм.

На основании данных рентгенофлуоресцентного анализа была установлена брутто формула $\text{Cu}_{0,93}\text{Zn}_{0,14}\text{Sn}_{1,86}\text{S}_4$ образцов, полученных из буфер-

ной смеси, содержащей тартрат- и цитрат-ионы при потенциале -1022 мВ. Для образцов, полученных при потенциале -1140 мВ из буферной смеси, содержащих только цитрат-ионы, состав можно выразить формулой $\text{Cu}_{1,19}\text{Zn}_{0,04}\text{Sn}_{1,96}\text{S}_4$. Обедненность пленок цинком, по-видимому, связана с более низким из всех элементов потенциалом восстановления ($E = -762$ мВ) [12], а повышенное содержание олова в образцах — следствие более низкой, чем у меди устойчивости комплексов [13, 14].

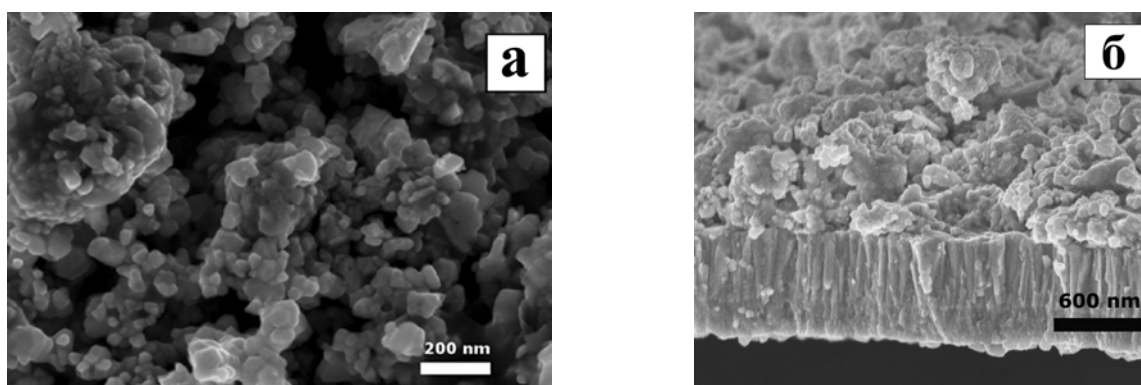


Рис. 3. Микрофотография образца CZTS, полученного при $E = -1022$ мВ ($\text{Na}_3\text{Cit} + \text{H}_2\text{Tart}$): а — поверхность; б — поперечный срез

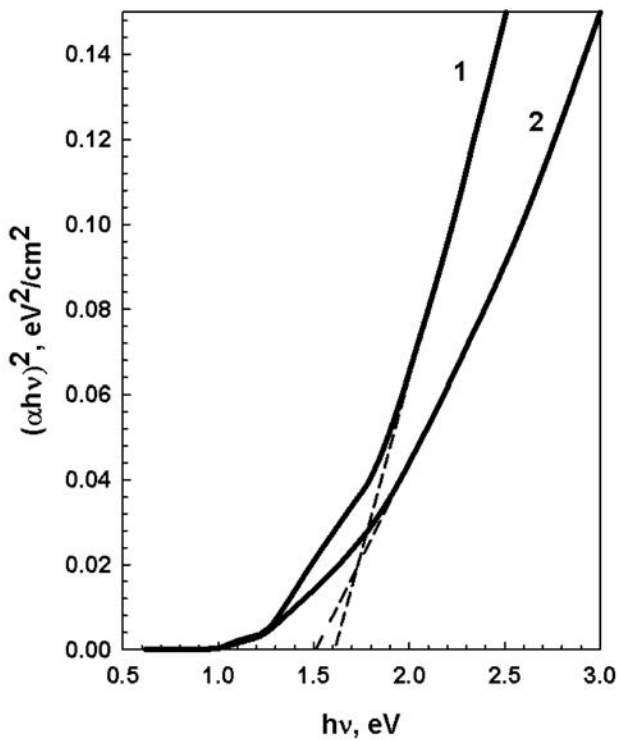


Рис. 4. Спектры поглощения в координатах $(\alpha hv)^2 - hv$ для образцов CZTS, полученных при: 1 — $E = -1140$ mV и 2 — $E = -1022$ mV

На рис. 4 представлены зависимости в координатах $(\alpha hv)^2 - hv$ для образцов CZTS, осажденных при $E_{осаж.} = -1022$ mV (для $Na_3Cit + H_2Tart$ раствора) и $E = -1140$ mV (для $Na_3Cit + H_3Cit$ раствора), которые позволяют оценить ширину запрещенной зоны

для полученных образцов. Экстраполяция прямой линии до пересечения с осью x ($\alpha=0$) определяет значение ширины запрещенной зоны E_g .

Как видно из рисунка, ширина запрещенной зоны у образцов, осажденных при $E_{осаж.} = -1022$ mV (для $Na_3Cit + H_2Tart$ раствора) и $E_{осаж.} = -1140$ mV (для $Na_3Cit + H_3Cit$ раствора) оказалось в области 1.5—1.6 эВ. Данные значения соответствуют литературным [15—18].

Данные по фотоактивности полученных пленок представлены на рис. 5. Хорошо видны разрешимые фотоотклики (моменты включения и выключения света показаны стрелками), что подтверждает фотоактивность данных образцов. Так как отклик наблюдался в катодной области, то можно сделать вывод о том, что все образцы ведут себя как полупроводники p -типа, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к поглощающим слоям в солнечных элементах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования подтвердили исходное предположение о сильной зависимости состава и свойств пленок CZTS, получаемых методом одностадийного электроосаждения, от условий синтеза. Установлено, что для получения однофазных нанокристаллических пленок необходим выбор стабильного цитратного буферного раствора и дополнительный отжиг в атмосфере серы. Установлены брутто-формулы и значения ширины запрещенной зоны для полу-

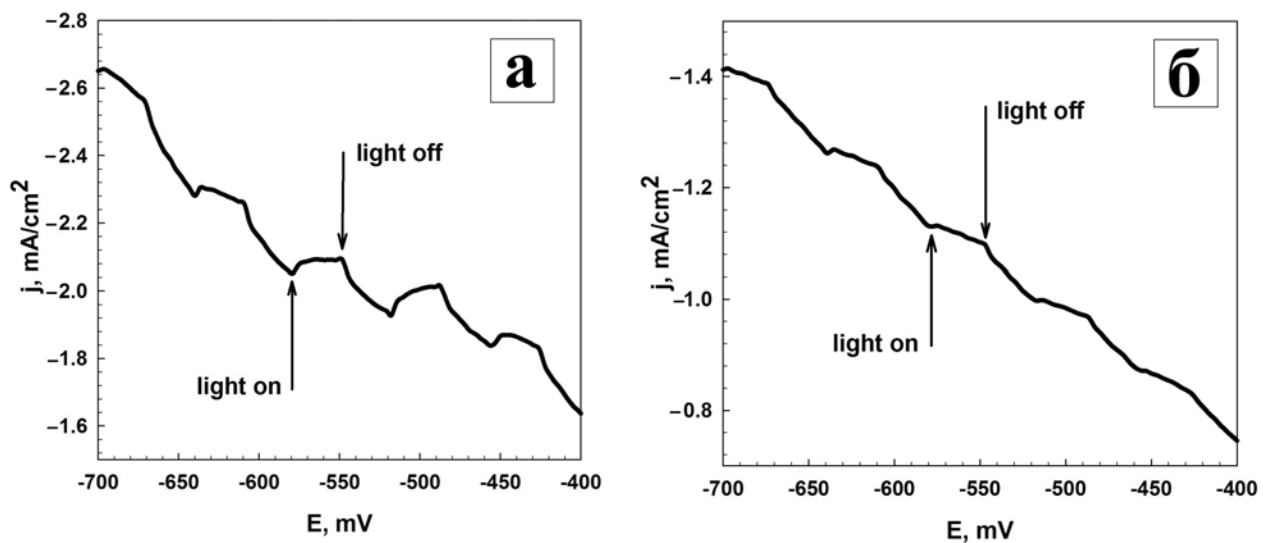


Рис. 5. Зависимости тока от напряжения в фотоэлектрохимической ячейке в условиях прерывистого освещения для образцов CZTS: а — $E = -1022$ mV ($Na_3Cit + H_2Tart$); б — $E = -1140$ mV ($Na_3Cit + H_3Cit$)

ченных образцов: $\text{Cu}_{0,93}\text{Zn}_{0,14}\text{Sn}_{1,86}\text{S}_4$ ($E_g = 1.50$ эВ) для цитрат-гартратного раствора и $\text{Cu}_{1,19}\text{Zn}_{0,04}\text{Sn}_{1,96}\text{S}_4$ ($E_g = 1.60$ эВ) для цитратного раствора. Обнаружено, что недостаток цинка в пленках связан с более низким потенциалом восстановления этого металла по сравнению с другими элементами, а повышенное содержание олова в образцах наблюдается из-за более низкой, чем у меди устойчивости комплексов.

Авторы признательны академику С. М. Алдошину за стимулирующие дискуссии и интерес к работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: грант № 13-08-00617

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li J., Ma T., Liu W. et al. // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 258. Iss. 17. P. 6261—6265.
2. Mitzin D. B., Gunawan O., Todorov T. K. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2011. V. 95. P. 1421—1436.
3. Pawar B. S., Pawar S. M., Shin S. W. et al. // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 257. P. 1786—1791.
4. Jeon M., Shimizu T., Shingubara S. // Mater. Lett. 2011. V. 65. P. 2364—2367.
5. Wang Y., Ma J., Liu P. et al. // Mater. Lett. 2012. V. 77. P. 13—16.
6. Chan C. P., Lam H., Suryan C. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2010. V. 94. P. 207—211.
7. Scragg J. J., Dale P. J., Peter L. M. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 2481—2484.
8. Juskenas R. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2012. V. 101. P. 277—282.
9. Sarswat P. K., Snure M., Free M. L. et al. // Thin Solid Films. 2012. V. 520. P. 1694—1697.
10. Pawar S. M., Pawar B. S., Moholkar A. V. et al. // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. P. 4057—4061.
11. Гапанович М. В., Бочарова С. И., Один И. Н. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 4. С. 413—416.
12. Живописцев В. П., Селезнева Е. А. Аналитическая химия цинка. Цинк. М.: Наука, 1975. С. 25. С. 11.
13. Сиваковский В. Б. Аналитическая химия олова. М.: Наука, 1975. С. 13, С. 22.
14. Подчайнова В. Н., Симонова Л. Н. Медь. М.: Наука, 1990. С. 13. С. 23.
15. Schubert B., Marsen B., Cinque S. et al. // Prog. Photovolt: Res. Appl. 2011. V. 19. P. 93—96.
16. Katagiri H., Saitoh K., Washio T. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2001. V. 65. P. 141—148.
17. Friedlmeier T. M., Dittrich H., Schock H. W. // J. of Physics. Conference Series. 1998. V. 152. P. 345—348.
18. Chen S., Walsh A., Yang J.—H. et al. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2011. V. 83. P. 125201.

Ракитин Владимир Валерьевич — аспирант, инженер-исследователь, Институт проблем химической физики РАН; тел.: (49652) 21793, e-mail: domi-tyan@yandex.ru

Гапанович Михаил Вячеславович — к. х. н., научный сотрудник, Институт проблем химической физики РАН; тел.: (49652) 21842, e-mail: gmw@icp.ac.ru

Новиков Геннадий Фёдорович — д. ф.-м. н., профессор, заведующий лабораторией, Институт проблем химической физики РАН; тел.: (49652) 21842, e-mail: ngf@icp.ac.ru

Михайлов Павел Александрович — студент, факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М. В. Ломоносова; e-mail: hasabukaka@aol.com

Домашнев Игорь Анатольевич — к. ф.-м. н., заведующий отделом, Институт проблем химической физики РАН; тел.: (49652) 21375, e-mail: dia@icp.ac.ru

Колесникова Александра Михайловна — к. х. н., старший научный сотрудник, Институт проблем химической физики РАН; тел.: (49652) 21887, e-mail: k313@icp.ac.ru

Rakitin Vladimir V. — postgraduate student, Research Engineer, Institute of Problems of Chemical Physics RAS; tel.: (49652) 21793, e-mail: domi-tyan@yandex.ru

Gapanovich Mikhail V. — Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Institute of Problems of Chemical Physics RAS; tel.: (49652) 21842, e-mail: gmw@icp.ac.ru

Novikov Gennadii F. — Dr. Sci. (Phys.—Math.), professor, Head of the Laboratory, Institute of Problems of Chemical Physics RAS; tel.: (49652) 21842, e-mail: ngf@icp.ac.ru

Mikhailov Pavel A. — student, department of basic physical chemistry engineering, Moscow State University; e-mail: hasabukaka@aol.com

Domashnev Igor A. — Cand. Sci. (Phys.—Math.), Head of the Department, Institute of Problems of Chemical Physics RAS; tel.: (49652) 21375, e-mail: dia@icp.ac.ru

Kolesnikova Alexandra M. — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Institute of Problems of Chemical Physics RAS; tel.: (49652) 21887, e-mail: k313@icp.ac.ru

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОТЕТРАПОДОВ ZnO

© 2013 С. А. Аль Рифаи¹, Б. А. Кульницкий², С. В. Рябцев¹, Э. П. Домашевская¹

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

²Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, 142190 Москва, г. Троицк, Россия
e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 25.03.2013 г.

Аннотация. Методом химического осаждения из газовой фазы выращены нанотетраподы оксида цинка. Исследовано влияние условий синтеза на морфологию и оптические свойства наноструктур. Образцы исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), фотолюминесценции (ФЛ). Исследованы механизмы роста наноструктур. «Ноги» тетраподов растут в направлении [0001]. Длины «ног» тетраподов варьируются от 1 до 15 мкм с характерными диаметрами в пределах 20—100 нм в зависимости от условий синтеза. Полученные спектры фотолюминесценции имеют характерные максимумы, связанные с экситонными переходами (~380 нм) и локализованными состояниями, обусловленными влиянием ионизированных кислородных вакансий (~550 нм).

Ключевые слова: оксид цинка, химическое осаждение из газовой фазы, нанотетраподы, фотолюминесценция.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интерес к полупроводниковому оксиду цинка весьма высок, и это неслучайно. ZnO представляет собой широкозонный (3.37 эВ) полупроводник n-типа, в котором существуют экситоны с экстремально большой энергией связи ~60 мэВ, гораздо большей, по сравнению с GaN (25 мэВ) и тепловой энергией (26 мэВ, 300 К), что обеспечивает эффективное излучение экситонов при комнатной температуре с низкой энергией возбуждения. Поэтому ZnO признан перспективным фотонным материалом в сине-УФ области. В мире происходит интенсивный поиск применений одномерных и двумерных наноструктур ZnO: нанолент [1], наностержней [2], наногребней [3] в лазерах, газовых сенсорах, светоизлучающих диодах, нанопьезоэлектронике [4], а также в коротковолновых светоиспускающих оптоэлектронных наноструктурах и солнечных батареях [5—11]. Одним из наиболее распространенных методов получения одномерных кристаллов является химическое осаждение из газовой фазы (CVD). Этот метод широко используется для выращивания пленок и поликристаллических слоев, обеспечивая высо-

кую производительность и отличное качество получаемого материала при сравнительной простоте и доступности. Однако синтез трехмерных (3D) наноструктур требует специфических условий роста.

Цель наших исследований фокусируется на получении трехмерных (3D) наноструктур оксида цинка, называемых тетраподами, и исследовании их оптических свойств.

В данной работе простым методом химического осаждения из газовой фазы мы добились контролируемого синтеза трехмерных наноструктур ZnO, называемых нанотетраподами, путем окисления металлического цинка в газотранспортной среде. Стехиометрический фазовый состав нанотетраподов ZnO подтверждается рентгенофазовым анализом (РФА). Структура полностью характеризуется методами сканирующей электронной микроскопии (SEM), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Обсуждается возможный механизм роста.

Оптические свойства нанотетраподов исследуются методами фотолюминесценции и ИК-Фурье спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза нанотетраподов оксида цинка использовался метод химического роста из газовой фазы (CVD), который является простым в реализации и весьма перспективным с точки зрения получения большого объема вещества. В качестве исходного материала использовался металлический цинк чистотой 99.99%, расположенный на алундовом тигле (Al_2O_3) в центре кварцевой трубы. Печь разогревалась в течение 25 мин до 940–960 °С и сохранялась нагретой на протяжении 15 минут. Газотранспортной средой для синтеза служил аргон (скорость потока 140–150 см³/мин) с контролируемой примесью кислорода (скорость потока 40–50 см³/мин). При температуре 950–960 °С окисленный оксид цинка в виде белой плотной ваты начинает осаждаться на холодных участках кварцевой трубы, температура конца которой соизмерима с комнатной.

Дифрактограммы регистрировались на дифрактометре ДРОН-4 (излучение $CoK\alpha$, диапазон углов 2θ : 30–80°, шаг 0.1°). РФА проводился при помощи электронной библиотеки PDF2.

Исследование морфологических особенностей образцов было проведено на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6380LV. ПЭМ исследования проводились на микроскопе Jeol JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 kV.

Для измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) использовался автоматический спектральный комплекс. Люминесценция образца возбуждалась УФ излучением с помощью азотного лазера ($\lambda_{max}=337$ нм). Люминесценция образца регистрировалась с помощью ФЭУ (R928P Hamamatsu, Япония, с источником энергии C4900-51), работающим в режиме счета фотонов, и дифракционного монохроматора МДР-23. Управление световыми потоками возбуждения и регистрация импульсов ФЭУ осуществлялись автоматически РС Celeron-433 через блок сопряжения. Результаты измерения ФЛ получены при температурах 300 К и 77 К.

ИК-Фурье спектры измерялись на приборе VERTEX 70V.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав и структура

В методе CVD осаждение нанокристаллов ZnO происходит в результате химических реакций прерывающегося на подложке и газа-носителя, доставляе-

мого в зону роста. Реакция происходит в реакторе, где необходимая температура создается в направлении потока газа.

В наших образцах РФА (рис. 1) обнаруживает только пики, соответствующие гексагональной структуре вюрцита ZnO (пространственная группа $P6mc$) с постоянными решетки: $a = b = 0.3249$ нм, $c = 0.5206$ нм. Дифракционные максимумы других фаз не обнаружены.

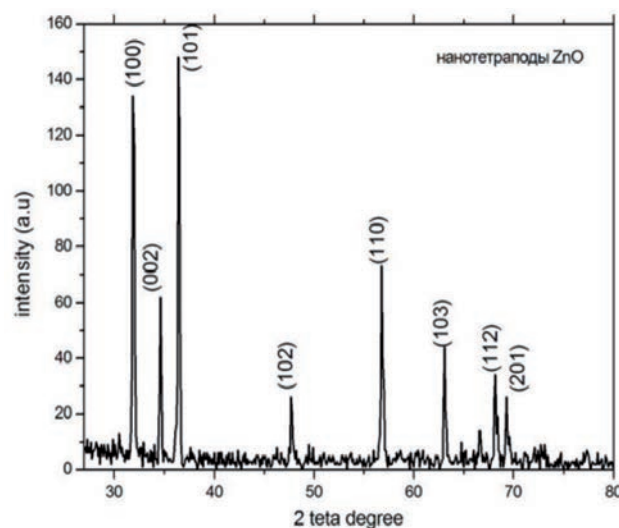


Рис. 1. Дифрактограмма нанотетраподов ZnO, подтверждающая их гексагональную структуру вюрцита

Микрофотографии СЭМ (рис. 2) показывают, что диаметры «ног» выращенных нанотетраподов варьируются от 20 до 100 нм, а длины — 1–15 мкм. В соответствии с результатами ПЭМ и СЭМ исследований можно предположить, что тетраподы растут по механизму «пар-кристалл». По-видимому, формирование тетраподов происходит в 2 этапа: зарождение и рост. Металлический цинк испаряется при высоких температурах (точка кипения Zn — 907 °С), быстро диффундирует и окисляется окружающим кислородом.

Таким образом, процесс начальной нуклеации включает в себя диффузию, рассеивание, столкновения атомов и реакцию между молекулами пара, состоящими из атомов Zn и O_2 . Тетраподы ZnO являются квази-трехмерными наноструктурами и характеризуются четырьмя монокристаллическими стержнями, имеющими структуру вюрцита и растущими к вершинам тетраэдра [6]. «Ноги» тетраподов (рис. 3b) растут из центральной части в самом быстром и энергетически выгодном направлении $[0001]$ в соответствии с картиной электронной дифракции (рис. 3c). Направление

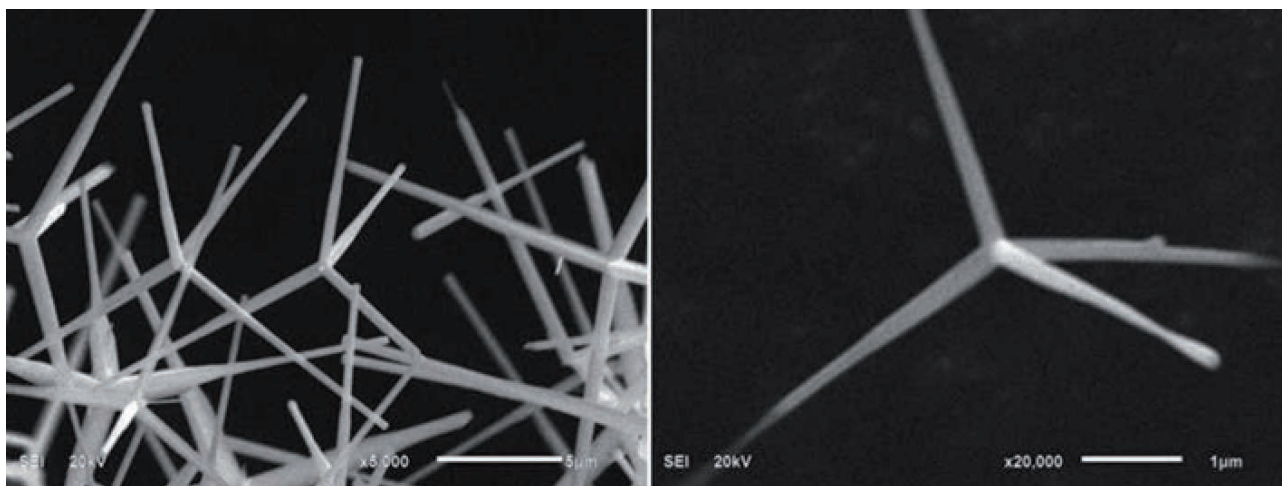


Рис. 2. Микрофотографии СЕМ тетраподов оксида цинка

роста [0001] вдоль с-оси кристалла имеет наименьшую поверхностную энергию по сравнению с другими возможными направлениями роста, определяя высокую вероятность зарождения и роста нанотетраподов. Межплоскостное расстояние плоскостей, перпендикулярных направлению роста, на основе данных высокоразрешающих ПЭМ микрофотографий (рис. 3d), составляет 0.272 нм.

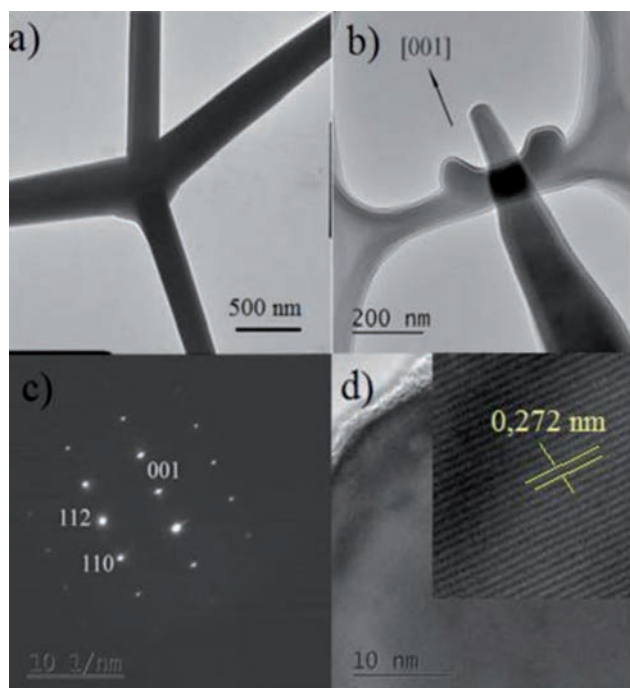


Рис. 3. a, b — ПЭМ изображение нанотетрапода ZnO; c — соответствующая картина электронной дифракции; d — высокоразрешающее ПЭМ изображение кристаллографических плоскостей «ноги» нанотетрапода, перпендикулярных к направлению роста

Оптические свойства

Оптические свойства полупроводников связаны как с внутренними, так и с внешними эффектами. Измерение фотолюминесценции является подходящим инструментом для определения совершенства кристаллов и наличия дефектов в материале, а также изучения природы экситонной эмиссии в случае ее наличия. Оптические свойства наноструктур ZnO представляют особый интерес из-за возможности широкого применения в лазерах, светодиодах, резонаторах Фабри-Перо.

Нами были измерены спектры ФЛ нанотетраподов при различных температурах: 300 К и 77 К. Как видно из рис. 4a, ФЛ спектр состоит из двух эмиссионных спектров: полосы в ультрафиолетовом диапазоне (УФ) и доминирующего излучения в зелено-желтой видимой области (550 нм). Интенсивность полосы видимого излучения примерно на три порядка выше излучения в УФ-области.

УФ эмиссионный пик (~380 нм) в нанокристаллах порождается связанной экситонной рекомбинацией и относится к ближнему краевому излучению вблизи запрещенной зоны. Его наличие на спектре ФЛ отражает высокое качество выращенных структур и расширяет спектр применения нанотетраподов для моделирования различных оптических устройств. Связанные экситоны вписываются в эту категорию электронных состояний и сильно зависят от материала полупроводника, в частности, его зонной структуры. Теоретические исследования показывают, что экситоны могут быть связаны с нейтральными или заряженными донорами и акцепторами. Так, на рис. 4b представлен увеличенный участок спектра ФЛ, измеренного в низкотемпературных условиях (77 К) с мно-

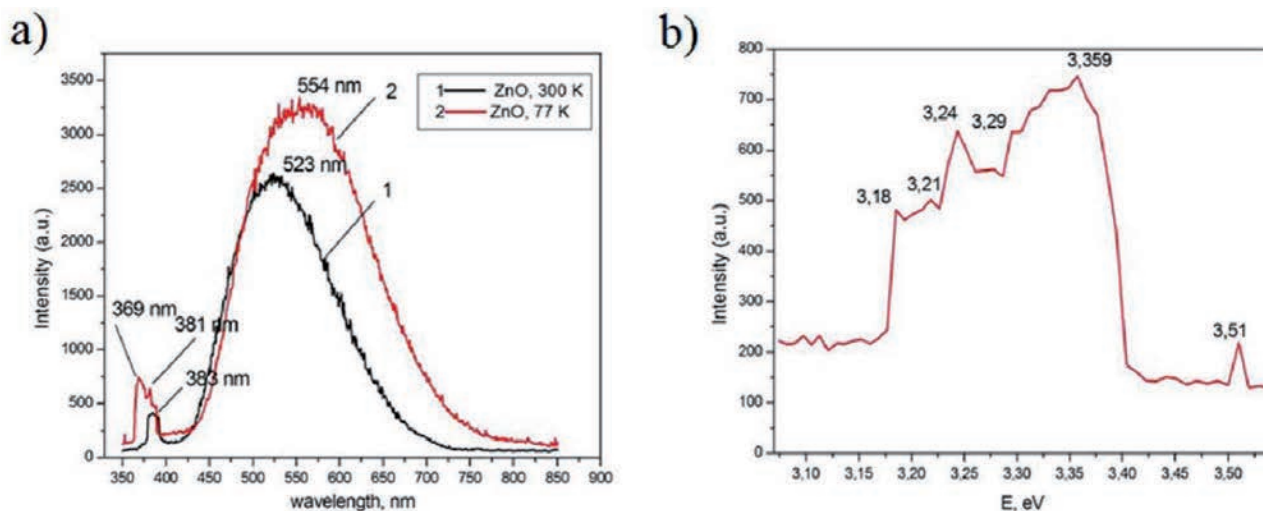


Рис. 4. *a* — Спектры ФЛ тетраподов ZnO, измеренные при различных температурах, *b* — увеличенное изображение спектра, снятого при 77 К, в диапазоне энергий 3.1—3.5 эВ

жеством резких донорно- и акцепторно-связанных экситонных линий в узком энергетическом диапазоне (3.16—3.4 эВ). Однако определение природы и энергии связи основных донорных и акцепторных атомов требует дальнейших специальных исследований.

Предполагается, что преобладающее значение пика 3.359 эВ соответствует аннигиляции свободного экситона A1, а ряд последующих пиков относится к фоновым повторениям A1 (1LO, 2LO) и переходам донорно-акцепторных пар.

Широкая полоса видимого зелено-желтого излучения (550 нм) может быть связана с влиянием ионизированных одно- и двукратно-заряженных кислородных вакансий, локализованные состояния которых расположены в запрещенной зоне. Ее появление и доминирующее положение можно отнести к непосредственному влиянию условий синтеза, а именно количеству кислорода в составе газа-носителя и скорости его потока. В пользу такой интерпретации свидетельствует тот факт, что отжиг в кислороде снижает интенсивность примесной полосы, увеличивая интенсивность максимума в УФ-области [6].

ИК-спектроскопия основана на поглощении инфракрасного излучения молекулами исследуемых образцов. При поглощении излучения в «среднем» инфракрасном спектральном диапазоне происходит возбуждение колебаний молекул. На рис. 5 представлен характерный ИК-Фурье спектр пропускания нанотетраподов оксида цинка в диапазоне 500—4000 cm^{-1} . Минимум пропускания 569 cm^{-1} относится к Zn-O валентным колебаниям.

Пик 1012 cm^{-1} может быть отнесен к C=C валентным колебаниям. Колебания 2156 и 2357 cm^{-1} указывают на наличие CO₂ молекул в воздухе. Полоса 3858 cm^{-1} характерна для колебаний O-H групп на поверхности образца.

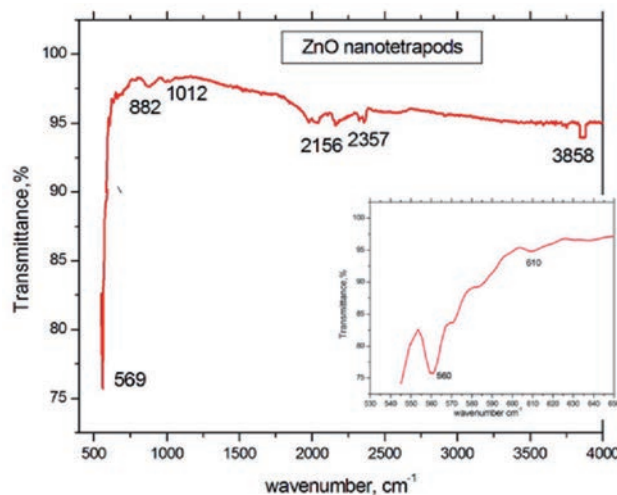


Рис. 5. ИК-Фурье спектр пропускания нанотетраподов ZnO, на вставке — увеличенное изображение диапазона 550—700 cm^{-1}

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате данной работы были найдены оптимальные технологические условия, позволившие синтезировать 3D- наноструктуры оксида цинка доступным, относительно дешевым и хорошо воспроизводимым методом химического осаждения из газовой фазы без использования катали-

заторов. Разработан новый подход к газофазному синтезу нанотетраподов, обеспечивающий контролируемый рост, высокую чистоту, кристаллическое совершенство и стехиометрический состав выращенных структур. Стержни тетраподов представляют собой монокристаллы вюрцитной структуры, растущие в направлении [0001] к вершинам тетраэдра.

Нанотетраподы ZnO обладают интенсивной фотолюминесценцией в зелено-желтой области, обусловленной влиянием ионизированных кислородных вакансий.

УФ эмиссия на спектрах ФЛ объясняется экситонной рекомбинацией и относится к ближнему краевому излучению вблизи запрещенной зоны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lupan Oleg, Chow Lee et al.* // *Sensors and Actuators*. 2009. V. 141. P. 511—517.
2. *Ying Dai, Yue Zhang et al.* // *Solid State Communications*. 2003. V. 126. P. 629—633.
3. *Chia Ying Lee, Tseung Yuen Tseng et al.* // *Journal of Science and Engineering*. 2003. V. 6. № 2. P. 127—132.
4. *Gudixsen M. S., Lauhon L. J. et al.* // *Nature*. 2002. V. 415. P. 617.
5. *Lautenschlaeger S., Eisermann S. et al.* // *Phys. Status Solidi*. 2009. RRL.3. P. 16.
6. *Lyapina O. A., Baranov A. N. et al.* // *Inorg. Mater.* 2008. V. 8. P. 958—965.
7. *Liu F., Cao P. J., Zhangl H. R. et al.* // *Nanotechnology*. 2004. V. 15. P. 949—952.
8. *Dai Y., Zhang Y., Wang Z. L. et al.* // *Solid State Communications*. 2003. V. 126. P. 629.
9. *Zheng M. J., Zhang L. D., Li G. H. et al.* // *Chemical Physics Letters*. 2002. V. 363. P. 123—128.
10. *Nicolas Pohardy*. Influence of growth parameters on the optical properties of ZnO nanowires, PHD disser., PHOTONICSBCN. 2010.
11. *Teke A., Özgür Ü. et al.* // *Physical Review B*. 2004. V. 70. P. 195207.

Аль Рифаи Самира Алексеевна — аспирант, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: j.alrifai@yandex.ru

Кульницкий Борис Арнольдович — д. ф.-м. н., Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, тел.: (499) 4006225; e-mail: boris@ntcstm.troitsk.ru

Рябцев Станислав Викторович — д. ф.-м. н., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

Домашевская Эвелина Павловна — д. ф.-м. н., профессор, зав. кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Al Rifai S. A. — postgraduate student, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: j.alrifai@yandex.ru

Kulnitskiy B. A. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials; tel.: (499) 4006225; e-mail: boris@ntcstm.troitsk.ru

Ryabtsev S. V. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

Domashevskaya E. P. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

ПЛОТНОСТЬ ДИСЛОКАЦИЙ В ПЛЕНКАХ PbTe, ВЫРАЩЕННЫХ НА ПОДЛОЖКАХ Si (100) И BaF₂ (100) МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ «ГОРЯЧЕЙ СТЕНКИ»

© 2013 А. М. Самойлов, С. В. Беленко, Б. А. Сирадзе, А. С. Тореев, А. И. Донцов, И. В. Филонова

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: kcmf@vsu.ru

Поступила в редакцию 10.07.2013 г.

Аннотация. Цель работы заключается в сравнительном изучении влияния степени структурного совершенства подложек Si (100) и BaF₂ (100) и качества их предэпитаксиальной подготовки на величину скалярной плотности дислокаций в пленках PbTe, синтезированных модифицированным методом «горячей стенки» при одинаковых технологических режимах. Установлено, что величина плотности дислокаций зависит, главным образом, от степени структурного совершенства кристаллической структуры подложки и от величины несоответствия периодов идентичности. Качество предэпитаксиальной подготовки влияет на величину плотности дислокаций только для подложек из одного и того же материала. Выдвинуто предположение относительно механизмов роста пленок PbTe на подложках Si (100) и BaF₂ (100).

Ключевые слова: дислокация, кристаллическая структура, теллурид свинца, кремний, фторид бария, гетероэпитаксия из паровой фазы, гетероструктуры, метод «фигур травления», рентгенографический анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению узкозонных полупроводников A^{IV}B^{VI}, в частности PbTe, не снижается на протяжении практически пятидесяти лет [1—3]. Халькогениды металлов IV A группы Периодической системы являются перспективными материалами при создании активных элементов в различных приборах инфракрасной (ИК) оптоэлектронной техники в средней и дальней области спектра, а также могут использоваться в термоэлектрических преобразователях энергии.

Разработка надежных методов синтеза качественных тонких пленок соединений A^{IV}B^{VI}, а также методов контроля их структурного совершенства позволит создать гибридные интегральные схемы, одновременно включающие в себя слои, чувствительные к ИК — излучению, а также систему обработки детектируемого сигнала [4].

Степень структурного совершенства исходных материалов в значительной мере влияет на рабочие характеристики любого микроэлектронного прибора [5]. До настоящего времени однозначно не решена проблема влияния дислокаций на энерге-

тический спектр теллурида свинца и его твердых растворов. Создают ли дислокации примесные уровни в запрещенной зоне или нет — этот вопрос все еще находится в стадии изучения. Однозначно установлено, что повышенное содержание дислокаций ухудшает функциональные свойства оптоэлектронных приборов на основе PbTe и его твердых растворов [6]. Направленный синтез пленок теллурида свинца с высокой степенью структурного совершенства на кремниевых подложках остается важной задачей полупроводникового материаловедения, поскольку изучение физико-химических свойств таких гетероструктур актуально не только для решения прикладных задач, но имеет также большое значение с точки зрения фундаментальной науки.

Цель настоящей работы заключается в сравнительном изучении влияния степени структурного совершенства и качества предэпитаксиальной подготовки подложек Si (100) и BaF₂ (100) на величину плотности дислокаций в пленках PbTe, синтезированных модифицированным методом «горячей стенки» при одинаковых технологических режимах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Структурное совершенство гетероэпитаксиальных пленок зависит от целого ряда фундаментальных физических и кристаллохимических параметров [5]. Наиболее значимые из них представлены в табл. 1. Количественная характеристика несоответствия решеток пленки и подложки определяется как относительная разность параметров их кристаллических структур:

$$\epsilon = \frac{b - a}{a} \times 100\%, \quad (1)$$

где *a* — значение параметра кристаллической решетки подложки; *b* — значение параметра кристаллической решетки пленки.

Как видно из табл. 1, для гетероэпитаксиального роста пленок PbTe подложки BaF₂ являются предпочтительными, поскольку обладают заметно более низким значением несоответствия решеток ϵ по сравнению с подложками Si и характеризуются совпадением значений коэффициента термического расширения χ .

В настоящей работе перед каждым процессом синтеза пленок PbTe проверяли ориентацию выбранных подложек Si и BaF₂ методом рентгеновской дифракции на дифрактометрах ДРОН 4-07 и THERMOTECNO ARLX'pert. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 1а и рис. 1б. Как видно из полученных экспериментальных данных, подложки Si (100) и BaF₂ (100) обладают строгой степенью ориентации. Например, дифракционная картина пластин Si (100) характеризуется наличием единственного рефлекса (400). Как показано на рис. 1б, подложки BaF₂ (100) характеризуются достаточно точной ориентацией, поскольку отчетливо прорисованы рефлексы (200), (400) и (600). При этом все значения межплоскостных расстояний обнаруженных рефлексов в преде-

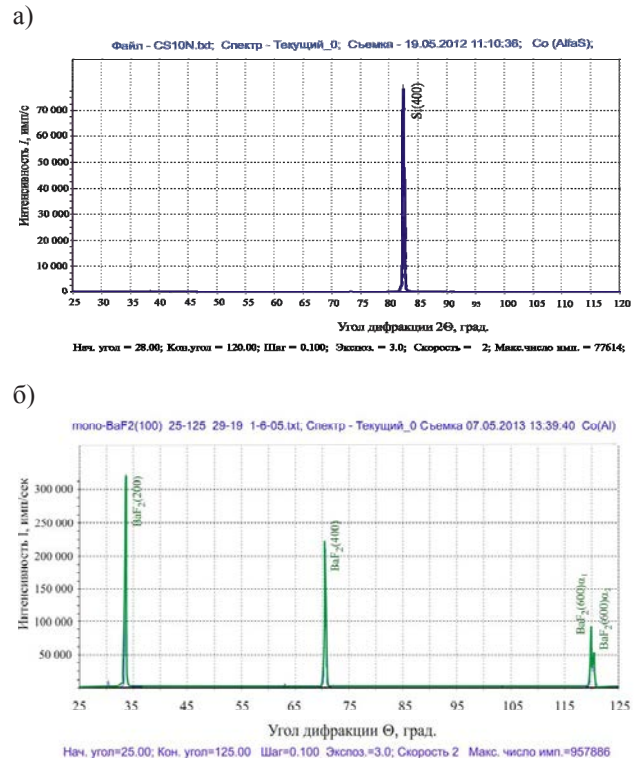


Рис. 1. Типичный вид дифрактограмм монокристаллических подложек: а) Si (100); б) BaF₂ (100)

лах погрешности эксперимента совпадали с известными литературными данными [7].

На следующем этапе в настоящей работе провели определение плотности дислокаций в исходных пластинах, предназначенных для гетероэпитаксиального наращивания слоев PbTe. Для оценки плотности дислокаций ρ_d в монокристаллических пластинах Si с ориентацией (100) и (111) использовали метод селективного травления [8]. В качестве травителя использовалась смесь кислот: HNO₃ (конц.), HF (38%) и CH₃COOH (ледяная) в объемных соотношениях 3 : 1 : 10. Картины фигур травления (ФТ) дислокационного характера на поверхности пластин Si различной ориентации исследовали при помощи раст-

Таблица 1. Основные физические и кристаллохимические параметры, определяющие степень структурного совершенства гетероэпитаксиальных пленок теллурида свинца на различных подложках

Материал	Пространственная группа	Структурный тип	Параметр кристаллической решетки <i>a</i> , нм	Несоответствие параметров решетки ϵ , %	Коэффициент термического расширения $\chi \times 10^6$, К ⁻¹
Si	<i>Fd3m</i>	алмаза	0.54307	18.944	2.6
BaF ₂	<i>Fm3m</i>	флюорита	0.620	4.185	19.8
PbTe	<i>Fm3m</i>	хлорида натрия	0.6459 (5)	—	19.8

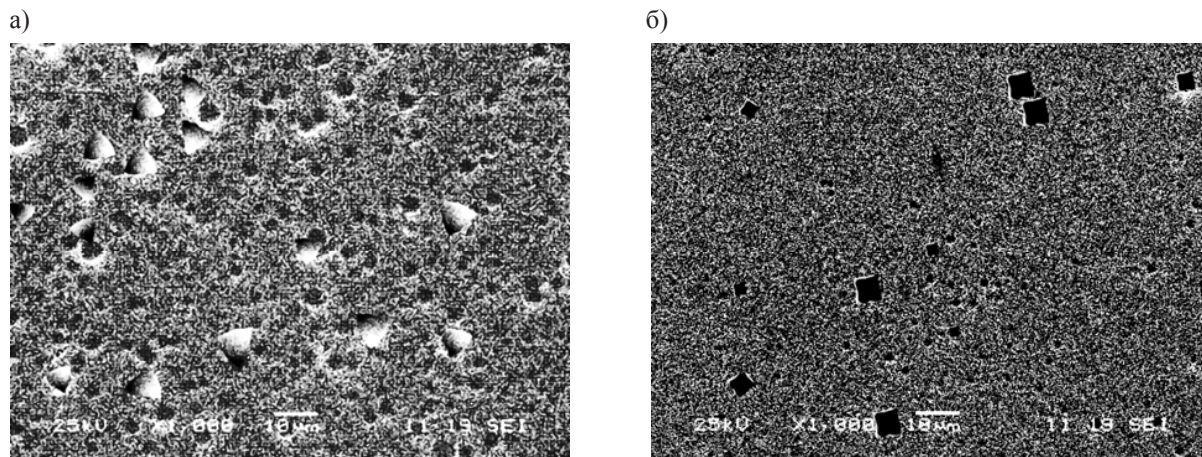


Рис. 2. Микрофотографии поверхности пластин Si после селективного травления, полученные методом РЭМ: а — Si (100); б — Si (111)

ровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборах JEOL-JSA-840 и JEOL-JLM-6430 (рис. 2а и рис. 2б).

После обработки методами математической статистики данные, полученные при помощи се-

лективного травления и РЭМ для подложек Si, представлены в табл. 2. Было установлено, что средняя плотность дислокаций кремниевых подложек составляет:

Таблица 2. Результаты исследования скалярной плотности дислокаций монокристаллических пластин Si различной ориентации методом ФТ

№	Образец	Площадь видимого поля, см ²	Среднее число дислокаций в видимом поле	Средняя плотность дислокаций ρ_d , см ⁻²
1a	Si КДБ-100 (100)	1.26×10^{-4}	21 ± 6	$(1.67 \pm 0.47) \times 10^5$
1b	Si КЭФ-200 (100)	1.26×10^{-4}	44 ± 15	$(3.49 \pm 0.95) \times 10^5$
1c	Si КДБ-100 (100)	0.53×10^{-4}	11 ± 3	$(2.08 \pm 0.57) \times 10^5$
1d	Si КЭФ-200 (100)	0.31×10^{-4}	5 ± 1	$(1.63 \pm 0.32) \times 10^5$
2a	Si КДБ-100 (100)	1.26×10^{-4}	19 ± 4	$(1.51 \pm 0.32) \times 10^5$
2b	Si КДБ-100 (100)		12 ± 3	$(9.52 \pm 2.38) \times 10^4$
3a	Si КЭФ-200 (100)		11 ± 3	$(8.73 \pm 2.38) \times 10^4$
3b	Si КЭФ-200 (100)		19 ± 5	$(1.51 \pm 0.39) \times 10^5$
3c	Si КДБ-100 (100)	0.31×10^{-4}	16 ± 4	$(5.16 \pm 1.29) \times 10^5$
4a	Si КЭФ-0.05 (111)	1.26×10^{-4}	12 ± 3	$(9.52 \pm 2.38) \times 10^4$
4b	Si КЭФ-0.05 (111)		21 ± 5	$(1.67 \pm 0.39) \times 10^5$
5a	Si КЭФ-0.05 (111)	1.26×10^{-4}	61 ± 10	$(4.84 \pm 0.79) \times 10^5$
5b	Si КЭФ-0.05 (111)	1.26×10^{-4}	78 ± 16	$(6.19 \pm 1.26) \times 10^5$

а) $\rho_d(\text{Si}_{100}) = (1.25 \pm 0.65) \times 10^5 \text{ см}^{-2}$ с вероятностью 80% для пластин Si (100);

б) $\rho_d(\text{Si}_{111}) = (2.77 \pm 1.15) \times 10^5 \text{ см}^{-2}$ с вероятностью 80% для пластин Si (111).

Таким образом, было показано, что подложки Si с ориентациями (111) характеризуются несколько более высокой плотностью ФТ.

Серьезные трудности возникли при изучении дислокационной картины монокристаллических пластин фторида бария. Это соединение характеризуется очень высокой составляющей ионной химической связи, является достаточно хрупким и отличается исключительно низкой растворимостью даже в агрессивных растворителях. Поэтому до настоящего дня не разработаны методики селективного травления монокристаллов BaF₂.

В настоящей работе для оценки скалярной плотности дислокаций в монокристаллах BaF₂ была использована косвенная методика, основанная на анализе профилей рефлексов, полученных методом рентгеновской дифрактометрии [9]. Как было показано ранее [10], данная методика дает результаты, которые удовлетворительно коррелируют с независимыми данными, полученными при помощи метода ФТ. Кроме того, по утверждению авторов [11], она апробирована для многих твердотельных объектов и отличается высокой надежностью.

Согласно исследованиям М. А. Кривоглаза, уширение рентгеновской линии за счет хаотически распределенных дислокаций пропорционально ρ_d и $\text{tg}\Theta_0$ [10, 12]:

$$\beta = b\sqrt{\rho_d} \sqrt{l \times f(v, hkl)} \cdot \text{tg}\theta_0, \quad (2)$$

где β — уширение рентгеновской линии на половине её высоты, рад; ρ_d — плотность дислокаций, см⁻²; Θ_0 — угол дифракции, град; $b = na\langle hkl \rangle$ — модуль вектора Бюргерса дислокации; l — логарифмическая функция (практически не зависит от ρ_d и размеров кристаллитов).

Если представить уравнение (2) в удобном виде, то плотность дислокаций выражается следующим образом:

$$\rho_d = m \times \beta^2 \times \text{ctg}^2\Theta_0 / b^2 \quad (3)$$

где
$$m = \frac{1}{f(v, hkl) \times l} \quad (4)$$

$$l = \ln \left[\sqrt{\pi\alpha} \times \ln(\sqrt{\pi\alpha} C_v) \right] \quad (5)$$

$\alpha = 0.08$ для ГЦК кристаллических решеток; C_v — константа, изменяется в пределах 5—6.

$$f(v, hkl) = \frac{1 - \Gamma}{3} \quad (6)$$

$$\Gamma = \frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + h^2 l^2}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (7)$$

При количественной интерпретации физического уширения рентгеновских линий необходимо учитывать возможность инструментального (геометрического) уширения, к основным источникам которого относится расходимость первичного рентгеновского пучка, конечная ширина приемной щели детектора, и др. Инструментальное уширение можно зарегистрировать, а, следовательно, и выделить из общей интегральной ширины линии, если снимать в тех же условиях образец — эталон, в котором физическое уширение близко к нулю, т. е. размер блоков $D_{hkl} > 0.2$ мкм, а плотность дислокаций $\rho_d \sim 10^5 \text{ см}^{-2}$. В этом случае физическую ширину интерференционной линии β определяют как разность между шириной линии исследуемого образца β^* и эталона B :

$$\beta = \beta^* - B \quad (8)$$

В настоящей работе использовалось некоторое дополнение к методике [9], заключающееся в измерении ширины α_1 - и α_2 -составляющих рентгеновских рефлексов эталона и исследуемых образцов, а не их дублетов, что повышает точность расчета скалярной плотности дислокаций.

Рентгенографические исследования подложек а также пленок PbTe проводили на дифрактометре ДРОН-4-07 и THERMOTECHNO ARLX'pert с применением фильтрованного CoK_α — излучения. При этом в качестве внутреннего эталона применялись монокристаллические пластины Si (100) и Si (111). Дифракционные профили рентгеновских рефлексов (111), (333) и (400) монокристаллических пластин Si различной ориентации, а также профили рефлексов подложек BaF₂ (100) и синтезированных пленок PbTe были получены при движении счетчика с шаговым перемещением 0.01 градуса.

Анализ экспериментальных данных, приведенных в табл. 2, показал, что средняя плотность дислокаций для всех изученных подложек Si различной ориентации не превышает $\sim 2 \times 10^5 \text{ см}^{-2}$. Этот факт подтверждает правомерность использования

монокристаллических пластин Si различной ориентации в качестве эталонов при количественной оценке скалярной плотности дислокаций подложек BaF_2 , а также синтезированных пленок PbTe/Si и PbTe/BaF_2 дифрактометрическим методом.

На основании анализа уширений α_1 - и α_2 -составляющих рефлексов (111), (400) и (333) монокристаллических пластин Si различной ориентации получен аналитический вид зависимости физического уширения эталона B от тангенса угла дифракции $\text{tg}\Theta_0$ (рис. 3):

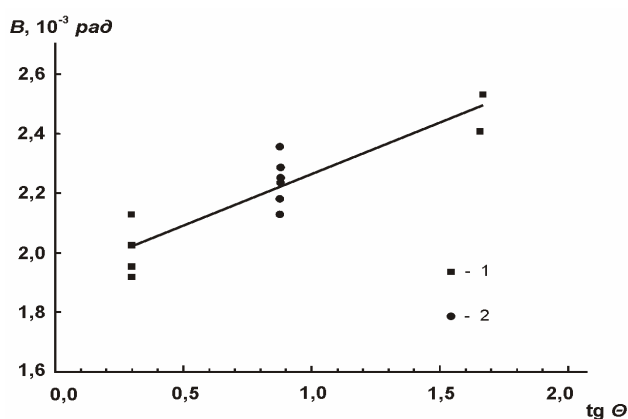


Рис. 3. Эталонная зависимость физического уширения B рентгеновских рефлексов монокристаллических пластин Si от тангенса угла дифракции $\text{tg}\Theta_0$: 1 — Si (111); 2 — Si (400) α_1 ; 3 — Si (400) α_2 ; 4 — Si (600) α_1 ; 5 — Si (600) α_2

$$B = 3,45 \times 10^{-4} \text{tg}\Theta_0 + 1,921 \times 10^{-3} \quad (9)$$

Подставляя в уравнение (3) величину физического уширения β , рассчитанную с учетом соотношений (8) и (9), были определены значения плотности дислокаций подложек BaF_2 (100). Расчеты показали, что значения ρ_d составляют $\sim (7.25 \pm 2.47) \times 10^6 \text{ см}^{-2}$, что превышает аналогичные параметры для подложек кремния различной ориентации.

В настоящей работе подложки монокристаллического Si с ориентацией (100), предназначенные для нанесения пленок PbTe модифицированным методом «горячей стенки», проходили предэпитаксиальную подготовку по стандартной методике RCA, принятой в микроэлектронной промышленности [13]. После обработки в перекисно-аммиачной смеси кремниевые пластины тщательно промывали деионизированной водой (сопротивление 20 МОм).

Подложки из BaF_2 , были ориентированы в оптической мастерской, нарезаны и затем химико-

механически полированы (ХМП) в водных растворах соляной и серной кислот по методу, разработанному Л. Л. Свешниковой [14]. Метод позволяет получать совершенные зеркально гладкие с малой шероховатостью поверхности кристаллы BaF_2 .

В дополнение к рентгенографическим исследованиям в настоящей работе проведено изучение поверхности подложек Si (100) и BaF_2 (100), прошедших предэпитаксиальную подготовку, при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для этого исследовали фрагменты поверхности в форме квадрата со сторонами 6×6 мкм. Как показано на рис. 4а, поверхность подложек Si (100) достаточно гладкая. Согласно представленной гистограмме (рис. 4б) шероховатость поверхности (среднеквадратичное отклонение от средней высоты) пластин кремния составляет $\sim 2.7 \pm 0.1$ нм.

Аналогичным образом были изучены подложки BaF_2 (100). Как видно на рис. 4в, рельеф поверхности пластин фторида бария характеризуется равномерным распределением ямок со средним размером 0.2 мкм в поперечнике и глубиной до 18 нм, возвышенности которого образуют лабиринтную морфологию. Гистограмма, представленная на рис. 4г, показывает, что шероховатость поверхности составляет в среднем 12 ± 1 нм.

Таким образом, результаты проведенных АСМ — исследований позволяют сделать вывод, что подложки кремния (100) имеют более гладкую поверхность по сравнению с пластинами фторида бария, что является положительным фактором при эпитаксиальном росте пленок.

При синтезе пленок PbTe/Si и PbTe/BaF_2 в качестве исходных компонентов использовали металлический свинец марки «0000» ЭКСТРА, предварительно очищенный от оксидов перегонкой в вакууме с последующим травлением в растворе уксусной кислоты, а также теллур марки ОСЧ 9—5. Синтез проводили при температуре подложки $T_{\text{sub}} = 583 \pm 3$ К и $T_{\text{sub}} = 623 \pm 3$ К и значениях температур источников пара свинца T_{pb} и теллура T_{Te} , которые позволяли поддерживать скорость роста в пределах 5.0 ± 0.2 — 12.0 ± 0.8 нм в минуту. Длительность процесса синтеза пленок PbTe в указанных условиях составляла 180—240 минут.

В настоящей работе пленки теллурида свинца выращивали на подложках, которые можно разделить на четыре группы:

- а) подложки Si (100) без буферного слоя;
- б) подложки Si (100) с буферным слоем SiO_2 толщиной ~ 50 нм;

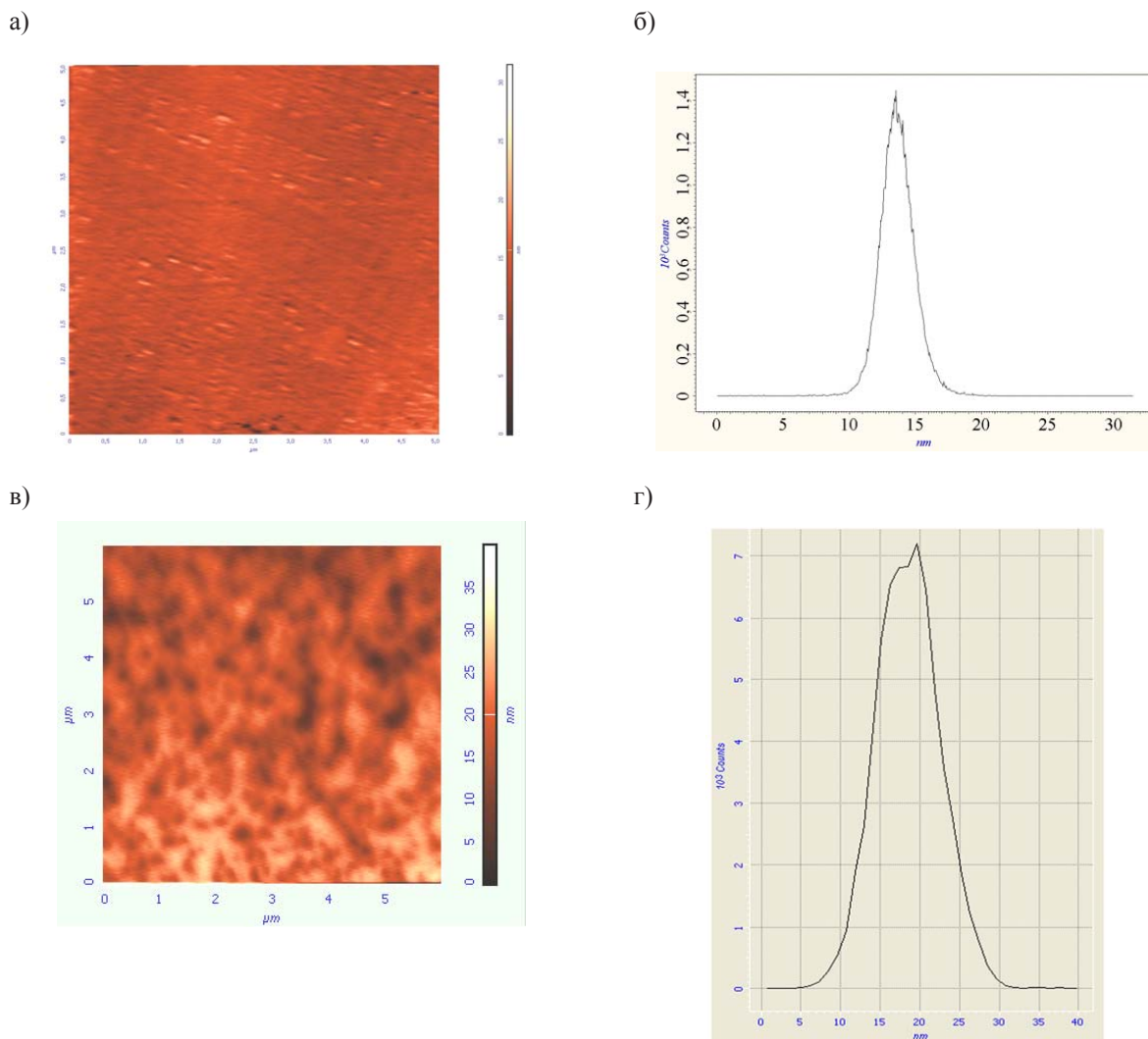


Рис. 4. АСМ-изображение рельефа поверхности подложек Si (100) и BaF₂ (100) на участке поверхности (6×6 мкм): рельеф поверхности (а) и гистограмма распределения высот (б) подложки Si (100); рельеф поверхности (в) и гистограмма распределения высот (г) подложки BaF₂ (100)

в) подложки Si (100) с буферным слоем SiO₂ толщиной ~ 300 нм;
г) подложки BaF₂ (100).

Непосредственно перед процессом напыления пленок теллурида свинца в рабочей камере в условиях высокого вакуума подложки BaF₂ нагревали до температуры $T_{\text{sub}} = 723 \pm 3$ К, а подложки Si без буферного слоя — до $T_{\text{sub}} = 673 \pm 3$ К и выдерживали в таких условиях в течение 15 минут для удаления адсорбированных молекул газообразных веществ.

Количественный химический состав всех синтезированных пленок исследовали методами локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСА) при помощи микроанализаторов JEOL-JCA-840 и MAP-2 с использованием спектрометров с энергетической и волновой дисперсией. Результа-

ты ЛРСА показали, что практически все синтезированные образцы PbTe независимо от природы подложки обладали крайне незначительным отклонением от стехиометрического соотношения компонентов в сторону избыточного содержания теллура, которое не превышало $0,0008 \pm 0,0002$ мольн. д.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе при помощи рентгеновской дифрактометрии изучены пленки PbTe/Si (100) и PbTe/BaF₂ (100) (рис. 5а, б). Как видно на этом рисунке, типичные полные дифракционные картины пленок теллурида свинца независимо от природы подложки практически не имеют различий. Набор рефлексов пленок PbTe, выращенных на этих подложках, совершенно одинаковый и соответствует индексам Миллера (*h00*). Это свидетельствует

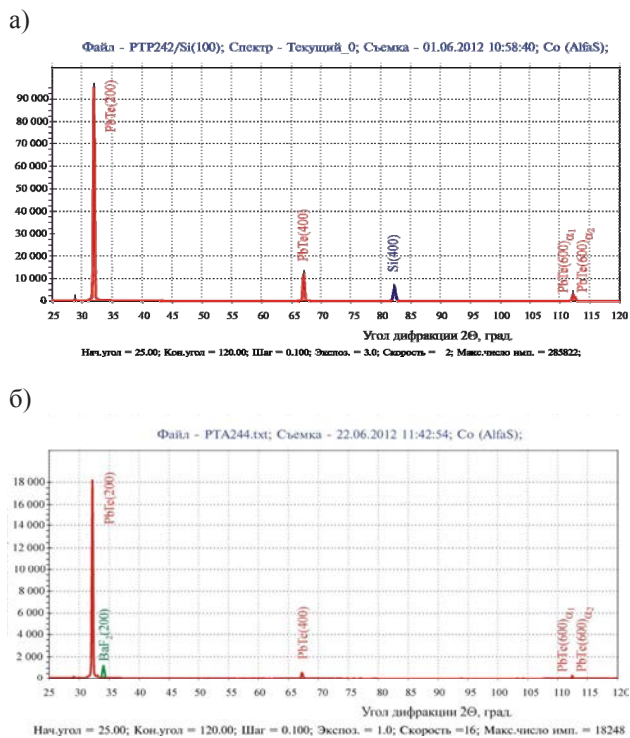


Рис. 5. Дифрактограммы пленок РbТе, выращенных на подложках: а — Si (100) без буферного слоя; б — BaF₂ (100)

о том, что ориентация пленок и подложек совпадает, и синтезированные слои, по всей видимости, являются монокристаллическими или имеют ярко выраженную текстуру (100). Единственным отличием пленок, полученных на подложках BaF₂(100), является ярко выраженное перераспределение интенсивностей в пользу ближнего рефлекса (200).

Как известно [14], процесс селективного травления пленок РbТе для определения в них дислокаций характеризуется целым рядом трудностей по

сравнению с объемными монокристаллическими образцами. Во-первых, относительно небольшая толщина пленок РbТе на поверхности подложек (2—7 мкм) позволяет проводить селективное травление лишь однократно, поэтому нельзя с полной уверенностью говорить о дислокационном характере картин травления. Во-вторых, толщина слоя РbТе на поверхности подложки соизмерима с ребром квадратного основания пирамидальной ямки травления (2—4 мкм), что является причиной излишнего растравливания пленки и деформации ФТ. В-третьих, процесс селективного травления тонкой пленки РbТе практически всегда делает невозможным ее дальнейшее использование в процессах легирования, измерения электрофизических параметров или детектирования ИК-излучения, что можно расценивать как утрату изучаемого образца.

Тем не менее, в настоящей работе был выполнен цикл экспериментов по селективному травлению пленок РbТе, выращенных на подложках Si (100) без буферного слоя, а также на подложках BaF₂ (100). В качестве травителя использовали сильно щелочной (рН = 12—13) 10% раствор иодата натрия NaIO₃ в NaOH. Процесс селективного травления пленок проводили в течение 10 секунд при температуре раствора ~ 90 °С. Картины селективного травления поверхности пленок РbТе, синтезированных на различных подложках, наблюдали при помощи РЭМ (рис. 6).

Как видно на этом рисунке, характер процесса селективного травления оказался различным в зависимости от природы подложки. Для пленок РbТе/Si (100) без буферного слоя обработка травильным раствором привела к преимущественному выявлению границ кристаллитов, в то время как для образцов РbТе/BaF₂(100) наблюдалась дислокационная карти-

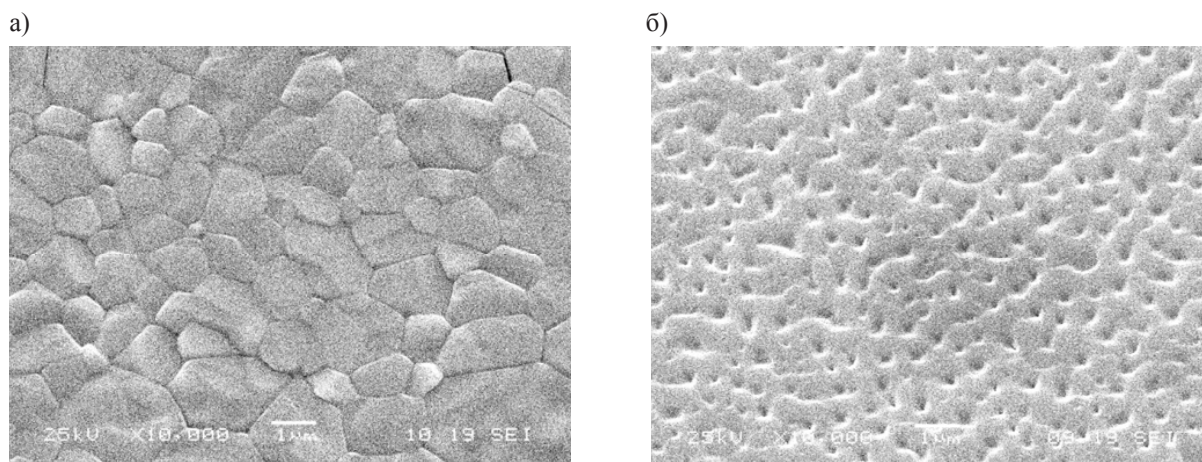


Рис. 6. Микрофотографии поверхности пленок РbТе, выращенных при одинаковых технологических условиях на различных подложках после однократного селективного травления: а) подложка Si (100) без буферного слоя; б) подложка BaF₂ (100)

на травления. При этом следует признать, что ФТ на поверхности пленок PbTe/BaF₂ (100) отличаются от правильной пирамидальной формы, что подтверждает высказанное ранее предположение о преимущественном поверхностном растравливании ФТ.

Полученные данные позволяют высказать предположение о том, что несовпадение характера картин селективного травления свидетельствует о различных механизмах роста пленок PbTe на подложках кремния и фторида бария. Полученные картины ФТ указывают, что рост слоев PbTe на подложках Si (100) осуществляется по механизму Фольмера — Вебера с последующей коалесценцией, в то время как формирование пленок теллурида свинца на подложках BaF₂ (100) происходит по механизму Франка — Ван дер Мерве.

В настоящей работе дополнительно была использована методика дифрактометрического определения средней скалярной плотности дислокаций пленок PbTe по профилям их рентгеновских рефлексов. С целью количественной оценки средней скалярной плотности дислокаций в пленках PbTe/Si и PbTe/BaF₂ исследованы профили α_1 - и α_2 -составляющих рентгеновских рефлексов (400) и (600) этих образцов (Рис. 5). Регрессионный анализ

профилей рефлексов пленок PbTe показал отсутствие физического уширения рентгеновских линий, вызванного присутствием кристаллитов, размеры которых меньше $D_{hkl} = 0.15—0.20$ мкм [10, 12]:

$$\beta = \frac{\lambda\varphi}{D_{hkl}} \cos(\theta_0), \quad (10)$$

где D_{hkl} — средний размер кристаллита по направлению нормали к отражающей плоскости; φ — множитель, учитывающий форму частиц; λ — длина волны.

В то же время обнаружено физическое уширение β , связанное с присутствием дислокаций и пропорциональное $\text{tg}\Theta_0$ [уравнения (2—3)]. Расчет скалярной плотности дислокаций в пленках PbTe осуществлялся по уравнению (3) с предварительным учетом инструментального уширения B [соотношение (8)]. Значения физического уширения эталона B для углов дифракции PbTe рассчитывали по уравнению (9).

Обобщенный анализ результатов расчета скалярной плотности дислокаций пленок PbTe/Si (100) и PbTe/BaF₂ (100), полученных на основе профилей рентгеновских рефлексов (400) и (600), представлен в табл. 3.

Таблица 3. Обобщенный анализ результатов расчета скалярной плотности дислокаций пленок PbTe/Si (100) и PbTe/BaF₂ (100), полученных на основе профилей рентгеновских рефлексов

Природа подложки	Величина рассогласования параметров решетки $\varepsilon, \%$	Степень шероховатости поверхности	Средняя плотность дислокаций в подложке $\rho_d, \text{см}^{-2}$	Степень структурного совершенства пленки PbTe	Средняя плотность дислокаций в пленке PbTe $\rho_d(\text{PbTe}), \text{см}^{-2}$	Относительное приращение плотности дислокаций $\frac{\rho_d(\text{PbTe}) - \rho_d}{\rho_d}$
Si (100) без буферного слоя	18.944	$2.7 \pm 0,1$ нм	$(1.25 \pm 0.65) \times 10^5$	Монокристалл, ориентация (100)	$(6.78 \pm 2.75) \times 10^6$	53.24
Si (100) с буферным слоем SiO ₂ $d = 50$ нм	18.944	$2.7 \pm 0,1$ нм	$(1.25 \pm 0.65) \times 10^5$	Монокристалл, ориентация (100)	$(5.85 \pm 1.12) \times 10^5$	3.68
Si (100) с буферным слоем SiO ₂ $d = 300$ нм б	18.944	$2.7 \pm 0,1$ нм	$(1.25 \pm 0.65) \times 10^5$	Поликристалл, текстура (100)	$(2.14 \pm 0.65) \times 10^7$	170.2
BaF ₂ (100)	4.185	12 ± 1 нм	$(7.25 \pm 2.47) \times 10^6$	Монокристалл, ориентация (100)	$(2.95 \pm 1.35) \times 10^7$	3.07

Как видно из этой таблицы, пленки PbTe, выращенные на подложках Si (100) без буферного слоя, а также на подложках SiO₂/Si (100) с толщиной буферного слоя ~300 нм характеризуются максимальным увеличением значений средней скалярной плотности дислокаций по сравнению с аналогичными характеристиками подложки — в 53 раза и 170 раз соответственно. Вероятно, это связано с тем, что относительная разность параметров кристаллических решеток PbTe и Si достаточно велика и составляет 19%, а также материалы пленки и подложки весьма значительно различаются по величинам термического коэффициента объемного расширения. Кроме того, на границе раздела «пленка — подложка Si» существует резкий гетеропереход, вызванный сопряжением различных типов кристаллических решеток (*Fd3m* для Si и *Fm3m* для PbTe). Всё это указывает на возможность образования дислокаций несоответствия в пленках PbTe/Si.

Пленки PbTe, полученные на подложках BaF₂ (100), а также на подложках SiO₂/Si (100) с буферным слоем толщиной ~50 нм при аналогичных режимах синтеза, характеризуются минимальными значениями увеличения плотности дислокаций — в 3.07 раза и 3.68 раз соответственно.

На основании полученных результатов можно предположить, что суммарная плотность дислокаций в синтезированных слоях PbTe/BaF₂ (100) складывается из двух основных составляющих: пленка наследует дислокационную природу подложки и создаются дополнительные дислокации несоответствия.

Не вполне понятен факт сравнительно небольшого увеличения плотности дислокаций для пленок PbTe/SiO₂/Si (100), выращенных с использованием буферного слоя толщиной 50 нм. Для выяснения природы этого явления требуются дополнительные исследования.

ВЫВОДЫ

1. На основании метода ФТ было установлено, что средняя плотность дислокаций кремниевых подложек составляет:

а) $\rho_d(\text{Si}_{100}) = (1,25 \pm 0,65) \times 10^5 \text{ см}^{-2}$ с вероятностью 80% для пластин Si (100);

б) $\rho_d(\text{Si}_{111}) = (2,77 \pm 1,15) \times 10^5 \text{ см}^{-2}$ с вероятностью 80% для пластин Si (111).

2. На основании рентгенографического определения установлено, что плотность дислокаций подложек BaF₂ (100) составляют $\rho_d \sim (7.25 \pm 2.47) \times$

$\times 10^6 \text{ см}^{-2}$, что превышает аналогичные параметры для подложек кремния различной ориентации.

3. На основании рентгенографического определения установлено, что пленки PbTe, выращенные на подложках Si (100) без буферного слоя, а также на подложках SiO₂/Si (100) с толщиной буферного слоя ~300 нм характеризуются максимальным увеличением значениями средней скалярной плотности дислокаций по сравнению с аналогичными характеристиками подложки — в 53 раза и 170 раз соответственно. Пленки PbTe, полученные на подложках BaF₂ (100), а также на подложках SiO₂/Si (100) с буферным слоем толщиной ~50 нм при аналогичных режимах синтеза, характеризуются минимальными значениями увеличения плотности дислокаций — в 3.07 раза и 3.68 раз соответственно.

4. На основании проведенных исследований можно предположить, что вследствие различия значений основных физико-химических параметров кремния и фторида бария, на подложках этих материалов реализуются различные механизмы роста пленок. По многим признакам рост слоев PbTe на подложках Si и осуществляется по механизму Фольмера — Вебера с последующей коалесценцией, в то время как формирование пленок теллурида свинца на подложках BaF₂ (100) происходит по механизму Франка — Ван дер Мерве.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке государства в лице Министерства образования и науки Российской Федерации (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 гг., грант № 2012-1.1-12-000-2003-120).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lead Chalcogenides: Physics and Applications / Ed. D. Khohlov. New York: Gordon & Breach, 2002. 687 p.
2. Mukherjee S. et al. // Transworld Research Network: Kerala, India, 2010. 88 p.
3. Зимин С. П., Горлачев Е. С. Наноструктурированные халькогениды свинца. Ярославль: Изд-во ЯрГУ, 2011. 232 с.
4. Zogg H., Fach A., Maissen C. et al. // Optical Engineering. 1994. V. 33. № 5. P. 1440—1449.
5. Иевлев В. М. Тонкие пленки неорганических материалов: механизмы роста и структура. Воронеж: ИПЦ ВГУ, 2008. 496 с.
6. Zogg H. et al. // J. of Electronic Materials. 2008. V. 37. № 9. P. 1497—1503.
7. Пшеничников Ю. П. Выявление тонкой структуры кристаллов. М.: Металлургия, 1974. 528 с.

8. JCPDS — International Centre for Diffraction Data [Электронные ресурсы]. 1987—2008. JCPDS-ICDD. Newtown Square, PA 19073. USA.
9. Карасевская О. П. и др. // Заводская лаборатория. 1995. № 3. С. 18—20.
10. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука. 1967. 325 с.
11. Ugai Ya. A., Samoylov A. M. et al. // Thin Solid Films. 1998. V. 336. P. 196—200.
12. Уманский Я. С. и др. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Metallurgy, 1982. 432 с.
13. Handbook of semiconductor technology: / ed. K. A. Johnson and W. Schrötter. Weinheim — New York — London.: Wiley VCH, 2001. V. 2. 764 p.
14. Свешникова Л. Л. Способ полирования монокристаллов дифторида бария и травитель для полирования монокристаллов для дифторида бария. Авторское свидетельство № 1281085, 1.09.1986 г.
15. Бестаев М. В. и др. // ФТП. 1997. Т. 31. № 8. С. 980—982.

Самойлов Александр Михайлович — д. х. н., профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 596515, e-mail: samoylov@chem.vsu.ru

Samoylov Alexander M. — Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (4732) 596515, e-mail: samoylov@chem.vsu.ru

Беленко Сергей Владимирович — аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет

Belenko Sergey V. — postgraduate student of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University

Сирадзе Борис Автандилович — аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет

Siradze Boris A. — postgraduate student of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University

Тореев Антон Сергеевич — студент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет

Toreev Anton S. — student of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University

Донцов Алексей Игоревич — аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет

Dontsov Alexey I. — postgraduate student of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University

Филонова Ирина Владимировна — магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет

Filonova Irina V. — undergraduate of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University

МИКРОСТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА

Т. В. Самофалова, Н. М. Овечкина, А. Н. Харин, В. Н. Семенов

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: TSamofalova@bk.ru

Поступила в редакцию 17.06.2013 г.

Аннотация. Представлены результаты АСМ и РЭМ исследований микроструктуры поверхности пленок сульфида свинца, синтезированных на ситалле методом пиролиза аэрозоля растворов координационных соединений в диапазоне температур 570—770 К.

Ключевые слова: сульфид свинца, поверхность, пленки, пиролиз аэрозоля, тиомочевинные координационные соединения, морфология.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к сульфидам свинца обусловлен возможностью создания на их основе тонкопленочных солнечных элементов, фотоприемников и фоторезисторов, температурно-чувствительных датчиков, детекторов в инфракрасной области спектра (от 850 до 3100 нм) [1—3]. Поэтому актуальным является получение пленок сульфидов свинца с заданной структурой и свойствами методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС) [4].

Ранее нами были изучены процессы комплексобразования в водных растворах хлоридов олова, свинца и тиомочевинны, а также установлено влияние состава и деструкции образующихся ТКС на процесс осаждения и фазовый состав пленок PbS [5]. Целью данной работы является исследование микроструктуры поверхности пленок сульфида свинца, полученных методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений, в зависимости от температуры осаждения и концентрации тиомочевинны в исходном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез пленок сульфидов свинца осуществляли методом пиролиза аэрозоля водных растворов тиомочевинных координационных соединений. Для получения ТКС использовали хлорид свинца $PbCl_2$ марки «х. ч.» и тиомочевину N_2H_4CS (thio) марки «ос. ч.». Координационные соединения синтезировали при комнатной температуре в водном растворе, содержащем 0.04 моль/л хлорида свинца (II) и тиомочевину (0.08—0.2 моль/л). Из-

вестно [5, 6], что в этих условиях в растворе образуются координационные соединения состава $[Pb(thio)_2Cl_2]$.

Раствор ТКС металлов распыляли при помощи пневматической форсунки на нагреваемую подложку с последующей термической деструкцией комплексных соединений с образованием сульфида. Температуру синтеза образцов (T_n) варьировали от 570 до 770 К. В качестве подложек были использованы пластины ситалла.

Исследования морфологии поверхности, построение гистограмм распределения высот и анализ характеристик рельефа поверхности определяли методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Jeol JSM-6510LV и атомно-силовой микроскопии (АСМ) — SOLVER P47. Использовались кремниевые кантилеверы NSG-11 производства NT-MDT. Параметры морфологии поверхности получены аппаратными средствами атомно-силового микроскопа.

Метод РЭМ позволяет сформировать представление о большей поверхности образца за короткий промежуток времени. В то время как АСМ — более информативен при исследовании отдельных неоднородностей микроструктуры поверхности с точностью до 0.1 нм и позволяет получить информацию об их высоте [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены сканы поверхности и гистограммы плотности распределения высот в пределах сканируемого участка, полученные в режиме регистрации рельефа методом АСМ, иллюстриру-

МИКРОСТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА

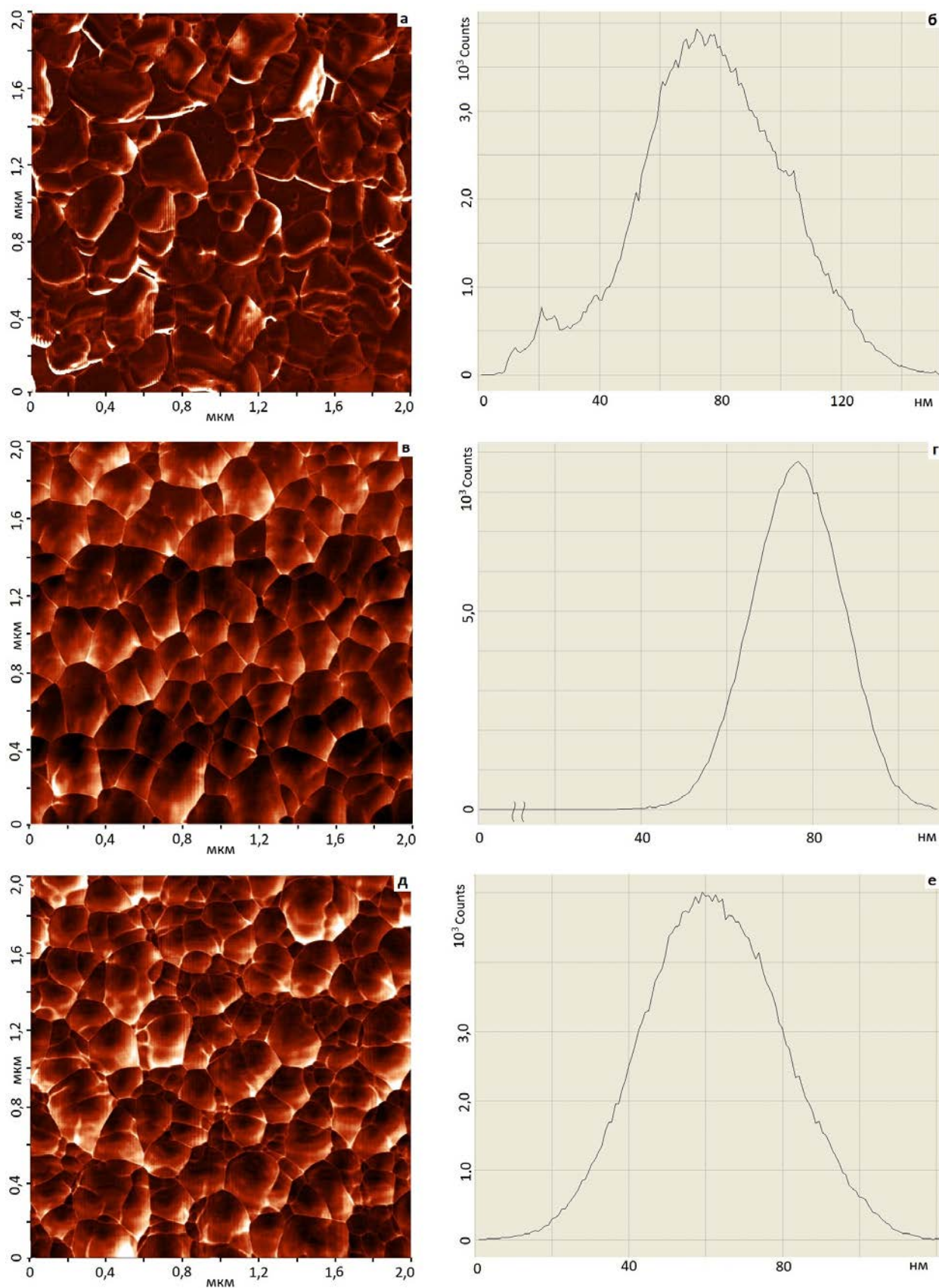


Рис. 1. АСМ – сканы поверхности (*а, в, д*) и гистограммы плотности распределения значений высот (*б, з, е*) пленок PbS, синтезированных при Тп 570 (*а, б*), 670 (*в, з*) и 770 К (*д, е*)

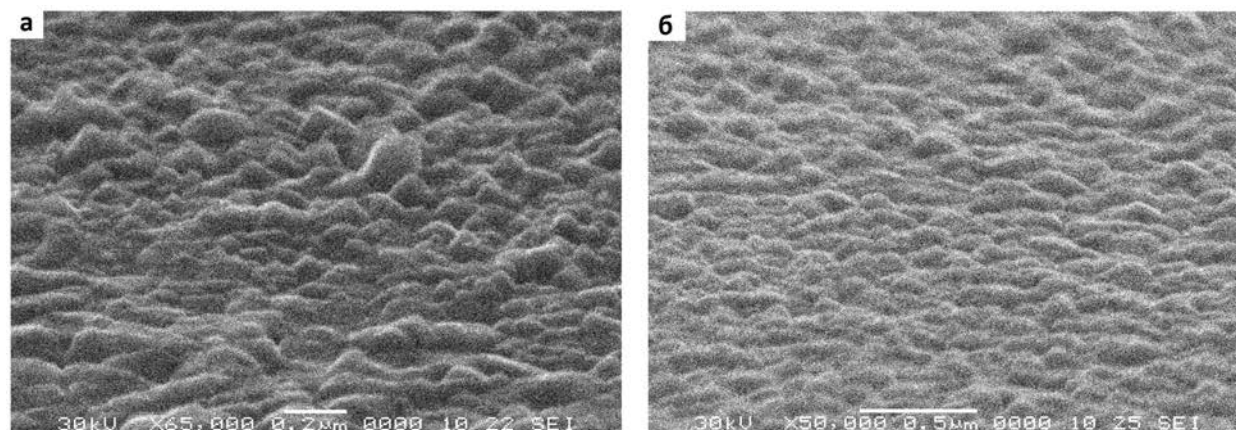


Рис. 2. Микрофотографии поверхности пленок PbS, синтезированных при 570 (а) и 720 К (б).

ющие морфологию поверхности пленок PbS, синтезированных при T_n в диапазоне 570—770 К при соотношении исходных компонентов 1 : 4.

Морфология поверхности пленок при $T_n = 570$ К представляет собой совокупность зерен с произвольными формой, латеральными размерами и высотой (рис. 1а). Средний размер — 350 нм. Поверхность отдельных зерен обладает волнистым переходом высот, который может быть обусловлен процессом испарения растворителя, протекающим параллельно с процессом нанесения последующих слоев материала.

Микроструктура поверхности пленок, синтезированных при $T_n = 670$ К, сформирована плотноупакованными зернами с ярко выраженными границами и с средним размером 250 нм (рис. 1в).

Повышение T_n до 720 К приводит к появлению в микроструктуре поверхности зерен — латеральных элементов первого уровня, на поверхности

которых хорошо просматриваются субзерна — элементы второго уровня. Средний размер элементов первого и второго уровня составляет 300 и 100 нм соответственно. При этом наблюдается эффект «размывания» границ между зернами за счет их развитой поверхности.

Дальнейшее увеличение T_n до 770 К не сопровождается принципиальными изменениями в характере формирования морфологии поверхности пленок (рис. 1д). Наблюдается усиление эффекта уменьшения поверхности межзеренных границ. Средний размер зерен и субзерен составляет 350 и 140 нм соответственно.

Из анализа графиков распределения высот (рис. 1б, з, е) следует, что высота наибольшего количества зерен (h) в пределах сканируемого участка изменяется незначительно от 72 до 60 нм для пленок, полученных при температурах 570 и 770 К, соответственно (табл. 1).

Таблица 1. Структурные параметры пленок PbS, полученных при соотношении исходных компонентов 1 : 4

T_n , К	Размер частиц, нм	h , нм	Δ , нм	R_a , нм
570	350	72	153.9	19.6
670	250	74	108.8	8.3
720	300/100	55	118.9	13.9
770	350/140	60	121.7	14.4

В табл. 1 приведены параметры морфологии поверхности синтезированных образцов PbS. Анализ приведенных данных показал нелинейную зависимость значения перепада высот рельефа в пределах участка сканирования (Δ) от температуры синтеза пленок. В диапазоне температур от

570 К до 670 К происходит снижение перепада высот рельефа поверхности от 153.9 до 108.8 нм соответственно. Дальнейшее увеличение T_n приводит к формированию рельефа с большим значением перепада высот — 118.9 нм при 720 К и 121.7 нм при 770 К.

Аналогичная нелинейная зависимость характерна и для значения шероховатости поверхности пленок с экстремумом в точке, соответствующей образцу с $T_n = 670$ К.

На рис. 2 представлены электронно-микроскопические изображения пленок при T_n 570 (рис. 2а) и 720 К (рис. 2б). Из анализа микрофотографий следует, что для морфологии поверхности пленок, синтезированных при 570 К, характерна высокая плотность неоднородностей рельефа, средний размер которых составляет 200 нм. Морфология поверхности пленок при T_n 720 К является однородной, плотной и не содержит видимых дефектов. Средний размер неоднородностей рельефа — 160 нм.

Расхождения в значениях латерального размера неоднородностей рельефа объясняется особенностями используемых методов диагностики морфологии поверхности и, в частности, относительно низкой чувствительностью метода РЭМ к границе зерен.

На рис. 3 приведены сканы поверхности для пленок PbS, полученных при температуре 620 К и соотношениях исходных компонентов $PbCl_2$ и N_2H_4CS 1 : 2 и 1 : 5 соответственно. Из анализа рисунков следует вывод о зависимости характера микроструктуры поверхности пленок от содержания тиомочевинной в распыляемом растворе. Увеличение доли сульфидирующего агента приводит к более плотной упаковке зерен микроструктуры поверхности и менее развитому рельефу. Значения основных параметров морфологии поверхности приведены в табл. 2. Значение шероховатости

и перепада высот меняются в диапазоне от 13.6 до 9.7 нм и от 132.5 до 106 нм соответственно. Следует отметить, что независимо от соотношения компонентов $PbCl_2$ и N_2H_4CS в распыляемом растворе происходит формирование пленок PbS кубической модификации.

Таблица 2. Структурные параметры пленок PbS, полученных из растворов с различным соотношением исходных компонентов ($T_n = 620$ К)

Структурные параметры	Соотношение $PbCl_2$ и N_2H_4CS в распыляемом растворе	
	1:2	1:5
Размер частиц, нм	250	175
Ra, нм	13.6	9.7
Δ , нм	132.5	106
h, нм	58	45

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений в диапазоне температур 570—770 К получены пленки сульфида свинца.

Показана зависимость морфологии поверхности от температуры синтеза. При повышении температуры осаждения происходит формирование

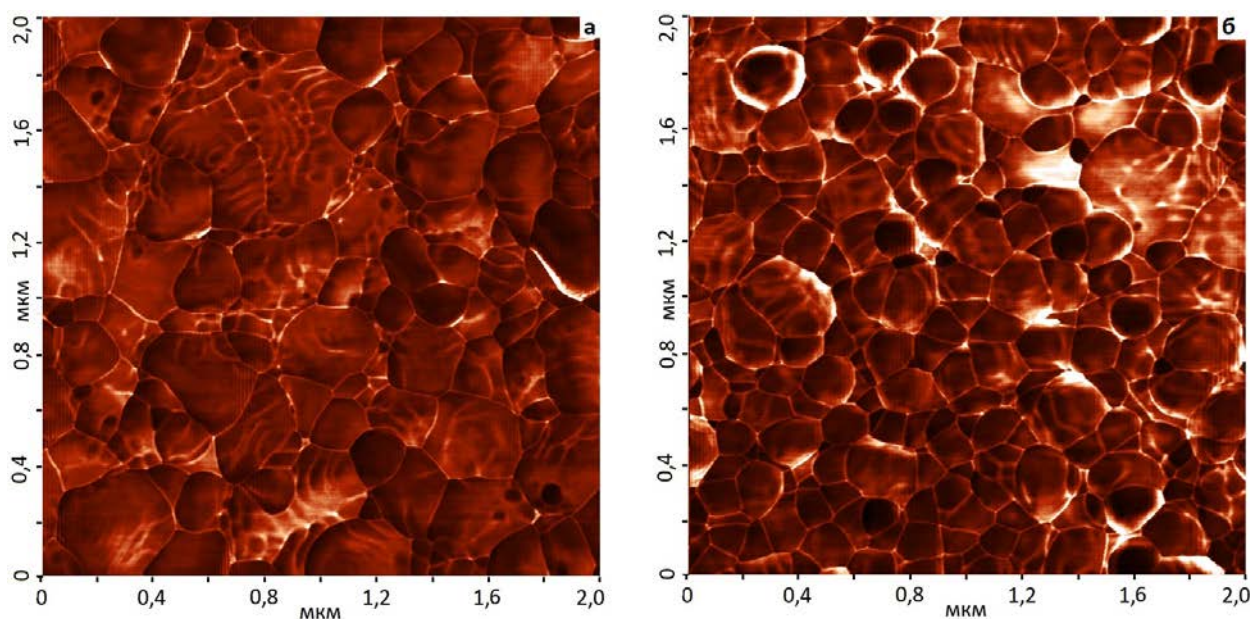


Рис. 3. АСМ – сканы поверхности пленок PbS, синтезированных при 620 К при соотношениях компонентов ($PbCl_2$ и N_2H_4CS) 1 : 2 (а), 1 : 5 (б)

пленок PbS с более совершенной структурой и плотной упаковкой зерен. При этом пленки с наиболее однородной и плотной упаковкой зерен и минимальными значениями перепада высот и шероховатости получены при 670 К.

Установлено, что с повышением концентрации тиомочевины в распыляемом растворе осаждаемые пленки PbS характеризуются более плотной упаковкой зерен микроструктуры поверхности и менее развитым рельефом.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы. (Соглашение № 14. В37.21.0821).

Результаты получены на оборудовании ЦКПНО ВГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алешин А. Н., Любова В. Н., Мандель В. Е. и др. // Оптический журнал. 2004. Т. 71. № 7. С. 19—23.
2. Uhuegbu C. C. // Canadian Journal on Scientific and Industrial Research. 2011. Т. 2. № 6. С. 230—241.
3. Гременок В. Ф., Рудь В. Ю., Рудь Ю. В. и др. // ФТП. 2011. Т. 45. № 8. С. 1084—1089.
4. Семенов В. Н., Наумов А. В. // Вестн. ВГУ. Серия химия, биология. 2000. № 2. С. 50—55.
5. Семенов В. Н., Овечкина Н. М. // ЖПХ. 2011. Т. 84. Вып. 12. С. 1950—1956.
6. Семенов В. Н., Овечкина Н. М., Волков В. В. // Вестник Воронежского государственного университета. Сер.: Химия. Биология. Фармация. 2010. № 2. С. 36—40.
7. Рыков С. А. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур / под ред. В. И. Ильина, А. Я. Шика. С-Пб.: Наука, 2001. 53 с.

Самофалова Татьяна Владимировна — к. х. н., ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, тел.: (4732) 208610, e-mail: TSamofalova@bk.ru

Овечкина Надежда Митрофановна — ассистент кафедры химии, фармацевтический факультет, Воронежская государственная медицинская академия имени Н. Н. Бурденко; e-mail: nadezhda.ovechkina@rambler.ru

Харин Алексей Николаевич — к. ф.-м. н. директор ЦКПНО, Воронежский государственный университет, тел.: (473) 2207548, e-mail: a_kharin@mail.ru

Семенов Виктор Николаевич — д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, химический факультет, Воронежский государственный университет, тел.: (473) 2208610

Samofalova Tatyana V. — Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor of the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: TSamofalova@bk.ru

Ovechkina Nadezhda M. — Assistant Professor of the Department of Chemistry, Pharmaceutical Faculty, Voronezh N. N. Burdenko State Medical Academy; e-mail: nadezhda.ovechkina@rambler.ru

Kharin Alexey N. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Director of the Center of Collective Using the Scientific Equipments, Voronezh State University; tel.: (473) 207548, e-mail: a_kharin@mail.ru

Semenov Victor N. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610.

РАСЧЕТ РАЗМЕРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

© 2013 Н. Ю. Сдобняков, П. В. Комаров, А. Ю. Колосов, Н. В. Новожилов, Д. Н. Соколов,
Д. А. Кульпин

Тверской государственный университет, Садовый пер., 35, 170002 Тверь, Россия
nsdobnyakov@mail.ru

Поступила в редакцию 20.02.2013 г.

Аннотация. На основе температурной зависимости внутренней энергии получены размерные зависимости теплоты плавления нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта. Моделирование осуществлялось методом Монте-Карло, взаимодействие между атомами задавалось многочастичным потенциалом Гупта.

Ключевые слова: теплота плавления, фазовый переход, скин-слой, наночастицы металлов.

ВВЕДЕНИЕ

Малые металлические частицы всегда вызывали повышенный интерес в физике конденсированного состояния [1—3], в том числе из-за появления размерных эффектов их физических и химических свойств. Одной из наиболее актуальных областей исследований в физике и химии в настоящее время являются исследования свободных кластеров и наночастиц, т. е. не находящихся в той или иной конденсированной среде (матрице). Большой научный и практический интерес к исследованию кластеров и наночастиц обусловлен их уникальными свойствами, а также их применением в нанотехнологии [4] для изготовления миниатюрных быстродействующих электронных устройств и систем с большой памятью, нанесения тонких плёнок, получения новых материалов и обработки поверхности [5—7]. Металлические и композитные кластеры и наночастицы также привлекают в последнее время возрастающий интерес также в связи с их использованием в качестве объектов для поиска новых высокотемпературных сверхпроводников [8—10]. Таким образом, использование кластеров и наночастиц для указанных целей предполагает знание их физико-химических свойств, в том числе термодинамических свойств. Для кластеров и наночастиц характерна дискретная структура энергетических уровней. Кроме того, они характеризуются большой величиной отношения поверхности к объёму (т. е. поверхностные атомы имеют меньше соседних атомов и поэтому

они менее связаны и менее ограничены в их тепловом движении) именно поэтому кластеры и наночастицы характеризуются особыми свойствами, которые отличны как от свойств составляющих их отдельных частиц, так и от свойств объёмного вещества. В столь малых системах важную роль играют квантовые, туннельные, а также структурные, размерные и поверхностные эффекты. Поэтому многие свойства и параметры кластеров и наночастиц, в том числе температура и теплота плавления, подвержены влиянию указанных эффектов [11]. Температура и теплота плавления кластеров и наночастиц — важные физические параметры, представляющие большой интерес для научных и практических применений. В то же время определение температуры и теплоты плавления кластеров и наночастиц сталкивается с большими трудностями. Разработанные для определения этих параметров экспериментальные методы более подробно рассматриваются в обзоре [12]. Разработанные методы измерения температуры плавления кластеров (метод дифракции электронов, оптические, калориметрические и масс-спектрометрические методы) позволяют с довольно хорошей точностью определять температуру плавления кластеров. Калориметрические методы и метод ионной масс-спектрометрии позволяют измерять как температуру, так и теплоту плавления кластеров (наночастиц). Причём в этих методах в качестве очень чувствительных калориметров используются сами кластеры.

Фазовый переход твёрдое тело — жидкость в кластерах (наночастицах) более сложный по сравнению с аналогичным переходом в макроскопическом веществе. Наиболее важными результатами исследований фазового перехода твёрдое тело — жидкость в кластерах и наночастицах являются:

— сосуществование двух фаз в определённой области температур в окрестности температуры термодинамического равновесия;

— представление фазового перехода твёрдое тело — жидкость в кластерах как конфигурационного возбуждения;

— возможность существования отрицательной теплоёмкости кластера вблизи точки плавления.

Температура и теплота плавления кластеров уменьшаются с уменьшением их размера. Для небольших кластеров ($N \sim 200$) может наблюдаться сильная зависимость температуры и теплоты плавления от размера, в том числе немонотонный (осциллирующий) характер зависимости [13,14]. Причиной этого является сильная зависимость структуры кластеров от размера, а также тот факт, что кластеры с полностью заполненной электронной и (или) атомной оболочкой («магические» кластеры) имеют значительно более высокую температуру и теплоту плавления, чем кластеры с не полностью заполненными электронными оболочками. При этом теплота плавления некоторых кластеров может превышать таковую для макроскопического образца, что отражает более высокую прочность структуры [15]. Необходимо также отметить, что в отличие от макроскопических систем для кластеров и наночастиц фазовый переход плавление — кристаллизация происходит в некоторой области температур.

В данной работе нами методом Монте-Карло проведено моделирование фазового перехода плавление-кристаллизация для нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта различного размера. Целью настоящей работы является определение

температур плавления и кристаллизации нанокластера, а также теплоты его плавления и соответственно построение их размерных зависимостей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ

При исследовании методами компьютерного моделирования систем, содержащих нейтральные атомы металлов и металлические наночастицы, в частности для определения термодинамических характеристик, необходимо использовать потенциал, адекватно описывающий их взаимодействие. В настоящее время, при расчетах свойств металлических нанокластеров наиболее часто используется потенциал Гупта [16,17]. Как и другие металлические потенциалы потенциал Гупта является многочастичным и зависит от локальной плотности.

Значение полной потенциальной энергии наночастиц, содержащей A атомов металла в случае использования потенциала Гупта дается выражением:

$$U = \sum_{i=1}^A \left(\frac{\sum_{j=1, i \neq j}^A \vartheta \exp(-P(\frac{r_{ij}}{D} - 1)) - \sqrt{\sum_{j=1, i \neq j}^A \zeta^2 \exp(-2 \cdot Q(\frac{r_{ij}}{D} - 1))}}{2} \right), \quad (1)$$

где r_{ij} — расстояние между парой атомов с номерами i и j . Параметры потенциала $\vartheta, P, D, \zeta, Q$ атомов золота, меди, алюминия и кобальта взяты из работ [17—19] (см. Таблицу 1). Для моделирования эволюции наночастиц при изменении их температуры и диаметра была использована расчетная схема, применявшаяся нами ранее [20], построенная на основе алгоритма Метрополиса [21]. Изложим кратко основные детали построения случайных конфигураций наночастиц.

Таблица 1. Значения параметров потенциалов Гупта

Параметры	Au [17]	Cu [17]	Al [18]	Co [19]
ϑ , эВ	0,206	0,0855	0,1221	0,0950
P	10,229	10,960	8,612	11,604
D, Å	2,884	2,556	2,8637	2,497
ζ , эВ	1,790	1,224	1,316	0,0950
Q	4,036	2,278	2,516	2,286

При построении атомистической модели наночастиц диаметра D был использован следующий алгоритм:

1) строится гранецентрированная кубическая решетка большого размера с длиной ребра элементарной ячейки и углом между ребрами 90° ;

2) выбираются координаты тех атомов, которые целиком принадлежат сфере диаметра D . Такой алгоритм неизбежно приводит к появлению ограниченных наночастиц.

В большом каноническом ансамбле случайное смещение, выбранного случайным образом i -го атома золота, из некоторого «старого» положения \mathbf{O} в «новое» \mathbf{N} определяется вероятностью перехода

$$P(\mathbf{O} \rightarrow \mathbf{N}) = \min \{1, \exp(\Delta U / k_B T)\}, \quad (2)$$

где ΔU — разность полных энергий (1), соответствующих двум положениям \mathbf{O} и \mathbf{N} . Периодические граничные условия к ячейке моделирования не применялись. Поскольку нас интересовало поведение только одной наночастицы, размер ребра ячейки моделирования L выбирался значительно большим по отношению к размеру изучаемой частицы ($D/L = 10$).

В случае нагревания нанокластера было выполнено 10^5 МК — макрошагов расчётной схемы (отнесённых на каждый силовой центр) и в случае охлаждения наночастицы — 10^6 МК. При этом 90% из них отводилось на уравнивание системы, которое определялось стабилизацией внутренней энергии (1). Шаг температуры и в том и другом случае был выбран $\sim 7\text{K}$, это позволяло системе плавно переходить из одного состояния в другое. Далее происходил расчёт средней внутренней энергии кластера в зависимости от температуры. По скачку калорической кривой $U(T)$ определялся фазовый переход первого рода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе были получены калорические кривые для нанокластеров золота [22], алюминия, меди и кобальта. Характерный вид таких зависимостей представлен на рис. 1 для нанокластера алюминия. Для нахождения величины молярной теплоты плавления использовалось очевидное соотношение:

$$H(r) = k_B N_A \Delta U, \quad (3)$$

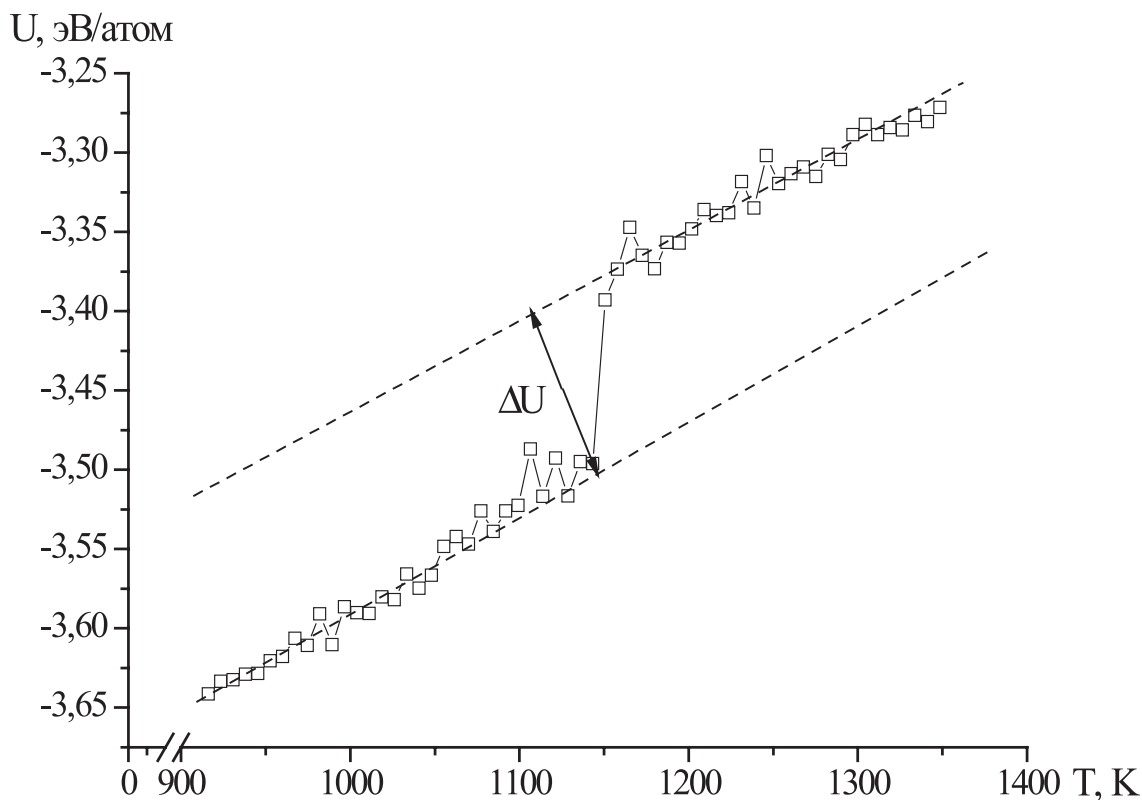


Рис. 1. Характерный вид скачка потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров вблизи точки фазового перехода

где k_B — постоянная Больцмана, N_A — число Авогадро, ΔU — энергия, необходимая для разрушения кристаллической структуре при температуре соответствующей началу плавления [13], $r \sim N^{1/3}$.

Для нанокластеров металлов можно говорить о наличие гистерезиса температур плавления и кристаллизации [23, 24]. На рис. 2—5 представлены размерные зависимости молярной теплоты плавления для нанокластеров золота, алюминия, меди и кобальта.

Рассмотрим существующие аналитические выражения для теплоты испарения, которыми описываются экспериментальные кривые для наночастиц. В частности в одной из первых экспериментальных работ [25] методом микрокалориметрии наблюдалось нелинейное уменьшение теплоты плавления при одновременном понижении температуры плавления для наночастиц металлов (олова). В работе [26] понижение температуры плавления наночастиц олова регистрировалось при помощи дифракции рентгеновских лучей. В более поздней работе [27] тем же методом измерена размерная зависимость скрытой теплоты плавления H для наночастиц In (размер 1—10 нм), конденсированных на подложку SnN . Получено, что

величина H уменьшается от 30 Дж/г для частиц радиусом 10 нм до 10 Дж/г при размерах порядка 1,5 нм. Характерно, что полученная зависимость $H(r)$ равно как и зависимость $T_{melt}(r)$ близка к линейной в координатах $H(r) - 1/r$.

В работе [28] использовался достаточно упрощенный, однако позволяющий сделать качественные выводы, подход для теоретического описания размерной зависимости температуры плавления и ее связи с размерной зависимостью температуры кристаллизации:

$$T_c(r) = T_m(r) - \Delta T(r), \tag{4}$$

где $\Delta T(r)$ — размерная зависимость температуры переохлаждения («undercooling temperature»), которая определяется как

$$\Delta T(r) = \Delta T^{bulk} H(r) / H^{bulk}. \tag{5}$$

Здесь $\Delta T^{bulk}(\infty) = 0$, $2T_m^{bulk}$ [29], $H(r)$, H^{bulk} — размерная зависимость и макроскопическое значение теплоты плавления. Таким образом, в первом приближении размерные зависимости для теплоты плавления и температуры плавления для нанокластеров должны совпадать по виду. Однако, важно

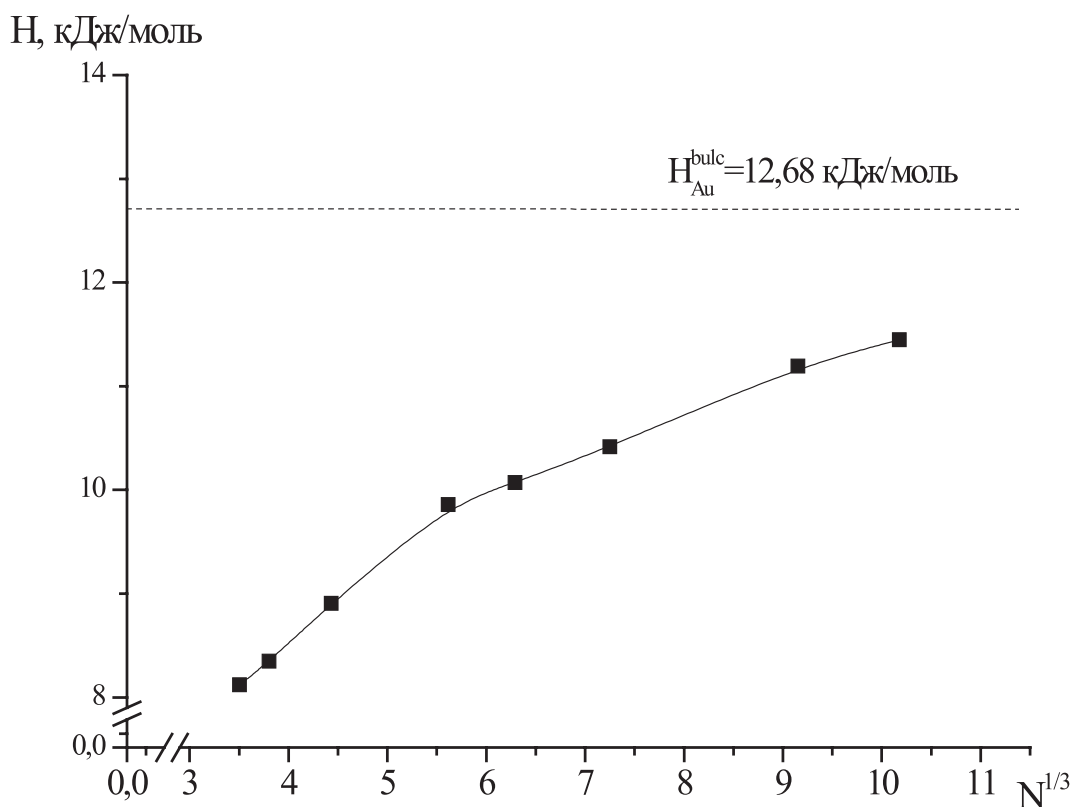


Рис. 2. Размерная зависимость молярной теплоты плавления нанокластеров золота

отметить в рамках приближения «скин-слоя» [29], определяющее влияние на вид размерной зависимости теплоты плавления будет оказывать величина скин-слоя δ (здесь $r_0 = (3-d)a$ — характерный размер объекта, d — размерность объекта, a — эффективный диаметр):

$$\begin{aligned} H(r)/H^{bulk} = \\ = T_m(r)/T_m^{bulk} \left[1 - ((r + \delta)/r_0 - 1)^{-1} \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Анализируя размерные зависимости молярной теплоты плавления для нанокластеров золота, алюминия, меди и кобальта (рис. 2—5) с использованием результатов работы [30] о характере взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц для ряда металлов можно сделать вывод о том, что в большинстве случаев (исключая кластера магическим числом атомов) теплота плавления наночастиц уменьшается с уменьшением их размера. При этом вид размерной зависимости теплоты плавления в достаточно грубом приближении может быть описан соотношениями вида [31]:

$$H(r) = H^{bulk} [1 - t/r]^3, \quad (7)$$

здесь параметр t по своему смыслу близок к величине скин-слоя δ , но авторы работы [31] подбирали его для совпадения расчетных значений с экспериментальными данными.

Однако на наш взгляд аналитические выражения, полученные в работах [27, 32], более адекватно описывают размерные зависимости теплоты плавления, учитывая в качестве параметров модели величину скин-слоя δ , размерную зависимость энтропии плавления, характерную размерность системы (наночастицы, нанотрубки, нанопленки), а также колебательные свойства нанокластеров в области плавления. Таким образом, последовательный учет всех вышеперечисленных факторов может объяснить получаемое при моделировании не достаточно плавное поведение размерных зависимостей теплоты плавления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные нами расчеты размерных зависимостей теплоты плавления нанокластеров металлов на основе анализа температурной зависимости потенциальной части внутренней энергии в дальнейшем позволят более обоснованно подтвердить правомерность термодинамического рассмотрения проблемы взаимосвязи размерных зависимостей

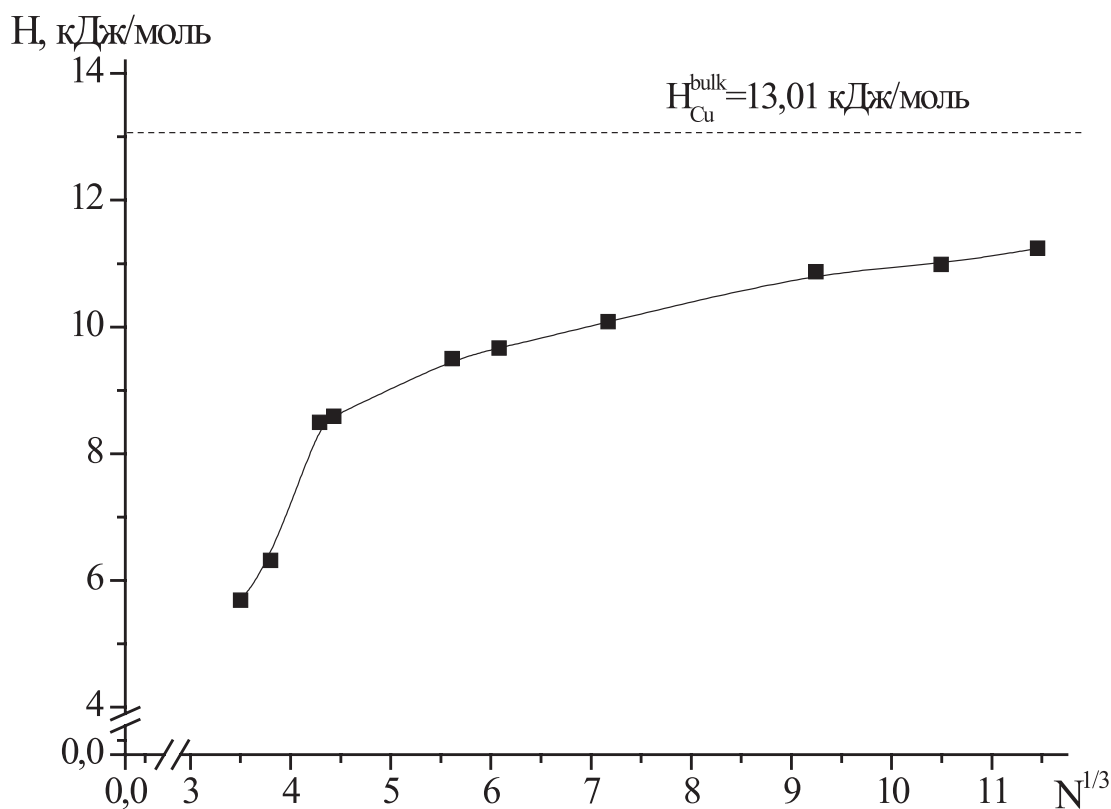


Рис. 3. Размерная зависимость молярной теплоты плавления нанокластеров меди

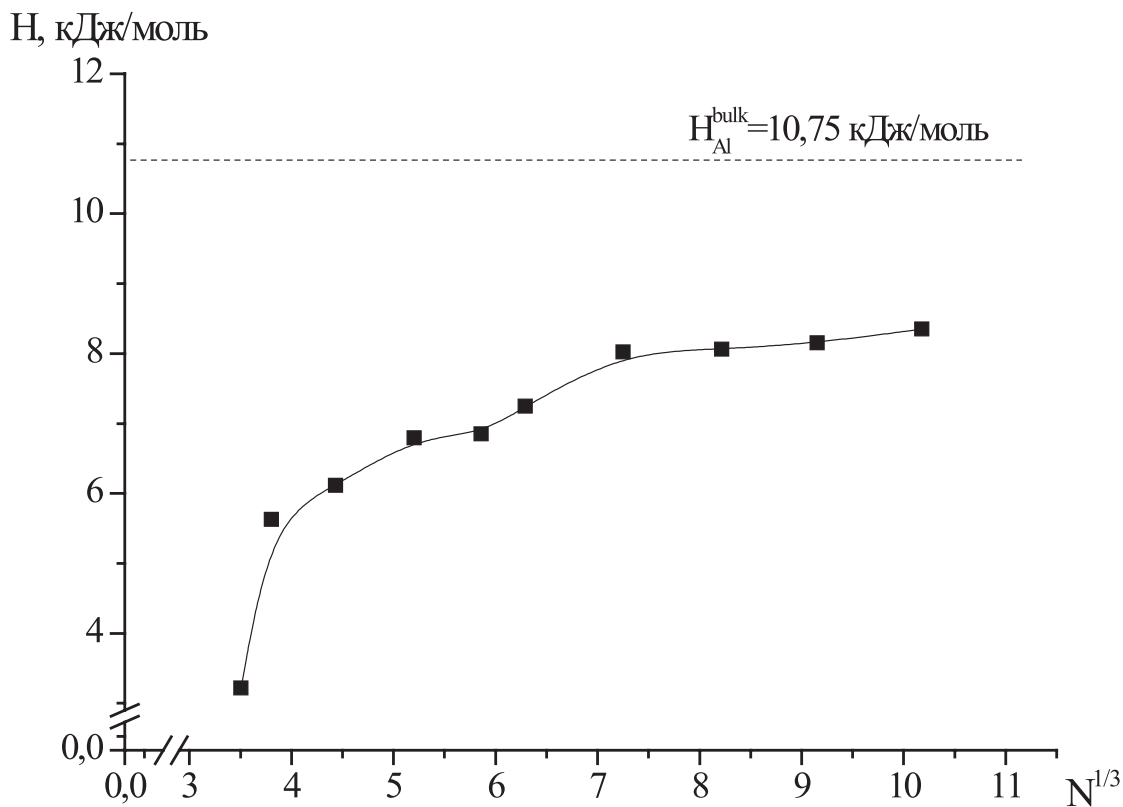


Рис. 4. Размерная зависимость молярной теплоты плавления нанокластеров алюминия

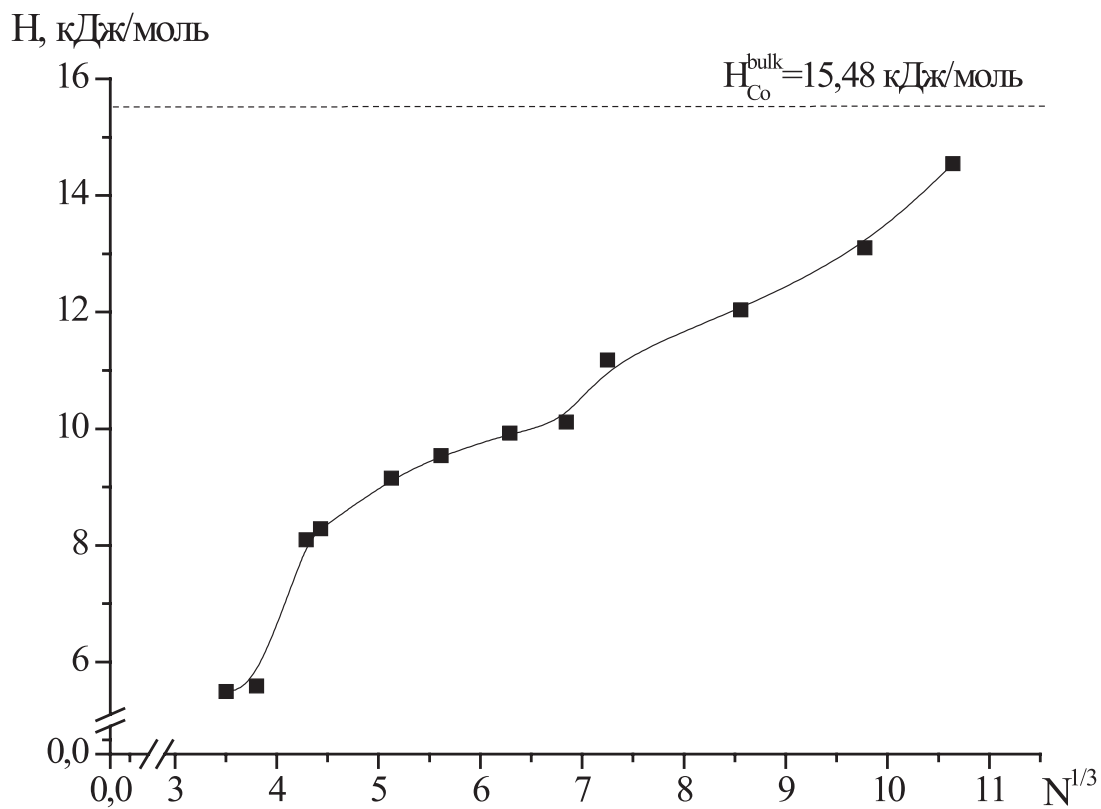


Рис. 5. Размерная зависимость молярной теплоты плавления нанокластеров кобальта

температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц [30, 33, 34]. Кроме того, учет соответствующих размерных зависимостей теплоты плавления, температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц позволит провести более глубокий анализ результатов моделирования процесса коалесценции методом Монте-Карло с использованием потенциала Гупта [35, 36]. В частности, установить зависимость температурных границ коалесценции нанокластеров металлов в зависимости от расстояния между частицами, а также возможно обосновать полученные расчетные зависимости двугранных углов манжеты от величины расстояния между нанокластерами в начальной конфигурации и корректно оценить размерную зависимость энергии границы нанокластера к поверхностной энергии.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ (проект № 12-03-31593-мол-а и 13-03-00119).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК:

1. *Ненуйко С. А.* Физические свойства малых металлических частиц. Киев: Наукова думка, 1985. 216 с.
2. *Петров Ю. И.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 367 с.
3. *Нагаев Э. Л.* // Успехи физических наук. 1992. Т. 162. № 9. С. 49—124.
4. *Edelstein A. S., Cammarata R. C.* Nanomaterials: Synthesis, properties, and applications. London: Institute of Physics Publishing, 1998. 596 p.
5. *Jauho A. P., Buzaneva E. V.* Frontiers in nanoscale science of micron/submicron devices. NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences. Kluwer Academic Publishers, 1995. V. 328. 554 p.
6. *Смирнов Б. М.* // Успехи физических наук. 2003. Т. 173. № 6. С. 609—648.
7. *Макаров Г. Н.* // Успехи физических наук. 2006. Т. 176. № 2. С. 121—174.
8. *Moro R., Yin S., Xu X., Heer W. A.* // Physical Review Letters. 2004. V. 93. № 8. P. 086803—1—086803—4.
9. *Andersen K. E., Kumar V., Kawazoe Y., Pickert W. E.* // Physical Review B. 2006. V. 73. № 12. P. 125418—1—125418—14.
10. *Xu X., Yin S., Moro R., Liang A., Bowlan J., Heer W. A.* // Physical Review B. 2007. V. 75. № 8. P. 085429—1—085429—6.
11. *Макаров Г. Н.* // УФН. 2008. Т. 178. № 4. С. 337—376.
12. *Макаров Г. Н.* // УФН. 2010. Т. 180. № 2. С. 185—207.
13. *Schmidt M., Kusche R., von Issendorff B., Haberland H.* // Nature. 1998. V. 393. P. 238—240.
14. *Kusche R. et al* // European Physics Journal D. 1999. V. 9. № 1—4. P. 1—4.
15. *Breaux G.A et al* // Physical Review Letters. 2003. V. 91. № 21. P. 215508—1—215508—4.
16. *Gupta R. P.* // Physical Review B. 1981. V. 23. № 12. P. 6265—6270.
17. *Wilson N. T., Johnson R. L.* // Journal of Materials Chemistry. 2002. V. 12. P. 2913—2922.
18. *Cleri F., Rosato V.* // Physical Review B. 1993. V. 48. № 1. P. 22—33.
19. *Zhan L.* // A thesis presented to the University of Waterloo in fulfilment of the thesis requirement for the degree of Doctor of Philosophy in Physics. Waterloo, Ontario, Canada, 2005. 137 p.
20. *Жеренкова Л. В., Комаров П. В., Халатур П. Г.* // Коллоидный журнал. 2007. Т. 69. № 6. С. 753—765.
21. *Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. N., Teller E.* // Journal of Chemical Physics. 1953. V. 21. № 16. P. 1087—1092.
22. *Сдобняков Н. Ю., Комаров П. В., Соколов Д. Н., Самсонов В. М.* // Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 111. № 1. С. 15—22.
23. *Сдобняков Н. Ю., Соколов Д. Н., Самсонов В. М., Комаров П. В.* // Металлы. 2012. № 2. С. 45—54.
24. *Sondergard E. et al* // Surface Science. 1997. V. 388. P. L1115—L1120.
25. *Bachels T., Guntherodt H. J., Schafer R.* // Physical Review Letter. 2000. V. 85. № 6. P. 1250—1253.
26. *Depero L. E., Bontempi E., Sangaletti L., Pagilara S.* // Journal of Chemical Physics. 2003. V. 118. № 3. P. 1400—1403.
27. *Zhang M. et al* // Physical Review B. 2000. V. 62. № 15. P. 10548—10557.
28. *Zhang Z., Li J. C., Jiang Q.* // Journal of Materials Science Letters. 2000. V. 19. P. 1893—1895.
29. *Gladkikh N. T., Neidermayer R., Spiegel K.* // Physica Status Solidi. 1966. V. 15. № 1. P. 181—192.
30. *Сдобняков Н. Ю. и др.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 5. С. 109—112.
31. *Lai S. L. et al* // Physical Review Letters. 1996. V. 77. № 1. P. 99—102.
32. *Zhang Z., Li J. C., Jiang Q.* // Journal of Materials Science Letters. 2000. V. 19. P. 1893—1895.
33. *Сдобняков Н. Ю., Соколов Д. Н., Базулев А. Н., Самсонов В. М., Зыков Т. Ю., Антонов А. С.* // Расплавы. 2012. № 5. С. 88—94.
34. *Соколов Д. Н., Сдобняков Н. Ю., Комаров П. В.* // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. Вып. 3. С. 229—238.
35. *Колосов А. Ю., Сдобняков Н. Ю., Комаров П. В., Соколов Д. Н., Зыков Т. Ю., Хашин В. А.* // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. Вып. 4. С. 129—142.
36. *Сдобняков Н. Ю., Колосов А. Ю., Комаров П. В., Соколов Д. Н., Хашин В. А.* // Мониторинг. Наука и технологии. 2012. № 3 (12). С. 97—106.

Сдобняков Николай Юрьевич — доцент кафедры теоретической физики, Тверской государственной университет; тел.: (4822) 585343 (доб. 106), e-mail: nsdobnyakov@mail.ru

Соколов Денис Николаевич — аспирант кафедры теоретической физики Тверской государственной университет; тел.: (4822) 585343 (доб. 106), e-mail: dnsokolov@mail.ru

Комаров Павел Вячеславович — доцент кафедры теоретической физики, Тверской государственной университет; тел.: (4822) 585343 (доб. 106), e-mail: pv_komarov@mail.ru

Колосов Андрей Юрьевич — аспирант кафедры теоретической физики, Тверской государственной университет; тел.: (4822) 585343 (доб. 106), e-mail: kolosov-au@yandex.ru

Новожилов Николай Владимирович — аспирант кафедры теоретической физики, Тверской государственной университет; тел.: (4822) 585343 (доб. 106), e-mail: nnowhereman@gmail.com

Кульпин Денис Александрович — научный сотрудник кафедры теоретической физики Тверского государственного университета; тел.: (4822) 58-53-43 доб. 106, e-mail: disasoft@mail.ru

Sdobnyakov Nickolay 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

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

Kolosov Andrey Yu. — postgraduate student of Department of the Theoretical Physics, Tver State University; tel.: (4822) 585343 (add. 106), e-mail: kolosov-au@yandex.ru

Novozhilov Nickolay V. — postgraduate student of Department of the Theoretical Physics, Tver State University; tel.: (4822) 585343 (add. 106), e-mail: nnowhereman@gmail.com

Kulpin Denis A. — research assistant of chair of the theoretical physics, Tver State University; phone: (4822) 58-53-43 (add. 106), e-mail: disasoft@mail.ru

СИСТЕМА Ge – Sn – As

© 2013 Г. В. Семенова, Е. Ю. Кононова, Т. П. Сушкова

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 01.06.2013 г.

Аннотация. По результатам рентгенофазового и дифференциально-термического анализа построены $T-x$ диаграммы политермических разрезов GeAs–SnAs и GeAs–Sn₄As₃ системы Ge–Sn–As. Установлено, что разрез GeAs–Sn₄As₃ не является квазибинарным, четырехфазное перитектическое превращение $L + SnAs \leftrightarrow GeAs + Sn_4As_3$ реализуется при температуре 830 К. Квазибинарное сечение GeAs–SnAs представляет фазовую диаграмму эвтектического типа с координатами эвтектической точки 840 К и 20 мол.% GeAs.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, арсенид германия, арсениды олова.

ВВЕДЕНИЕ

Возможность получения многокомпонентных сплавов с различными свойствами достигается варьированием их состава, что невозможно без подробного изучения фазовых диаграмм систем. Характер фазовых равновесий в тройных системах на основе полупроводниковых соединений класса $A^{IV}B^V$ с анионным замещением (Si–As–P, Ge–As–P) изучен достаточно подробно [1]. Также в литературе имеются данные о диаграммах состояния тройных систем типа $A^{IV}-C^{IV}-B^V$, например, Ge–Si–As [2–3]. Дальнейшее исследование фазовых равновесий в трехкомпонентных системах с катионным замещением остается актуальным.

Цель настоящей работы состояла в анализе характера фазовых равновесий в трехкомпонентной системе Ge–Sn–As, а также в экспериментальном исследовании политермических сечений GeAs–Sn₄As₃ и GeAs–SnAs методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа и построении их $T-x$ диаграмм.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Ge–Sn–As

Поскольку в системах Sn–As и Ge–As существуют по две промежуточные фазы, а германий и олово образуют систему эвтектического типа с точкой эвтектики, близкой по составу и температуре к чистому олову, в тройной системе Ge–Sn–As возможно присутствие семи твердых фаз. При анализе фазовых равновесий следует учесть, что арсенид олова Sn₄As₃ разлагается по перитектиче-

ской схеме, поэтому сечения, проходящие через фигуративную точку этого соединения, не являются квазибинарными.

Триангуляцию тройной системы можно осуществить с помощью политермических сечений, проходящих через фигуративные точки конгруэнтно плавящихся фаз SnAs, GeAs₂ и GeAs, а также индивидуальных компонентов. В системе Ge–Sn–As возможно существование таких стабильных сечений как SnAs–GeAs₂, SnAs–GeAs и одного из двух разрезов Sn–GeAs или Ge–SnAs. Для верной интерпретации экспериментальных данных необходимо предварительно представить возможные схемы равновесий в этой системе.

На рис. 1а приведена одна из возможных схем фазовых равновесий в системе Ge–Sn–As. Вдоль линии e_6E_1 твердый раствор на основе мышьяка (As) участвует в трехфазном эвтектическом равновесии $L \leftrightarrow (As) + SnAs$. С другой стороны, трехфазное эвтектическое равновесие должно существовать вдоль линии e_3E_1 : $L \leftrightarrow (As) + GeAs_2$.

В точке E_1 осуществляется четырехфазное равновесие, причем $t. E_1$ находится внутри треугольника, образуемого фигуративными точками твердых фаз, что говорит об эвтектическом характере этого невариантного превращения: $L \leftrightarrow (As) + GeAs_2 + SnAs$.

Промежуточная фаза GeAs₂ участвует также в двух моновариантных эвтектических процессах: $L \leftrightarrow GeAs_2 + SnAs$ (кривая E_1E_2); $L \leftrightarrow GeAs_2 + GeAs$ (кривая e_4E_2). Соответственно этому в точке E_2 реализуется четырехфазное равновесие, вероятнее всего также эвтектическое $L \leftrightarrow GeAs_2 + GeAs +$

+ SnAs. Ниже по температуре следует трехфазное равновесие с участием жидкости: $L \leftrightarrow SnAs + GeAs$ (кривая e_7E_2). Точка E_2 может находиться за пределами треугольника $GeAs_2 - GeAs - SnAs$, в этом случае политермический разрез $SnAs - GeAs$ не будет квазибинарным. Таким образом, выяснение характера политермического сечения $GeAs - SnAs$ является принципиальным.

Промежуточная фаза Sn_4As_3 в двойной системе олово — мышьяк формируется по перитектической реакции, поэтому из точки p_1 исходит кривая p_1P_1 трехфазного равновесия $L + SnAs \leftrightarrow Sn_4As_3$, за которым следует четырехфазное превращение с участием жидкости и трех твердых фаз: $SnAs, Sn_4As_3$

и $GeAs$. Из схемы, приведенной на рис. 1, видно, что это равновесие должно носить перитектический характер $L + SnAs \leftrightarrow GeAs + Sn_4As_3$. Затем происходит трехфазный процесс $L \leftrightarrow GeAs + Sn_4As_3$ (кривая P_1P_2).

В точке P_2 осуществляется четырехфазное равновесие, ему соответствует плоскость трапеции $Sn_4As_3 - (Ge) - GeAs - P_2$, причем $t. P_2$ находится за пределами треугольника, образуемого фигуративными точками твердых фаз, что говорит о перитектическом характере этого нонвариантного превращения: $L + GeAs \leftrightarrow (Ge) + Sn_4As_3$.

Вдоль линии e_3P_2 расплав находится в равновесии с арсенидом германия $GeAs$ и (Ge) , причем

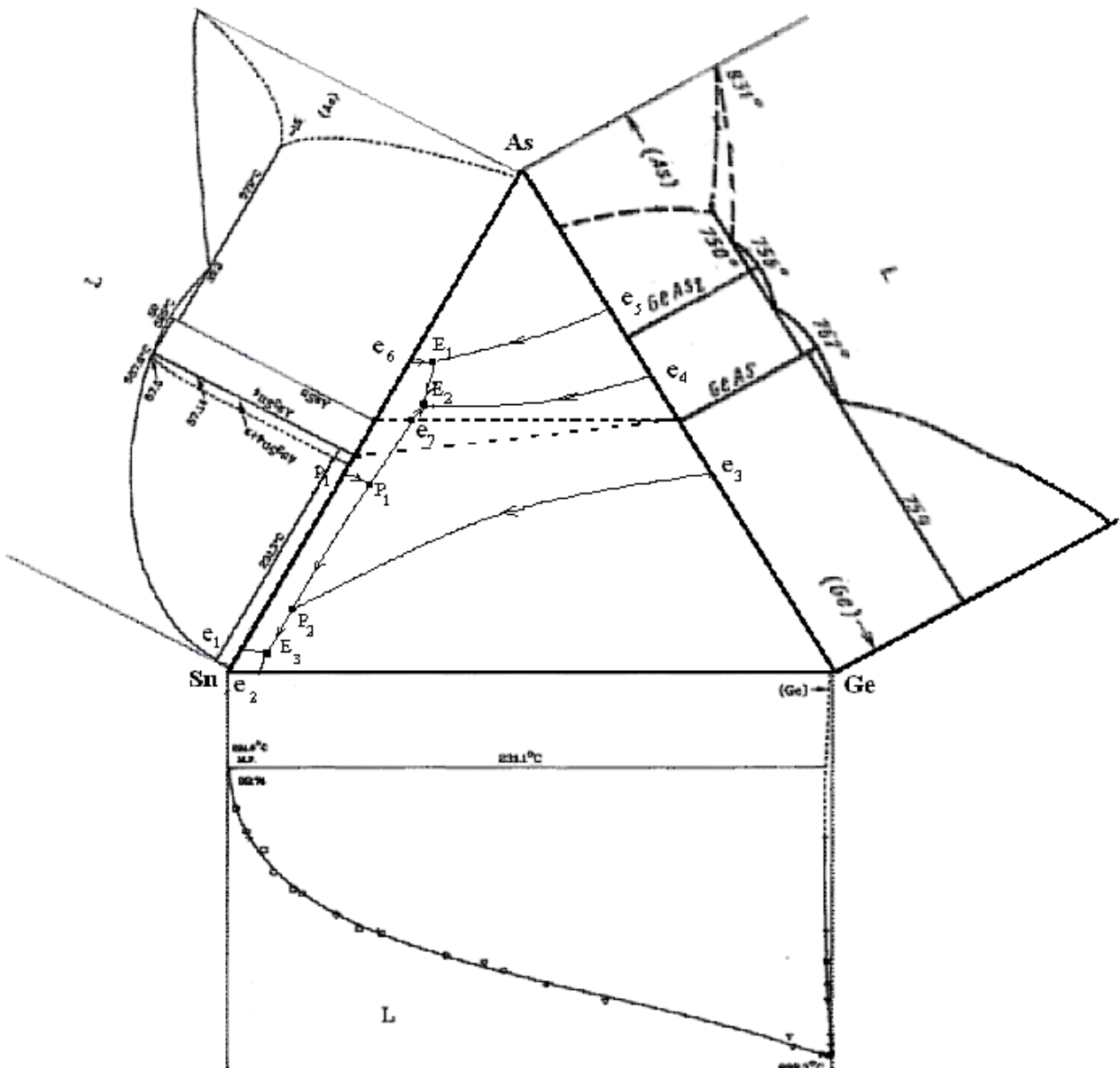


Рис. 1, а Схема фазовых равновесий в системе Ge-Sn-As в случае квазибинарного характера разреза SnAs — GeAs

вид коннодных треугольников указывает на эвтектический характер процесса. Ниже по температуре за ним следует трехфазное равновесие $L \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3 + (\text{Ge})$ (кривая P_2E_3).

В т. E_3 сходятся три кривые P_2E_3 , e_1E_3 и e_2E_3 , и наблюдается эвтектическая кристаллизация $L \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3 + \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{Sn}$.

Рассмотренный вариант предполагает отсутствие других квазибинарных секущих в системе, то есть ситуацию, когда политермические сечения $\text{Sn} - \text{GeAs}$ и $\text{Ge} - \text{SnAs}$ не разделяют пространство фазовой диаграммы ниже разреза $\text{GeAs} - \text{SnAs}$ на более простые частные системы.

На рис. 1б представлена схема равновесий в тройной системе Ge–Sn–As при условии квазибинарного характера сечения Ge — SnAs. В этом случае разрез делит трапецию, образованную фигуративными точками соединений GeAs и SnAs, а также индивидуальных компонентов Sn и Ge, на два треугольника.

В треугольнике GeAs — SnAs — Ge в точке тройной эвтектики E_4 в равновесии находятся четыре фазы: $L \leftrightarrow \text{GeAs} + (\text{Ge}) + \text{SnAs}$, причем в ней сходятся три линии трехфазных равновесий, вдоль которых осуществляются эвтектические моновариантные процессы: $L \leftrightarrow \text{GeAs} + (\text{Ge})$ (кривая e_3E_4);

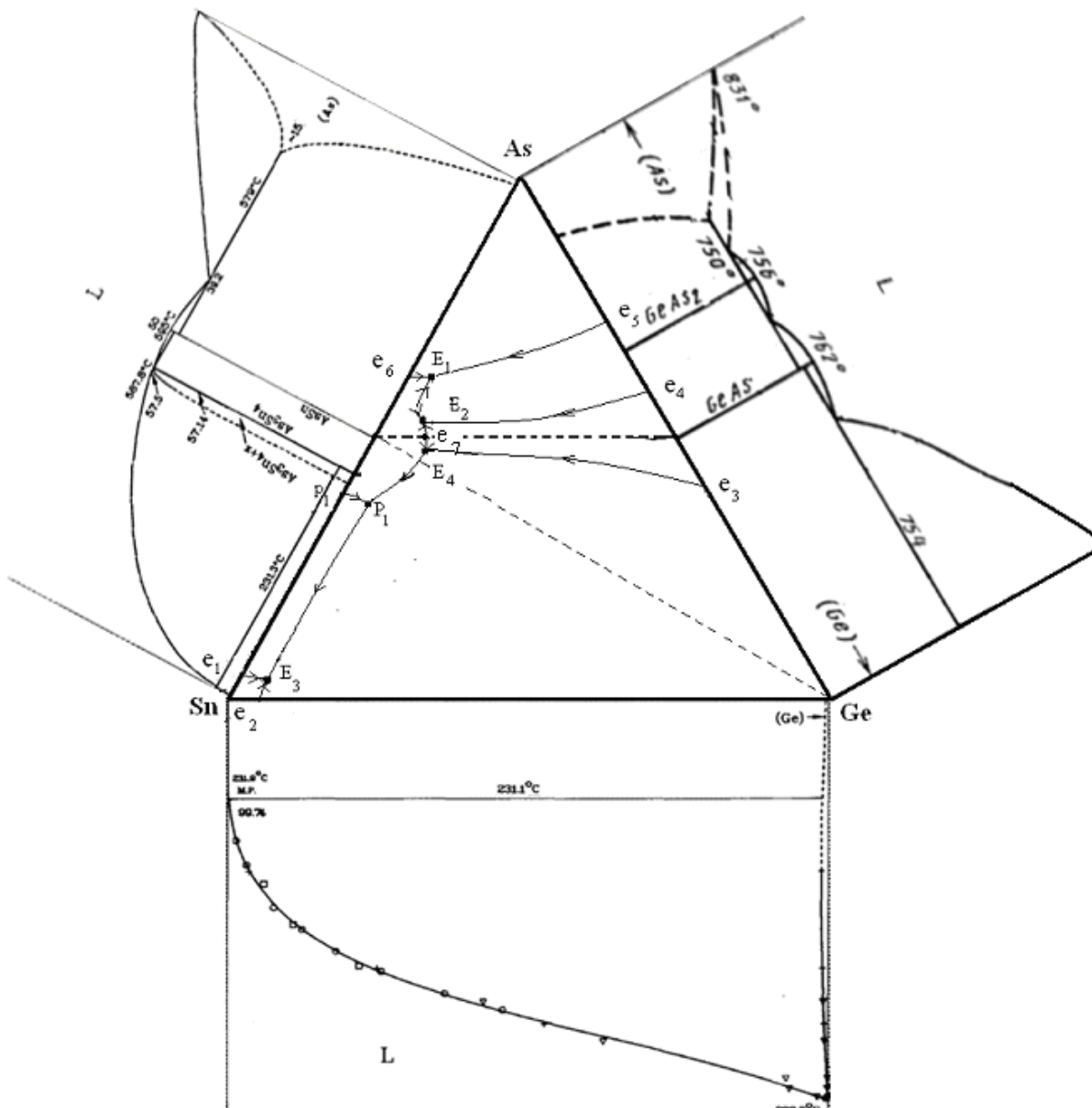


Рис. 1, б Схема фазовых равновесий в системе Ge–Sn–As в случае квазибинарного характера разрезов SnAs — GeAs и Ge — SnAs

$L \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{SnAs}$ (кривая E_2E_4); $L \leftrightarrow (\text{Ge}) + \text{SnAs}$ (кривая P_1E_4).

Во втором треугольнике, образованном фигуративными точками олова, арсенида олова и арсенида германия, присутствует фаза Sn_4As_3 , образующаяся по перитектической схеме. Соответственно этому, в такой частной системе должны реализоваться два четырехфазных равновесия: в т. P_1 происходит перитектическое превращение $L + \text{SnAs} \leftrightarrow \text{Ge} + \text{Sn}_4\text{As}_3$, а в т. E_3 невариантный процесс носит эвтектический характер $L \leftrightarrow \text{Sn} + \text{Ge} + \text{Sn}_4\text{As}_3$.

Как видно из сравнения схем, приведенных на рис. 1а и 1б, в случае квазибинарного характера

сечения $\text{SnAs} - \text{Ge}$ значительную часть поверхности ликвидуса занимает поле первичной кристаллизации германия, в то время как на первой схеме доминировало поле первичной кристаллизации арсенида германия.

Несколько иной характер будут носить процессы в случае, если квазибинарным является разрез, проходящий через фигуративные точки олова и арсенида германия (рис. 1в). Следует предположить, что тогда на фазовой диаграмме сечения должна существовать точка четырехфазного равновесия E_7 , причем скорее всего по составу она будет смещена в область большого содержания олова. Учитывая,

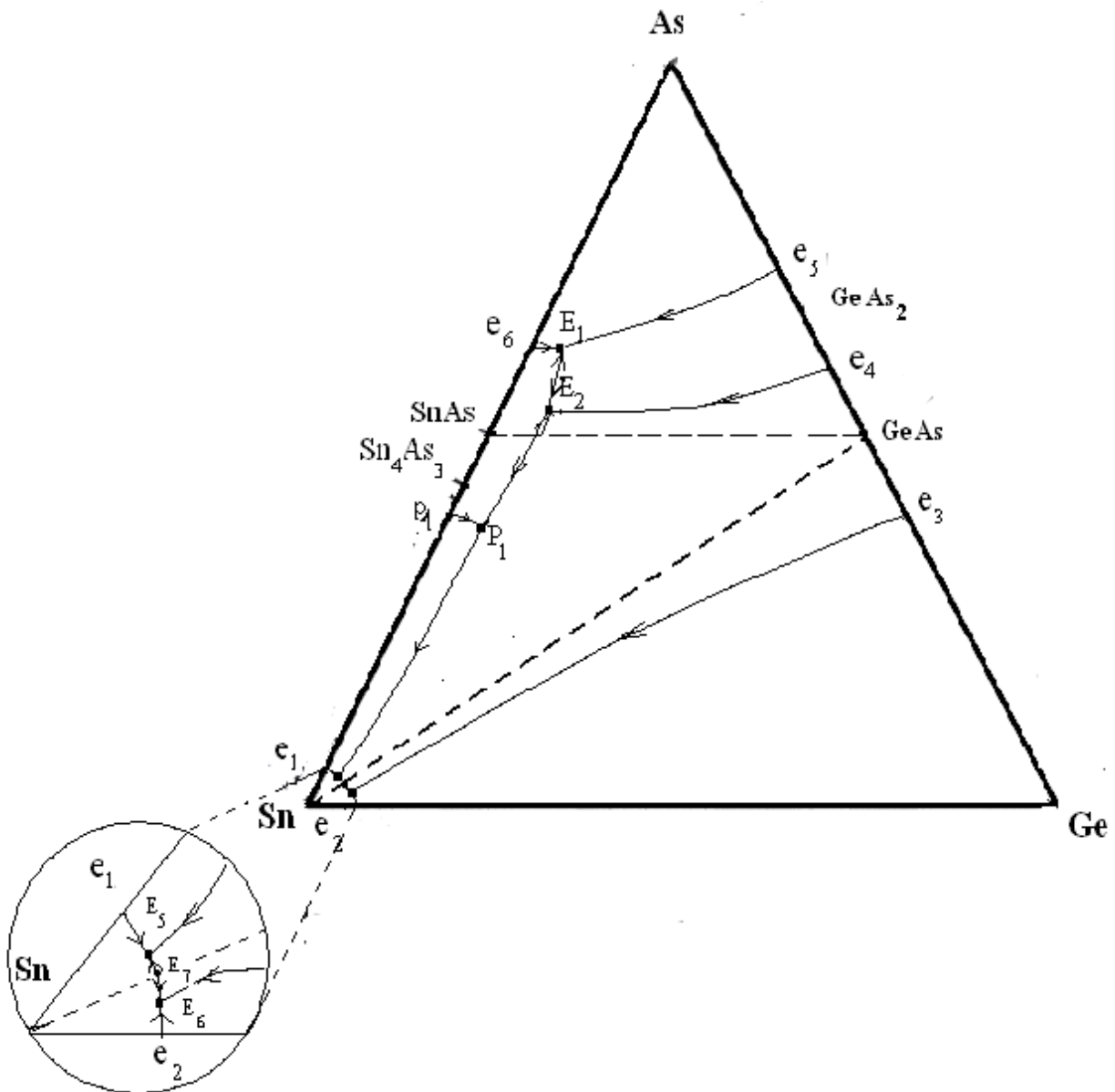


Рис. 1, в Схема фазовых равновесий в системе Ge-Sn-As в случае квазибинарного характера разрезов $\text{SnAs} - \text{GeAs}$ и $\text{Sn} - \text{GeAs}$

что в системах Ge — Sn и Sn — As эвтектические точки со стороны олова вырождены, можно ожидать, что и координаты точек E_5 и E_6 будут реализованы в богатой оловом области составов.

В т. E_5 имеет место эвтектическая кристаллизация трех твердых фаз $L \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{Sn} + \text{Sn}_4\text{As}_3$, а в т. E_6 должен наблюдаться процесс $L \leftrightarrow \text{Sn} + \text{Ge} + \text{GeAs}$, также эвтектического типа. Характер процессов в других неинвариантных точках не отличается от рассмотренных ранее на схеме 1а.

В табл. 1 приведены все возможные четырехфазные и трехфазные равновесия в тройной системе Ge — Sn — As; в реальности в зависимости от характера фазовой диаграммы будут иметь место лишь некоторые из представленных процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Трехкомпонентные сплавы, составы которых соответствуют политемическим сечениям GeAs–Sn₄As₃ и GeAs–SnAs, готовили из предварительно полученных двойных соединений, используя оло-

во марки ОВЧ-000, мышьяк ОСЧ-9-5, очищенный вакуумной сублимацией, поликристаллический зонноочищенный германий ГОСТ 16154-80. Взвешивание осуществляли на весах AR2140 с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ г. Получение образцов проводили однотемпературным методом в толстостенных кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления $5 \cdot 10^{-4}$ ГПа. При синтезе образцов температуру контролировали хромель-алюмелевой термопарой, в качестве измерительного прибора использовали контактный термометр ТК-5.11. Сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу в течение 150 ч при температуре 800—815 К.

Исследование полученных образцов проводили на установке ДТА с программируемым нагревом печи, используя ПИД-регуляторы ОВЕН ТРМ-151 и ТРМ-202. Сигнал, полученный с предварительно отградуированных хромель-алюмелевых термопар, оцифровывался и обрабатывался при помощи компьютерной программы «MasterSCADA». Термографирование проводили со скоростью 5 К/мин,

Таблица 1. Четырехфазные и трехфазные равновесия в тройной системе Ge – Sn – As

Нонвариантные равновесия		Моновариантные равновесия			
Точка	Процесс	Кривая	Процесс	Кривая	Процесс
E_1	$L \leftrightarrow \text{As} + \text{GeAs}_2 + \text{SnAs}$	e_3E_1	$L \leftrightarrow \text{As} + \text{GeAs}_2$	p_1P_1	$\text{SnAs} + L \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3$
E_2	$L \leftrightarrow \text{SnAs} + \text{GeAs} + \text{GeAs}_2$	e_6E_1	$L \leftrightarrow \text{As} + \text{SnAs}$	e_7P_1	$L \leftrightarrow \text{SnAs} + \text{GeAs}$
P_1	$L + \text{SnAs} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3 + \text{GeAs}$	E_1E_2	$L \leftrightarrow \text{GeAs}_2 + \text{SnAs}$	P_1P_2	$L \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3 + \text{GeAs}$
P_2	$L + \text{GeAs} \leftrightarrow (\text{Ge}) + \text{Sn}_4\text{As}_3$	e_4E_2	$L \leftrightarrow \text{GeAs}_2 + \text{GeAs}$	e_3P_2	$L \leftrightarrow \text{GeAs} + (\text{Ge})$
E_3	$L \leftrightarrow (\text{Ge}) + \text{Sn} + \text{Sn}_4\text{As}_3$	e_7E_2	$L \leftrightarrow \text{SnAs} + \text{GeAs}$	P_2E_3	$L \leftrightarrow (\text{Ge}) + \text{Sn}_4\text{As}_3$
E_4	$L \leftrightarrow \text{GeAs} + (\text{Ge}) + \text{SnAs}$	e_1E_3	$L \leftrightarrow \text{Sn} + \text{Sn}_4\text{As}_3$	e_2E_3	$L \leftrightarrow (\text{Ge}) + \text{Sn}$
E_5	$L \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{Sn} + \text{Sn}_4\text{As}_3$	e_3E_4	$L \leftrightarrow \text{GeAs} + (\text{Ge})$	P_1E_4	$L \leftrightarrow (\text{Ge}) + \text{SnAs}$
E_6	$L \leftrightarrow \text{Sn} + (\text{Ge}) + \text{GeAs}$	E_2E_4	$L \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{SnAs}$	e_3E_6	$L \leftrightarrow \text{GeAs} + (\text{Ge})$
		e_2E_6	$L \leftrightarrow (\text{Ge}) + \text{Sn}$	E_6E_7	$L \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{Sn}$
		e_1E_5	$L \leftrightarrow \text{Sn} + \text{Sn}_4\text{As}_3$	P_1E_5	$L \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3 + \text{GeAs}$

печь нагревали до 1073 К. Погрешность определения температуры фазовых переходов методом ДТА не превышала ± 2 К.

Рентгенофазовый анализ осуществляли методом порошка на дифрактометре ARLX'TRA (λ (Cu $K\alpha_1$) = 0,1541 нм, λ (Cu $K\alpha_2$) = 0.1544 нм), где в качестве источника рентгеновского излучения используется Cu рентгеновская трубка с максимальной мощностью 2200 Вт. Для расшифровки полученных дифрактограмм применяли таблицы картотеки JCPDS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа был изучен политермический разрез SnAs — GeAs. Рентгенофазовый анализ позволил установить, что сплавы, состав которых отвечает исследуемому сечению, представляют собой гетерофазную смесь арсенидов германия и олова, при этом каких-либо других фаз не обнаруживается. Образцы подвергали гомогенизирующему отжигу, тем не менее, на дифрактограммах образцов присутствовали линии, характерные как для одной, так и для другой фаз, при этом смещения их, указывающего на образование твердых растворов, практически не наблюдалось.

Исследование методом дифференциально-термического анализа позволило установить, что для всех изученных образцов на термограммах наблюдались два эндотермических эффекта, причем первый реализовался при одной и той же температуре ~ 840 К. Эффекты хорошо воспроизводятся на кривых охлаждения, однако, сплавы исследуемой системы склонны к переохлаждению. Результаты, представленные на рис. 2, показывают, что сечение SnAs — GeAs является квазибинарным и представляет собой диаграмму эвтектического типа с координатами эвтектической точки 840 К и 20 мол.% GeAs.

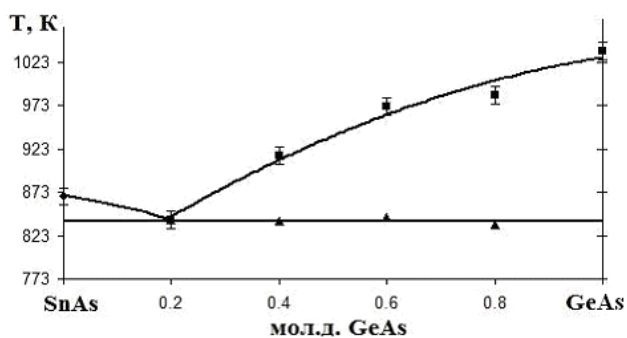


Рис. 2. Т-х диаграмма политермического разреза GeAs—SnAs

Политермический разрез Sn_4As_3 — GeAs проходит через фигуративные точки конгруэнтно плавящегося арсенида германия и арсенида олова, разлагающегося по перитектической схеме. С этой точки зрения, сечение не может быть квазибинарным. В зависимости от схемы фазовых равновесий (рис. 1) оно пересекает различные поля первичной кристаллизации. Как видно из данных, представленных на рис. 1б, линия ликвидуса разреза должна состоять из трех участков, соответствующих первичной кристаллизации GeAs, SnAs и (Ge). Соответственно этому, при комнатной температуре гетерофазная смесь должна состоять из германия, арсенида германия и фазы Sn_4As_3 , образующейся по схеме $L + \text{SnAs} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3$.

При реализации схем, представленных на рис. 1а и 1в, при двух областях первичной кристаллизации арсенидов олова и германия, ниже температуры четырехфазного равновесия должны существовать три твердые фазы — Sn_4As_3 , GeAs, SnAs. На основе результатов рентгенофазового анализа сплавов разреза Sn_4As_3 — GeAs установлено, что для всех составов в твердом состоянии фиксируются именно эти фазы. Рефлексы арсенида олова состава SnAs выражены слабо, в то время как интенсивность линий, отвечающих арсениду германия и Sn_4As_3 , закономерно изменяется в зависимости от состава. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о невозможности осуществления схемы фазовых равновесий, представленной на рис. 1б.

На рис. 3 представлена Т-х диаграмма политермического разреза Sn_4As_3 — GeAs, построенная по результатам термографического исследования. Очевидно, что разрез не является квазибинарным, на нем представлены помимо области существова-

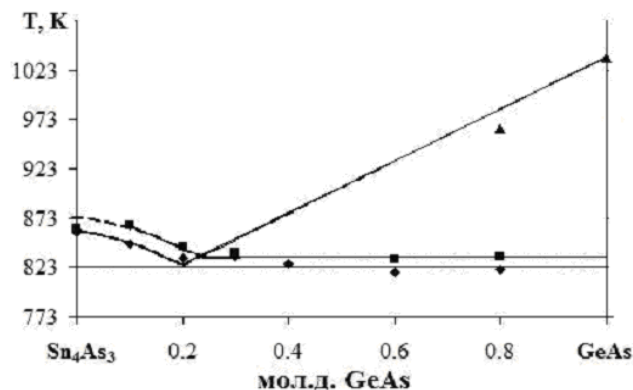


Рис. 3. Т-х диаграмма политермического разреза GeAs— Sn_4As_3

ния жидкой фазы L двухфазные области (L + SnAs) и (L + GeAs), трехфазные области с участием расплава (L + SnAs + Sn₄As₃) и (L + SnAs + GeAs), а также область сосуществования трех твердых фаз (SnAs + Sn₄As₃ + GeAs). Четырехфазное перитектическое превращение реализуется при температуре 830 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам рентгенофазового и дифференциально-термического анализа построены T — x диаграммы политермических разрезов GeAs–SnAs и GeAs–Sn₄As₃ тройной системы Ge–Sn–As. Политермический разрез GeAs–SnAs является квази-

бинарным и представляет фазовую диаграмму эвтектического типа с координатами эвтектической точки 840 К и 20 мол.% GeAs. Разрез Sn₄As₃ — GeAs не является квазибинарным, четырехфазное перитектическое превращение L + SnAs ↔ GeAs + Sn₄As₃ реализуется при температуре 830 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенова Г. В., Гончаров Е. Г. Твердые растворы с участием элементов пятой группы. М.: Изд. МФТИ, 2000. С. 160.
2. Семенова Г. В., Забахидзе Г. Е., Гончаров Е. Г. // Ж. Неорган. Химии. 1997. Т. 42. № 10. С. 1744—1745.
3. Семенова Г. В., Забахидзе Г. Е., Гончаров Е. Г. // Ж. Неорган. Химии. 1998. Т. 43. № 9. С. 1549—1551.

Семенова Галина Владимировна — д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Сушкова Татьяна Павловна — к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Кононова Елена Юрьевна — аспирант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Semenova Galina V. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of the General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Sushkova Tatyana P. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of the General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Kononova Elena U. — postgraduate student, Department of the General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

ВЛИЯНИЕ pH НА СОРБЦИЮ ФОСФАТИДИЛХОЛИНА НА НЕИОНОГЕННОМ СОРБЕНТЕ «СТИРОСОРБ»

© 2013 Л. А. Синяева, А. А. Назарова, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: liliya.sinyaevavsu@mail.ru, common@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 24.05.2013 г.

Аннотация. В настоящей работе нами изучена сорбция фосфатидилхолина на неионогенном сорбенте «Стиросорб», а также показано, какое влияние на сорбцию оказывает изменение pH рабочих растворов. Изучены спектральные характеристики ФХ в УФ свете, доказано, что изменение pH не оказывает влияния на вид УФ-спектра и положение максимума поглощения. Получены изотермы сорбции ФХ на сорбенте «Стиросорб» в различных средах, для интерпретации данных в области низких концентраций фосфатидилхолина была использована модель сорбции Ленгмюра.

Ключевые слова: фосфатидилхолин, Стиросорб, сорбция БАВ.

ВВЕДЕНИЕ

Фосфатидилхолин (ФХ) является биологически активным соединением, играющим огромную роль в человеческом организме. ФХ — один из наиболее важных питательных веществ для поддержания активного состояния печени, основной фосфолипид, циркулирующий в крови, где он является интегральным компонентом липопротеинов. По химическому строению ФХ представляет собой сложный эфир глицерина, фосфорной кислоты, азотистого основания и двух остатков жирных кислот (рис. 1).

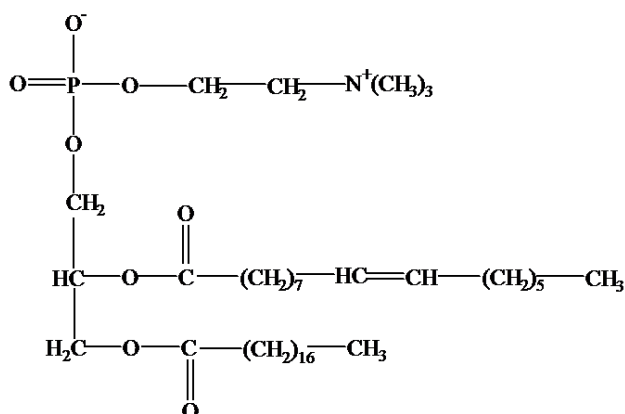


Рис. 1. Фосфатидилхолин (биполярная форма)

К одним из самых перспективных способов выделения биологически активных веществ стоит

отнести сорбционный метод, который позволяет не только выделять фосфолипидную фракцию, но и получать отдельные фосфолипиды из фосфолипидного комплекса с высокой степенью чистоты. Поэтому актуальным является разработка сорбционного способа выделения фосфолипидов из растительных объектов. В связи с нерастворимостью фосфолипидов в воде нами был выбран в качестве растворителя этиловый спирт, а в качестве сорбента — сверхсшитый неионогенный сорбент на основе стирола и дивинилбензола «Стиросорб» МХДЭ-400 ($S_{уд}=440 \text{ м}^2/\text{г}$).

В состав ФХ входят группы, способные к диссоциации: фосфорная кислота и фрагмент холина. Следовательно, ФХ может находиться в различных ионных формах, и pH рабочих растворов, вероятно, будет оказывать значимое влияние на сорбцию исследуемого вещества.

Таким образом, целью настоящей работы явилось изучение влияния pH на сорбцию фосфатидилхолина неионогенным сорбентом «Стиросорб».

ЭКСПЕРИМЕНТ

Наличие в составе ФХ групп, способных к диссоциации, приводит к тому, что в зависимости от pH среды эти вещества будут находиться в различных ионных формах.

Из рис. 2 следует, что ФХ находится преимущественно в форме цвиттер-иона в широком интервале pH (включая также и физиологические значения

pH). В качестве метода определения фосфатидилхолина в растворах нами была выбрана спектроскопия в ультрафиолетовой области. Измерения проводили на приборе СФ-2000. Для установления максимума поглощения хромофорных групп на первом этапе нами были изучены спектры ФХ при различных значениях pH, которые выбирались таким образом, чтобы ФХ находился преимущественно в моноионных формах, то есть в виде цвиттер-иона, аниона (pH 12) и катиона (pH 2).

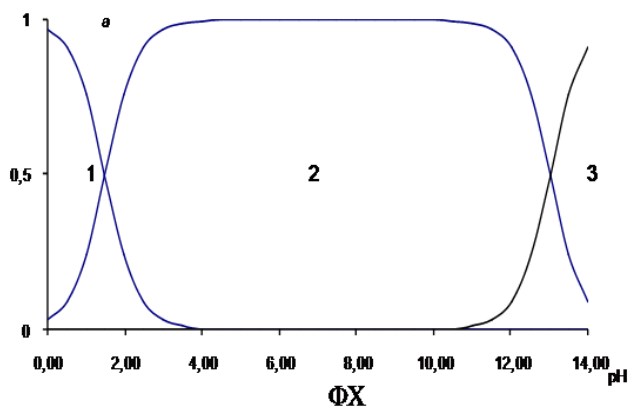


Рис. 2. Характеристика ионных форм ФХ при изменении величины pH: 1 — однозарядный катион; 2 — цвиттер-ион; 3 — однозарядный анион

Как видно из рис. 3, все спектры практически идентичны. Максимум поглощения при 235 нм, соответствующий поглощению групп фосфорной кислоты, не сдвигается при изменении pH, абсолютная величина оптической плотности также практически не меняется. Для количественного определения ФХ нами был выбран максимум при 235 нм [3].

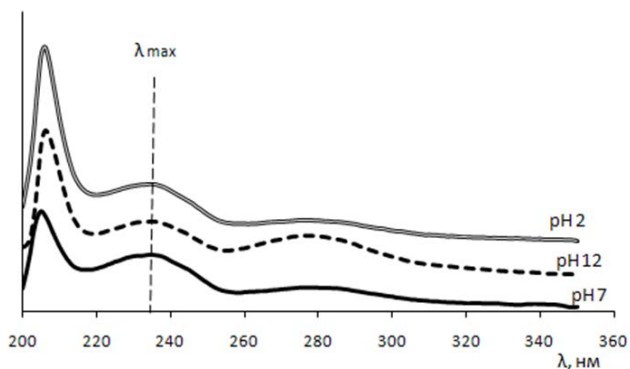


Рис. 3. Сравнительные спектры поглощения ФХ в нейтральной, кислой и щелочной средах

В дальнейшем нами были получены градуировочные графики, которые использовались при ко-

личественном определении концентрации растворов ФХ после сорбции на «Стиросорбе».

Из рис. 4 видно, что все графики линейны, тангенс угла наклона их приблизительно одинаков, следовательно, изменение pH среды не оказывает значимого влияния на оптическую плотность раствора.

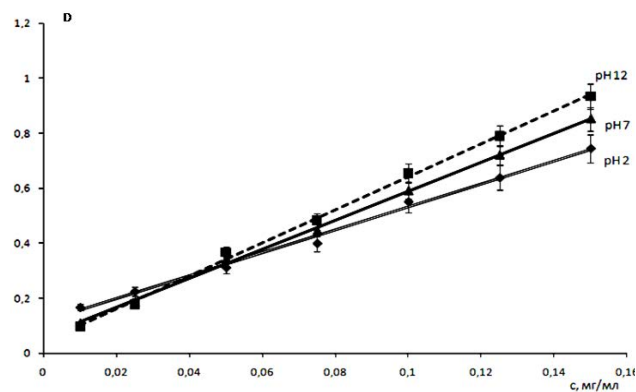


Рис. 4. Градуировочные графики для определения ФХ в щелочных, нейтральных и кислых растворах

Построение изотермы сорбции проводили методом переменных концентраций [4]. В результате исследования были получены изотермы сорбции ФХ неионогенным сорбентом «Стиросорб» при различных значениях pH среды: кислой (pH=2), щелочной (pH=12) и нейтральной (pH=7) (рис. 5).

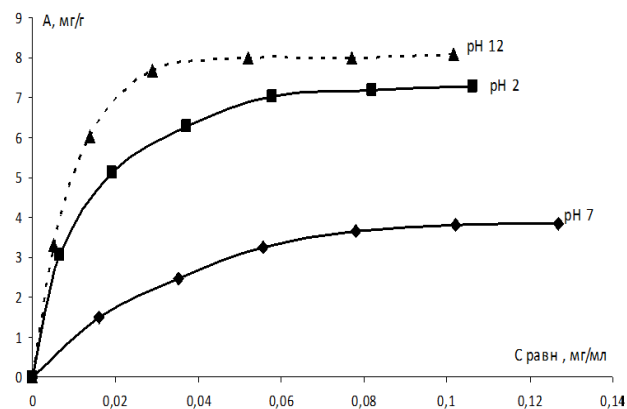


Рис. 5. Изотермы сорбции ФХ в различных средах

Все три кривые имеют аналогичный вид и выходят на плато, свидетельствующий о том, что механизм сорбции исследуемого вещества имеет идентичный характер, разница наблюдается только в величине поглощения. Наиболее сильная сорбция наблюдается в случае щелочного раствора, наименее сильная — в нейтральной среде.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Форма изотерм в области низких концентраций ФХ свидетельствует о мономолекулярном механизме сорбции, описанном Ленгмюром, следовательно, дальнейшая обработка данных была проведена в соответствии с этим механизмом. Экспериментальные результаты по определению изотермы адсорбции обычно обрабатывают с помощью уравнения, записанного в линейной форме [5]:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}K} \cdot \frac{1}{c}, \text{ т. е. уравнение типа } y = b + ax,$$

где A — величина адсорбции; A_{∞} — емкость адсорбционного монослоя или число адсорбционных центров, приходящихся на единицу поверхности или единицу массы адсорбента; K — константа равновесия процесса, характеризующая энергию взаимодействия адсорбента с адсорбатом.

Такая линейная зависимость позволяет графически определить A_{∞} и K .

В данном случае изотерма адсорбции в координатах $c/A = f(c)$ будет представлять собой прямую линию с угловым коэффициентом, равным $1/A_{\infty}$.

Построенные таким образом изотермы представлены на рис. 6.

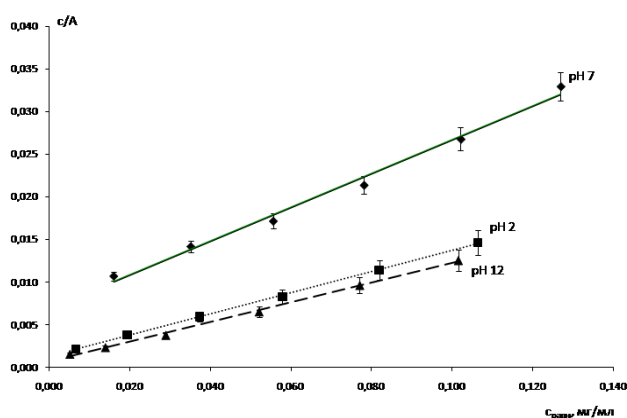


Рис. 6. Изотермы сорбции ФХ в различных средах (линейный вид)

Из рис. 6. видно, что изотерма, соответствующая нейтральной среде и цвиттер-ионной форме ФХ, значительно отличается от двух других, соответствующих кислой и щелочной среде и катионной и анионной форме ФХ соответственно.

Зная A_{∞} и удельную поверхность адсорбента (поверхность единицы массы адсорбента), можно по

приведенному ниже выражению определить площадь, занимаемую одной молекулой адсорбата [6]:

$$S_{\text{yo}} = A_{\infty} N_A \omega_0,$$

где A_{∞} — предельная адсорбция, выражаемая числом молей адсорбата на единицу массы адсорбента; N_A — число Авогадро; ω_0 — площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата.

Данные по значению предельной адсорбции и константы, пропорциональной энергии взаимодействия молекул ФХ с адсорбентом, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Данные по значению предельной адсорбции

pH	A_{∞} , ммоль/г	k	$\omega_0 \cdot 10^{-20}$, м ²
7	6.4	28.71	11.42
2	10.2	95.32	7.17
12	11.5	165.35	6.36

Из данных табл. 1. видно, что значения предельной адсорбции для нейтральной и кислой/щелочной сред значительно отличаются между собой, хотя и являются величинами одного порядка. Следовательно, в щелочной и кислой средах на единицу массы сорбента приходится большее число молекул сорбированного вещества [6].

Этот вывод подтверждается данными по определению площади, занимаемой одной молекулой. Так, сорбированные в щелочной и кислой средах частицы имеют меньшую площадь по сравнению с площадью, занимаемой молекулой ФХ в нейтральной среде. Возможно, это связано с уменьшением размера сорбированных частиц в ионизированной форме и их внутренней координацией по сравнению с биполярным ионом.

В описанных ранее работах [7] показано, что сорбция фосфолипидов на Стиросорбе происходит за счет гидрофобных взаимодействий неполярных остатков двух жирных кислот и матрицы сорбента, что доказывают приведенные в указанной работе ИК-спектры. Следовательно, молекулы ФХ ориентированы неполярными «хвостами» к поверхности сорбента, тогда как полярные «головы» находятся в растворе. Изменение pH не оказывает значимого воздействия на остатки жирных кислот, а влияет лишь на фосфорную кислоту и соединенный с ней фрагмент холина. Можно предположить, что пло-

щадь, занимаемая одной молекулой ФХ, определяется размерами полярных фрагментов, а не жирных кислот, так как эта площадь изменяется с изменением pH растворов и уменьшается в случае ионизированных фрагментов. Это связано с упорядочиванием полярных частей и их координированием в фазе сорбента.

Для подтверждения сделанных ранее выводов были получены ИК-спектры ФХ, сорбированного на «Стиросорбе» при различных значениях pH рабочих растворов. На рис. 7 представлены ИК-спектры чистого ФХ и ФХ, сорбированного на Стиросорбе в нейтральной среде.

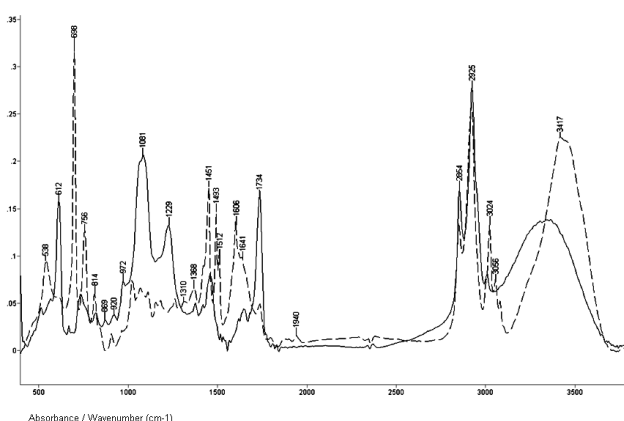


Рис. 7. ИК-спектры чистого ФХ и ФХ, сорбированного на неионогенном сорбенте «Стиросорб» (---- ФХ_{сорб}; — ФХ_{чист}); pH 7)

Присутствие в составе фосфолипидов связей $-CH_2$, $-C=C-$, $-P-O^-$, $-P=O$, $-C=O$, $-N-H$, приводит к появлению соответствующих полос поглощения на ИК-спектрах. Для ФХ характеристической является полоса поглощения при 972 см^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям группы $-N^+(CH_3)_3$.

Из рис. 7 видно, что на спектре ФХ, сорбированного на «Стиросорбе», появляются дополнительные максимумы при 1107 см^{-1} , что соответствует поглощению группы фосфорной кислоты $-P-O^-$, а также при 1181 см^{-1} — поглощение группы $-P-O-C$. Все эти группы присутствуют в структуре ФХ в полярной части. Также наблюдаются новые максимумы, соответствующие карбонильной группе (1709 см^{-1}) и холиновой группировке (1419 см^{-1}). Однако вышеприведенные данные свидетельствуют лишь о наличии в образце молекул ФХ. Механизм сорбции за счет взаимодействия гидрофобных участков в структуре ФХ с сеткой сорбента можно подтвердить по смещению полос поглощения ме-

тильных и метиленовых фрагментов (2922 — 2854 ; 3021 — 3005 ; 3420 — 3311 см^{-1}). Сдвиг этих полос в спектре сорбированного ФХ может говорить о возникновении новых дополнительных взаимодействий, хотя малая величина сдвига характеризует его слабое влияние. Из сравнения ИК-спектров чистого ФХ и ФХ, сорбированного на «Стиросорбе» в различных средах, видно, что величина сдвига остается неизменной при изменении pH среды. Следовательно, pH рабочих растворов не оказывает влияния на механизм сорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены спектральные характеристики ФХ в УФ свете, доказано, что изменение pH не оказывает влияния на вид УФ-спектра и положение максимума поглощения. Построены градуировочные графики ФХ в нейтральной, кислой и щелочной средах, показано, что графики имеют практически одинаковый угол наклона, следовательно, pH среды незначительно влияет на определение ФХ.

Получены изотермы сорбции ФХ на сорбенте «Стиросорб» МХДЭ-400 при различных значениях pH, для интерпретации данных в области низких концентраций фосфатидилхолина была использована модель сорбции Ленгмюра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Преображенский Н. А., Евстигнеева Р. П. Химия биологически активных природных соединений. М., 1976. С. 320—334
2. Филиппович Ю. Б. Основы биохимии: Учебник для студ. хим. и биол. специальностей пед. ин-тов. М.: Высшая школа, 1985. 502 с.
3. Арутюнян Н. С., Корнена Е. П. Фосфолипиды растительных масел. М.: Агропромиздат, 1986. С. 3—105.
4. Самсонов Г. В., Тростянская Е. Б., Елькин Г. Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л., 1969. С. 264—265.
5. Синяева Л. А., Назарова А. А., Селеменев В. Ф. Изучение влияния pH на сорбцию фосфатидилхолина на неионогенном сорбенте «Стиросорб». // Материалы IV Международной конференции «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья». Белгород, 2012 г.
6. Синяева Л. А., Назарова А. А., Селеменев В. Ф. Изучение влияния pH на сорбцию фосфатидилхолина на неионогенном сорбенте «Стиросорб». // Сборник материалов XIII Международной конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов» (ИОНИТЫ-2011). Воронеж, 2011 г.
7. Сафонова Е. Ф. Выделение и изучение фосфолипидов масла семян амаранта. // Дис. ... на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. М., 2004 г.

Синяева Лилия Александровна — аспирант кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, тел.: (4732) 208932, e-mail: liliya.sinyaevavsu@mail.ru

Назарова Александра Александровна — ассистент кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, тел. (4732) 208932, e-mail: march_rabbit@list.ru

Селеменев Владимир Федорович — д. х. н., профессор, заведующий кафедрой аналитической химии, Воронежский государственный университет; e-mail: common@chem.vsu.ru

Sinyaeva Liliia A. — postgraduate of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: liliya.sinyaevavsu@mail.ru

Nazarova Aleksandra A. — Assistant of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, tel.: (4732) 208932, e-mail: march_rabbit@list.ru

Selemenov Vladimir F. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: common@chem.vsu.ru

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ АНИЗОТРОПНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛАСТИН И ПЛЕНОК

© 2013 В. В. Филиппов¹, Н. Н. Поляков¹, Е. Н. Бормонтов²

¹Липецкий государственный педагогический университет, ул. Ленина, 42, 398020 Липецк, Россия

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: wwfilippow@mail.ru

Поступила в редакцию 01.04.2013 г.

Аннотация. Представлен быстрый способ определения компонент тензора удельной электропроводности тонких полупроводниковых пластин на основе известного четырехзондового метода. Предложенный метод теоретически обоснован путем решения соответствующих краевых задач электродинамики, отличается простотой измерений и расчётов, не требует применения сложной аппаратуры, выполнен учет граничных условий.

Ключевые слова: анизотропный полупроводник, пленка, распределение потенциала, электропроводность.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время подробно разработаны методы измерения характеристик полупроводниковых материалов, не обладающих анизотропией физических свойств [1, 2]. В то же время в современной электронике все большее применение находят перспективные полупроводниковые соединения типа A_2B_5 и A_2B_6 [3, 4]. В кристаллах данных систем из-за сложности строения решеток наблюдается анизотропия электрических, термоэлектрических и гальваномагнитных свойств. В ряде случаев наблюдается стимулированная анизотропия электрических свойств у атомарных полупроводников под давлением или под влиянием внешнего поля [5, 6]. В связи с этим разработка методов исследования характеристик анизотропных полупроводников становится все более актуальной.

В данной работе предложена методика измерений компонент тензора удельной электропроводности анизотропных пластин и пленок четырехзондовым методом с линейным расположением зондов, проведена оценка применимости данного метода и погрешности измерений.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДИКИ

Первоначально определим распределение потенциала при зондовых измерениях на постоянном токе. В установившемся режиме при отсутствии

источников и стоков зарядов векторы плотности тока \mathbf{j} , напряженности поля \mathbf{E} и потенциал ϕ связаны соотношениями [7]:

$$\mathbf{j} = \hat{\sigma} \mathbf{E}, \quad \mathbf{E} = \text{grad } \phi, \quad \text{div } \mathbf{j} = 0, \quad (1)$$

где $\hat{\sigma}$ — симметричный тензор удельной электропроводности. В рассматриваемом случае образец ориентирован так, что тензор $\hat{\sigma}$ имеет диагональный вид:

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_y & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_z \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Отсюда получаем дифференциальное уравнение для потенциала:

$$\sigma_x \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \sigma_y \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \sigma_z \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0. \quad (3)$$

Граничные условия следуют из требования, что нормальная составляющая плотности тока на поверхности образца всюду равна нулю кроме точек под токовыми электродами [7]. Для расположения зондов согласно рис. 1а граничные условия принимают вид:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_{x=0,a} &= 0, \quad \left. \frac{\partial \phi}{\partial y} \right|_{y=0,b} = 0, \quad \left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z=d} = \\ &= \frac{I_{14}}{\sigma_z} [\delta(x-x_1)\delta(y-y_1) - \\ &\quad - \delta(x-x_4)\delta(y-y_4)], \end{aligned} \quad (4)$$

где $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака, использование которой оправдано для токовых зондов с малой площадью входных сечений; $(x_1, y_1), (x_4, y_4)$ — координаты токовых зондов.

Данная краевая задача (3), (4) решается методом разделения переменных. В результате окончательное выражение для потенциала ϕ на поверхности образца представимо в виде двойного ряда Фурье:

$$\phi = -\frac{4I_{14}}{\sigma_z ab} \sum_{k,n=0}^{\infty} \left\{ A_{nk} \cdot \frac{\text{ch}(\eta_{kn}(d-z))}{\eta_{kn} \text{sh}(\eta_{kn}d)} \times \right. \\ \left. \times \cos(\alpha_k x) \cdot \cos(\beta_n y) \right\}, \quad (5)$$

где

$$A_{nk} = \Theta_n \Theta_k \begin{pmatrix} \cos(\alpha_k x_1) \cdot \cos(\beta_n y_1) - \\ - \cos(\alpha_k x_4) \cdot \cos(\beta_n y_4) \end{pmatrix}, \quad (6)$$

$$\alpha_k = \frac{\pi k}{a}, \quad \beta_n = \frac{\pi n}{b}, \quad \eta_{kn} = \sqrt{\frac{\sigma_x}{\sigma_z} \alpha_k^2 + \frac{\sigma_y}{\sigma_z} \beta_n^2}, \\ \Theta_{i\{i=k,n\}} = \begin{cases} 1, & i \neq 0; \\ 0.5, & i = 0. \end{cases} \quad (7)$$

Для определения компонент тензора электропроводности σ_x, σ_y необходимо провести два независимых измерения токов и напряжений при различных положениях зондового пробника. Первоначально зондовый пробник с линейным положением зондов расположим на поверхности образца вдоль линии, параллельной оси x , произведем измерения тока I_{14} и разности потенциалов U_{23} (рис. 1а: $x_1 = a/2 - 3s/2, x_4 = a/2 + 3s/2, y_1 = y_4 = b/2$). Полученное распределение потенциала позволяет найти теоретическую разность потенциалов между зондами 2 и 3:

$$U_{23} = \frac{I_{14} a}{\sigma_x b d} L_1, \quad (8)$$

$$L_1 = \frac{16\sigma_x}{a^2\sigma_z} \sum_{\substack{k=1,3,5,\dots \\ n=0,2,4,\dots}} \left[\Theta_n \frac{\text{cth}(\eta_{kn}d)}{\eta_{kn}} \sin(\alpha_k s/2) \times \right. \\ \left. \times \sin(3\alpha_k s/2) \right]. \quad (9)$$

При значении отношения $d/s < 0.7$ образец можно считать тонким с погрешностью расчетов менее 2% [1, 2]. В этом случае можно произвести в (9) суммирование по « k » [8]. В результате в приближении тонких образцов получаем выражение для множителя L_1 , входящего в формулу (8):

$$L_1 = \frac{s}{a} + 2 \sum_{n=2,4,6,\dots} \left[\frac{\text{ch}(\gamma \beta_n(a-s)) - \text{ch}(\gamma \beta_n s) + \text{ch}(2\gamma \beta_n s) - \text{ch}(\gamma \beta_n(a-2s))}{\gamma \beta_n a \cdot \text{sh}(\gamma \beta_n a)} \right]. \quad (10)$$

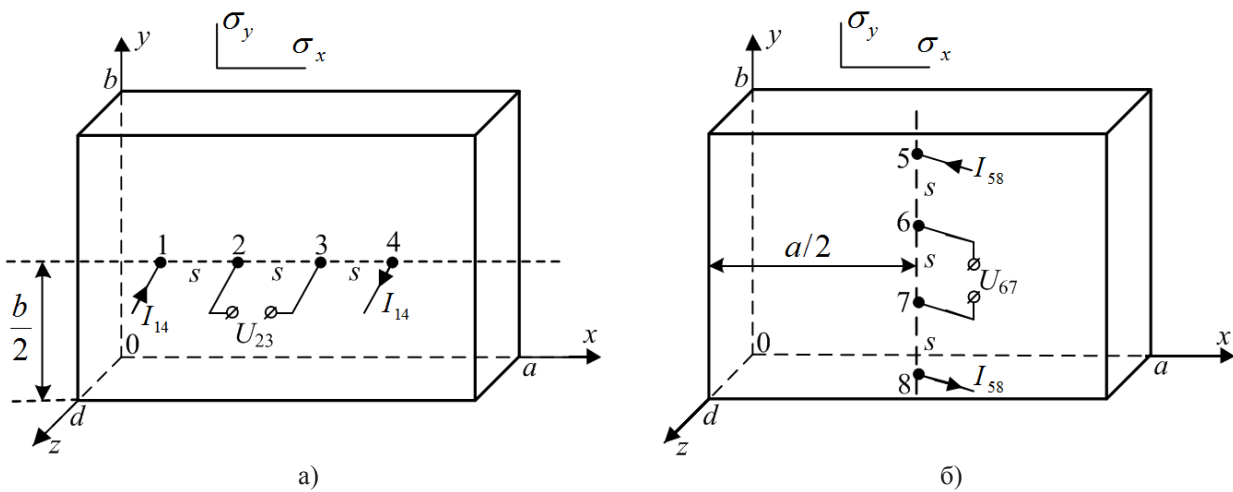


Рис. 1. Схема расположения зондов на прямоугольном образце

Здесь $\gamma = \sqrt{\sigma_y / \sigma_x}$ — параметр анизотропии электропроводности.

Для второго измерения расположим зондовый пробник на той же грани образца вдоль линии, параллельной оси y (рис. 1b: $x_5 = x_8 = a/2$, $y_5 = b/2 + 3s/2$, $y_8 = b/2 - 3s/2$), измеряем ток I_{58} и разность потенциалов U_{67} . Аналогично получаем выражение для взаимосвязи тока I_{58} и напряжения U_{67} :

$$U_{67} = \frac{I_{58}}{\sigma_y} \frac{b}{ad} L_2, \quad (11)$$

где L_2 — соответствующий поправочный множитель для данного случая расположения зондов. В случае тонких образцов получаем:

$$L_2 = \frac{s}{b} + 2 \sum_{k=2,4,6,\dots} \left[\frac{\text{ch}(\alpha_k(b-s)/\gamma) - \text{ch}(\alpha_k s/\gamma) + \text{ch}(2\alpha_k s/\gamma) - \text{ch}(\alpha_k(b-2s)/\gamma)}{(\alpha_k b/\gamma) \cdot \text{sh}(\alpha_k b/\gamma)} \right]. \quad (12)$$

По данным измерений определяем величину безразмерного параметра Q :

$$Q = \frac{R_1}{R_2} = \frac{U_{23} / I_{14}}{U_{67} / I_{58}}, \quad (13)$$

который понадобится для расчета значения γ , необходимого для вычисления компонент тензора удельной электропроводности.

Согласно выражениям (8) и (11), «теоретическая» зависимость $Q(\gamma)$ имеет вид:

$$Q(\gamma) = \left(\frac{\gamma a}{b} \right)^2 \frac{L_1}{L_2}. \quad (14)$$

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Таким образом, предлагаемая методика измерения компонент тензора удельной электропроводности кристалла или пленки сводится к следующему.

1. При некотором значении тока I_{14} измерить напряжение U_{23} , затем, используя тот же линейный зондовый пробник при значении тока I_{58} , измерить напряжение U_{67} (рис. 1).

2. Вычислить из эксперимента величину параметра $Q = R_1/R_2$ согласно выражению (13).

3. По графику зависимости $Q(\gamma)$ определить значение параметра γ путем сопоставления «теоретического» и экспериментальных значений параметра Q (полученных по формулам (14) и (13) соответственно). Для некоторых значений отношений a/s , b/s нами была построена зависимость Q от параметра анизотропии γ и представлена на рис. 2.

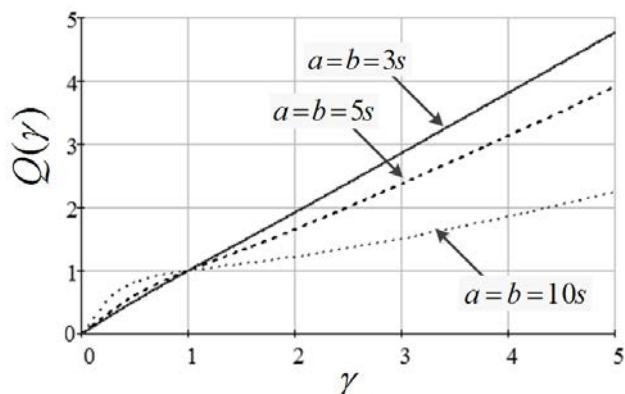


Рис. 2. График зависимости величины параметра Q от коэффициента анизотропии электропроводности γ при $a=b$ и различных значениях s

3. Определить значения поправочных множителей L_1 и L_2 по формулам (10) и (12).

4. Вычислить значения компонент тензора электропроводности σ_x и σ_y по формулам:

$$\sigma_x = \frac{I_{14}}{U_{23}} \frac{a}{db} L_1, \quad \sigma_y = \frac{I_{58}}{U_{67}} \frac{b}{da} L_2. \quad (15)$$

Представляет практический интерес определение величин поправочных множителей L_1 и L_2 для неограниченного образца ($a/s \rightarrow \infty$, $b/s \rightarrow \infty$). В результате вычисления соответствующих пределов получено, что в случае бесконечной пластины выражения (15) представляются в виде:

$$\sigma_x = 0.2206 \frac{I_{14}}{\gamma \cdot d \cdot U_{23}}, \quad \sigma_y = 0.2206 \frac{\gamma \cdot I_{58}}{d \cdot U_{67}}. \quad (16)$$

Для изотропных образцов ($\sigma_x = \sigma_y = \sigma$, $\gamma = 1$) получаем известную формулу для удельного сопротивления при измерениях с помощью линейного четырехзондового пробника [1, 2]:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = 4.532 \frac{U_{23}}{I_{14}} d. \quad (17)$$

Таблица. Результаты экспериментальных измерений

Образец	a , mm	b , mm	d , mm	s , mm	σ_x , $\text{Om}^{-1}\times\text{m}^{-1}$		σ_y , $\text{Om}^{-1}\times\text{m}^{-1}$	
					Эксперимент	Контроль	Эксперимент	Контроль
CdAs ₂	19.20	22.50	1.00	3.00	41.34	42.10	8.82	8.90
ZnAs ₂	18.00	20.00	0.85	3.00	2009	2021	509	520

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА. ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

Предлагаемая методика определений компонент тензора удельной электропроводности экспериментально проверялась на анизотропных пластинах CdAs₂ и ZnAs₂. В качестве токовых и измерительных контактов использовались прижимные вольфрамовые зонды. Через исследуемые образцы пропускался постоянный электрический ток от стабилизированного источника питания Б5-44, разность потенциалов между измерительными зондами измерялась с помощью вольтметра В2-34, положение измерительных и токовых контактов контролировалось с помощью микроскопа МБС-10. Измерения проводились для каждого образца при трех различных значениях тока. Средние значения компонент тензора электропроводности приведены в таблице. Для сравнения в таблице представлены также контрольные (контр.) значения этих компонент, измеренные стандартным двухзондовым методом [1, 2].

Преимущество предложенного метода состоит в том, что для его применения не требуется создания омических контактов к образцу, нанесение которых вызывает определённые сложности, а также зачастую приводит к невозможности дальней-

шего использования полупроводникового кристалла. Погрешность предлагаемой методики в основном определяется погрешностью известного четырехзондового метода [1, 2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батавин В. В., Концевой Ю. А., Федорович Ю. В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур. М.: Радио и связь, 1985.
2. Павлов Л. П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. М.: Высшая школа, 1987.
3. Маренкин С. Ф., Трухан В. М. Фосфиды, арсениды цинка и кадмия. Минск: Вараскин, 2010.
4. Снарский А. А., Пальти А. М., Ащеулов А. А. // ФТП. 1997. Т. 31. № 11. С. 1281.
5. Неизвестный И. Г., Гридчин В. А. // Микроэлектроника. 2009. Т. 38. № 2. С. 88.
6. Баранский П. И., Клочков В. П., Потыкевич И. В. Полупроводниковая электроника. Киев: Наукова думка, 1975.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. С. 130.
8. Прудников А. П., Брычков Ю. А., Маричев О. И. Интегралы и ряды. Элементарные функции. М.: Наука, 1981. Т. 1. С. 730.
9. Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Наука, 1971. С. 54.

Филиппов Владимир Владимирович — к. ф.-м. н., доцент, заведующий кафедрой физики, Липецкий государственный педагогический университет; тел.: (4742) -328385, e-mail: wwfilippow@mail.ru

Поляков Николай Николаевич — д. ф.-м. н., профессор кафедры физики, Липецкий государственный педагогический университет; тел.: (4742) 328385, e-mail: nnpolakov@mail.ru

Бормонтов Евгений Николаевич — д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208633, e-mail: me144@phys.vsu.ru

Filippov Vladimir V. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Head of the Physics Department, Lipetsk State Pedagogical University; tel.: (4742) 328385, e-mail: wwfilippow@mail.ru

Polyakov Nikolay N. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor of the Physics Department, Lipetsk State Pedagogical University, tel.: (4742) 328385, e-mail: nnpolakov@mail.ru

Bormontov Evgeniy N. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Physics of Semiconductor and Microelectronics Department, Voronezh State University, tel.: (473) -2208633, e-mail: me144@phys.vsu.ru