

## МАГНИТНАЯ ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

© 2012 Т. Г. Аминов, Д. И. Кирдянкин, Г. Г. Шабунина, О. Е. Мыслицкий, В. М. Новоторцев

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ленинский пр. 31, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 02.12.2011 г.

**Аннотация.** Установлены температурные и концентрационные границы областей существования магнитно активных фаз на основе ферримагнетика  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.63$ ), антиферромагнетика  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  ( $0.73 \leq x \leq 1$ ) и спинового стекла ( $0.63 \leq x \leq 0.73$ ), обладающих структурой шпинели. Экспериментально и теоретически изучены концентрационные зависимости магнитного момента насыщения и температуры Кюри синтезированных твердых растворов.

**Ключевые слова:** магнитный полупроводник, спиновое стекло.

### ВВЕДЕНИЕ

Шпинельные твердые растворы  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  и их компоненты как магнитные полупроводники часто оказываются в сфере интересов исследователей, изучающих новые физические явления и эффекты [1—7]. Показательным в этом отношении является, цикл работ [8—12], посвященных колоссальному магнетосопротивлению. С учетом данного обстоятельства настоящая работа продолжает исследование, начатое в [13].

Согласно [1—2] ферримагнетик  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  ( $T_C \approx 177$  К), один из компонентов системы  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ , представляет собой нормальную кубическую шпинель с величиной магнитного момента на формульную единицу 1.6  $\mu\text{B}$ , которая полностью согласуется с расчетным значением при ферримагнитном упорядочении. Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости соединения также указывает на ферримагнитный тип упорядочения.

Мессбауэровские данные говорят о понижении локальной симметрии ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в тетраэдрических позициях  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  подобно тому, как это наблюдается в оксидном аналоге  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Однако низкотемпературные рентгено- и нейтронографические исследования вплоть до температуры 4.2 К не обнаруживают перехода от кубической к тетрагональной симметрии. Согласно одной из точек зрения [18] при 10 К в  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  происходит переход от динамического к кооперативному эффекту Яна — Теллера.

Антиферромагнетик  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$ , ( $T_N = 18$  К), другой компонент твердого раствора  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ,

имеет сложную магнитную структуру, характеризующуюся ниже температур упорядочения сосуществованием двух магнитных фаз, одна из которых (ниже 15.5 К) является геликоидом, а другая (ниже 12 К) — соразмерным коллинеарным антиферромагнетиком. В геликоиде преимущественная ориентация моментов систематически меняется на угол  $\sim 71^\circ$  при переходе от одной атомной плоскости кристалла к другой. Магнитные моменты в плоскостях (001) при этом располагаются взаимно параллельно с вектором распространения спирали, направленным вдоль оси [001].

Изучение фазовой магнитной диаграммы твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  позволяет уточнить картину сосуществования взаимодействующих магнитных фаз, определить условия их устойчивости, оценить роль различных факторов (температура, состав), оказывающих влияние на их свойства и структуру.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными компонентами для получения твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  служили порошкообразные  $\text{ZnS}$  («ос. ч.»),  $\text{Fe}$  карбонильное (99.99%),  $\text{Cr}$  фирмы Koch Light (99.8%),  $\text{S}$  («ОСЧ 22-4»). Синтез проводили в несколько стадий в кварцевых ампулах. Общая навеска составляла 2 г. Ампулы откачивали до остаточного давления  $10^{-2}$  Па и медленно, чтобы избежать их разрушения из-за резкого повышения давления паров серы, нагревали до  $910^\circ\text{C}$  с промежуточными выдержками. Потом ампулы вскрывали, образцы тщательно перетирали для достижения равновесного состоя-

ния, снова откачивали, запаивали и отжигали. Полноту протекания твердофазной реакции в промежутках между отжигами контролировали с помощью рентгенофазового анализа (Rigaku D/MAX 2500,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр,  $2\theta = 10\text{—}130^\circ$ ).

Были синтезированы твердые растворы со шпинельной структурой  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0; 0.3; 0.5; 0.6; 0.7; 0.75; 0.8; 0.9; 1$ ). В системе согласно рентгенофазовому анализу параметр решетки почти не зависел от состава ( $x$ ) и для всех образцов был равен  $9.985 \pm 0.005 \text{ \AA}$ . Это обусловлено тем, что ионы  $\text{Zn}^{2+}$  в А-подрешетке замещаются только ионами  $\text{Fe}^{2+}$  (и наоборот), имеющими с ними практически одинаковый ионный радиус ( $0.83 \text{ \AA}$ ).

Магнитные свойства синтезированных твердых растворов измеряли с помощью сквид-магнитометра MPMS 5P Quantum Design в МТЦ СО РАН в температурном интервале  $5\text{—}300 \text{ K}$  в слабом ( $100 \text{ Э}$ ) и сильном ( $10 \text{ кЭ}$ ) магнитных полях. Температурную зависимость намагниченности определяли двумя способами, различающимися друг от друга тем, что исследуемый образец охлаждается в нулевом и ненулевом магнитном поле. В первом случае — ZFC-охлаждение проводили до температуры жидкого гелия в отсутствие магнитного поля, а затем включали небольшое измерительное поле напряженностью  $50\text{—}100 \text{ Э}$  и медленно поднимали температуру, регистрируя значения намагниченности. Во втором случае — FC-методика измерений отличалась тем, что образец охлаждали в ненулевом измерительном магнитном поле и снимали показания. Изотермы намагниченности измеряли вплоть до значений напряженности магнитного поля  $H = 40 \text{ кЭ}$ . Температуру замораживания спинов находили по максимуму на температурной зависимости начальной намагниченности образцов, охлажденных в нулевом поле.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 а показаны температурные зависимости намагниченности образца  $\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Cr}_2\text{S}_4$  в слабом ( $100 \text{ Э}$ ) и сильном ( $10 \text{ кЭ}$ ) магнитном поле. Наличие уширенного пика в области  $T \approx 40 \text{ K}$  на температурной зависимости намагниченности в слабом поле (кривая 1) свидетельствует о присутствии в образце одновременно как ферримагнитного, так и спин-стеклового состояний. Правый склон пика при этом связан с переходом типа «ферримагнетик — парамагнетик» с температурой Кюри  $T_C = 42 \text{ K}$ , а левый склон пика соответствует переходу из ферримагнитно упорядоченного со-

стояния в спиновое стекло с температурой замораживания спинов  $T_f = 28 \text{ K}$ . Кривая 2 температурной зависимости намагниченности в сильном поле подтверждает вышесказанное, поскольку на ней отсутствует спин-стеклоподобная область, «придавленная» сильным магнитным полем. Кроме этого, вывод о присутствии в образце  $\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Cr}_2\text{S}_4$  одновременно как ферримагнитного, так и спин-стеклового состояний поддерживается характером полевой зависимости намагниченности с заниженным значением магнитного момента ( $2.14 \mu\text{B}$ ), обусловленного наличием в образце спинового стекла при температуре измерения  $T = 5 \text{ K}$  (рис. 1 б).

На рис. 2 а приводятся температурные зависимости намагниченности образца  $\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Cr}_2\text{S}_4$  в слабом ( $100 \text{ Э}$ ) и сильном ( $10 \text{ кЭ}$ ) магнитном поле. Здесь острый пик на зависимости намагниченности от температуры в слабом поле (кривая 1) говорит о возвратном к антиферромагнитному состоянию характере перехода в спиновое стекло при температуре замораживания  $T_f = 19 \text{ K}$ , так как для той же зависимости, но в сильном поле (кривая 2), на

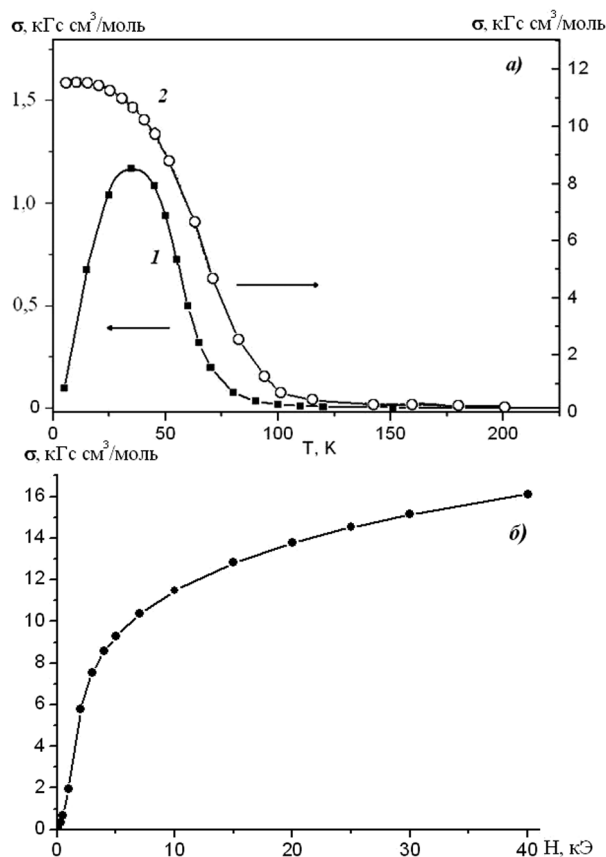
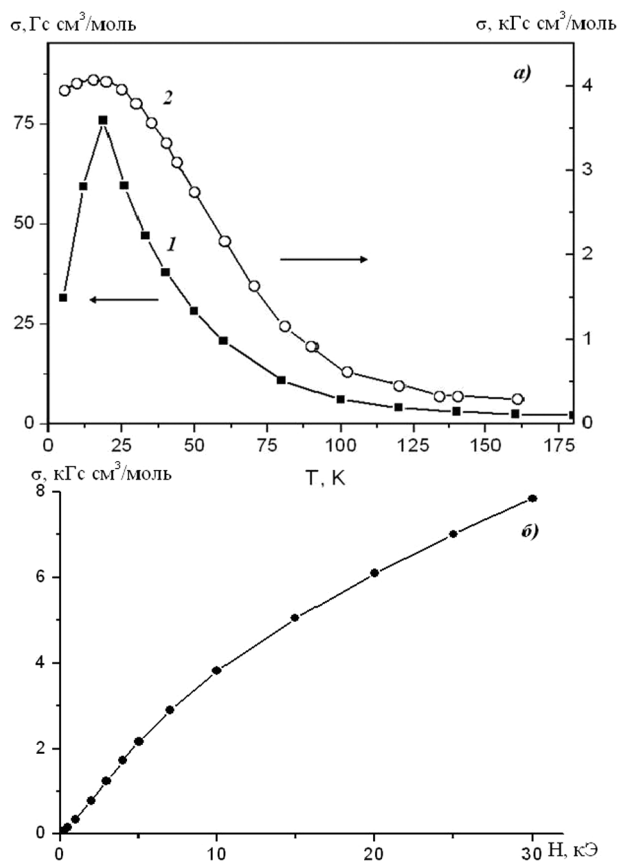
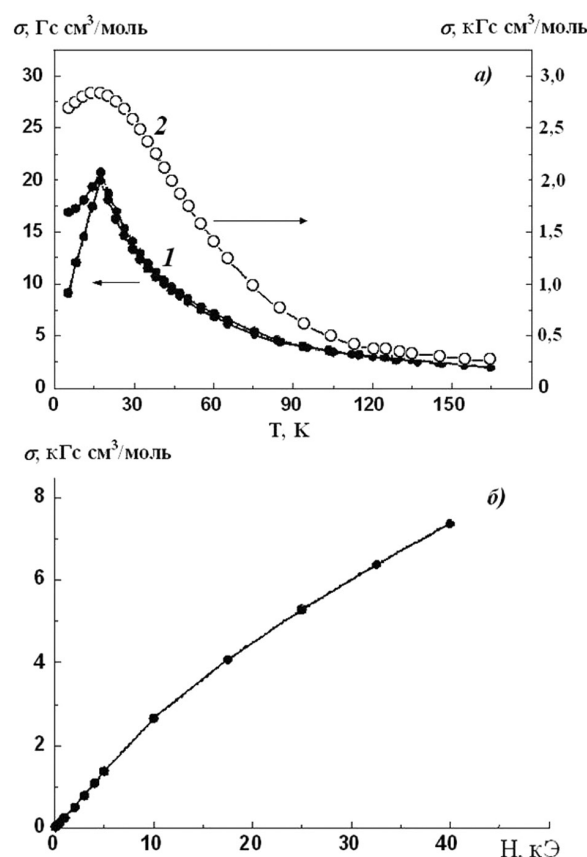


Рис. 1. Температурные (а) и полевая (б) зависимости намагниченности образца  $\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Cr}_2\text{S}_4$ . (а) — в поле  $100 \text{ Э}$  (1) и  $10 \text{ кЭ}$  (2); (б) — при  $T = 5 \text{ K}$



**Рис. 2.** Температурные (а) и полевая (б) зависимости намагниченности образца  $\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Cr}_2\text{S}_4$ . (а) — в поле 100 Э (1) и 10 кЭ (2); (б) — при  $T = 5$  К



**Рис. 3.** Температурные (а) и полевая (б) зависимости намагниченности образца  $\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ . (а) — в поле 100 Э (1) и 10 кЭ (2); (б) — при  $T = 5$  К

рисунке наблюдается антиферромагнитный переход с близкой температурой Нееля  $T_N = 20$  К.

Следует отметить, что антиферромагнитные возвратные переходы того типа, который наблюдается для образцов с  $x = 0.75$  и  $x = 0.80$ , удастся зарегистрировать сравнительно редко хотя бы потому, что часто соответствующие кривые обладают различной интенсивностью и/или перекрываются друг с другом в силу близких значений температур магнитного перехода. Ранее [14] об обнаружении перехода такого типа сообщалось для системы  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_2$ , где измерения проводились с использованием переменного магнитного поля. В данном случае измерения выполнялись в постоянном магнитном поле напряженностью  $H = 100$  Э.

Рис. 3 а, где представлены температурные зависимости намагниченности для образца  $\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$  в слабом (100 Э) и сильном (10 кЭ) магнитном поле, служит еще одним подтверждением вывода о наличии в исследуемой системе возвратного перехода типа «антиферромагнетик — спиновое стекло». Как и при  $x = 0.75$ , острый пик

на зависимости намагниченности от температуры в слабом поле связан с температурой замораживания спинов  $T_f = 19$  К, тогда как на температурной зависимости намагниченности в сильном поле вблизи той же температуры наблюдается антиферромагнитный переход с температурой Нееля  $T_N = 20$  К. Ход полевой зависимости намагниченности на рис. 3 б поддерживает заключение о возвратном переходе «антиферромагнетик — спиновое стекло», свидетельствуя о существовании в антиферромагнитной матрице  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  локального спинового стекла кластерного типа.

Исходя из представленных выше результатов и соответствующих данных, включающих меньшие значения  $x$ , были построены графики концентрационных зависимостей намагниченностей насыщения и температуры Кюри (рис. 5 и 6, соответственно), а также диаграмма состояния твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  (рис. 4). Как видно из рис. 4, вслед за парамагнитным состоянием наибольшую площадь на диаграмме занимают ферромагнитные составы на основе  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , в которых с пониже-

ем температуры наблюдается возвратный переход в спин-стекольное состояние. Сходная ситуация имеет место и в случае антиферромагнитных составов на основе  $ZnCr_2S_4$ , где для  $x = 0.75—0.80$  также наблюдается возвратный переход в спин-стекольное состояние, но с гораздо меньшим шагом по температуре, что говорит о близости энергий спин-стекольного и антиферромагнитного упорядочения в указанной области концентраций.

При построении магнитной фазовой диаграммы главная проблема заключается в точном определении границ между сосуществующими магнитно активными фазами. Один из способов решения этой проблемы состоит в использовании метода Белова-Аррота, позволяющего изучать спонтанную намагниченность ферри- или ферромагнетика в районе температуры фазового перехода. Для этого строят кривые намагниченности типа  $\sigma^2(H/\sigma)$  и прямолинейные участки этих кривых экстраполируют до пересечения с осью  $\sigma^2$ . Отсекаемый на этой оси отрезок численно равен квадрату спонтанной намагниченности образца. Прделав эту процедуру для каждого состава, можно построить новую кривую для зависимости длины отсекаемых отрезков от состава образца и после аппроксимации этой кривой к нулевой намагниченности определить наименьшую концентрацию бесконечного ферримагнитного кластера.

Расчеты, выполненные в соответствии с предложенным способом определения критической концентрации ферримагнетика в твердом растворе, привели в случае  $Fe_{1-x}Zn_xCr_2S_4$  к значению  $x_C^1 = 0.68$ . Эта величина, выше которой по расчетам

не существует ферримагнитная фаза на основе  $FeCr_2S_4$ , должна быть сравнена со значением  $x = 0.63$  из магнитной фазовой диаграммы (рис. 4), построенной по преимуществу на основе экспериментальных данных по температурной зависимости намагниченности. Как видно, между полученными величинами существует некоторое расхождение, обусловленное различной расчетной базой или условиями экстраполяции. С другой стороны следует признать, что эти результаты находятся между собой в удовлетворительном согласии.

Вторая критическая концентрация, выше которой в твердом растворе  $Fe_{1-x}Zn_xCr_2S_4$  существует антиферромагнитная фаза на основе  $ZnCr_2S_4$ , согласно магнитной фазовой диаграмме (рис. 4) равна  $x_C^2 \approx 0.72$ . К сожалению, ее невозможно определить с помощью метода Белова — Аррота, но она, как показывают рис. 2 и 3, хорошо идентифицируется на основе экспериментальных данных по температурной зависимости намагниченности в слабом магнитном поле. Кроме того, эта величина близка к расчетному значению  $x = 0.75$ , полученному с использованием теории перколяции [15].

Как видно, магнитный фазовый переход «ферримагнетик — антиферромагнетик» в системе  $Fe_{1-x}Zn_xCr_2S_4$ , происходит «протекательным» образом через промежуточное спин-стекольное состояние. Со стороны цинка при уменьшении его концентрации в твердом растворе идет распад геликоидальной магнитной структуры на области с разным периодом спирали. Со стороны железа в результате его хаотического замещения цинком происходит распад ферримагнитной коллинеарной структуры  $FeCr_2S_4$ . В обоих случаях размер и количество возникающих неоднородностей (и/или локального спинового стекла) определяются составом твердого раствора как мерой пространственных флуктуаций.

На рис. 5 представлены экспериментальная, а также теоретические зависимости магнитного момента насыщения системы  $Fe_{1-x}Zn_xCr_2S_4$  от состава, рассчитанные по моделям Джиллео [16] и Новика [17]. В основе этих моделей, разработанных авторами для ферритов, лежит постулат о сильном влиянии немагнитных соседей на реальное обменное поле магнитного иона в связи с тем, что число обменных взаимодействий при замещении уменьшается с понижением концентрации магнитных ионов. Потому в создании ферримагнетизма твердого раствора будут принимать активное участие

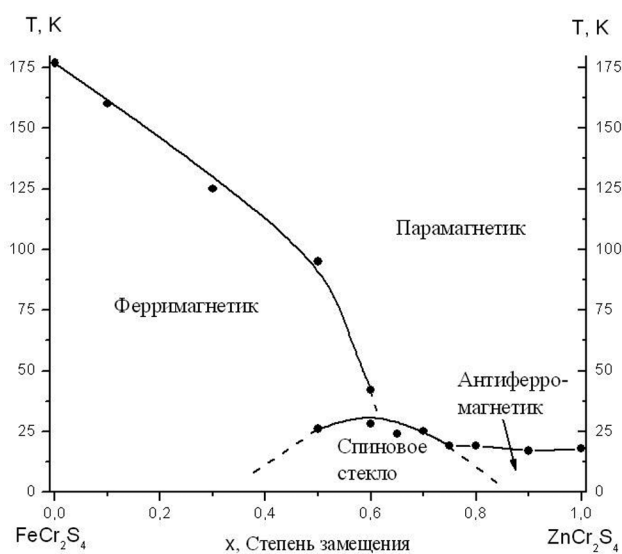


Рис. 4. Магнитная фазовая диаграмма системы  $FeCr_2S_4$  —  $ZnCr_2S_4$

отнодь не все из присутствующих магнитных ионов.

Ферримагнетизм, как известно, отличается кооперативный характер, поэтому реальное значение для его поддержания будут иметь лишь те ионы, которые связаны обменными взаимодействиями, по меньшей мере, с двумя другими магнитными ионами из второй подрешетки. Ион, имеющий лишь одну единственную связь, не может «передать» обменное взаимодействие другим ионам, так как на нем будет обрываться цепочка обменных взаимодействий, обеспечивающая кооперативные свойства.

Статистические модели [16—17] оперируют с величинами вероятностей встречи для данного магнитного иона, который окружен соответствующим количеством магнитных ионов-соседей. Если общее число таких соседей-ионов в другой подрешетке обозначить через  $z$ , а количество магнитных ионов среди них обозначить через  $q$ , то вероятность встречи такого иона равна:

$$P = C_z^q x^{z-q} (1-x)^q,$$

где  $x$  — доля немагнитных ионов соседей,  $C_z^q = z! / q!(z-q)!$  — биномиальный коэффициент.

Тетраэдрический ион  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  окружен 12 ближайшими октаэдрическими ионами  $\text{Cr}^{3+}$ . В свою очередь, октаэдрический ион  $\text{Cr}^{3+}$  окружен 6 ближайшими тетраэдрическими ионами  $\text{Fe}^{2+}$ . Используя биномиальное распределение, можно

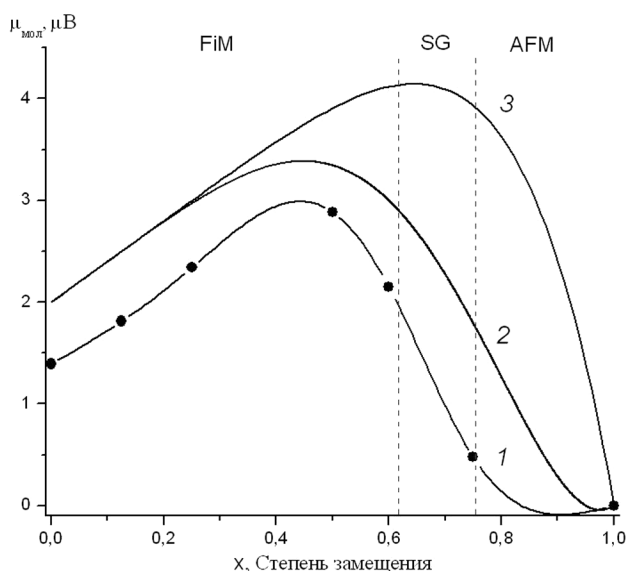
вычислить вероятность того, что данный магнитный ион имеет только один магнитный ион в своем ближайшем окружении, то есть по модели [16] он является неактивным, так как не может «передать» обменное взаимодействие по цепочке. Как следствие, такой ион в кооперативном магнетизме участвовать не будет.

Если долю немагнитных ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  обозначить через  $x$ , то вероятность  $E$  того, что в молекуле ферримагнетика ион  $\text{Cr}^{3+}$  не будет активен, то есть в его ближайшем тетраэдрическом окружении из 6 тетраэдрических ионов  $\text{Fe}^{2+}$  присутствует только один магнитный ион, будет равна  $E = 6x^5 - 5x^6$  (по Джиллео) и  $E = x^6$  (по Новику). С другой стороны, поскольку для  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  замещение магнитного иона происходит только в тетраэдрической подрешетке, то вклад тетраэдрического иона  $\text{Fe}^{2+}$  в намагниченность является максимальным, и все 12 его октаэдрических соседей будут магнитными. В таком случае магнитный момент молекулы твердого раствора  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  рассчитывается по формуле:

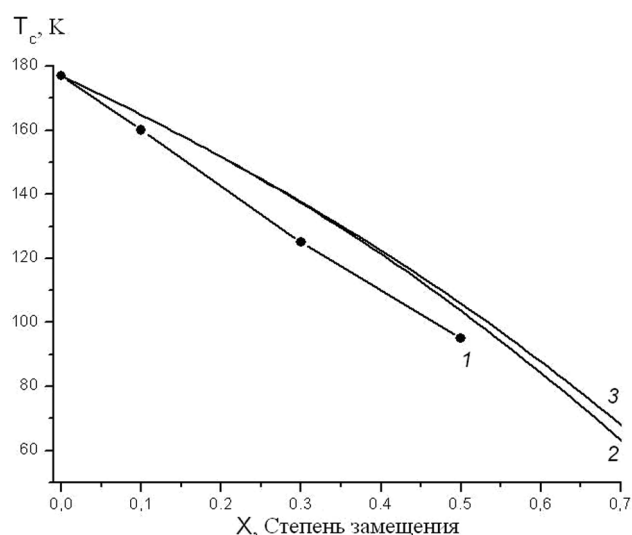
$$\mu_{\text{тв.р.}} = \mu_{\text{окт.}} - \mu_{\text{тетр.}}$$

где  $\mu_{\text{окт.}} = (1-E)2\mu_{\text{Cr}^{3+}}$ ;  $\mu_{\text{тетр.}} = (1-x)\mu_{\text{Fe}^{2+}}$  ( $\mu_{\text{Cr}^{3+}} = 3\mu\text{B}$ ,  $\mu_{\text{Fe}^{2+}} = 4\mu\text{B}$ ).

Результаты выполненного расчета представлены на рис. 5 в виде зависимости магнитного момента насыщения системы  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  от состава.



**Рис. 5.** Зависимость магнитного момента насыщения твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  от состава при  $T = 5$  К: 1 — экспериментальная кривая; 2 — теоретическая зависимость по [16]; 3 — теоретическая зависимость по [17]



**Рис. 6.** Зависимость температуры Кюри твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  от состава: 1 — экспериментальная кривая; 2 — теоретическая зависимость по [16]; 3 — теоретическая зависимость по [17]

Вычисления проводились с использованием для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  спиновых значений магнитных моментов, равных соответственно  $4 \mu\text{B}$  и  $3 \mu\text{B}$ . Как видно из рис. 5, замещение железа цинком в небольших количествах ведет к увеличению суммарного магнитного момента. Однако при больших степенях замещения наблюдается уменьшение полного момента, которое вызывается ослаблением  $A$ - $B$ -обменных взаимодействий в результате снижения концентрации ионов железа в тетраэдрических позициях.

Ионы  $\text{Zn}^{2+}$  не имеют собственного магнитного момента и, следовательно, не могут участвовать в обменном взаимодействии. В этом случае доминирующую роль начинает играть сверхобменное взаимодействие в  $B$ -подрешетке хрома, которая с ростом  $x$  распадается на две подрешетки с антипараллельным расположением спиновых магнитных моментов. Эти новые подрешетки будут обеспечивать суммарную результирующую намагниченность твердого раствора до тех пор, пока не произойдет полного замещения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  при намагниченности молекулы феррита, равной нулю. Согласно рис. 5, между экспериментальной и теоретическими зависимостями магнитного момента насыщения от состава  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  наблюдается удовлетворительное согласие.

Однако в этом случае необходима корректировка, связанная с тем, что в реальности полного замещения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в ферритмагнетике  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  не происходит, так как при  $x = 0.73$  система согласно магнитной фазовой диаграмме (рис. 4) переходит из области ферритмагнитного упорядочения в антиферромагнитную область через промежуточное спин-стекляное состояние.

Потому теоретические зависимости магнитного момента на рис. 5 и температуры Кюри на рис. 6, строго говоря, относятся лишь к ферритмагнетиту  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  и твердым растворам на его основе, тогда как области спинового стекла или ближнего порядка, будучи вне теоретического рассмотрения, теоретического рассмотрения, лежат в области экстраполяции.

На рис. 6 показаны экспериментальная, а также теоретические зависимости температуры Кюри системы  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  от состава, рассчитанные по моделям [16—17]. Как можно видеть из рисунка, все кривые синхронно снижаются с составом в направлении тройной точки на магнитной фазовой диаграмме. Причина ближнего хода кривых  $T_C(x)$ , скорее всего, объясняется тем, что и экспериментальная, и теоретические зависимости реально

базируются на общих законах статистики. В самом деле, условия получения твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  изначально подразумевают статистическое замещение в тетраэдрических узлах парамагнитных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  на диамагнитные ионы  $\text{Zn}^{2+}$ . Что касается статистической основы моделей Джиллео и Новика, то она отчетливо проявилась при вычислении теоретической намагниченности твердых растворов. Эта схема расчетов является эффективной и в связи с вычислениями температур Кюри. В данном случае, как и ранее, вначале находят максимальное возможное число взаимодействий, приходящееся на одну молекулу  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . Вероятность эффективного взаимодействия между двумя «активными» магнитными ионами определяется биномиальным распределением, а выбором той или иной расчетной модели ([16] или [17]) учитывается вероятность встречи с неактивным ионом. Ход последующих вычислений, аналогичный вычислениям при расчетах намагниченности приводит для температуры Кюри к следующей формуле

$$T_C = \{3 \cdot 24 \cdot [1-E](1-x)T_0\} / \{24 \cdot (2 \cdot [1-E] + (1-x))\}.$$

Теоретические зависимости температуры Кюри от состава на рис. 6 рассчитывались по этой формуле. Как можно видеть, результаты вычислений находятся в полном согласии с экспериментальной зависимостью  $T_C(x)$ , являющейся одной из сторон (ординатой) построенной магнитной фазовой диаграммы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованием магнитных свойств твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  установлено, что при замещении парамагнитных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в  $A$ -подрешетке на диамагнитные ионы  $\text{Zn}^{2+}$  магнитный фазовый переход в системе «ферритмагнетик — антиферромагнетик» происходит через промежуточное спин-стекляное состояние. На оси составов ферритмагнитные фазы на основе  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  располагаются в интервале концентраций  $0 \leq x \leq 0.63$ , антиферромагнитные фазы на основе  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  лежат в области  $0.73 \leq x \leq 1$ , спин-стекляные фазы занимают интервал концентраций  $0.63 \leq x \leq 0.73$ . По полученным данным построена магнитная фазовая диаграмма, на которой видны температурные и концентрационные границы областей существования всех магнитно активных фаз. Результаты теоретических расчетов концентрационных зависимостей магнитного момента и температуры Кюри согласуются с характером магнитной фазовой диаграммы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 12-03-00550 и 12-03-31276), Фонда Президента Российской Федерации по поддержке ведущих научных школ (НШ-1670.2012.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-8437).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Метфессель З., Маттис Д. Магнитные полупроводники. М.: Мир, 1972. 405 с.
2. Белов К. П., Третьяков Ю. Д., Королева Л. И. и др. Магнитные полупроводники — халькогенидные шпинели. М.: МГУ, 1980. 280 с.
3. Зарицкий В. Н., Шумилкин Н. С., Садыков Р. А. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 12. С. 2091—2092.
4. Садыков Р. А., Зарицкий В. Н., Фрадков В. А. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. № 6. С. 299—301.
5. Садыков Р. З., Валиев Л. М., Гуссейнов Д. А. др. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 4. С. 1206—1208.
6. Hemberger J., Lunkenheimer P., Ficht R., et al. // Nature (London). 2005. 434. 364.
7. Hemberger J., Rudolf T., Krug von Nidda H.-A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 087204.
8. Wang S.G., Li K.B., Chen Z. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 575.
9. Wang S. G., Sun Y. P., Li K. B. et al. // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. P. 1407.
10. Wang S. G., Sun Y. P., Song W. H. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 223. P. 238.
11. Li Q. E., Chen L. F., Yin J. G. // Phys. Lett. A. 2010. V. 374. P. 1555.
12. Ramirez A. P., Cava R. J., Krajewski J. // Nature (London). 1997. № 386. P. 156.
13. Садыков Р. А., Шабунина Г. Г., Аминов Т. Г. // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 8. С. 916—919.
14. Коренблит И. Я., Шендер Е. Ф. // Успехи физических наук. 1989. Т. 157. № 2. С. 275.
15. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. // Успехи физических наук. 1975. Т. 117. № 3. С. 401—435.
16. Gilileo M. A. // J. Phys. Chem. Solids. 1960. V. 13. P. 33—39.
17. Nowik I. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. № 2. P. 872—874.
18. Spender M. R., Morrish A. H. Solid State Comm. 11(1972) 1417.

Аминов Тельман Газизович — д.х.н., профессор Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН; тел.: (495) 9543841, e-mail: aminov@igic.ras.ru

Шабунина Галина Георгиевна — к.х.н., старший научный сотрудник Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН; тел.: (495) 9543841, e-mail: info@igic.ras.ru

Кирдянкин Денис Иванович — к.х.н., научный сотрудник Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН; тел.: (495) 9543841, e-mail: info@igic.ras.ru

Мыслицкий Олег Евгеньевич — ведущий технолог Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН; тел.: (495) 9543841, e-mail: info@igic.ras.ru

Новоторцев Владимир Михайлович — д.х.н., академик, директор Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН; тел.: (495) 9520224, e-mail: vmnov@igic.ras.ru

Aminov Telman G. — grand PhD (Chem.), professor of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS; tel.: (495) 9543841, e-mail: aminov@igic.ras.ru

Shabunina Galina G. — grand PhD (Chem.), senior scientific employee of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS; tel.: (495) 9543841, e-mail: info@igic.ras.ru

Kirdyankin Denis I. — PhD (Chem.), scientific employee of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS; tel.: (495) 9543841, e-mail: info@igic.ras.ru

Myslitskii Oleg E. — lead engineer of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS; tel.: (495) 9543841, e-mail: info@igic.ras.ru

Novotorcev Vladimir M. — grand PhD (Chem.), Academician, RAS, director of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS; tel:(495) 9520224, e-mail: vmnov@igic.ras.ru

## ВЫСОКОСИММЕТРИЧНЫЕ КУБИЧЕСКИЕ МОДИФИКАЦИИ In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> И Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОДЛОЖЕК InAs И GaAs С СЕЛЕНОМ

© 2012 А. В. Буданов<sup>1</sup>, Е. А. Тагохин<sup>1</sup>, В. Д. Стрыгин<sup>1</sup>, Е. В. Руднев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
пр. Революции 19, 394036 Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

**Аннотация.** Методами электронографии, сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа исследованы модификации Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, полученные методом гетеровалентного замещения в процессе термического отжига монокристаллических подложек арсенидов галлия и индия в парах селена в квазизамкнутом объеме. Впервые было обнаружено существование кубических фаз In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ( $a_0 = 1,1243$  нм и  $a_0 = 1,6890$  нм) и Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ( $a_0 = 1,0893$  нм и  $a_0 = 1,6293$  нм).

**Ключевые слова:** высокосимметричные кубические модификации, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ.

### ВВЕДЕНИЕ

Двойные дефектные полновалентные полупроводники, кристаллизующиеся в алмазоподобной структуре и относящиеся к классу соединений A<sup>III</sup><sub>2</sub>B<sup>VI</sup><sub>3</sub>, обладают рядом уникальных свойств, таких как большая ширина запрещенной зоны (от 1,0 до 4,1 эВ), малая теплопроводность, низкая подвижность носителей тока и, как следствие, невысокая электропроводность, а также слабая зависимость их физических свойств от концентрации примеси, что делает перспективным их использование в микро- и оптоэлектронике [1—3]. В последнее десятилетие особое значение эти соединения приобрели, как пассивирующие и изолирующие покрытия для полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> [4—7].

В работах [8, 9] было предложено получать слои In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> методом гетеровалентного замещения (ГВЗ) атомов мышьяка на атомы селена при отжиге монокристаллических подложек из арсенида индия и арсенида галлия в парах селена. В результате эндотаксиального процесса ГВЗ на поверхности подложек формировались слои In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> со структурой сфалерита со стохастическим распределением стехиометрических вакансий.

Существование кубической модификации Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> с дефектной неупорядоченной структурой сфалерита ( $a_0 = 0,5429$  нм) является известным фактом [1, 2, 10]. Однако в работе [11] было по-

казано, что при формировании слоев Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> методом ГВЗ на подложках из GaAs период кристаллической решетки оказывался несколько большим, чем у объемных образцов, описанных в литературе. В то же время в отношении In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> считалось, что он не может кристаллизоваться в структуре сфалерита или вюрцита с катионными вакансиями из-за малых размеров тетраэдрических пустот, в которых не могут разместиться все атомы In, и что это соединение должно иметь низкосимметричную структуру [12]. Однако в работе [8] было показано, что особенность реакции ГВЗ, когда формирование второй фазы происходит на полярных плоскостях, непосредственно в матрице подложки ионноковалентного кристалла InAs со значительной долей ионности [1], позволяет получать высокосимметричные кубические модификации In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, не характерные для объемных образцов. Кроме того, именно ориентирующим влиянием полярных плоскостей подложек из арсенида галлия можно объяснить и тот факт, что период кристаллической решетки слоев Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, полученных в работе [11], оказывался несколько большим, чем период такой же решетки в объемных образцах.

Целью данной работы является синтез и исследование новых кристаллических модификаций соединений In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, полученных при отжиге монокристаллических подложек из InAs и GaAs в парах селена.



### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе слои  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  формировались на монокристаллических подложках  $\text{InAs}$  (111),  $\text{InAs}$  (100),  $\text{GaAs}$  (111) и  $\text{GaAs}$  (100) при отжиге в парах селена. Анализ элементного состава проводился методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с точностью до 0,2 вес. % на энергодисперсионных спектрометрах JXA-840 с приставкой Link AN 10000 и Jeol JSM 6380 LV с приставкой INCA-250. Фазовый анализ полученных гетероструктур проводился методом электронографии на просвет и на отражение в просвечивающем электронном микроскопе H-800. Фотометрирование электронограмм проводилось с использованием микрофотометра МФ-4. Анализ морфологии поверхности полученных образцов и их поперечных сколов проводился методом сканирующей электронной микроскопии на приборах JXM-840 и JSM 6380 LV.

Перед проведением процесса ГВЗ монокристаллические подложки подвергались отмывке и химико-динамическому полированию по технологии, изложенной в работах [8, 9]. Процесс термического отжига подложек в парах селена проводился в реакционной камере типа квазизамкнутого объема, конструкция которой описана в работах [8, 9, 13].

Для подложек из арсенида индия технологические режимы процесса были следующие: давление паров селена над образцами составляло  $p_{\text{Se}} = 1,3$  Па (температура источника селена при этом поддерживалась равной 513 К); температура подложки ( $T_{\text{n}}$ ) варьировалась в диапазоне (630 ÷ 710) К.

Было установлено, что на изображениях поперечных сколов гетеросистем, сформированных на подложках  $\text{InAs}$  с ориентацией (100) и (111) в интервале температур подложки  $T_{\text{n}} = (630 \div 670)$  К за время  $t = (10 \div 15)$  мин, граница раздела слой — подложка не наблюдалась. Тем не менее, по данным РСМА на поверхности  $\text{InAs}$  присутствовала вторая фаза со стехиометрией  $\text{In}_2\text{Se}_3$ .

Фазовый анализ, проведенный по электронограммам (рис. 1 а и б) пленок  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , сформированных в этом режиме на подложках  $\text{InAs}$  (111), показал, что они имеют кубическую кристаллическую решетку, период которой составляет  $a_0 = 1,1243$  нм (табл. 1). Причем, в случае монокристаллических слоев (рис. 1 а) обнаруживается, что направление роста пленки соответствует ориентации подложки. В то же время на подложках  $\text{InAs}$  (100) в этом же температурном интервале формируются слои с такой же кристаллической структурой, но сильным двойникованием в плоскости (100), возникающим в процессе роста пленки (рис. 1 в). Такая кристаллическая структура  $\text{In}_2\text{Se}_3$  ранее никем не наблюдалась.

Исследования поперечных сколов образцов, полученных при  $T_{\text{n}} = (670 \div 710)$  К за время  $t \sim 15$  мин, показали, что на поверхности  $\text{InAs}$  (100) образуются слои  $\text{In}_2\text{Se}_3$  (по данным РСМА) толщиной  $\sim 1$  мкм.

На подложках  $\text{InAs}$  (111) в этих условиях формируются слои толщиной  $\sim 0,7$  мкм. Электронограммы (рис. 2 а—в) от этих образцов свидетельствовали о том, что формировались как монокристаллические пленки, дающие при дифракции

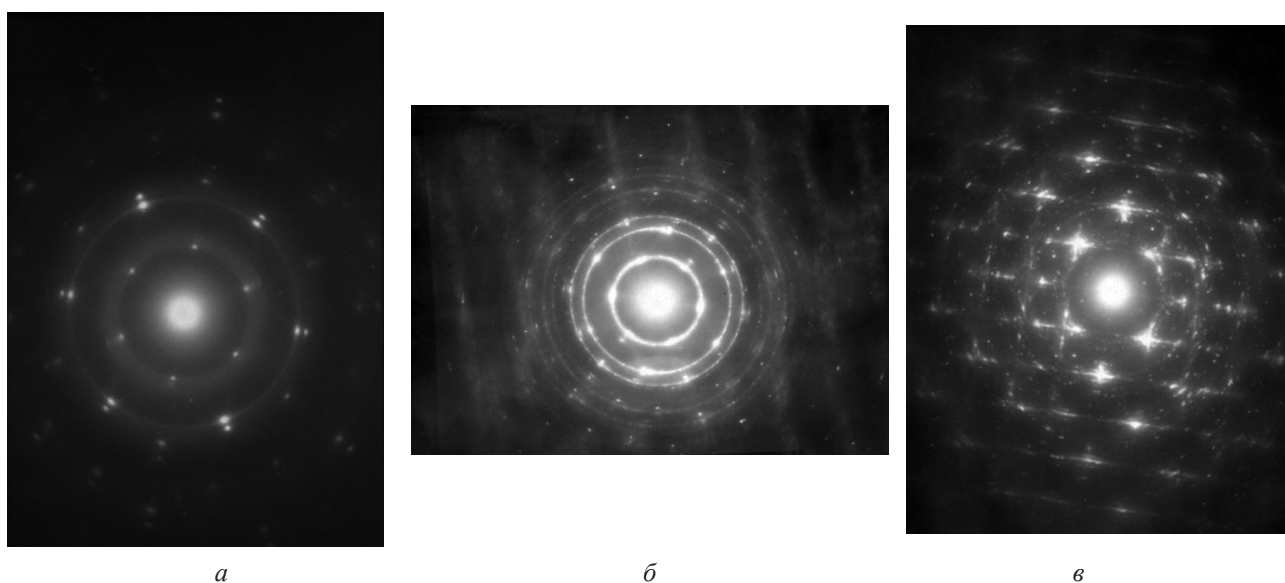


Рис. 1. Электронограммы от гетероструктур  $\text{In}_2\text{Se}_3$  —  $\text{InAs}$  (111) (а и б) и  $\text{In}_2\text{Se}_3$  —  $\text{InAs}$  (100) (в), полученных при  $T_{\text{n}} = (630 \div 670)$  К,  $p_{\text{Se}} = 1,3$  Па

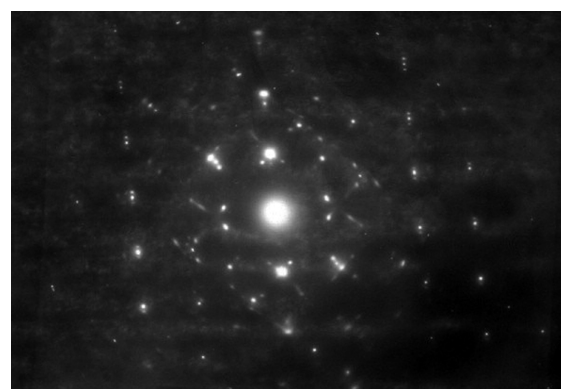
**Таблица 1.** Значения межплоскостных расстояний ( $d_{hkl}$ ) для  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , полученного на поверхности подложек  $\text{InAs}$  (111) при их отжиге ( $T_n = (630 \div 670)$  К) в парах селена (дифракция на просвет)

$d_{hkl}$ , нм	$I/I_0$ , %	$hkl$
0,6469	20	111
0,3970	40	220
0,3383	63	311
0,3238	27	222
0,2165	80	511
0,2082	18	520
0,1988	100	440
0,1715	55	533
0,1695	18	622
0,1359	5	820
0,1328	3	822
0,1230	4	842
0,1151	4	844
0,1083	5	1022
0,0915	2	1222

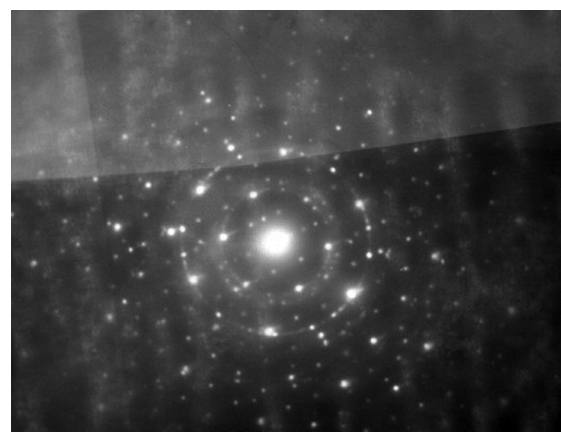
электронов системы рефлексов, отвечающих направлению слоя  $\langle 111 \rangle$  (рис. 2 б), так и поликристаллические слои (рис. 2 в). Фазовый анализ сформированных слоев, проведенный по электронограммам, показал, что пленки имеют кубическую кристаллическую модификацию, период которой составляет  $a_0 = 1,6890$  нм (табл. 2). Такая структура для соединения  $\text{In}_2\text{Se}_3$  ранее не наблюдалась.

На поверхностях  $\text{GaAs}$  (111) и  $\text{GaAs}$  (100), обработанных в КЗО при температуре подложки  $T_n = 773$  К и давлении паров селена  $p_{\text{Se}} = 4,2$  Па и  $p_{\text{Se}} = 42$  Па (температура источника селена при этом составляла 553 К и 613 К соответственно), элементный состав кристаллизующихся пленок по данным РСМА соответствовал стехиометрии соединения  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ .

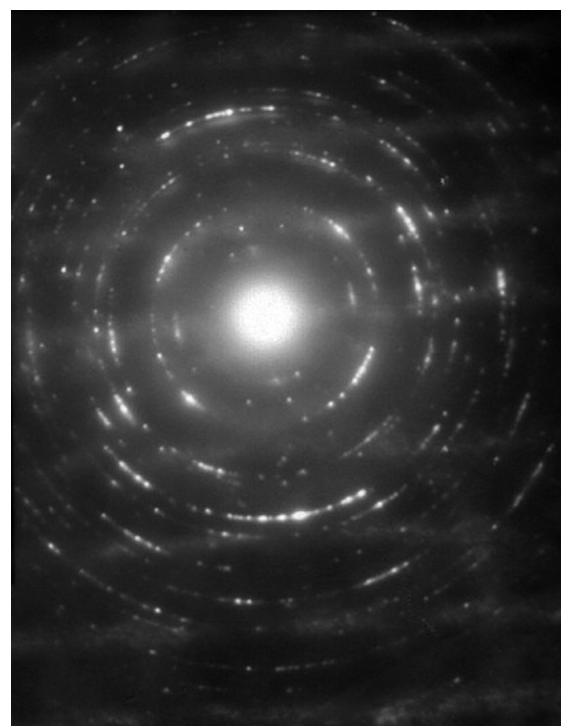
При  $T_n = 773$  К и  $p_{\text{Se}} = 42$  Па за время  $t = 20$  мин на поверхности  $\text{GaAs}$  (111) и  $\text{GaAs}$  (100) формируются слои  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  с кубической кристаллической решеткой, период которой  $a_0 = 1,0893$  нм (табл. 3). За такое же время при  $T_n = 773$  К и  $p_{\text{Se}} = 412$  Па на подложках  $\text{GaAs}$  (111) и  $\text{GaAs}$  (100) формировались пленки  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , имеющие кубическую кристалли-



а



б



в

**Рис. 2.** Электронограммы гетероструктур  $\text{In}_2\text{Se}_3$  —  $\text{InAs}$  (100) (а) и  $\text{In}_2\text{Se}_3$  —  $\text{InAs}$  (111) (б и в), полученных при  $T_n = (630 \div 670)$  К,  $p_{\text{Se}} = 1,3$  Па

**Таблица 2.** Значение межплоскостных расстояний ( $d_{hkl}$ ) для  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , полученного на поверхности подложек  $\text{InAs}$  (111) при отжиге ( $T_n = (670 \div 710)$  К) в парах селена (дифракция на просвет)

$d_{hkl}$ , нм	$I/I_0$ , %	$hkl$
0,9728	2	111
0,5957	40	220
0,5080	4	311
0,3768	3	420
0,3249	100	511
0,2982	4	440
0,2848	15	531
0,2812	10	600
0,2542	7	622
0,2260	8	642
0,2195	12	731
0,2044	7	820
0,1992	85	822
0,1701	30	933
0,1479	4	955
0,1373	3	1064
0,1201	2	1086

ческую модификацию с параметром решетки  $a_0 = 1,6293$  нм (табл. 4). Следует отметить, что  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  с такими кристаллическими решетками получен впервые.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные в работе кристаллические модификации  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  по характеру последовательности межплоскостных расстояний и распределению интенсивностей рефлексов (табл. 1—4), на наш взгляд, идентичны известным из литературы дефектным структурам с упорядоченными вакансиями, а именно,  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  ( $a_0 = 1,0734$  нм) [14] и  $\text{In}_2\text{Te}_3$  ( $a_0 = 1,8486$  нм) [15]. Кроме того, обнаруженная в работе модификация  $\text{In}_2\text{Se}_3$  ( $a_0 = 1,1243$  нм) имеет период идентичности, удвоенный от параметра решетки  $\text{In}_2\text{Se}_3$  с дефектной неупорядоченной структурой сфалерита ( $a_0 = 0,56$  нм), описанной в работе [8]. То же справедливо и в отношении модификации  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  ( $a_0 = 1,0893$  нм), для которой период идентичности удвоен от параметра решетки неупорядоченной сфалеритной фазы  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  ( $a_0 = 0,5429$  нм) [10]. На наш взгляд, это также является косвенным подтверждением факта упорядочения вакансий в этих кристаллических структурах, поскольку для известной дефектной упорядоченной структуры на базе  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  типа шпинели период идентичности удвоен от параметра решетки неупорядоченной сфалеритной фазы того

**Таблица 3.** Значение межплоскостных расстояний ( $d_{hkl}$ ) для  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , полученного на поверхности подложек  $\text{GaAs}$  (111) и  $\text{GaAs}$  (100) при отжиге ( $T_n = 773$  К) в парах селена ( $p_{\text{Se}} = 4,2$  Па) (дифракция на отражение)

$d_{hkl}$ , нм	$I/I_0$ , %	$hkl$	$d_{hkl}$ , нм	$I/I_0$ , %	$hkl$
0,6279	30	111	0,1984	7	521
0,5430	7	200	0,1925	100	440
0,4440	7	211	0,1869	8	530
0,3845	40	220	0,1838	34	531
0,3277	67	311	0,1815	5	600
0,3135	25	222	0,1786	5	610
0,2724	50	400	0,1770	4	611
0,2638	10	410	0,1720	20	620
0,2491	20	331	0,1682	8	541
0,2374	8	421	0,1665	55	533
0,2224	37	422	0,1641	18	622
0,2099	75	511	0,1568	47	444
0,2025	18	520	0,1530	17	551

**Таблица 4.** Значение межплоскостных расстояний ( $d_{hkl}$ ) для  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , полученного на поверхности подложек GaAs (111) и GaAs (100) при отжиге ( $T_n = 773\text{K}$ ) в парах селена ( $p_{\text{Se}} = 42\text{ Па}$ ) (дифракция на отражение)

$d_{hkl}$ , нм	$I/I_0$ , %	$hkl$	$d_{hkl}$ , нм	$I/I_0$ , %	$hkl$
0,9404	3	111	0,1424	2	955
0,5759	4	220	0,1377	2	1062
0,4911	4	311	0,1358	7	1200
0,3643	3	420	0,1321	3	1064
0,3135	100	511	0,1308	4	975
0,2879	4	440	0,1273	3	886
0,2754	10	531	0,1246	17	993
0,2715	7	600	0,1228	2	1244
0,2456	10	622	0,1218	2	977
0,2177	8	642	0,1152	2	1086
0,2121	9	731	0,1144	2	1191
0,1976	7	820	0,1119	2	1282
0,1919	100	822	0,1108	15	1266
0,1822	2	840	0,1081	3	1195
0,1788	4	753	0,1060	2	10106
0,1637	30	933	0,1046	8	999
0,1597	3	862	0,1034	3	12102
0,1568	3	666	0,1029	2	1197
0,1512	2	864	0,1011	2	1480

же соединения ( $a_0 = 0,5358\text{ нм}$ ) [16]. В свою очередь модификации  $\text{In}_2\text{Se}_3$  ( $a_0 = 1,6890\text{ нм}$ ) и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  ( $a_0 = 1,6293\text{ нм}$ ) имеют периоды идентичности, утроенные от соответствующих сфалеритных структур с неупорядоченными вакансиями [8—10]. Данный факт позволил нам предположить, что рассматриваемые кристаллические модификации аналогичны структуре  $\text{In}_2\text{Te}_3$  ( $a_0 = 1,8486\text{ нм}$ ) [15], которая имеет период идентичности, утроенный от параметра решетки неупорядоченной сфалеритной фазы того же соединения ( $a_0 = 0,6163\text{ нм}$ ) [1, 2], и интерпретируется как дефектный сфалерит с упорядоченными стехиометрическими вакансиями.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в данной работе кристаллические кубические модификации  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  ранее в литературе не описывались. На наш взгляд, фор-

мирование таких фаз возможно только на полярных плоскостях (111) и (100) соединений, кристаллизующихся в структуре типа цинковой обманки. По всей видимости, это объясняется особенностью упаковки атомов в таких структурах и высокой долей ионности связей. Именно ориентирующее влияние полярных плоскостей **InAs** и **GaAs** позволяет сохранять в слоях  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  кристаллические структуры с большими периодами идентичности. Поэтому такие кристаллические модификации  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  могут существовать только в виде тонких пленок.

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы» по гос. контракту № 16.516.11.6098 от 08.07.2011.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М.: Сов. Радио, 1968. 222 с.
2. Абрикосов Н. Г., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 220 с.
3. Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. М.: Высш. Шк. 1975, 302 с.
4. Сысоев Б. И., Антюшин В. Ф., Стрыгин В. Д., Моргунов В. Н. // ФТП. 1986. Т. 56. № 5. С. 913—915.
5. Postnikov V. S., Sysoev B. I., Budanov A. V., et al. // Phys. Stat. Sol. 1988. (a). V. 109. P. 467—483.
6. Сысоев Б. И., Безрядин Н. Н., Котов Г. И. и др. // ФТП. 1993. Т. 27. В. 1. С. 131—135.
7. Бессолов В. Н., Лебедев М. В. // ФТП. 1998. Т. 32. № 11. С. 1281—1299.
8. Безрядин Н. Н., Буданов А. В., Агапов Б. Л., и др. // Неорг. Материалы. 2000. Т. 36. № 9. С. 1037—1041.
9. Сысоев Б. И., Стрыгин В. Д., Чурсина Е. И. и др. // Неорг. материалы. 1991. Т. 27. № 8. С. 1583—1585.
10. JCPDS-ICDD, 1995, PDF-2 Sets 1—45 database, Newton Square, PA 19073, USA, card № 5—724.
11. Агапов Б. Л., Безрядин Н. Н., Сыноров Ю. В. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. 2007. № 12. С. 62—65.
12. Hahn H., Klinger W. // Zs. Anerg. Chem. 1949. № 97. P. 2606—2618.
13. Безрядин Н. Н., Буданов А. В., Татохин Е. А. и др. // ПТЭ. 1998. № 5. С. 1—3.
14. JCPDS-ICDD, 1995, PDF-2 Sets 1—45 database, Newton Square, PA 19073, USA, card № 32—456.
15. JCPDS-ICDD, 1995, PDF-2 Sets 1—45 database, Newton Square, PA 19073, USA, card № 32—1488.
16. JCPDS-ICDD, 1995, PDF-2 Sets 1—45 database, Newton Square, PA 19073, USA, card № 5—731.

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

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

*Татохин Евгений Анатольевич* — доцент кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: phys@vgta.vrn.ru

*Tatokhin Evgeniy A.* — associate professor of department of Physics, Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: phys@vgta.vrn.ru

*Стрыгин Владимир Дмитриевич* — профессор кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: (909) 2106999, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

*Strygin Vladimir D.* — professor of department of Physics, Voronezh State University of Engineering Technology; tel.: (909) 2106999, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

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

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

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАТРИЯ ДИКЛОФЕНАКА НА АЛМАЗНОМ ЭЛЕКТРОДЕ, ДОПИРОВАННОМ БОРОМ, НА НИОБИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

© 2012 М. Д. Веденяпина, Д. А. Борисова, А. А. Веденяпин

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Ленинский просп. 47, Москва 119991, Россия*

**Аннотация.** В настоящей работе было изучено электрохимическое поведение натрия диклофенака на алмазном электроде, допированном бором, на ниобиевой подложке методами циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и квадратно-волновой вольтамперометрии. Установлены области потенциалов и механизм электрохимического окисления натрия диклофенака. Показано, что метод циклической вольтамперометрии может быть использован для количественного определения натрия диклофенака в водных растворах.

**Ключевые слова:** натрия диклофенак, алмазный электрод, допированный бором, циклическая вольтамперометрия, квадратно-волновая вольтамперометрия.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует проблема очистки сточных вод от лекарственных препаратов, потребление которых ежегодно увеличивается. Неэффективность широко применяемых методов биологической очистки связана с подавляющим действием некоторых лекарств на микроорганизмы активного ила. Одним из таких препаратов является натриевая соль диклофенака (НДФ) — натрий [о-(2,6-дихлоранилин)фенил]ацетат — широко распространенное нестероидное противовоспалительное средство. В последнее время с целью очистки сточных вод от биологически активных веществ начали применяться электрохимические методы. В работах [1—3] показана возможность деградации НДФ в процессе электрохимического окисления на алмазных электродах, допированных бором и нанесенных на кремниевую и ниобиевую пластины. Однако детальное исследование этого процесса не проводилось. В связи с этим цель работы заключается в изучении поведения НДФ на алмазном электроде для выяснения механизма его окисления в широком интервале потенциалов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали субстанцию диклофенака натрия фирмы CALBIOCHEM, безводный сульфат натрия и хлорную кислоту квалификации ЧДА. Все растворы готовились на бидистиллированной воде.

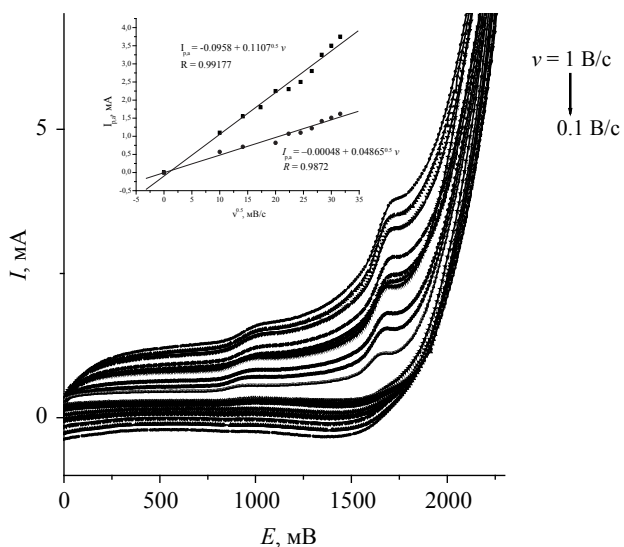
Электрохимические измерения проводили на потенциостате ИРС-Compact, управляемом компью-

тером, в электрохимической стеклянной трехэлектродной ячейке. Рабочий электрод — алмазный электрод, допированный бором, на ниобиевой подложке (BDD/Nb — boron-doped diamond), предоставленный фирмой-производителем CONDIAS GmbH. Противозэлектродом служила платиновая пластина, а электродом сравнения — хлорсеребрянный электрод с 3 М раствором KCl. Площадь поверхности BDD/Nb в этих измерениях была равна 1 см<sup>2</sup>.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены циклические вольтамперограммы (ЦВА) НДФ в 0.05 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрации 300 мг/л, полученные на BDD/Nb в интервале значений скорости сканирования потенциала ( $\nu$ ) 0.1—1.0 В/с. На полученных вольтамперограммах в интервале потенциалов  $E = 0.0$ —2.3 В имеются два хорошо выраженных отклика в области потенциалов  $E = 1.0$ —1.05 В и  $E = 1.72$ —1.77 В.

Алмазные электроды позволяют проводить электрохимические измерения в широком диапазоне потенциалов. Термодинамический стандартный потенциал образования молекулы кислорода равен 1.227 В (отн. СВЭ) [4]. Однако благодаря инертности алмазных электродов, разложение воды с образованием кислорода и гидроксил-радикалов, которые участвуют в непрямом окислении органических молекул, происходит при значительно более высоких анодных потенциалах (термодинамический стандартный потенциал образования гидроксил-радикалов 2.38 В отн. СВЭ [4]). Поэтому можно говорить о двух откликах НДФ на ЦВА



**Рис. 1.** Циклические вольтамперограммы раствора натрия диклофенака в 0,05 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (концентрация 300мг/л) на BDD/Nb, скорость сканирования потенциала: 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9; 1.0 В/с. Вставка — зависимость  $I_{p,a}$  от скорости сканирования потенциала  $v$

(рис. 1): в области устойчивости воды (при  $E = 1.0—1.05$  В и  $E = 1.72—1.77$  В) и в области разложения воды (при  $E = 2.4$  В).

Для экспериментальной оценки границ устойчивости воды на исследуемом электроде были получены ЦВА в среде 0.5 М HClO<sub>4</sub> при значениях  $v = 0,1—1,0$  В/с (рис. 2). Было найдено, что в этих условиях наблюдаются анодные пики в области потенциалов  $E = 1.85—1.92$  В и  $E = 2.30—2.44$  В. Первый из этих пиков, согласно [4], можно отнести к существованию функциональных групп семихинонового характера. Второй пик соответствует процессу разложения воды с образованием молекул кислорода и гидроксил-радикалов. Таким образом, свойства исследуемого электрода соответствуют свойствам электрода, описанного в литературе. Потенциал разложения воды на BDD/Nb достигается при более высоких потенциалах по сравнению с потенциалами пиков на ЦВА рис. 1. Можно сделать вывод, что пик окисления поверхностных групп на BDD/Nb в растворе HClO<sub>4</sub> не может повлиять на вид ЦВА, приведенных на рис. 1, из-за своей малой интенсивности при значениях  $v$ , равных или меньших 1.0 В/с.

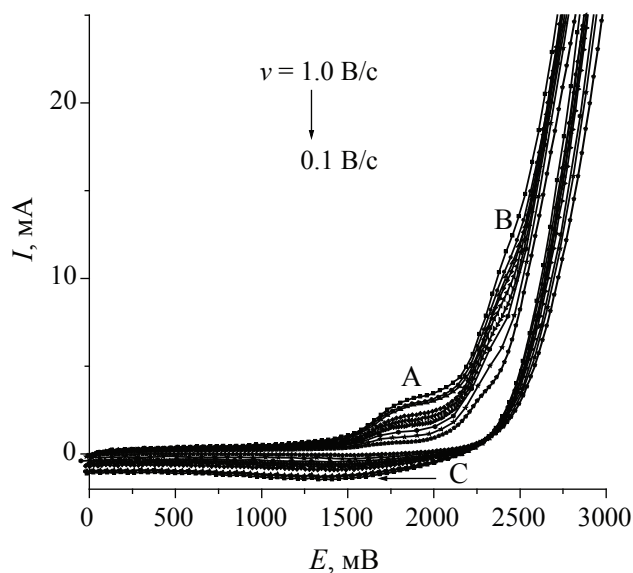
При потенциалах ниже потенциала разложения воды за счет переноса электронов от анода возможно прямое окисление органических молекул [4]. По-видимому, наблюдающиеся при относитель-

но низких потенциалах отклики НДФ на приведенных ЦВА отражают процесс переноса электронов, активирующий молекулы НДФ, что позволяет проводить окисление диклофенака вплоть до его минерализации [1]. Вывод о существовании отклика на ЦВА раствора НДФ в области устойчивости воды был сделан ранее авторами [1], однако максимумы на ЦВА зарегистрированы не были. Приведенные же выше данные четко указывают на протекание двух реакций окисления НДФ в области устойчивости воды и определяют границы протекания этих процессов. Можно говорить о существовании двух механизмов окисления НДФ на исследуемом электроде: прямом при  $E < 2$  В, и непрямым при потенциалах выше 2.4 В.

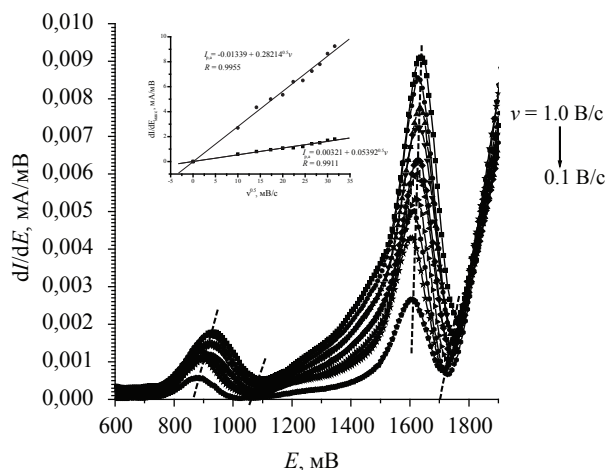
Для точного определения границ откликов НДФ в области устойчивости воды были получены дифференциальные формы ЦВА (рис. 3). На них максимумы отвечают наиболее быстрому росту тока на исходных ЦВА, а минимумы — максимальным токам отклика. Таким образом, было проведено уточнение положения обоих пиков на ЦВА, приведенных на рис. 1: определены значения токов пиков на ЦВА ( $I_{p,a}$ ) и найдена зависимость  $I_{p,a}$  от скорости сканирования потенциала  $v$  (вставка на рис. 1). Установлено, что зависимость величин  $I_{p,a}$  от  $v$  описывается уравнением (1):

$$I_{p,a} = a + b \cdot v^{0.5}, \quad (1)$$

где  $a$  и  $b$  — константы.



**Рис. 2.** Циклические вольтамперограммы 0,05 М HClO<sub>4</sub> на BDD/Nb, скорости сканирования потенциала: 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9; 1.0 В/с



**Рис. 3.** Дифференциальная форма циклических вольтамперограмм натрия диклофенака в 0,05 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (концентрация 300 мг/л) на BDD/Nb, скорости сканирования потенциала: 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9; 1.0 В/с. Вставка — зависимость  $I_{pa}$  от скорости сканирования потенциала  $\nu$

Наблюдаемые отклики относятся к процессам анодного окисления НДФ, которые лимитируются скоростью диффузии молекул субстрата к поверхности электрода. Уравнением (1) описывается также зависимость величин максимумов на дифференциальных формах ЦВА (вставка на рис. 3).

Отклики на ЦВА раствора НДФ могут отражать окисление молекулы как по одному из ароматических ядер, так и по обоим сразу. Для решения этого вопроса были получены ЦВА растворов двух органических соединений, которые являются аналогами ароматических фрагментов молекулы НДФ: 2,6-дихлоранилина (ДХА) и 2-аминофенилуксусной кислоты (АФУ). Оказалось, что в области устойчивости воды на ЦВА ДХА при  $\nu = 1$  В/с имеется три пика: при  $E = 0.79, 1.06$  и  $1.77$  В. На ЦВА АФУ в этой области потенциалов наблюдаются два пика при  $E = 0.75$  и  $1.02$  В. На ЦВА НДФ в этих же условиях пики находятся при потенциалах  $E = 1.00$  и  $1.77$  В. Видно, что во всех случаях обнаруживаются пики в области 0.10—1.06 В. Это может отражать участие атома азота в переносе электрона в ходе прямого окисления этих соединений. При этом интенсивность пиков НДФ в несколько раз меньше, чем у ДХА и АФУ. Это может быть связано с тем, что в НДФ аминогруппа является замещенной, а в ДХА и АФУ — свободной. Этим же можно объяснить и отсутствие пика на ЦВА НДФ в области потенциалов  $E = 0.75—0.79$  В. Процесс окисления НДФ при  $1.77$  В может быть сходным с окислением бензойной кислоты [5]. Следовательно, зарегистри-

рованные отклики на ЦВА НДФ могут относиться к процессам окисления по обоим ароматическим фрагментам его молекулы.

На рис. 4 приведены дифференциальные формы ЦВА раствора НДФ различной концентрации ( $c$ ) на BDD/Nb в интервале потенциалов  $E = 0—2.5$  В при  $\nu = 1$  В/с. Найдено, что величины максимумов на этих кривых при  $E = 1.6$  В линейно зависят от концентрации (вставка на рис. 4), согласно уравнению (2):

$$(dI/dE)_p = a_1 + b \cdot c, \quad (2)$$

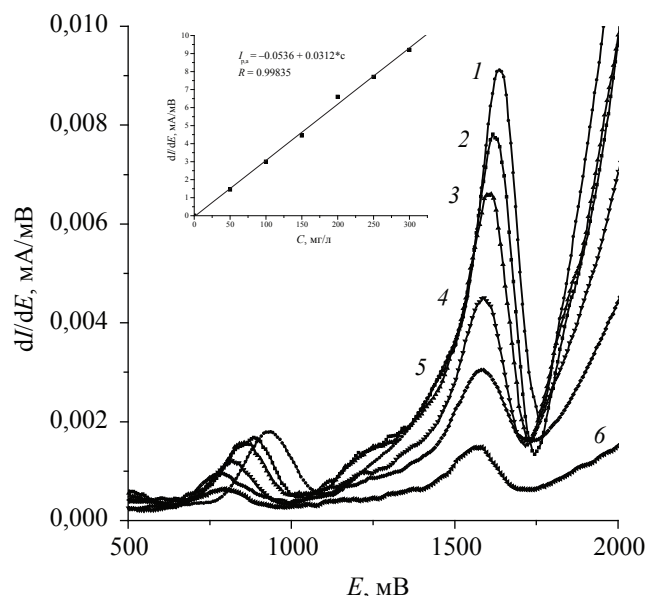
где  $a = -0.054$  мкВ/(см<sup>2</sup>·В) и  $b = 0.0312$  мкА/(мг/л·см<sup>2</sup>·В).

Поэтому метод ЦВА может быть использован для количественного определения НДФ в водных растворах.

Использование техники квадратно-волновой вольтамперометрии показало, что на квадратно-волновых вольтамперограммах присутствует два четко выраженных пика окисления НДФ при  $E = 0.9$  и  $1.7$  В (рис. 5), что хорошо согласуется с данными, полученными методом циклической вольтамперометрии.

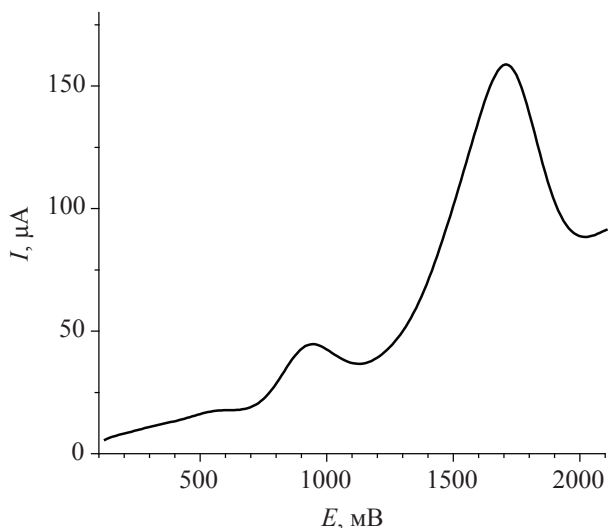
### ВЫВОДЫ

Методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии показано, что в области устой-



**Рис. 4.** Дифференциальная форма циклических вольтамперограмм натрия диклофенака в 0,05 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 — 300; 2 — 250; 3 — 200; 4 — 150; 5 — 100; 6 — 50 мг/л) на BDD/Nb при скорости сканирования потенциала 1.0 В/с. Вставка — зависимость токов максимумов от концентрации натрия диклофенака





**Рис. 5.** Квадратно-волновая вольтамперограмма раствора натрия диклофенака в 0,05 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (концентрация 300 мг/л) на BDD/Nb, частота импульсов 40 Гц, амплитуда импульсов 50 мВ, приращение потенциала 3,5 мВ

чивости воды существует два отклика электрохимического окисления натрия диклофенака на BDD/Nb.

Метод циклической вольтамперометрии может быть использован для количественного определения натрия диклофенака в водных растворах.

Натрия диклофенак, в зависимости от потенциала электрода BDD/Nb, может окисляться как по механизму прямого окисления, так и по механизму непрямого окисления активными кислородсодержащими частицами.

*Авторы благодарят фирму CONDIAS GmbH (ФРГ) за предоставленный алмазный электрод, допированный бором.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu Z., Yining H., Huijuan L., et al. // *Electrochimica Acta*. 2009. V. 54. P. 4172.
2. Brillas E., Garcia-Sergura S., Skoumal M., et al. // *Chemosphere*. 2010. V. 79. P. 505.
3. Веденяпина М. Д., Стрельцова Е. Д., Давишан Н. А. и др. // *ЖПХ*. 2011. Т. 84. В. 2. С. 208.
4. Kapalka A., Foti G., Comminellis C. // *Electrochimica Acta*. 2007. V. 53. P. 1954.
5. Montilla F., Michaud P.A., Morralon E., et al. // *Electrochimica Acta*. 2002. V. 47. P. 3509.

*Веденяпина Марина Дмитриевна* — д.х.н., ведущий научный сотрудник, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН; тел.: (499) 1355332, e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

*Борисова Дарья Андреевна* — Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН; тел.: (499) 1355332, e-mail: pestravkinada@yandex.ru

*Веденяпин Альберт Александрович* — д.х.н., Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН; тел.: (499) 1355332, e-mail: aav@ioc.ac.ru

*Vedenyapina Marina D.* — grand PhD (Chem.), leading scientific worker, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS; tel.: (499) 1355332, e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

*Borisova Daria A.* — Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS; tel.: (499) 1355332, e-mail: pestravkinada@yandex.ru

*Vedenyapin Albert A.* — grand PhD (Chem.), professor, main scientific worker, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS; tel.: (499) 1355332, e-mail: aav@ioc.ac.ru

УДК 539.21

## ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ ФОЛЬГИ СПЛАВОВ Pd — Cu, Pd — Ru и Pd — In — Ru, ПОЛУЧЕННОЙ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

© 2012 В. М. Иевлев<sup>1,2</sup>, Н. Р. Рошан<sup>2</sup>, Е. К. Белоногов<sup>1,3</sup>, С. Б. Кушев<sup>3</sup>, С. В. Канныкин<sup>1</sup>, А. А. Максименко<sup>1</sup>, А. И. Донцов<sup>1</sup>, Ю. И. Глазунова<sup>1</sup>

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

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

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

Поступила в редакцию 07.11.2012 г.

**Аннотация.** Методом магнетронного распыления на поверхности гетероструктуры SiO<sub>2</sub>/Si при 300 К и 700 К выращены тонкие (до 7 мкм) образцы мембранной фольги сплавов Pd — Cu, Pd — Ru и Pd — In — Ru. Температурная зависимость водородопроницаемости исходной фольги исследованных сплавов имеет необратимый характер вследствие структурных изменений, происходящих при нагреве; достигнутый уровень водородопроницаемости остается практически неизменным при охлаждении. Водородопроницаемость конденсированной фольги (КФ) сплава Pd — Cu ( $\beta$ -фаза) почти на порядок величины больше, чем у КФ Pd (эффект менее плотной кристаллической решетки), в 5—7 раз больше, чем для КФ сплава Pd-Ru и фольги сплава Pd-Cu, полученной прокаткой.

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

### ВВЕДЕНИЕ

Основные подходы к повышению эффективности элементов глубокой очистки водорода базируются на поиске соответствующего состава сплавов на основе Pd, обеспечивающих высокую водородопроницаемость, селективность, и на уменьшении толщины селективного слоя, поскольку от нее напрямую зависит производительность. К мембранным сплавам (МС) предъявляют ряд требований: низкая склонность к дилатации при насыщении водородом, высокие пластичность и прочность, коррозионная стойкость при  $T = 570$ — $970$  К [1—3]. Показано, что в разной мере этим требованиям удовлетворяет широкий набор мембранных сплавов [4], в частности, Pd — Cu, Pd — Ru, Pd — In — Ru, Pd — Y. Согласно диаграмме состояния [5] в сплаве (масс. %) Pd — 40 % Cu происходит упорядочение твердого раствора с образованием  $\beta$ -фазы (решетка CsCl,  $a = 0,2966$  нм), в котором в связи с менее плотной кристаллической решеткой по сравнению с ГЦК решеткой  $\alpha$ -фазы ( $a = 0,3767$  нм) предполагается высокая водородопроницаемость. Для сплава Pd — 6 % Ru характерно сочетание свойств прочности, пластичности и коррозионной стойкости. В связи с технологиче-

скими сложностями получения фольги МС толщиной менее 30 мкм методом прокатки [4] в настоящей работе сделана попытка создания компактной ультратонкой (1—7 мкм) фольги МС методом магнетронного распыления (МР) мишеней из перечисленных сплавов, поскольку этот метод наиболее полно воспроизводит в конденсате элементный состав исходного сплава.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Конденсаты толщиной до 7 мкм получали методом МР мишеней состава: Pd — 6 % Ru, Pd — 40 % Cu и Pd — 6 % In — 0,5 % Ru (в масс. %) на модернизированной установке УВН-75М при давлении рабочего газа (Ar)  $10^{-1}$  Па, (исходный вакуум рабочей камере  $5 \times 10^{-4}$  Па) В интервале мощности 120—350 Вт плазменного разряда скорость конденсации ( $\dot{\omega}_k$ ) была от 0,4 до 2 нм/с соответственно. Выбор температур подложки ( $T_n$ ) обусловлен режимами предстоящих испытаний и возможностью определить влияние зеренной структуры на величину удельной водородопроницаемости фольги. Конденсацию проводили на не подогреваемую подложку ( $T_n$  от 300 К) и при  $T_n = 700$  К, в качестве подложек использовали термически окисирован-

ные полированные пластины монокристаллического кремния с толщиной оксида до 600 нм.

Фазовый состав и текстуру освобожденной от подложки фольги исследовали методом рентгеновской дифрактометрии. Исследование водородопроницаемости образцов тонкой фольги в интервале температур 300—640 К было проведено на созданном лабораторном стенде.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов, сконденсированных при  $T_n = 300$  (а) и 700 К (б), из которых следует, что в первом случае формируется однофазная фольга упорядоченного твердого раствора ( $\beta$ -фаза), во втором — двухфазная ( $\beta$  и  $\alpha$ -фазы) с преобладанием первой фазы.

Фазовый состав фольги сохраняется при пятикратном изменении скорости конденсации. Сопоставление результатов рентгеновской дифрактометрии приповерхностной области фольги и области межфазной границы с подложкой показало, что по мере роста происходило усиление аксиальной текстуры  $\langle 111 \rangle$   $\alpha$ -фазы и  $\langle 112 \rangle$   $\beta$ -фаза. Это отражает градиентную зеренную структуру конденсированной фольги с более высокой дисперсностью в области межфазной границы.

На рис. 2 приведены рентгеновские дифрактограммы для фольги ( $\sim 4$  мкм) сплава Pd — Ru, сконденсированной при 300 и 700 К. В обоих случаях и при изменении скорости конденсации формируется однофазный твердый раствор с большой долей аксиальной текстуры роста  $\langle 111 \rangle$ , свой-

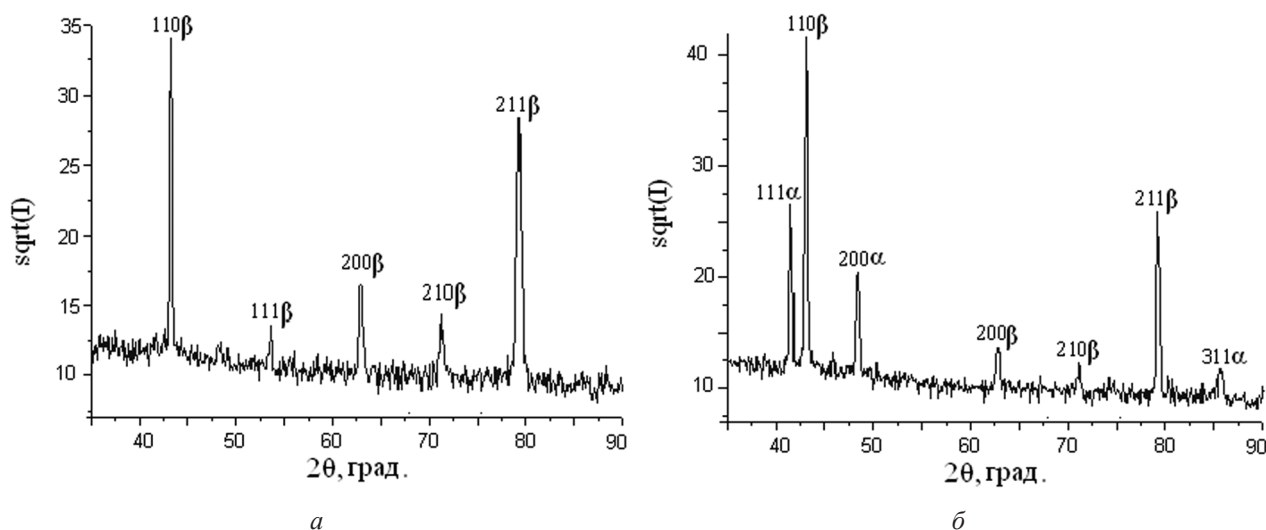


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы фольги сплава Pd — Cu, конденсированной на поверхность гетероструктуры SiO<sub>2</sub>/Si: а —  $T_n = 300$  К,  $\dot{\omega}_k = 2,06$  нм/с; б —  $T_n = 700$  К,  $\dot{\omega}_k = 1,82$  нм/с

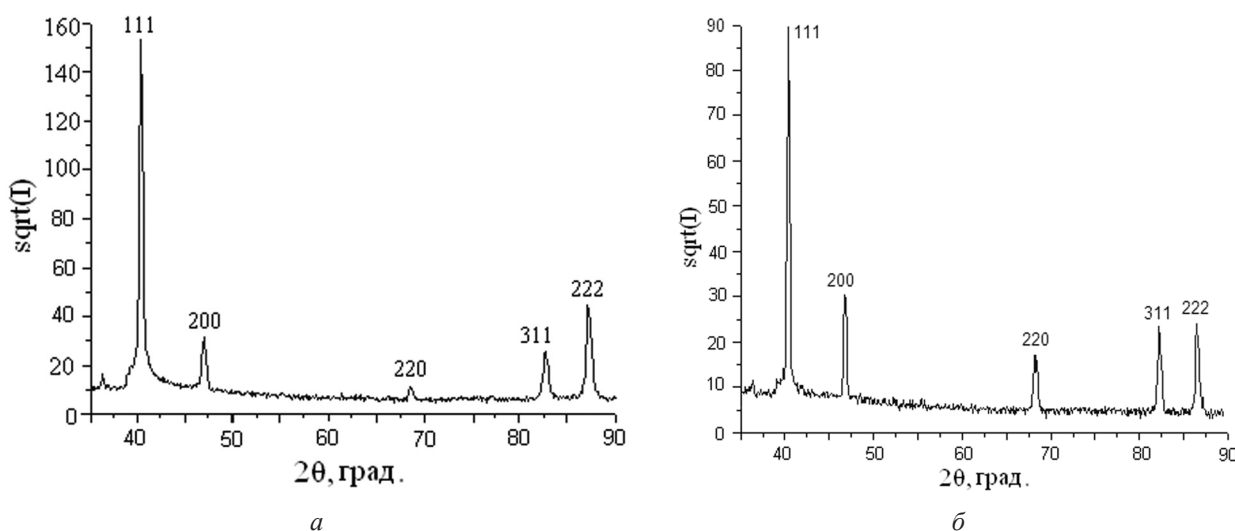
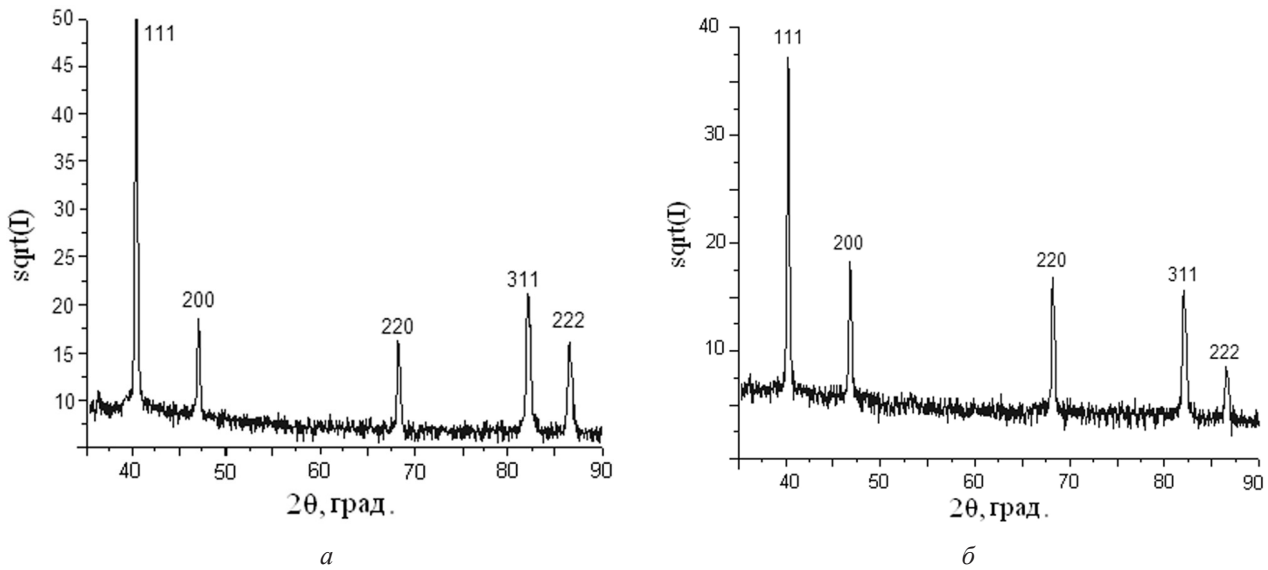


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы фольги сплава Pd — Ru ( $\dot{\omega}_k = 1,4$  нм/с): а —  $T_n = 300$  К; б —  $T_n = 700$  К



**Рис. 3.** Рентгеновские дифрактограммы фольги сплава Pd-In-Ru, сконденсированной с  $\dot{\omega}_k = 1,2$  нм/с на поверхность SiO<sub>2</sub>/Si при  $T_n = 300$  К (а) и 700 К (б)

ственной конденсации с ГЦК решеткой [6], причем при  $T_n = 700$  К (рис. 2 б) текстура менее выражена. Формирование текстуры обусловлено реализацией принципа эволюционной селекции [7]

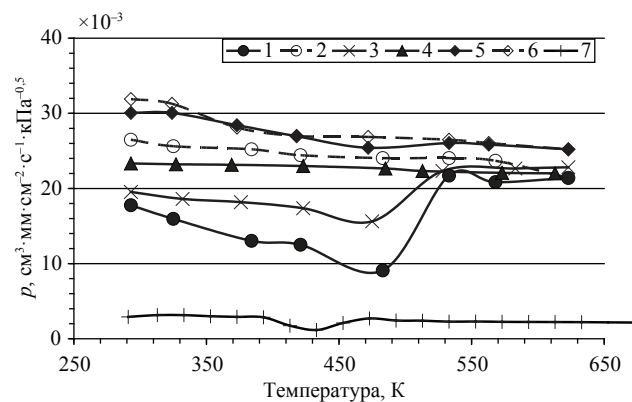
На рис. 3 приведены фрагменты дифрактограмм фольги сплава Pd — In — Ru (~ 4 мкм). При обеих температурах формируются твердый раствор с ГЦК решеткой.

Как и для системы Pd — Ru характерно ослабление текстуры <111> с увеличением температуры подложки. Элементный состав фольги соответствует составу мишени. Поскольку параметр кристаллической решетки ( $a = 0,3882$  нм) несколько меньше ожидаемого для состава Pd — 6 % In —

0,5 % Ru ( $a = 0,3903$  нм), можно полагать, что часть примеси сегрегированна по границам зерен.

На рис. 4 приведена температурная зависимость водородопроницаемости фольги сплава Pd-Cu, полученной при разных  $T_n$ . Для фольги, сконденсированной при  $T_n$  до 450 К, характерна немонотонная зависимость, свойственная образцам с высокодисперсной зеренной структурой и обусловленная сегрегацией водорода на межзеренных границах [8]. При охлаждении образца до 300 К достигнутый уровень водородопроницаемости сохраняется, а при последующих измерениях происходило только слабое монотонное изменение водородопроницаемости с температурой. Следовательно, в процессе первого нагрева фольги до 640 К происходит рекристаллизация высоко дисперсной структуры. Для образцов фольги, полученных при  $T_n$  больше 450 К, уровень водородопроницаемости во время нагрева и охлаждения оставался практически одинаковым, поскольку дисперсность поликристаллической структуры в процессе испытания не изменяется. Сопоставление полученных значений удельной водородопроницаемости конденсированной фольги твердого раствора с упорядоченной структурой ( $\beta$ -фазы) и установленных ранее значений для фольги Pd [9] позволяет сделать вывод о почти десятикратном ее увеличении вследствие образования менее плотной решетки типа CsCl.

Рис. 5 характеризует зависимость водородопроницаемости фольги сплава Pd — Cu от толщины. Фольга толщиной 1 мкм имеет меньшую водоро-



**Рис. 4.** Температурная зависимость водородопроницаемости фольги Pd (~ 4 мкм,  $T_n = 300$  К) и сплава Pd-Cu (~ 4 мкм);  $T_n = 300$  К (1, 2); 450 К (3); 550 К (4); 850 К (5, 6); Pd [9] (7). 1, 3, 4, 5, 7 — нагрев, 2, 6 — охлаждение

допроницаемость вследствие большей дисперсности, обусловленной тем, что только с этой толщины начинается селективный рост зерен и формирование текстуры  $\langle 110 \rangle \beta$ . С увеличением толщины до 4 мкм происходит увеличение водородопроницаемости от  $\sim 16$  до  $\sim 26 \times 10^{-3} \text{ см}^3 \cdot \text{мм} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-0.5}$  вследствие увеличения среднего размера зерен (конденсационно-стимулированная рекристаллизация и ростовая селекция). Для фольги толщиной 4 и 7 мкм характерны практически одинаковая зависимость и уровень водородопроницаемости, поскольку в этом интервале толщин не происходит существенного изменения дисперсности структуры вследствие стабилизации латерального размера растущих зерен.

На рис. 6 приведена температурная зависимость водородопроницаемости образцов фольги Pd — Ru, полученных при  $T_n = 300 \text{ К}$  и  $700 \text{ К}$ . Немонотонная зависимость для фольги, полученной на ненагретой подложке, отражает структурные изменения связанные с рекристаллизацией при нагреве выше  $450 \text{ К}$ . Для фольги Pd — Ru не наблюдается спад водородопроницаемости в области  $300\text{—}400 \text{ К}$ , свойственный фольге Pd и Pd — Cu. По-видимому, адсорбция атомов Ru на межзеренных границах препятствует сегрегации на них водорода. При охлаждении образца до  $350 \text{ К}$  достигнутый уровень водородопроницаемости снижается в 1,5 раза. Водородопроницаемость фольги, полученной при  $T_n = 700 \text{ К}$ , при нагреве монотонно увеличивается в 1,5 раза и сохраняет достигнутый уровень при охлаждении. Из сопоставления зависимостей на рис. 6 и рис. 4 следует, что водородопроницаемость фольги сплава Pd — Cu ( $\beta$ -фаза) в 6—7 раз больше, чем фольги сплава Pd — Ru.

Рис. 7 характеризует изменение водородопроницаемости фольги сплава Pd — In — Ru. Как и для сплава Pd — Ru не происходит спад водородопроницаемости, ее величина для фольги, полученной при  $\dot{\omega}_k = 0,48 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ , в процессе нагрева монотонно увеличивается с 0,9 до  $1,5 \times 10^{-3} \text{ см}^3 \cdot \text{мм} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-0.5}$  и сохраняет достигнутый уровень при охлаждении. Для фольги, полученной с большей скоростью конденсации, свойственна большая водородопроницаемость, что можно объяснить меньшей дисперсностью зерен. Водородопроницаемость фольги сплава Pd-In-Ru незначительно меньше, чем фольги сплава Pd-Ru.

Из таблицы следует общая закономерность — уменьшение водородопроницаемости от Pd — Cu до Pd — In — Ru. Фольги, изготовленные методом

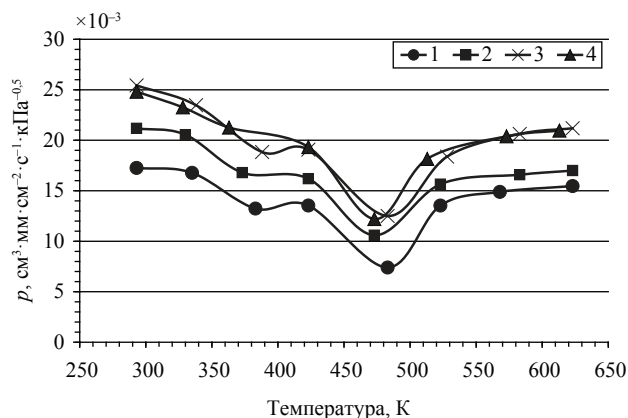


Рис. 5. Зависимость водородопроницаемости фольги сплава Pd — Cu, ( $T_n = 300 \text{ К}$ ) толщины: 1 (1); 2 (2); 4 (3); 7 мкм (4)

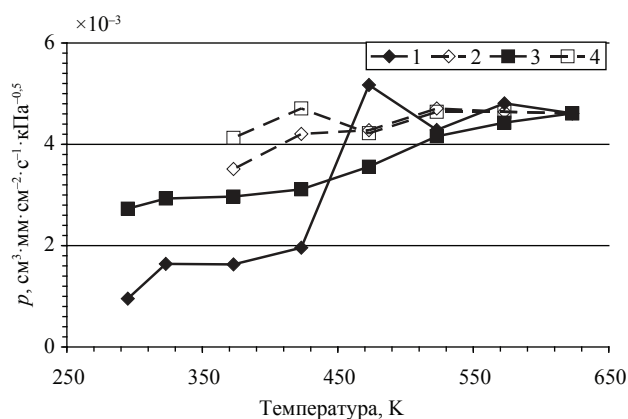


Рис. 6. Температурная зависимость водородопроницаемости фольги сплава Pd — Ru ( $\sim 4 \text{ мкм}$ ), сконденсированной при  $T_n = 300 \text{ К}$  (кривые 1, 2) и при  $T_n = 700 \text{ К}$  (кривые 3, 4); 1, 3 — нагревание, 2, 4 — охлаждение

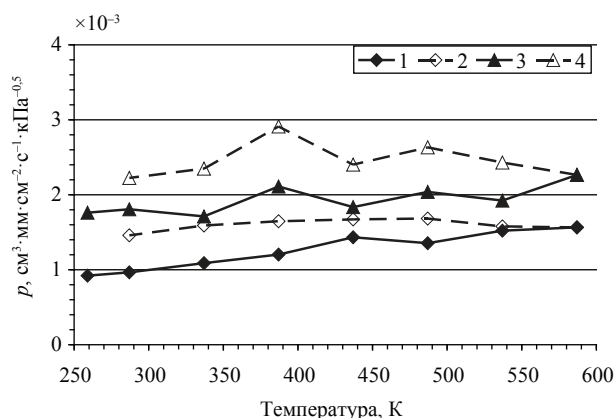


Рис. 7. Температурная зависимость водородопроницаемости фольги сплава Pd-In-Ru ( $\sim 4 \text{ мкм}$ ), сконденсированной при  $T_n = 700 \text{ К}$   $\dot{\omega}_k = 0,48 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$  (кривые 1, 2) и при  $T_n = 700 \text{ К}$   $\dot{\omega}_k = 1,2 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$  (кривые 3, 4); 1, 3 — нагревание, 2, 4 — охлаждение

**Таблица.** Водородопроницаемость ( $p, \times 10^{-3} \text{ см}^3 \cdot \text{мм} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-0.5}$ ) фольги Pd и сплавов Pd—Cu, Pd—Ru, Pd—In—Ru, полученных при  $T_H = 300 \text{ К}$  магнетронным распылением (4—5 мкм) и прокаткой (30—100 мкм).

Метод получения	Pd—Cu	Pd—Ru	Pd—In—Ru	Pd
МР	19,41	4,21	2,32	2,01
Прокатка [10, 11]	3,2	2,2	1,6	1,9

прокатки, имеют меньшую водородопроницаемость. Из сопоставления водородопроницаемости исследуемых образцов следует, что система Pd—Cu, безусловно, обладает лучшими показателями, как мембранный функциональный материал.

### ВЫВОДЫ

Температурная зависимость водородопроницаемости исходной фольги исследованных сплавов имеет необратимый характер вследствие структурных изменений, происходящих при нагреве; достигнутый уровень остается практически неизменным при охлаждении. Для фольги сплава Pd—Cu (как и для фольги Pd), сконденсированной при  $T_H$  до 450 К, характерна немонотонность этой зависимости, проявляющаяся в спаде водородопроницаемости в области 450—500 К, обусловленном сегрегацией водорода в межзеренных границах. Водородопроницаемость фольги сплавов Pd—Ru и Pd—In—Ru увеличивается при нагреве и значительно уменьшается при охлаждении. Отсутствие спада объясняется адсорбцией атомов Ru на межзеренных границах, препятствующей сегрегации на них водорода.

Удельная водородопроницаемость конденсированной фольги сплава Pd-Cu ( $\beta$ -фаза) примерно в 10 раз превышает водородопроницаемость конденсированной фольги Pd [9], в 4—5 раз — водородопроницаемость конденсированной фольги сплава Pd-Ru и в 6—7 раз — фольги сплава Pd-Cu, полученной прокаткой.

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям*

*развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы» (ГК №16.513.11.3150).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Словецкий Д. И., Чистов Е. М., Рошан Н. Р. // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2004. № 1. С. 54—57.
2. Словецкий Д. И., Чистов Е. М. Мембранная очистка водорода в водородной энергетике // Труды Международного симпозиума по водородной энергетике. Москва. Изд-во МЭИ, 2005. С. 175—178.
3. Савицкий Е. М., Полякова В. П., Рошан Н. Р. Металловедение платиновых металлов. М.: Металлургия, 1975. 278 с.
4. Бурханов Г. С., Н. Б. Горина, Бурханов Г. С. и др. // Рос. хим. ж., (Ж. рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Л. № 4. С. 36—40.
5. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под общей редакцией Лякишева. Т. 2. М.: Машиностроение, 1997. 1026 с.
6. Иевлев В. М. Тонкие пленки неорганических материалов: механизм роста и структура. Воронеж: ИПЦ ВГУ, 2008. 496 с.
7. Drift A. V. // Phil. Res. Rep. 1967. V. 22. P. 267—288.
8. Максимов Е. Г., Панкратов О. А. // Успехи физических наук. 1975. Т. 116. Вып. 3. С. 385—412.
9. Максименко А. А., Белоногов Е. К., Донцов А. И. // НАНО-2011: IV Всерос. конф. по наноматериалам, 01—04 марта 2011 г., Москва: сб. материалов. 2011. С. 505.
10. Burkhanov G. S., Roshan N. R., Kolchugina N. B., et al. // J. Guangdong Non-Ferrous Metals. 2005. V. 15. № 2—3. P. 409—413.
11. Рошан Н. Р., Мищенко А. П., Парфенова Н. И. и др. В сб.: Сплавы редких металлов с особыми физическими свойствами. Редкоземельные и благородные металлы. М.: Наука, 1983. С. 188—192.

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

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

*Ievlev Valentin M.* — Academician of RAS, professor, Voronezh State University; tel.: (473) 2208735, e-mail: rmlme@mail.ru

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

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

*Кушев Сергей Борисович* — д.ф.-мат.н., профессор, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2467633, e-mail: kushev\_sb@mail.ru

*Канныкин Сергей Владимирович* — к.ф.-мат.н., Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208735; e-mail: svkannykin@gmail.com

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

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

*Глазунова Юлия Игоревна* — студент, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208356, e-mail: rnileme@mail.ru

*Belonogov Evgeniy K.* — grand PhD (Phys.-Math.), associate professor, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2467633, e-mail: belonogov@phis.vorstu.ru

*Kushev Sergey B.* — grand PhD (Phys.-Math.), professor, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2467633, e-mail: kushev\_sb@mail.ru

*Kannikin Sergey V.* — PhD (Phys.-Math.), Voronezh State University; tel.: (473) 2208735, e-mail: svkannykin@gmail.com

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

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

*Glazunova Yulia I.* — student, Voronezh State University; tel.: (473) 2208356, e-mail: rnileme@mail.ru

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ КЛАССА $A_2^{III}B_3^{VI}$ НА ПОДЛОЖКАХ $A^{III}B^V$

© 2012 Г. И. Котов, С. В. Кузубов, Б. Л. Агапов, Г. А. Панин, Н. Н. Безрядин

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

Поступила в редакцию: 11.07.2012 г.

**Аннотация.** На основе изучения кинетики образования наногетероструктур  $A_2^{III}B_3^{VI} — A^{III}B^V$  методами эллипсометрии, рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) установлена корреляция результатов измерения толщины слоев широкозонных полупроводников  $A_2^{III}B_3^{VI}$ , образующихся в процессе гетеровалентного замещения при термическом отжиге подложек полупроводников  $A^{III}B^V$  (GaAs, InAs, GaP) в парах селена. Сделан вывод о возможности использования метода РСМА в качестве основного при изучении кинетики образования тонких пленок, включая начальные стадии формирования наногетероструктур типа  $A_2^{III}B_3^{VI} — A^{III}B^V$ .

**Ключевые слова:** наногетероструктура, арсенид галлия, арсенид индия, фосфид галлия, селенид галлия, селенид индия, толщина слоев широкозонных полупроводников.

### ВВЕДЕНИЕ

Современные высокотехнологичные методы получения слоев полупроводников, такие как молекулярно-лучевая эпитаксия, позволяют *in situ* дифракционными методами контролировать скорость роста и толщину с точностью до долей атомных монослоев [1, 2]. Если же методы получения и измерения технологически разделены, то задача контроля скорости роста и толщины усложняется. Достаточно широко для этих целей используются оптические методы, такие как инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния и эллипсометрия [3—5]. Однако близость оптических параметров пленки и подложки для некоторых полупроводниковых структур создает определенные трудности при интерпретации количественных измерений, произведенных каким-либо одним оптическим методом, и как следствие, уменьшает достоверность результатов. Для увеличения достоверности определения толщины при численном решении основного эллипсометрического уравнения иногда вводят дополнительные оптимизирующие математические функции [6]. В других работах [7, 8] для этих целей используют спектральные эллипсометрические исследования. Достоверность результатов измерений можно повысить использованием нескольких взаимодопол-

няющих методов, например эллипсометрии и атомно-силовой микроскопии [9]. В работе [9] приводятся результаты совместного анализа АСМ и эллипсометрических измерений для исследования механизма и кинетики роста селенида галлия ( $Ga_2Se_3$ ) на подложках GaAs. Эллипсометрические измерения были проведены по так называемой нулевой методике, и для анализа экспериментальных результатов использовалась однослойная модель. Измерение углов  $\psi$  и  $\Delta$  для каждого образца были проведены при трех значениях угла падения света  $\varphi$ :  $45^\circ$ ,  $55^\circ$  и  $65^\circ$ . Сравнение результатов измерений для различных углов  $\varphi$  позволяет более точно оценить толщину пленки. На основе этих результатов установлена линейно-параболическая зависимость толщины формирующихся слоев селенида галлия от времени и соответствие определенного количества селенида галлия стехиометрии при протекании последовательных химических реакций в рамках описанного в этой работе механизма гетеровалентного замещения.

В работе [10] представлены результаты исследований методом РСМА кинетических закономерностей формирования тонких туннельно-прозрачных для электронов слоев селенидов галлия и индия на соответствующих подложках арсенидов GaAs(100), InAs(100), InAs(111) в процессе терми-



ческого отжига в парах селена. В этой работе установлено, что кинетическая зависимость концентрации селена (ат. %) так же, как и в работе [9], имеет линейно-параболический вид. В работе [11] авторы предложили методику для диагностики полупроводниковых гетероструктур с наноразмерными слоями на основе метода РСМА. Данная методика основана на измерении относительной интенсивности рентгеновского излучения и позволяет определять глубину залегания и толщину наноразмерных (5—10 нм) эпитаксиальных слоев с точностью не хуже 10 %.

Таким образом, развитие и совершенствование методик измерения толщины слоев полупроводников наноразмерного масштаба является актуальной задачей для технологии микро- и нанoeлектроники. Целью настоящей работы является разработка методики определения толщины слоев нанометрового диапазона с использованием методов РСМА и АСМ. Объектами исследования в работе были тонкие туннельно-прозрачные для электронов слои селенида галлия на подложках GaAs и GaP и селенида индия на подложках InAs, полученные методом гетеровалентного замещения в процессе термического отжига в парах селена.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наногетероструктуры типа  $A_2^{III}B_3^{VI} - A^{III}B^V$  для исследования были сформированы на монокристаллических подложках GaAs, InAs и GaP с использованием методик, описанных в работах [10, 12].

Из анализа АСМ изображений поверхности GaAs, обработанной в течение 1 минуты при температуре подложки 603 К, было установлено, что на поверхности наблюдаются полусферические островки фазы селенида галлия ( $Ga_2Se_3$ ) со средними латеральными размерами  $D \approx 260$  нм, высотой  $H \approx 60$  нм и плотностью  $\rho_o = 10^{12} \text{ м}^{-2}$  [13].

Средний объем одного островка полусферической формы составляет:

$$V_o = \pi \cdot H \cdot (2D^2 + 4H^2) / 24 = 1,17 \cdot 10^{-21} \text{ м}^3.$$

Если все количество вещества этих островков распределить однородным слоем, то его эффективная толщина составляет:

$$d_o = V_o \cdot \rho_o = 1,17 \text{ нм}.$$

Методом РСМА поверхности GaAs, обработанной в течение 1 минуты при температуре 603 К, определено, что атомная концентрация селена составляет 0,3 ат. %, галлия — 50,3 ат. %, мышьяка — 49,4 ат. %. Зная площадь анализа образца

$S_A = 7,17 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2$  и рассчитав глубину проникновения электронов в образце по Канайе и Окаяме [14]:

$$R = 4120 \cdot E^{(1,265 - 0,0954 \ln E)} / \rho = 0,710 \text{ мкм},$$

где  $E$  — энергия первичного пучка (МэВ),  $\rho$  — плотность материала подложки (GaAs) ( $\text{г/см}^3$ ), можно определить количество атомов Ga в анализируемом объеме (полагая, что толщина слоя  $Ga_2Se_3$  мала по сравнению с толщиной анализируемого слоя GaAs):

$$N_{Ga} = N_A \cdot \rho_{GaAs} \cdot S_A \cdot R / M_{GaAs} = 1,1 \cdot 10^{16},$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $\rho_{GaAs}$  — плотность GaAs ( $\text{кг/м}^3$ ),  $M_{GaAs}$  — молярная масса GaAs ( $\text{кг/моль}$ ).

Тогда из отношения атомных концентраций селена и галлия определяем количество атомов селена:

$$N_{Se} = N_{Ga} \cdot C_{Se} / C_{Ga} = 6,56 \cdot 10^{13}.$$

Учитывая, что на одну элементарную ячейку  $Ga_2Se_3$  приходится 4 атома селена, то количество элементарных ячеек  $N_{я} = N_{Se} / 4 = 1,64 \cdot 10^{13}$ , а объем слоя селенида галлия  $V_{Ga_2Se_3} = N_{я} \cdot V_{я} = 2,62 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3$ . Отсюда следует, что суммарная толщина слоя селенида галлия:  $d_{\Sigma} = V_{Ga_2Se_3} / S_A = 3,65 \text{ нм}$ .

Таким образом, отношение толщины слоя  $Ga_2Se_3$ , образованного островками (из АСМ измерений), к суммарной толщине слоя  $Ga_2Se_3$  (из РСМА измерений) составляет:  $d_o / d_{\Sigma} = 0,321$ , что соответствует стехиометрии при протекании последовательных реакций гетеровалентного замещения. Аналогичное значение отношения толщины слоя, образованного островками, к общей толщине слоя  $Ga_2Se_3$ , измеренной методом эллипсометрии, было получено в работе [9].

Из анализа изображений, полученных методом АСМ поверхности InAs, обработанной в парах селена в течение 15 минут при температуре 553 К, была определена средняя плотность распределения наностроек  $\rho_o = 4 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-2}$  со средними латеральными размерами  $D \approx 250$  нм и высотой  $H \approx 12$  нм [10]. Тогда средний объем одного полусферического наностройка  $In_2Se_3$ :

$$V_o = \pi \cdot H \cdot (2D^2 + 4H^2) / 24 = 1,97 \cdot 10^{-22} \text{ м}^3.$$

А эффективная толщина «островкового» слоя  $In_2Se_3$  при такой плотности распределения  $\rho_o$  составляет всего:

$$d_o = V_o \cdot \rho_o = 0,08 \text{ нм}.$$

Из анализа РСМА InAs после обработки в парах селена в течение 15 мин и температуре 553 К установлено, что атомная концентрация селена составила 3,6 ат. %, индия — 49,7 ат. %, мышьяка — 46,7 ат. %. Тогда, зная площадь анализа образца

( $S_A = 7,17 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2$ ) и рассчитав глубину проникновения электронов:

$$R = 4120 \cdot E^{(1,265 - 0,0954 \ln E)} / \rho = 0,670 \text{ мкм},$$

где  $E$  — энергия первичного пучка (МэВ),  $\rho$  — плотность материала подложки (InAs) ( $\text{г/см}^3$ ), находим количество атомов In в анализируемом объеме (полагая, что толщина слоя  $\text{In}_2\text{Se}_3$  мала по сравнению с толщиной анализируемого слоя InAs):

$$N_{\text{In}} = N_A \cdot \rho_{\text{InAs}} \cdot S_A \cdot R / M_{\text{InAs}} = 8,52 \cdot 10^{15}.$$

Из отношения концентраций селена и индия определяем количество атомов селена  $N_{\text{Se}} = N_{\text{In}} \cdot C_{\text{Se}} / C_{\text{In}} = 6,16 \cdot 10^{14}$ . Учитывая, что на одну элементарную ячейку селенида индия приходится 4 атома селена, то количество элементарных ячеек  $N_{\text{я}} = 1,5 \cdot 10^{14}$ , а объем слоя селенида индия  $V_{\text{In}_2\text{Se}_3} = 3,37 \cdot 10^{-14} \text{ м}^3$ . При этом суммарная толщина слоя  $\text{In}_2\text{Se}_3$  составит  $d_{\Sigma} = 47 \text{ нм}$ , что намного превышает толщину слоя, образованную островками ( $d_0 = 0,08 \text{ нм}$ ), а их отношение равно  $d_0 / d_{\Sigma} = 0,002$ . Методом эллипсометрии установлено, что общая толщина слоя селенида индия  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , полученного даже при более низкой температуре подложки (533 К) и меньшей продолжительности процесса (5 минут), составляет 15,5 нм. С учетом предложенного ранее механизма ГВЗ [10], толщина «островкового» слоя должна достигать 1/3 общей толщины, т.е. около 5 нм. Практически полученное отношение толщин  $d_0 / d_{\Sigma} = 0,002$  означает, что весь слой селенида индия образуется за счет реакции ГВЗ, протекающей в объеме подложки InAs, а вклад в общую толщину от слоя, образованного островками, незначителен. Наблюдаемое различие отношений толщин для GaAs и InAs можно объяснить тем, что при температуре подложки InAs 553 К скорость диффузии атомов индия через слой образовавшегося селенида индия затруднена, что ограничивает скорость роста «островкового» слоя.

Из анализа АСМ изображений поверхности GaP, обработанной в течение 1 минуты при температуре подложки 673 К, было установлено, что на поверхности также наблюдается образование полусферических островков фазы селенида галлия ( $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ) со средними латеральными размерами  $D \approx 84,6 \text{ нм}$ , высотой  $H \approx 34,5 \text{ нм}$  и плотностью  $\rho_0 = 1,6 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-2}$  (рис. 1).

Средний объем одного островка полусферической формы составит:

$$V_0 = \pi \cdot H(2D^2 + 4H^2) / 24 = 2,1 \cdot 10^{-22} \text{ м}^3.$$

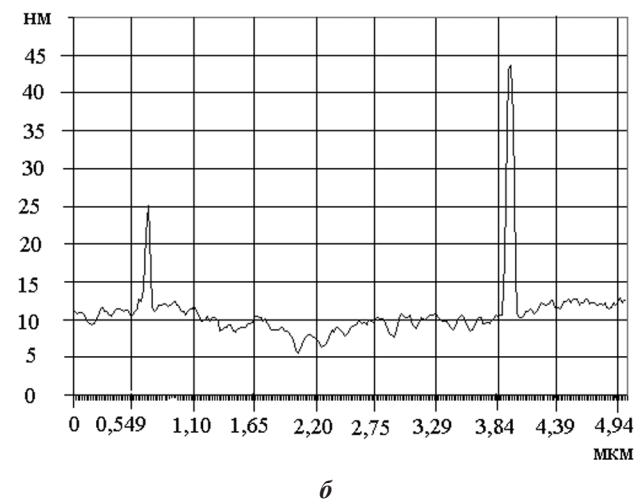
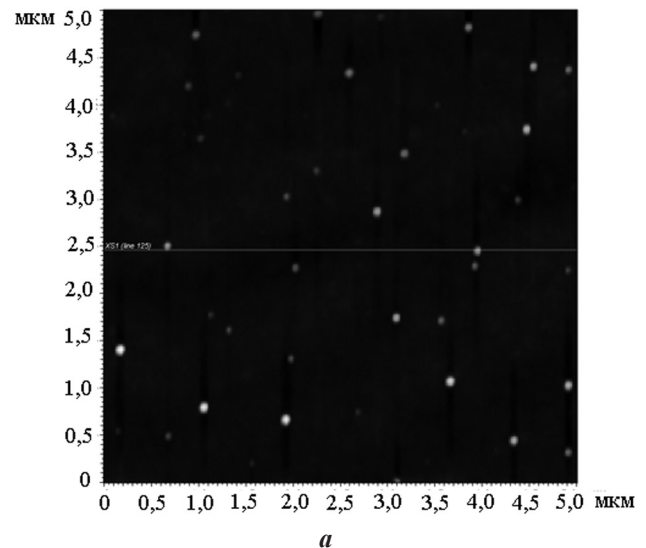
Если все количество вещества этих островков распределить однородным слоем, то его эффективная толщина равна:

$$d_0 = V_0 \cdot \rho_0 = 0,34 \text{ нм}.$$

Методом РСМА поверхности GaP, обработанной в течение 1 минуты при температуре 673 К определено, что атомная концентрация селена составляет 0,06 ат. %, галлия — 50,20 ат. %, фосфора — 49,74 ат. %. Зная площадь анализа образца  $S_A = 7,17 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2$  и рассчитав глубину проникновения электронов в образце:

$$R = 4120 \cdot E^{(1,265 - 0,0954 \ln E)} / \rho = 0,917 \text{ мкм},$$

где  $E$  — энергия первичного пучка (МэВ),  $\rho$  — плотность материала подложки (GaP) ( $\text{г/см}^3$ ), можно определить количество атомов Ga в анализируемом объеме (полагая, что толщина слоя  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  мала по сравнению с толщиной анализируемого слоя GaP):



**Рис. 1.** АСМ изображение (а) и профиль сечения (б) поверхности подложки GaP, обработанной в парах селена в течение 1 минуты при температуре подложки 673 К

$$N_{\text{Ga}} = N_{\text{A}} \cdot \rho_{\text{GaP}} \cdot S_{\text{A}} \cdot R / M_{\text{GaP}} = 1,62 \cdot 10^{16}$$

Тогда из отношения концентраций селена и галлия определяем количество атомов селена  $N_{\text{Se}} = N_{\text{Ga}} \cdot C_{\text{Se}} / C_{\text{Ga}} = 1,934 \cdot 10^{13}$ . Учитывая, что на одну элементарную ячейку селенида галлия приходится 4 атома селена, то количество элементарных ячеек  $N_{\text{я}} = 4,84 \cdot 10^{12}$ , а объем слоя селенида галлия  $V_{\text{Ga}_2\text{Se}_3} = N_{\text{я}} \cdot V_{\text{я}} = 7,71 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3$ , где объем элементарной ячейки равен  $V_{\text{я}} = 0,1592 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3$ . Отсюда следует, что суммарная толщина слоя селенида галлия:  $d_{\Sigma} = V_{\text{Ga}_2\text{Se}_3} / S_{\text{A}} = 1,08 \text{ нм}$ , а отношение  $d_0 / d_{\Sigma} = 0,315$ . Полученное отношение для GaP (такое же, как и для GaAs) согласуется с предложенным механизмом реакции гетеровалентного замещения элементов пятой группы селеном, протекающей в квазистационарном режиме на поверхности полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ .

Обобщая вышеизложенное, можно получить окончательное выражение для определения общей толщины слоя  $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$  по данным РСМА:

$$d_{\Sigma} = [N_{\text{A}} \cdot \rho_{\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}} (R \cdot 10^{-6}) \cdot (C_{\text{Se}} / C_{\text{A}^{\text{III}}}) \cdot a^3] / 4 \cdot M_{\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}}, [\text{м}],$$

где  $N_{\text{A}}$  — постоянная Авогадро,  $R$  — глубина проникновения электронов в образце (мкм),  $a$  — параметр кристаллической решетки  $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$  (м),  $\rho_{\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}}$  — плотность полупроводника  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  (кг/м<sup>3</sup>),  $C_{\text{Se}}$  — концентрация атомов селена (ат. %),  $C_{\text{A}^{\text{III}}}$  — концентрация катионов  $\text{A}^{\text{III}}$  (ат. %),  $M_{\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}}$  — молярная масса полупроводника  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  (кг/моль).

Учитывая, что абсолютная погрешность определения атомной концентрации селена методом РСМА возрастает от 0,05 ат. % до 0,3 ат. % в диапазоне измеряемых значений от 0,3 ат. % до 50 ат. %, ошибка измерения толщины слоя  $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$  может изменяться от 0,62 нм до 3,72 нм соответственно. В заключении отметим, что представленные результаты справедливы, если присутствие фазы  $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$  доказано другими независимыми методами, например микрофракционным исследованием с помощью просвечивающего электронного микроскопа [15—17].

## ВЫВОДЫ

Таким образом, сочетание нескольких методов определения толщины слоев нанометрового масштаба, в частности при исследовании кинетических закономерностей образования слоев на поверхности полупроводников, позволяет увеличить достоверность результатов измеренных значений толщины. Из проведенного анализа результатов совместного применения различных методов определения толщины в нанометровом диапазоне

(АСМ и эллипсометрия, АСМ и РСМА) к нескольким полупроводниковым гетеросистемам типа  $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}} - \text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  можно сделать вывод о возможности использования метода РСМА в качестве основного при изучении кинетики образования тонких пленок, включая начальные стадии формирования наногетероструктур.

*Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры микро- и нанoeлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина) Грачёвой И.Е. за проведение исследований методом АСМ, Панову М.Ф. за проведение эллипсометрических исследований.*

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы», государственный контракт № 16.516.11.6084 от 08.07.2011 г.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Howe P., Le Ru E.C., Murray R., et al. // *J. of Crystal Growth*. 2005. V. 278. P. 57—60.
2. Гурьянов Г. М., Демидов В. Н., Корнеева Н. П. и др. // *ЖТФ*. 1997. Т. 67. № 8. С. 111—116.
3. Болтарь К. О., Федирко В. А. // *ФТП*. 1996. Т. 30. № 11. С. 1993—2001.
4. Биленко Д. И., Сагайдачный А. А., Галушка В. В. и др. // *ЖТФ*. 2010. Т. 80. № 10. С. 89—94.
5. Сухорукова М. В., Скороходова И. А., Хвостиков В. П. // *ФТП*. 2000. Т. 34. № 1. С. 57—61.
6. Назаренко И. Н., Дорофеев Д. Л. // *Вестник ВГУ. Серия химия, биология*. 2001. № 1. С. 164—169.
7. Беляева А. И., Галуза А. А., Коломиец С. Н. // *ФТП*. 2004. Т. 38. № 9. С. 1050—1055.
8. Макеев М. О., Мигаль Д. Э., Иванов Ю. А. и др. // *Материалы VII Международной научно-технической конференции «INTERMATIC-2010»*. 23—27 ноября 2010 г., Москва. Ч. 2. С. 55—61.
9. Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Назаренко И. Н. и др. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2004. Т. 6. № 3. С. 225—228.
10. Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Кузубов С. В. и др. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010. Т. 12. № 1. С. 28—35.
11. Попова Т. Б., Бакалейников Л. А., Флегонтова Е. Ю. и др. // *ФТП*. 2011. Т. 45. № 2. С. 263—267.
12. Котов Г. И., Кузубов С. В., Власов Ю. Н. и др. // *Твердотельная электроника и микроэлектроника (межвуз. сб. науч. тр.) ВГТУ. Воронеж, 2011. С. 8—11.*
13. Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Арсентьев И. Н., Стародубцев А. А. // *ФТП*. 2005. Т. 39. № 9. С. 1025—1028.

14. *Голдстейн Дж. Ньюбери Д., Эчлин П.* Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Книга 1. М.: Мир, 1984. 303 с.

15. *Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Кузубов С. В. и др.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 5. С. 896—899.

16. *Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Кузубов С. В. и др.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 565—569.

17. *Котов Г. И., Кузубов С. В., Агапов Б. Л. и др.* // Твердотельная электроника и микроэлектроника (межвуз. сб. науч. тр.) ВГТУ. Воронеж, 2010. С. 119—123.

---

*Котов Г. И.* — к.ф.-мат.н., доцент, Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: phys@vsuet.ru

*Кузубов С. В.* — к.ф.-мат.н., Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: phys@vsuet.ru

*Агапов Б. Л.* — к.т.н., Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: phys@vsuet.ru

*Панин Г. А.* — аспирант, Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: phys@vsuet.ru

*Безрядин Н. Н.* — д.ф.-мат.н., профессор, Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: phys@vsuet.ru

*Kotov G. I.* — PhD (Phys.-Math.), associate professor, Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: phys@vsuet.ru

*Kuzubov S. V.* — PhD (Phys.-Math.), Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: phys@vsuet.ru

*Agapov B. L.* — PhD (Eng.), Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: phys@vsuet.ru

*Panin G. A.* — post graduate student, Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: phys@vsuet.ru

*Bezryadin N. N.* — grand PhD (Phys.-Math.), professor, Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: phys@vsuet.ru

## АНАЛИЗ ВОЛЬТ-ФАРАДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛЕНОК ZnO:RE НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ МЕТОДОМ ТЕРМАНА

© 2012 В. В. Малютина-Бронская, О. А. Гребенщиков, В. Б. Залесский, Т. Р. Леонова

*Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, пр. Независимости 68, 220072 Минск, Беларусь*

Поступила в редакцию 28.08.2012 г.

**Аннотация.** Методом магнетронного распыления на постоянном токе получены пленки ZnO, легированные редкоземельными элементами (эрбием и европием), на кремниевых подложках. Сформированы МОП-структуры и измерены их высокочастотные вольт-фарадные характеристики. Для структур Al-Ni/ZnO:RE/Si методом Термана получены основные параметры и спектры плотности поверхностных состояний.

**Ключевые слова:** магнетронное распыление, вольт-фарадные характеристики, метод Термана, ZnO, поверхностные состояния.

### ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка (ZnO) является широкозонным полупроводником n-типа с шириной запрещенной зоны 3,37 эВ при комнатной температуре. Для получения оксида цинка могут быть использованы различные методы: молекулярно-лучевая эпитаксия, осаждение из газовой фазы, импульсное лазерное напыление, электрохимическое осаждение, золь-гель [1—8]. Технология магнетронного распыления мишеней представляет собой относительно простой, низкотемпературный и контролируемый метод для получения ZnO-пленочных покрытий высокого качества [9].

Благодаря своим оптоэлектронным свойствам, ZnO пленки и структуры на их основе широко исследуются для применения в различных областях опто- и микроэлектроники, таких как прозрачно-проводящие покрытия солнечных элементов, антиотражающие покрытия, фотопринимающие и фотоизлучающие устройства, газовые сенсоры, варисторы и др. [10].

В последнее время отмечено значительное увеличение интереса к исследованию структуры, оптических и электрических свойств пленок на основе легированных пленок ZnO. Легирование различными элементами приводит к варьированию функциональных оптических и электрических свойств исходных пленок [11, 12]. В частности, трехвалентные ионы редкоземельных металлов лантанидов (от церия до лютеция), изменяют оптические свойства исходной пленки, обуславливают

люминесценцию в видимом диапазоне благодаря оптическим переходам [13].

Определяющее влияние на электрические и оптические свойства структуры, в частности гетеропереходов, оказывают как свойства поверхности полупроводника, так и несовершенства границы раздела между двумя материалами. При этом несовершенство границы проявляется либо в образовании значительного количества собственных дефектов, либо в скоплении на границе раздела большого количества примесей, которые могут образовывать промежуточный химический слой. Оксид цинка в отличие от классических полупроводников (кремний, германий) обладает трудно контролируемым составом точечных дефектов кристаллической структуры и остаточных примесей, что приводит к появлению в запрещенной зоне богатого спектра электронных состояний. Наличие моноэнергетических уровней, вызванных быстрыми поверхностными состояниями на гетерогранице, также играет роль в фотоэлектрических процессах. Поэтому получение информации о свойствах границы раздела может оказаться эффективным при изучении структурно-фазовых и электрических характеристик метал-оксидных пленок ZnO, поскольку эта задача имеет фундаментальный и прикладной аспекты. Одним из информативных и неразрушающих методов получения информации о границе раздела является метод высокочастотных вольт-фарадных характеристик (ВЧ ВФХ). Важнейшим параметром, характеризующим свойства

границы раздела, является плотность поверхностных состояний (ППС). Из экспериментальных ВФХ можно определить плотность поверхностных состояний различными методами в зависимости от частоты тестового сигнала [14]. Одним из методов, получившим широкое распространение, является дифференциальный метод, или метод Термана [15]. Данный метод основан на сравнении экспериментальной высокочастотной емкости структуры металл — окисел — полупроводник (МОП), где в качестве диэлектрика обычно используется оксид кремния, с теоретической расчетной емкостью идеальной МОП-структуры с такими же величинами толщины окисла и легирующей концентрации в подложке.

В настоящей работе представлены результаты расчета методом Термана ВЧ ВФХ структур металл-оксид-полупроводник Al-Ni/ZnO;RE/Si, полученных реактивным магнетронным распылением. Цель работы — получить новую информацию о свойствах границы раздела оксид цинка — кремний и теоретически ее проанализировать.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методом реактивного магнетронного распыления были получены пленки ZnO легированные редкоземельными металлами (РЗМ) Er и Eu. В качестве мишеней использовались мишени из чистого цинка с добавками солей РЗМ. Соотношение содержания цинка и редких земель выбиралось таким образом, чтобы осаждаемая ZnO пленка содержала 0.7—1 ат. % РЗМ. Напыление производилось в среде аргона с добавлением 20 % кислорода. В качестве подложек использовались КЭФ 0,5, КДБ-1. После синтеза проводились термиче-

ские отжиги на воздухе в температурном диапазоне 400 °С для структур ZnO:Eu/Si и 900 °С для структур ZnO:Er/Si.

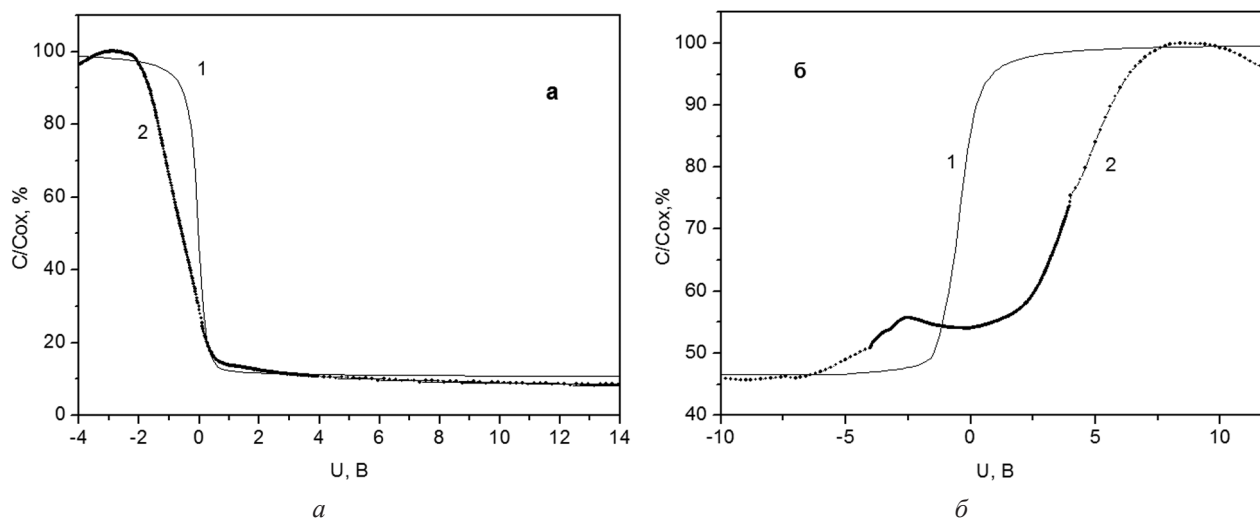
Из данных сканирующей электронной микроскопии поперечного сечения пленок ZnO, легированных РЗМ, было получено, что толщина их составляет порядка 1000 нм. Пленки ZnO, легированные Er, представляют собой плотно упакованные структуры с практически гладкой поверхностью и размерами зерен ~ 100 нм. В то же время, для пленок ZnO, легированных Eu, характерны большие зерна, с размерами в области ~ 250 нм. Таким образом, методом магнетронного напыления получены полупроводниковые слои оксида цинка без пористости, с плотной упаковкой кристаллитов [16].

Для получения МОП-структур на стандартной промышленной установке методом термического напыления через биметаллические маски круглой формы площадями 1 мм<sup>2</sup> проводилось напыление Ni — Al контактов на поверхность легированных пленок ZnO. Омический контакт на кремнии осуществлялся с помощью In-Ga пасты.

Измерения высокочастотных вольт-фарадных характеристик (ВЧ ВФХ) на частоте 1 МГц производились на измерителе иммитанса E7-20 с амплитудой сигнала 20 мВ и разверткой по напряжению от -15 В до +15 В при комнатной температуре.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оксиды металлов, в частности ZnO, в зависимости от степени отклонения от стехиометрии могут отличаться электронной проводимостью и проявлять как полупроводниковые, так и диэлектрические свойства. На рис. 1 показаны типичные ВЧ ВФХ МОП-структур, на которых четко про-



**Рис. 1.** Вольт-фарадные характеристики структур Al-Ni/ZnO:Eu/Si (а) и Al-Ni/ZnO:Er/Si (б), где 1 — теоретическая идеальная ВФХ, 2 — экспериментальная ВФХ

слеживаются области обогащения, обеднения и инверсии. Исходя из этого, для расчета дифференциальной емкости исследованной системы использовалась классическая теория анализа МОП-структур, где в качестве окисла выступал оксид цинка с заданной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = 7,9$ . Используя методику расчета ППС МОП-структуры методом Термана [14], разработана компьютерная программа, позволяющая на основе экспериментальных ВЧ ВФХ определять ППС-  $N_{ss}(\varphi)$ , а также основные параметры МОП-структуры (напряжение плоских зон, пороговое напряжение, плотность поверхностного заряда, заряд в обедненной области).

Как видно из рис. 1, в области обогащения не наблюдается плато, характерное для диэлектриков. Наличие спада емкости в области обогащения ВЧ ВФХ может быть обусловлено тем, что электрические свойства оксидов металлов в значительной степени определяются дефектностью кристаллической решетки, а также наличием поверхностной и межзеренной электропроводностей, обуславливающих прохождение тока через окисел. В области обеднения ВЧ ВФХ (рис. 1) наблюдаются незначительная ступенька (см. рис. 1, от 0 В до +2 В) и максимум (от -2 В до -8 В) для пленок оксида цинка, легированного европием и эрбием соответственно. В работе [16] нами были исследованы частотные зависимости ВФХ исследуемых структур и было получено, что интенсивность данного максимума уменьшается с увеличением частоты и увеличивается с увеличением освещенности для частот 500 кГц и 1 МГц. Если частота достаточно высока, то глубокий дискретный уровень не успевает перезарядиться за период колебания, и на ВФХ наблюдается ступенька — участок смещений по напряжению с неизменной емкостью. Если же заполнение уровня успевает за период колебания существенно измениться, то емкость МОП-

структуры изменяется и при большой концентрации глубоких центров может возрасти вплоть до емкости диэлектрика. Отжиги при температурах, больших 600 °С, приводят к образованию более мелких кристаллитов (порядка 100 нм), что в свою очередь отражается в виде хорошо просматриваемых максимумов на ВЧ ВФХ. На основании полученных данных можно сделать предположение, что наблюдаемая нами особенность на ВФХ связана с наличием дискретных состояний, вызванных как введением легирующей примеси, так и строением пленки.

На рис. 1 представлены экспериментальные ВЧ ВФХ структур Al-Ni/ZnO:Eu/Si и Al-Ni/ZnO:Er/Si и теоретические ВЧ ВФХ идеальной МОП-структуры (без наличия поверхностных состояний). Экспериментальная ВФХ для Al-Ni/ZnO:Er/Si (рис. 1 б) имеет незначительное смещение в сторону положительных значений напряжений относительно теоретически рассчитанной ВФХ. Это свидетельствует о наличии фиксированного заряда в диэлектрике, равного примерно  $5,96 \cdot 10^{-9}$  Кл/см<sup>2</sup>. Полученные данные согласуются с тем, что в ZnO преобладают дефекты донорного типа [17]. Основные параметры границы раздела ZnO:RE/Si структур, полученные из расчетных данных, представлены в табл.

Как видно из рис. 2, ППС имеет классическую U-образную форму для кремневых МДП-структур и непрерывный энергетический спектр быстрых состояний. Плотность состояний возрастает по мере удаления от середины запрещенной зоны. Величина плотности состояний в минимуме имеет некоторый разброс значений  $(1,4 \div 1,8) \cdot 10^9$  см<sup>-2</sup> эВ<sup>-1</sup> для Al-Ni/ZnO:Eu/Si и  $(6,2 \div 9,7) \cdot 10^8$  см<sup>-2</sup> эВ<sup>-1</sup> для Al-Ni/ZnO:Er/Si.

Максимальное значение емкости моноэнергетических поверхностных состояний, наблюдающееся при совпадении уровня Ферми на поверхности кремния с энергетическим положением

**Таблица.** Параметры структур Al-Ni/ZnO:Er, Eu/Si

Параметр	Единица измерения	ZnO:Er/Si	ZnO:Eu/Si
Емкость окисла	пФ	122,33	416,33
Емкость плоских зон	пФ	92,01	128,64
Напряжение плоских зон	В	3,99	-0,04
Напряжение пороговое	В	3,01	0,45
Встроенный заряд	Кл/см <sup>2</sup>	$5,96 \cdot 10^{-9}$	$-2,77 \cdot 10^{-9}$

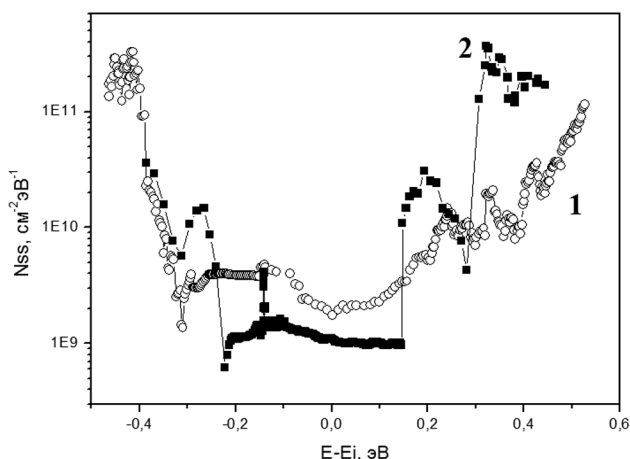


Рис. 2. Плотность поверхностных состояний структур Al-Ni/ZnO:Eu/Si (1) и Al-Ni/ZnO:Er/Si (2)

этого дискретного состояния, равно  $q^2 N_s / (4kT)$ , где  $q$  — заряд электрона;  $N_s$  — концентрация поверхностных состояний на моноуровне;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура [18]. Поскольку ширина максимума на ВФХ на рис. 2 б на половине его высоты превышает теоретическую величину ( $\sim 4kT/q$ ) термического размытия уровня, это может свидетельствовать о достаточно широком энергетическом диапазоне моноэнергетических поверхностных состояний, тем не менее, выделяющихся в виде пика на фоне обычного непрерывного спектра поверхностных состояний [18, 19]. Оценочное значение концентрации  $N_s$  составляет порядка  $(4,5 \div 5) \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследованы высокочастотные вольт-фарадные характеристики структур металл-окисел-полупроводник, где в качестве окисла выступают пленки ZnO легированные редкоземельными элементами Er и Eu. Высокочастотные вольт-фарадные характеристики в области обеднения имеют особенность в виде максимума, связанную с наличием структурных дефектов (наличие микроструктурированного строения пленки, наличие легирующей примеси). Традиционная методика, разработанная для исследования границ раздела кремниевых МОП-структур, была использована для исследования МОП-структур, где в ка-

честве окисла используется окись металла (ZnO). С помощью метода Термана получены основные параметры и спектр плотности поверхностных состояний. Полученные параметры структур ZnO:RE/Si свидетельствуют о низкой концентрации поверхностных состояний, сравнимых с кремниевыми структурами.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu M.-S., Shin W.-C., Tsai W.-H. // J. Phys. D, Appl. Phys. 1998. V. 31. P. 943.
2. Nakamura K., Shoji T., Hee-Bong K. // Jpn. J. Appl. Phys. Part 2: Lett. 2000. V. 39. P. 534.
3. Gyani A. K., Khan O. F. Z., Brien P. O. // Thin Solid Films. 1989. V. 182. P. L1
4. Ma J., Ji F., Ma H.-I., et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1995. V. A 13. P. 92.
5. Nassern S., Iqbal M., Hussani K. // Sol. Energy Mater. 1993. V. 31. P. 155.
6. Minami T., Sonohara H., Takata S. // Jpn. J. Appl. Phys. Par 2: Lett. 1994. V. 33. P. 743.
7. Paraguay F. D., Estrada W. L., Acosta D. N. R. // Thin Solid Films. 1992. V. 350. P. 192.
8. Kamalasanan M. N., Chandra S. // Thin Solid Films. V. 288. P. 112.
9. Залесский В. Б., Леонова Т. Р., Гончарова О. В. // ФХТ. 2005. Т. 6 В. 1. С. 44.
10. Ozgür U., Hofstetter D., Morkoç H. // Proceedings of the IEEE 2010. V. 98. № 7. P. 1255.
11. Khomchenko V. S. // Superlattices and Microstructures. 2007. V. 42. P. 94.
12. Абдуев А. Х., Ахмедов А. К., Асваров А. Ш. // ФТП. 2010. Т. 44. В. 1. С. 34.
13. Мездрогина М. М., Еременко М. В., Голубенко С. М. // ФТТ. 2012. Т. 54. В. 6. С. 1155.
14. Колешко В. М., Каплан Г. Д. С-V методы измерения параметров МОП-структур. М.: ЦНИИ Электроника, 1977. С. 83.
15. Давыдов В. Н., Троян П. Е., Зайцев Н. Г. // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. В. 8. С. 47.
16. Малютин-Бронская В. В., Залесский В. Б., Леонова Т. Р. // Доклады БГУИР. 2011. Т. 60. № 6. С. 39.
17. Oba F., Minseok C., Togo A., et al. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2011. V. 12. P. 034302.
18. Гуртов В. А. Твердотельная электроника. М.: Техносфера, 2005. С. 407.
19. Тутов Е. А., Рябцев С. В., Тутов Е. Е. и др. // ЖТФ. 2006. Т. 76. В. 12. С. 65—68.

Малютин-Бронская Виктория Владимировна — м.н.с., Государственное научное учреждение «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси»; тел.: +375(17) 2813222, e-mail: v\_malyutina@rambler.ru

Malyutina-Bronskaya Victoria V. — junior researcher, State Research Institution «B.I. Stepanov Institute of Physics of NAS of Belarus»; tel.: +375(17) 2813222, e-mail: v\_malyutina@rambler.ru



*Гребеничиков Олег Александрович* — н.с., Государственное научное учреждение «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси»; тел.: +375(17) 2813229, e-mail: greben317@gmail.com

*Grebenschikov Oleg A.* - researcher, State Research Institution «B.I. Stepanov Institute of Physics of NAS of Belarus»; tel.: +375(17) 2813229, e-mail: greben317@gmail.com

*Залесский Валерий Борисович* — к.т.н., заведующий лабораторией, Государственное научное учреждение «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси»; тел.: +375(17) 2813229, e-mail: zalesski@inel.bas-net.by

*Zalesski Valery B.* — PhD (Eng.), head of the laboratory, State Research Institution «B.I. Stepanov Institute of Physics of NAS of Belarus»; tel.: +375(17) 2813229, e-mail: zalesski@inel.bas-net.by

*Леонова Тамара Романовна* — н.с., Государственное научное учреждение «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси»; тел.: +375(17) 2813229, e-mail: leonova@inel.bas-net.by

*Leonova Tamara R.* — researcher, State Research Institution «B.I. Stepanov Institute of Physics of NAS of Belarus»; tel.: +375(17) 2813229, e-mail: leonova@inel.bas-net.by

## ВЛИЯНИЕ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА КИНЕТИКУ АКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА. III. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РАСТВОРЕНИЯ НАВОДОРОЖЕННОГО ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ<sup>1</sup>

© 2012 А. И. Маршаков, А. А. Рыбкина, Т. А. Ненашева, М. А. Малеева

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)  
119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4*

Дата поступления 06.06.2012 г.

**Аннотация.** Обсуждается возможность и необходимость изучения механизма многостадийного процесса растворения железа при контролируемой степени заполнения водородом его поверхности. Приведена уточненная реакционная схема анодного растворения железа в сульфатных электролитах.

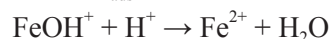
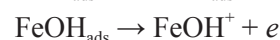
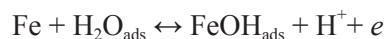
**Ключевые слова:** растворение железа, водород, адсорбция, абсорбция, метод электрохимической импедансной спектроскопии.

В предыдущих частях статьи [1, 2] описаны закономерности влияния двух форм сорбированного атомарного водорода на суммарную скорость процесса растворения железа в кислых электролитах различного состава. В настоящем (заключительном) сообщении приведены данные о влиянии адсорбированных атомов водорода на кинетические константы элементарных стадий процесса растворения железа в кислом (рН 1.3) и слабокислом (рН 5.5) сульфатных электролитах. Эти результаты были получены при совместном применении методов электрода-мембраны и электрохимической импеданской спектроскопии.

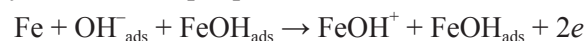
### ВЛИЯНИЕ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В КИСЛОМ СУЛЬФАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

В результате многолетних исследований анодного поведения железа в сульфатных средах были предложены два механизма растворения металла, включающие либо последовательные одноэлектронные стадии, либо 2-х электронную каталитическую реакцию [3, 4]. Согласно первому механиз-

му соединению FeOH, образующееся в результате реакции между атомами железа и адсорбированными молекулами воды, является промежуточным продуктом последовательной ионизация металла:



По второму механизму частица FeOH является катализатором растворения железа, протекающего с участием адсорбированных OH<sup>-</sup> ионов:



Эти механизмы получили широкую известность и достаточно полно объяснили зависимости стационарного анодного тока от потенциала, рН и анионного состава раствора. Однако выяснение закономерностей сложного электродного процесса посредством лишь стационарных измерений является трудной, а иногда и неразрешимой задачей. Нестационарные методы, в частности, электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС), более информативны, поскольку позволяют изучить поведение интермедиатов на поверхности растворяющегося металла [5—9].

Импедансные спектры железа, полученные при анодных потенциалах в кислых (рН 0—5) сульфатных средах, имеют до трех индуктивных петель [10, 11], что указывает на существование, по край-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 10-03-00234-а.

ней мере, трех типов адсорбированных интермедиатов в процессе растворения железа [11, 12]. В этой связи была предложена реакционная схема процесса, которая включает три параллельных пути (маршрута) активного растворения металла и реакцию накопления на его поверхности пассивирующих частиц [11].

В настоящее время схема [11, 12] принята большинством авторов, изучающих импеданс железа в кислотах, как наиболее вероятная [7, 9, 13, 14].

**Измерения импеданса мембраны в отсутствие ее дополнительного наводороживания и расчет кинетических характеристик элементарных стадий растворения железа без учета влияния атомарного водорода**

Измерения импеданса железной мембраны в кислом сульфатном растворе (рН 1.3) проводили в области потенциалов активного растворения железа  $-0.26 \div -0.18$  В, что соответствовало плотностям тока от  $10 \div 700$  А·м<sup>-2</sup> [15]. Все годографы имели емкостную петлю в высокочастотном диапазоне и индуктивный низкочастотный участок (рис. 1). При потенциалах, близких к коррозионному, наблюдали одну депрессивную индуктивную петлю с характеристической частотой около 3 Гц (рис. 1 а). При

положительном сдвиге потенциала появилась вторая индуктивная петля вблизи значения 0.07 Гц, а характеристическая частота первой петли увеличилась до 4.5 Гц (рис. 1 б). При дальнейшем сдвиге потенциала в анодную область более высокочастотная индуктивная петля разделилась на две с характеристическими частотами, равными 13.5 и 3.7 Гц (рис. 1 в). На анодной границе исследованной области потенциалов наблюдали три петли с характеристическими частотами, равными 0.07, 3.7 и 35.5 Гц (рис. 1 г).

Для количественного описания экспериментальных годографов использовали эквивалентную схему (рис. 2), которая содержит элементы, моделирующие сопротивление раствора ( $R_s$ ), емкость электрода (элемент постоянной фазы CPE) и трехмаршрутный процесс растворения металла ( $R_i$  и совокупность цепочек  $R_h$  и  $L_h$ ). Полученные значения элементов эквивалентной схемы использовали при расчете кинетических констант элементарных стадий растворения железа, полагая, что реакционную схему этого процесса можно отождествить со схемой на рис. 3 [11, 12].

В соответствии с этой схемой и результатами импедансных измерений (рис. 1) на поверхности железа предполагается наличие трех видов анод-

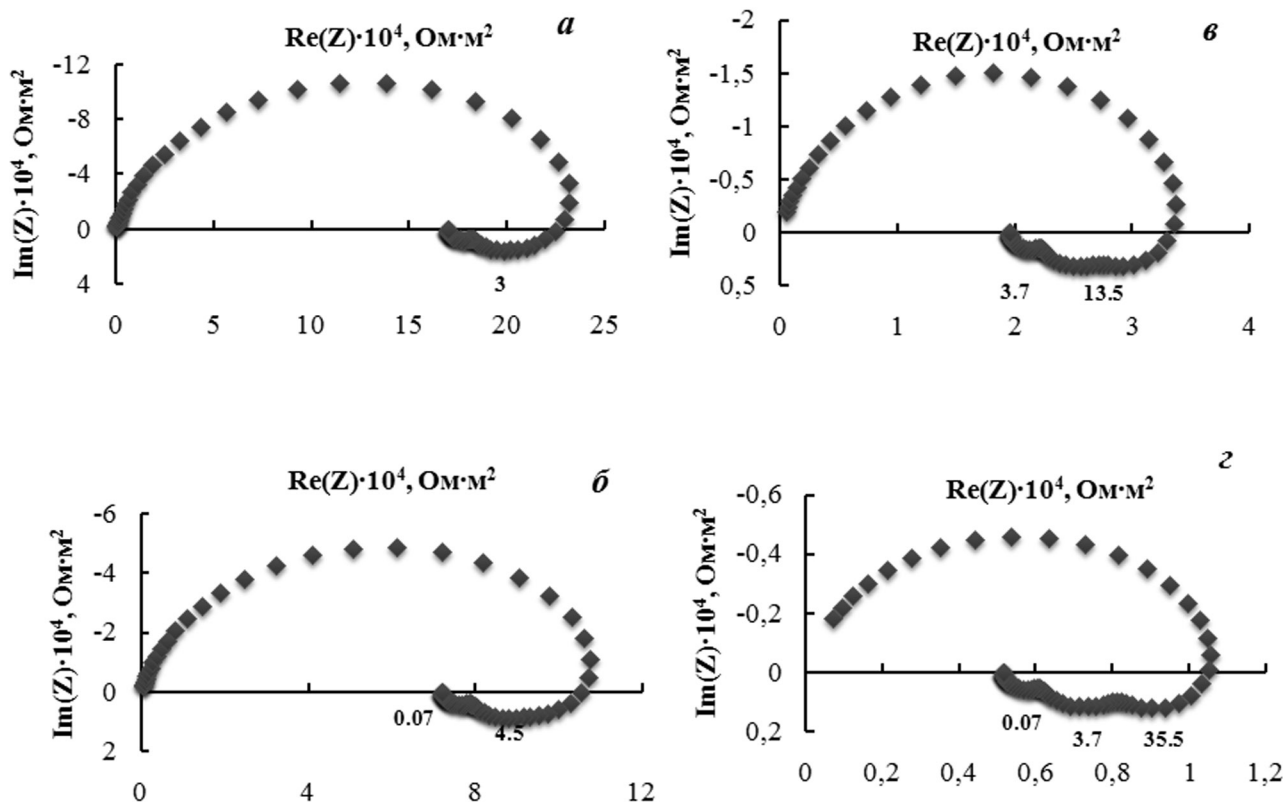


Рис. 1. Импедансные спектры железной мембраны в 0.5 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рН 1.3) при потенциалах, В: а — (-0.26); б — (-0.24); в — (-0.21); г — (-0.18) [15]

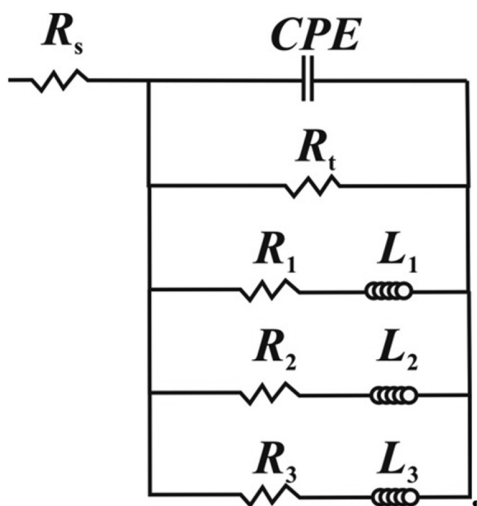


Рис. 2. Электрическая эквивалентная схема, моделирующая поведение железного электрода в широком интервале частот

ных интермедиатов — продуктов взаимодействия ионов металла с электролитом. Принимали следующие упрощения:  $\theta_{Fe1}$  соответствует степени заполнения поверхности электрода однозарядным ионом железа —  $Fe(I)$ ,  $\theta_{Fe2}$  — степени заполнения однозарядным ионом металла, но в некой возбужденной форме —  $Fe^*(I)$ , а  $\theta_{Fe3}$  — степени заполнения поверхности двухзарядной частицей —  $Fe^*(II)$ ; процессы адсорбции-десорбции анодных интермедиатов подчиняются изотерме Ленгмюра [13, 16]. Если скорость элементарной стадии ( $i_j$ ) зависит от потенциала согласно закону Тафеля, тогда формальная константа этой реакции равна

$$K_j = k_j^0 \cdot \exp(\pm b_j E),$$

где  $k_j^0$  — константа скорости стадии,  $b_j = F\beta_j n_j / (RT)$  — тафелевский коэффициент, ( $\beta_j$  — число переноса, которое может изменяться от 0 до 1,  $n_j$  — число электронов, переносимых на элементарной стадии).

Скорость элементарной стадии ( $i_j$ ) выражается как

$$i_j = n_j F \Gamma_{\max} \theta_{Fe,h} K_j, \quad (1)$$

где  $\Gamma_{\max}$  — максимальная поверхностная концентрация анодного интермедиата,  $\theta_{Fe,h}$  — степень заполнения поверхности адсорбатом.

Номера стадий ( $j$ ) и степеней заполнения поверхности адсорбатом ( $h$ ) в (1) определяются в соответствии со схемой на рис. 3, а скорость первой стадии равна

$$i_1 = F \Gamma_{\max} \left(1 - \sum_{h=1}^3 \theta_{Fe,h}\right) K_1.$$

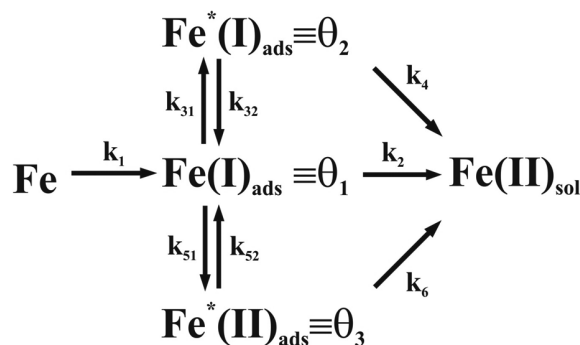


Рис. 3. Модель растворения железного электрода в 1 М сульфатном растворе в интервале pH 0—5 [11, 12]

Для удобства расчета и более сжатого представления его результатов формальную константу скорости элементарной стадии можно записать как частоту, которая выражается в виде [17, 18]:

$$\omega_j = \frac{k_j^0}{\Gamma_{\max}} \cdot \exp(\pm b_j E), \quad (2)$$

Методом направленных графов было получено выражение адмиттанса реакционной схемы [17, 18]:

$$Y_F = A_0 + \frac{C_1(j\omega)^2 + C_2(j\omega) + C_3}{(j\omega)^3 + B_1(j\omega)^2 + B_2(j\omega) + B_3}, \quad (3)$$

представляющее собой дробно-рациональную функцию третьего порядка.

Чтобы частотная зависимость  $Y_F$  (3) была сопоставима с экспериментальными импедансными спектрами (рис. 1), значения  $A_0$ ,  $C_h$  и  $B_h$  должны быть больше нуля. Необходимым условием устойчивости процессов, описываемых (3), являются отрицательные вещественные значения корней знаменателя [19]. Определение величин  $A_0$ ,  $C_h$  и  $B_h$  дано [15].

Если предположить, что в процессе расходования одного из адсорбатов, количество остальных не изменяется, можно получить значения характеристических частот [12, 15]:

$$\omega_1^{xap} = \omega_1 + \omega_2 + \omega_{31} + \omega_{51}; \quad \omega_2^{xap} = \omega_{32}; \quad \omega_3^{xap} = \omega_{52} \quad (4)$$

Была найдена связь между коэффициентами уравнения (3) и параметрами электрической эквивалентной схемы на рис. 2 [15]. Затем, с помощью программы, минимизирующей невязку между экспериментальными и расчетными величинами методом сопряженных градиентов, был получен набор тафелевских коэффициентов  $b_j$  и констант скоростей элементарных стадий  $k_j^0$  (последние даны в табл.). Рассчитанные значения кинетических констант элементарных стадий в целом удовлетво-

**Таблица.** Значения констант скоростей элементарных стадий растворения железа в электролитах различного состава в отсутствие дополнительного наводороживания мембраны ( $\theta_0$ ) и при максимальных (в изученном диапазоне) степенях заполнения поверхности металла атомами водорода ( $\theta_m$ )

Константы скоростей стадий, моль·с <sup>-1</sup> ·м <sup>-2</sup> )	Электролит; потенциал ( $E$ )							
	0.5 М раствор SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (рН 1.3), $E = -0.23$ В		0.5 М раствор SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (рН 5.5), $E = -0.4$ В		0.5 М раствор SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + цитратный буфер (рН 5.5)			
					$E = -0.4$ В		$E = -0.32$ В	
	$\theta_0 = 0.012$	$\theta_m = 0.024$	$\theta_0 = 0.006$	$\theta_m = 0.072$	$\theta_0 = 0.036$	$\theta_m = 0.083$	$\theta_0 = 0.018$	$\theta_m = 0.061$
$k_1$	0.81	0.49	130	77	68	34	46	14
$k_2$	0.014		0.01		$5.0 \cdot 10^{-3}$		0.011	0.02
$k_{31}$	$4.9 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-7}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$
$k_{32}$	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$6.0 \cdot 10^{-6}$	$7.0 \cdot 10^{-7}$		$2.0 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$	
$k_4$	11		4		2		0.17	2
$k_{51}$	$5.1 \cdot 10^{-5}$	$5.3 \cdot 10^{-6}$	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$		$1.1 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$
$k_{52}$	$3.5 \cdot 10^{-6}$	$7.1 \cdot 10^{-7}$	$4.0 \cdot 10^{-7}$	$9.0 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$		$2.0 \cdot 10^{-6}$	
$k_6$	0.4		0.4		$4.0 \cdot 10^{-3}$		$4.0 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$

рительно согласуются с величинами, полученными другими авторами [12, 13], а наблюдаемые отличия могут быть обусловлены различной структурой железного электрода.

Импедансные спектры, рассчитанные с использованием кинетических характеристик элементарных стадий (табл.), удовлетворительно коррелируют с опытными (рис. 1). Коэффициент корреляции по величинам  $Z$ ,  $Re(Z)$ ,  $Im(Z)$  составляет 0.995 (при  $E = -0.26 \div -0.24$  В), несколько уменьшается при более анодных потенциалах, но не падает ниже 0.94 [15].

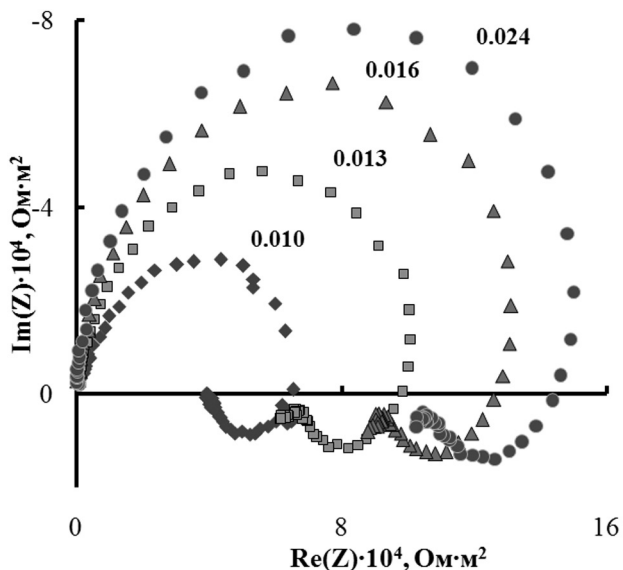
На основании данных (табл.) были рассчитаны суммарная скорость и парциальные токи параллельных реакций процесса растворения железа при разных потенциалах. Скорость растворения металла при потенциалах, близких к коррозионному, определяется первым маршрутом реакционной схемы (рис. 3, стадии 1 и 2), то есть совокупностью последовательных одноэлектронных реакций. Расчет показывает, что при сдвиге потенциала в анодную сторону происходит накопление частиц-катализаторов ( $Fe^*(I)$  и  $Fe^*(II)$ ) на поверхности электрода и существенно возрастает вклад в суммарный процесс каталитических реакций — стадий 4 и 6 на рис. 3. Однако, в диапазоне значений потенциала ( $-0.26 \div -0.18$  В), отвечающих активному растворению металла, на поверхности электрода

преобладает адсорбат первого типа —  $Fe(I)$ . Суммарная степень заполнения поверхности металла интермедиатами при наиболее анодном потенциале не превышает 0.3 [15].

**Измерения импеданса мембраны при ее наводороживании. Влияние атомарного водорода на константы скорости элементарных стадий анодного растворения железа**

Рост степени заполнения поверхности железа водородом  $\theta$  (при увеличении катодного тока на наводороживающей стороне мембраны) приводит к уменьшению скорости растворения металла (см. рис. 4 в [2], кривая 1) [20, 21]. Импедансные спектры, полученные при постоянном потенциале ( $-0.23$  В) и различных  $\theta$ , показаны на рис. 4. Как видно, значения поляризационного сопротивления увеличиваются с ростом  $\theta$ , что согласуется с уменьшением скорости растворения металла. Диаметр емкостной петли и, следовательно, сопротивление разряда также возрастают. Как в отсутствие дополнительного потока водорода в мембране ( $\theta = 1.2$  %), так и при катодной поляризации ее наводороживающей стороны, полученные импедансные спектры имеют низкочастотный индуктивный участок.

Количество индуктивных петель годографа зависит от потенциала, но при заданном  $E$  не из-



**Рис. 4.** Опытные импедансные спектры рабочей стороны железной мембраны в 0.5 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (рН 1.3) при различных степенях заполнения ее поверхности атомарным водородом (значение  $\theta$  указано над соответствующим спектром).  $E = -0.23$  В [15]

меняется с ростом  $\theta$ . Поскольку при всех изученных потенциалах одна из индуктивных петель имеет ярко выраженный депрессивный характер, сделали заключение о наличии трех констант времени и, следовательно, о существовании трех типов анодных интермедиатов. В этой связи, для количественной интерпретации импедансных спектров наводороженного железа использовали эквивалентную схему на рис. 2, реакцию схему на рис. 3 и выражения (1) — (3).

Значения всех характеристических частот индуктивных петель ( $w_h^{\text{хар}}$ ) экспериментальных годографов уменьшаются с ростом  $\theta$ , а ход их зависимости от потенциала при постоянной  $\theta$  симбиатен кривым  $w_h^{\text{хар}} - E$ , полученным в отсутствии дополнительного наводороживания мембраны. В этой связи сделано допущение, что тафелевские наклоны элементарных стадий растворения железа не изменяются при наводороживании мембраны. Кроме того, в соответствии с (4) из наклонов зависимостей  $w_2^{\text{хар}}$  и  $w_3^{\text{хар}}$  от потенциала были оценены значения констант скоростей стадий 32 и 52 (рис. 3) [15].

Полученные данные не позволили однозначно определить влияние атомарного водорода на все последовательные элементарные стадии параллельных маршрутов растворения железа. Поэтому, в первом приближении, полагали, что увеличение  $\theta$  не изменяло констант скоростей стадий десорб-

ции в раствор анодных интермедиатов (стадии 2, 4 и 6 на рис. 3), но изменяло степени заполнения поверхности электрода этими частицами.

С учетом сделанных предположений оказалось, что при увеличении  $\theta$  константы скоростей всех стадий адсорбции уменьшаются (см. в табл. значения констант при  $\theta = 0.024$ ). Полученные данные использовали для расчета изменения суммарной скорости растворения железа от  $\theta$  при нескольких значениях потенциала. Наблюдается удовлетворительное совпадение опытных и расчетных кривых [15].

Расчитанные изменения степеней заполнения поверхности железа анодными интермедиатами показали, что с ростом  $\theta$  должно происходить монотонное уменьшение (примерно в 2 раза) количества всех типов адсорбированных анодных частиц [15]. Следовательно, наводороживание металла тормозит все три маршрута растворения железа.

Таким образом, совместное применение методов биполярного электрода-мембраны и электрохимической импедансной спектроскопии позволяет установить механизм влияния атомарного водорода на сложные коррозионно-электрохимические процессы на поверхности железа; рассчитывать кинетические константы элементарных стадий, изменение степеней заполнения поверхности интермедиатами реакции и парциальных скоростей параллельных маршрутов растворения металла в зависимости от количества адсорбированного водорода.

### РАСТВОРЕНИЕ НАВОДОРОЖЕННОГО ЖЕЛЕЗА В СЛАБОКИСЛЫХ СРЕДАХ

В предыдущем разделе было показано, что атомарный водород тормозит растворение железа в кислом электролите, уменьшая степени заполнения поверхности металла интермедиатами анодного процесса. Напротив, наводороживание металла значительно снижает коррозионную устойчивость железа, никеля, углеродистой и нержавеющей сталей в нейтральных средах [22—26]. Было необходимо понять причины различного влияния атомарного водорода на анодное поведение металлов в кислых и нейтральных электролитах; определить условия, при которых наводороживание металла приводит к торможению или ускорению коррозионного процесса. Одним из путей решения этой задачи является изучение кинетики анодного растворения наводороженного железа в средах с рН 5 ÷ 6. Такие исследования имеют и практическое значение, поскольку большое число стальных кон-

струкций эксплуатируются в природных водных электролитах, имеющих pH в области слабокислых значений. При этом кинетика и механизм активного растворения железа в таких электролитах методом ЭИС изучены явно недостаточно; как правило, исследования проводились в средах с pH не более 5 [11].

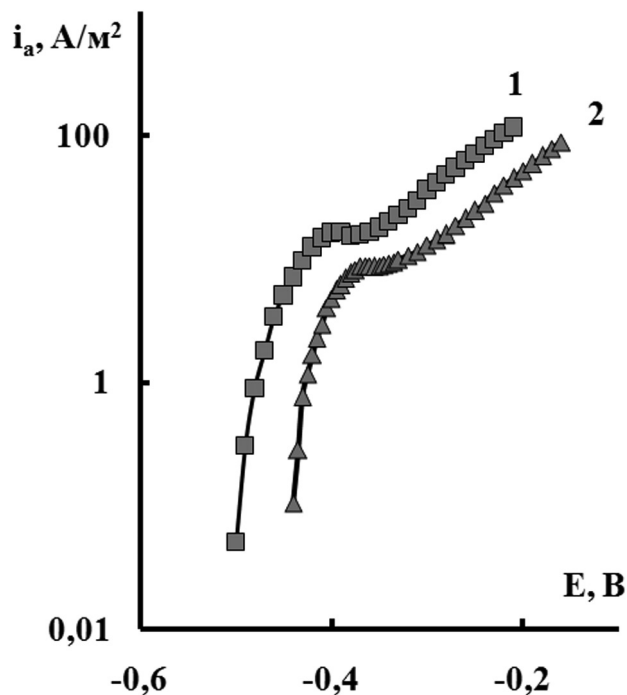
#### **Влияние диффузионного потока водорода через мембрану на стационарную скорость растворения железа**

Анодные поляризационные кривые на железе в сульфатных электролитах с pH 5.5 отличаются от полученных в кислотах тем, что кроме тафелевского участка с наклоном 0.04 В в слабкислых средах наблюдается второй участок с большим наклоном (0.16 ÷ 0.17 В) при менее отрицательных потенциалах (рис. 5) [27]. Хорошо различим пик тока между двумя тафелевскими участками. По-видимому, его появление свидетельствует о том, что один путь (маршрут) растворения железа тормозится за счет пассивации поверхности металла и растворение металла при менее отрицательных потенциалах происходит на частично окисленной поверхности железа.

Надо отметить, что использование цитратного буфера должно было препятствовать подкислению приэлектродного слоя электролита при интенсивном анодном растворении железа. Однако, как оказалось, цитрат-анионы существенно тормозят растворение металла, хотя и не меняют вид анодной кривой (рис. 5, кривая 2).

В области потенциалов, отвечающих первому тафелевскому участку ( $b_a = 0.04$  В), увеличение потока водорода через мембрану тормозит растворение железа в средах с pH 5.5, также как это наблюдалось в кислых сульфатных электролитах (см. рис. 3 в [2]).

Переход ко второму участку поляризационной кривой (с высоким наклоном) показал противоположный эффект — рост анодного тока с увеличением потока водорода через мембрану. В 0.5 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  максимальное увеличение анодного тока при  $E = -0.3$  В — примерно в 5 раз. Максимальное ускорение анодного процесса наблюдается при очень небольших концентрациях водорода в металле (до  $5 \times 10^{-3}$  моль·м<sup>-3</sup>), а затем с ростом  $C_s$  ток несколько снижается. Похожий эффект наблюдается в буферном растворе при потенциалах в области второго участка поляризационной кривой (рис. 5): увеличение потока водорода приводит к росту анодного тока [27].



**Рис. 5.** Анодные поляризационные кривые, полученные в 0.5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1) и в сульфатном буферном растворе (pH 5.5) (2) [27]

Подобный эффект наблюдался и при растворении наводороженной малолегированной стали в нейтральном (pH 6.5) электролите: анодный ток возрастал после предварительной катодной поляризации электрода [28—34]. Показано, что увеличение анодного тока связано с растворением металла [28]. Однако авторы [28—34] формально связывают наблюдаемое ускорение анодной реакции с изменением химического потенциала стали при ее наводороживании, не учитывая стадийность процесса растворения металла. Кроме того, их концепция не объясняет торможение растворения наводороженного железа в кислых электролитах.

#### **Импедансные измерения. Расчет констант скорости элементарных стадий анодного процесса**

В 0.5 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 5.5) при потенциалах первого участка анодной кривой (рис. 5) импедансный спектр имеет в низкочастотном диапазоне две индуктивные петли, из которых одна носит явно депрессивный характер [27]. В этой связи можно сделать заключение о наличии трех констант времени и, следовательно, о существовании трех типов интермедиатов анодного процесса. Для количественного описания экспериментальных годографов использовали эквивалентную схему на рис. 2, а при поиске констант скоростей элементар-

ных стадий ( $k_j^0$ ) активного растворения железа принимали, что реакционная схема процесса такая же, как в электролите с рН 1.3 (рис. 3) [11, 15]. Кроме того, допускали, что величины тафелевских коэффициентов элементарных стадий не изменяются при уменьшении кислотности раствора [11]. Тогда, используя вышеописанные процедуру расчета и допущения, были найдены величины  $k_j^0$  в отсутствие дополнительного наводороживания мембран (при  $\theta_0 = 0.006$ ) и при максимальном (в изученном диапазоне) потоке водорода в металле ( $\theta_m = 0.072$ ) (табл.).

Введение в сульфатный раствор цитратного буфера изменяет импедансный спектр, снятый при потенциале в области первого тафелевского участка анодной кривой ( $E = -0.4$  В). Кроме высокочастотной емкостной петли, годограф имеет индуктивную петлю при средних (около 0.5 Гц) и еще одну емкостную петлю при самых низких ( $f < 0.08$  Гц) частотах. В этой связи для количественного описания годографов использовали эквивалентную схему, в которой вместо одного из элементов индуктивности использован элемент емкости  $C_i$  [27].

Увеличение потока водорода через мембрану приводит к росту низкочастотного предела годографа (это согласуется с уменьшением анодного тока) и к исчезновению низкочастотной емкостной петли. Торможение активного растворения железа при его наводороживании в сульфатно-цитратном электролите при потенциалах связано, прежде всего, с уменьшением константы скорости стадии 1 (табл.).

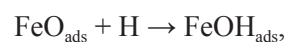
При потенциалах предпассивации металла (рис. 5) на годографе наблюдали три емкостных полуокружности в отсутствие дополнительного наводороживания металла. При катодной поляризации наводороживающей стороны мембраны среднечастотная емкостная петля становится индуктивной, на годографе остается две емкостных петли в высокочастотном и низкочастотном диапазонах. Способом несколько отличным от вышеописанного, были рассчитаны константы скорости элементарных стадий анодного процесса (рис. 3) [27], которые даны в табл. Видно, что при увеличении степени наводороживания железа константа скорости стадии 1 уменьшается, а константы скорости стадий 2, 31, 32, 4, 51 и 6 — возрастают. Такое действие водорода отлично от наблюдаемого при более отрицательном ( $-0.4$  В) потенциале.

Общепринято, что со сдвигом потенциала в положительную сторону возрастает степень за-

полнения поверхности железа адсорбированным кислородом или поверхностными оксидами [35, 36]. Надо отметить, что, хотя процесс образования пассивирующих частиц не учитывался в использованной реакционной модели, но изменение степени заполнения поверхности кислородом должно проявиться в значениях констант скорости ряда элементарных стадий.

При сравнении значений констант в сульфатно-цитратном буфере, полученных на мембране без дополнительного наводороживания, обнаружено, что константы скорости стадий 4 и 6 уменьшаются примерно в 10 раз при переходе к менее отрицательному потенциалу (табл.). Очевидно, что этот эффект связан с увеличением степени заполнения поверхности железа адсорбированным кислородом.

Атомы водорода, десорбирующиеся из наводороженного металла, могут взаимодействовать с поверхностным кислородом:



активируя растворение металла. Как следует из таблицы, при наводороживании металла константы скорости каталитических стадий 4 и 6 возрастают и становятся равными их значениям в области потенциалов первого тафелевского участка анодной кривой.

### РЕАКЦИОННАЯ СХЕМА РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В СУЛЬФАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Сравнение значений констант скоростей анодного процесса на железном электроде с разными  $\theta$  в кислом и слабокислых растворах позволяет сделать некоторые выводы об участии адсорбированных частиц в различных стадиях процесса ионизации металла. Так, увеличение рН раствора приводит к росту значений  $k_1$  и  $k_{51}$  (табл. 1). Следовательно, стадии 1 и 51 (рис. 3) протекают с участием гидроксил ионов, и в результате на поверхности металла образуются анодные интермедиаты  $\text{Fe}(\text{OH})$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Адсорбированный атомарный водород уменьшает  $k_1$  во всех изученных средах. Следовательно, атомы Н вытесняют с поверхности металла гидроксил-ионы, которые являются активаторами растворения металла [3].

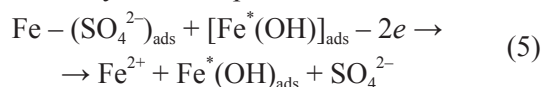
Надо отметить, что реакция десорбции  $\text{Fe}(\text{OH})$  в раствор (стадия 2) идет без участия компонентов электролита, так как значения  $k_2$ , полученные во всех изученных средах, близки между собой (табл.).

Прямая реакция обратимого перехода между двумя типами интермедиатов  $\text{Fe}(\text{I})$  и  $\text{Fe}^*(\text{I})$  (стадия



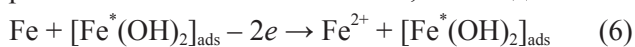
31 на рис. 3) протекает без участия компонентов электролита. Однако константа скорости обратной стадии 32 несколько меньше в растворе с рН 5.5; то есть, переход  $Fe^*(OH)$  в  $Fe(OH)$  заторможен на более гидроксильной поверхности металла. Адсорбированные атомы H несколько уменьшают константы  $k_{31}$  и  $k_{32}$  в кислом растворе.

Каталитическая стадия 4 (рис. 4) протекает с участием  $Fe^*(OH)$  и, по-видимому, сульфат-ионов, так как  $k_4$  уменьшается с ростом рН раствора (гидроксил-ионы вытесняют ионы сульфата с поверхности металла). Очевидно, что эта реакция протекает следующим образом



Как отмечалось выше, прямая реакция обратимого перехода между  $Fe(I)$  и  $Fe^{**}(II)$  (стадия 51 на рис. 3) протекает с участием  $OH^-$  ионов. Атомарный водород тормозит прямую и обратную реакции в кислом растворе.

Константа скорости каталитической стадии 6 не изменяется при увеличении рН раствора, но уменьшается в цитратном буфере. По-видимому, ионы цитрата блокируют активные центры растворения металла. Можно полагать, что стадия 6:



протекает на участках поверхности металла, свободных от частиц цитрата. Возможно, что реакция (6) протекает также как и стадия (5) с участием сульфат-ионов, а анионы-ингибиторы препятствуют адсорбции на поверхности металла сульфата.

Явление пассивации металла в слабокислом цитратном буфере проявляется в уменьшении констант  $k_4$  и  $k_6$  при потенциалах второго участка анодной кривой. При наводороживании железа эти константы увеличиваются примерно в 10 раз и принимают такие же значения, как и при потенциалах активного растворения железа в данной среде.

Таким образом, при совместном применении методов электрохимической импедансной спектроскопии и электрода-мембраны было показано влияние атомарного водорода на кинетические константы элементарных стадий, на степени заполнения поверхности интермедиатами анодного процесса и вклад каждого маршрута в суммарную скорость растворения металла. Полученные данные позволили уточнить реакционную схему анодного растворения железа в сульфатных электролитах и, главное, в результате этих исследований была создана методическая база для изучения механизма

процессов растворения и пассивации железа и его сплавов при контролируемой степени наводороживания металла.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Общеизвестно, что наводороживание металла является причиной водородного охрупчивания и растрескивания сталей. В данном сообщении и в предыдущих частях статьи [1, 2] мы старались подчеркнуть другой аспект влияния атомарного водорода на коррозионную стойкость металла, а именно, изменение скорости растворения железа при его наводороживании. Оказалось, что водород, переходящий из фазы металла на его поверхность, может ускорять ионизацию железа в электролитах определенного анионного состава или при потенциалах предпассивации металла. Очевидно, что представления о кинетике растворения наводороженного металла должны найти применение при объяснении ряда явлений, возникающих при коррозии стальных конструкций. Так, остается неясным механизм роста коррозионной трещины в малолегированных (трубных) сталях при механическом напряжении металла. При этом полагают, что формирование квазихрупких трещин при растрескивании сталей в коррозионных средах с рН, близким к нейтральному, объясняется синергетическим действием локального растворения и наводороживания металла [31, 37—40]. Для объяснения этого и некоторых других коррозионных явлений необходимо изучить кинетические закономерности репассивации ювенильной поверхности наводороженных сталей [41—43]. Неясны причины и механизм формирования локальных очагов коррозии углеродистых сталей при потенциалах их активного растворения или катодной поляризации [44], но ряд данных указывает, что этот эффект также может быть объяснен особенностями кинетики растворения наводороженного металла [45, 46]. В этой связи необходимо проведение дальнейших исследований с целью выяснения роли атомарного водорода в процессах локальной коррозии железа и сплавов на его основе. Решение данной задачи необходимо для совершенствования методов прогнозирования и диагностики коррозионной устойчивости стальных изделий и сооружений.

Другими перспективными направлениями практического приложения полученных результатов является разработка ингибиторов кислотной коррозии сталей и импульсных режимом катодной защиты стальных конструкций с учетом кинетики растворения наводороженного металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Ненашева Т. А., Малеева М. А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 2. С. 208—216.
2. Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Ненашева Т. А., Малеева М. А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 3. С. 249—357.
3. Флорианович Г. М. В кн. Коррозия и защита от коррозии. Т.6. (Итоги науки и техники). Изд-во ВНИИ-ТИ, Москва, 1978. С. 136.
4. Lorenz W. J., Heusler K. E. Corrosion mechanisms. (Ed. F. Mansfeld) Marsel Dekker, New York, 1986. P. 455.
5. Epelboin I., Keddam M., Lestrade J. C. // Faraday discussions of the chemical society. 1974. V. 56. P. 264.
6. Choi Y.-S., Nesic S., Ling S. // Electrochimica Acta. 2011. V. 56. P. 1752.
7. Ma H., Li G., Chen S., Zhao S., Cheng X. // Corrosion Science. 2002. V. 44. № 6. P. 1177.
8. Sánchez-Moreno M., Takenouti H., García-Jareño J. J., Vicente F., Alonso C. // Electrochim. Acta. 2009. V. 54. № 28. P. 7222.
9. Ma H., Cheng X., Chen S. et al. // J. of Electroanalytical Chemistry. 1998. V. 451. № 1—2. P. 11.
10. Schweickert H., Lorenz W. J., Friedburg H. // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. № 8. P. 1693.
11. Keddam M., Mattos O. R., Takenouti H. // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. № 2. P. 257.
12. Keddam M., Mattos O. R., Takenouti H. // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. № 2. P. 266.
13. Barcia O. E., Mattos O. R. // Electrochimica Acta. 1990. V. 35. № 10. P. 1601.
14. Ma H., Li G., Chen S., Zhao S., Cheng X. // Corrosion Science. 2002. V. 44. № 6. P. 1177.
15. Малеева М. А., Рыбкина А. А., Маршаков А. И., Елкин В. В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 6. С. 587.
16. Iyer R. N., Takeuchi I., Zamanzadeh M., Pickering H. W. // Corrosion. 1990. V. 46. № 6. P. 460.
17. Елкин В. В., Малеева М. А., Маршаков А. И. // Коррозия: материалы, защита. 2007. Т. 4. С. 37.
18. Елкин В. В., Малеева М. А., Маршаков А. И. // Коррозия: материалы, защита. 2007. Т. 7. С. 42.
19. Первозванский А. А. В кн. Курс теории автоматического управления: Учеб. пособ. Изд-во М:Наука Гл. ред. физ.-мат. лит., Москва. 1986, С. 616
20. Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Ненашева Т. А. // Коррозия: материалы, защита. 2006. Т. 5. С. 2.
21. Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Скуратник Я. Б. // Электрохимия. Т. 36. № 10. С. 1244.
22. Yang Q., Luo J. L. // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. № 1. P. B29.
23. Yu J. G., Zhang C. S., Luo J. L., Norton P. R. // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. № 2. P. B68.
24. Zeng Y. M., Luo J. L., Norton P. R. // Electrochimica Acta. 2004. V. 49. № 5. P. 703.
25. Ненашева Т. А., Маршаков А. И. // Коррозия: материалы, защита. 2008. Т. 4. С. 10.
26. Su-II Pyun, Oriani R. A. // Corrosion Science. 1989. V. 29. № 5. P. 485.
27. Маршаков А. И., Малеева М. А., Рыбкина А. А., Елкин В. В. // Физико-химические процессы на межфазных границах. 2010. Т. 46. № 1. С. 36.
28. Li M. C., Cheng Y. F. // Electrochimica Acta. 2007. V. 52. № 28. P. 8111.
29. Cheng Y. F. // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. № 8. P. 2701.
30. Zhang G. A., Cheng Y. F. // Corrosion Science. 2009. V. 51. № 8. P. 1714.
31. Liu Z. Y., Li X. G., Cheng Y. F. // Corrosion Science. 2012. V. 55. № 1. P. 54.
32. Xue H. B., Cheng Y. F. // Electrochimica Acta. 2010. V. 55. № 20. P. 5670.
33. Mao S. X., Gu B., Wu N. Q., Qiao L. J. // Philosophical Magazine A. 2001. V. 81. № 7. P. 1813.
34. Gu B., Luo J. L., Mao S. X. // Corrosion. 1999. V. 55. № 1. P. 96.
35. Kabanov B. N., Burstein R., Frumkin A. // Discussions of the Faraday Society. 1947. V. 1. № 1. P. 259.
36. Колотыркин Я. М. // Успехи химии. 1962. Т. 31. № 3. С. 322.
37. Малкин А. И., Маршаков А. И., Арабей А. Б. // Коррозия: материалы, защита. 2009. Т. 26. С. 1.
38. Арабей А. Б., Богданов Р. И., Игнатенко В. Э., Ненашева Т. А., Маршаков А. И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 2. С. 208.
39. Tang X., Cheng Y. F. // Corrosion Science. 2011. V. 53. № 9. P. 2927.
40. Huang Y., Xuan F.-Z., Tu S.-T., Itoh T. // Materials Science and Engineering A. 2011. V. 528. P. 1882.
41. Подобаев А. Н., Кривохвостова О. В. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 4. С. 375.
42. Подобаев А. Н., Реформатская И. И., Кривохвостова О. В. // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 4. С. 352.
43. Подобаев А. Н., Кривохвостова О. В. // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 2. С. 213.
44. Liu Z. Y., Li X. G., Cheng Y. F. // Electrochim. Acta. 2012. V. 60. № 1. P. 259.
45. Ненашева Т. А., Маршаков А. И. // Коррозия: материалы, защита. 2009. Т. 2. С. 1.
46. Маршаков А. И., Ненашева Т. А. // Коррозия: материалы, защита. 2010. Т. 7. С. 1.

Маршаков Андрей Игоревич — д.х.н., профессор, заведующий лабораторией коррозии металлов в природных условиях, ИФХЭ РАН; тел.: (495) 3349805, e-mail: mar@ipc.rssi.ru

Marshakov Andrey I. — grand PhD (Chem.), professor, head of the laboratory of the corrosion of metals in natural conditions, IPCE RAS; tel.: (495) 3349805, e-mail: mar@ipc.rssi.ru

*Рыбкина Алевтина Александровна* — к.х.н., научный сотрудник лаборатории коррозии металлов в природных условиях, ИФХЭ РАН; тел.: (495) 3349805, e-mail: aa\_rybkina@mail.ru

*Ненасева Татьяна Анатольевна* — к.х.н., научный сотрудник лаборатории коррозии металлов в природных условиях, ИФХЭ РАН; тел.: (495) 3349805, e-mail: nenasheva@ipc.rssi.ru

*Малеева Марина Алексеевна* — к.х.н., научный сотрудник лаборатории коррозии металлов в природных условиях, ИФХЭ РАН; тел.: (495) 3349805, e-mail: marina.maleeva@gmail.com

*Rybkina Alevtina A.* — Ph.D. (Chem.), scientific employee of the laboratory of the corrosion of metals in natural conditions, IPCE RAS; tel.: (495) 3349805, e-mail: aa\_rybkina@mail.ru

*Nenasheva Tatiana A.* — Ph.D. (Chem.), scientific employee of the laboratory of the corrosion of metals in natural conditions, IPCE RAS; tel.: (495) 3349805, e-mail: nenasheva@ipc.rssi.ru

*Maleeva Marina A.* — Ph.D. (Chem.), scientific employee of the laboratory of the corrosion of metals in natural conditions, IPCE RAS; tel.: (495) 3349805, e-mail: marina.maleeva@gmail.com

## НЕЛИНЕЙНОСТЬ СВОЙСТВ ТРИБОСИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛЫ

© 2012 Е. А. Назарова, А. Г. Сырков, Е. В. Ремзова, В. В. Тарабан

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», В.О., 21 линия, 2, 199106 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 13.11.2012 г.

**Аннотация.** Обнаружено, что интегральный показатель трения  $D$  в трибосистеме со смазкой, содержащей поверхностно-модифицированные металлы, при прочих равных условиях зависит от гидрофобности металла-наполнителя и его реакционной способности (р.с.) при окислении. Нарастание нелинейных эффектов в функциональной взаимосвязи р.с. =  $\Phi(a)$  происходит, в зависимости от вида металла, в ряду Ni, Cu, Al; для функциональных взаимосвязей  $D = f(a)$  и  $D = F(\text{р.с.})$  — в ряду Al, Cu, Ni, где  $a$  — величина адсорбции паров воды на металле-наполнителе.

**Ключевые слова:** физико-химия поверхности металлов, адсорбционное модифицирование порошков Ni, Cu, Al, трибосистемы с добавками порошков металлов, трение, адгезия, смазка, нелинейные эффекты.

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших задач современной физико-химии конденсированного состояния является теоретическое и экспериментальное обоснование прогностических подходов, позволяющих надежно предсказывать поведение наноматериалов в экстремальных промышленных условиях. Для серии образцов поверхностно-модифицированных металлов или материалов на их основе, которые разнятся составом и строением монослоя вещества на внешней поверхности металла, поиск структурных отличий и их идентификация является нетривиальной задачей [1, 2]. Современные прецизионные инструментальные методы (АСМ, СТМ, СЭМ, РФЭС) далеко не всегда позволяют надежно различать подобные образцы. Поэтому перспективным является подход, основанный на поиске взаимосвязей между макроскопическими свойствами, которые чувствительны к изменению состава приповерхностных слоев твердого вещества. К таким свойствам относятся антифрикционные свойства металлов и материалов на их основе и адсорбционно-химические характеристики порошков металлов, например, адсорбция паров воды и реакционная способность металла в процессе окисления [3, 4]. Для направленного синтеза поверхностно-модифицированных металлов и для наполнения ими смазок в трибосистемах принципиальным вопросом является стабилизация поверхности металла [2—4, 5]. Для регулирования стабильности свойств металла

необходимо знать взаимосвязь структурно-химических параметров, в том числе антифрикционных свойств металлосодержащих трибосистем и адсорбционных свойств модифицированного металла-наполнителя, а также зависимость химической активности металла от его адсорбционных характеристик. С точки зрения изучения механизма синергетических эффектов в названных системах немаловажным является также получение количественной информации о закономерностях нарастания нелинейных эффектов в функциональных зависимостях между свойствами [6, 7] для разных металлов.

В данной работе рассмотрены основные тенденции усиления нелинейных эффектов в зависимостях вида  $D = f(a)$ ,  $D = F(\text{р.с.})$  и р.с. =  $\Phi(a)$  для серии поверхностно-модифицированных металлов (Ni, Al, Cu), где  $D$  — интегральный показатель трения в трибосистеме с металлосодержащей смазкой,  $a$  — величина адсорбции паров воды на металле, р.с. — реакционная способность металла при окислении.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методики поверхностного модифицирования металлов разработаны нами ранее [4, 8, 9]. В результате модифицирования в парах алкамона (А) и триамона (Т) получали серию образцов следующего вида: М/А, М/Т, М/(А+Т), М/Т/А, где М = Al, Ni, Cu. Например, обозначение Al/(А+Т) соответствует

образцу алюминия, обработанному в смесевом режиме алкамоном и триамоном. Кроме того, в качестве образца сравнения использовали порошок, обработанный парами кремнийорганической жидкости ГКЖ-94 на основе органогидридсилоксанов (образец вида М/ГКЖ). Антифрикционные свойства смазок оценивали путем измерения акустическим методом интегрального показателя эмиссии  $D$  (пропорционального силе трения) в трибологической паре сверло — стальная пластина со смазкой (масло И-20), которая содержит исследуемый порошок металла. Измерение  $D$  проводили на специальном стенде в ультразвуковом диапазоне частот (20—300 кГц) с помощью сертифицированного прибора АРП-11. При фиксированном нагрузочном давлении на сверло  $D$  определяли как среднее арифметическое из данных 3—5 параллельных опытов. Средняя арифметическая погрешность при нахождении безразмерного показателя  $D$  составляет  $\pm 40$ . Величину адсорбции паров воды ( $a$ ) на металле измеряли эксикаторным методом при  $P/P_0 = 0,96—0,98$  ( $20 \pm 2$  °С). Реакционную способность (р.с.) определяли гравиметрически по удельному приросту массы образцов при высокотемпературном окислении в муфельной печи (1173 К, 300с) в условиях свободного доступа воздуха ( $P = 1$  атм, влажность —  $60 \pm 10$  %). Содержание добавки порошка в смазке не превышало 1 % по массе.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенный нами анализ трехмерных зависимостей интегрального показателя трения  $D$  от реакционной способности и величины адсорбции паров воды показывает следующее [9]. Зависимости представляют собой пространственные кривые, которые отражают влияние вида поверхностного модифицирования металла на антифрикционные свойства смазки ( $D$ ) в режиме граничного трения. Анализ двумерной зависимости р.с. =  $\Phi(a)$  на

основе данных, приведенных в табл. 1, свидетельствует об усилении нелинейности, в зависимости от исходного порошка металла, в последовательности Ni, Cu, Al.

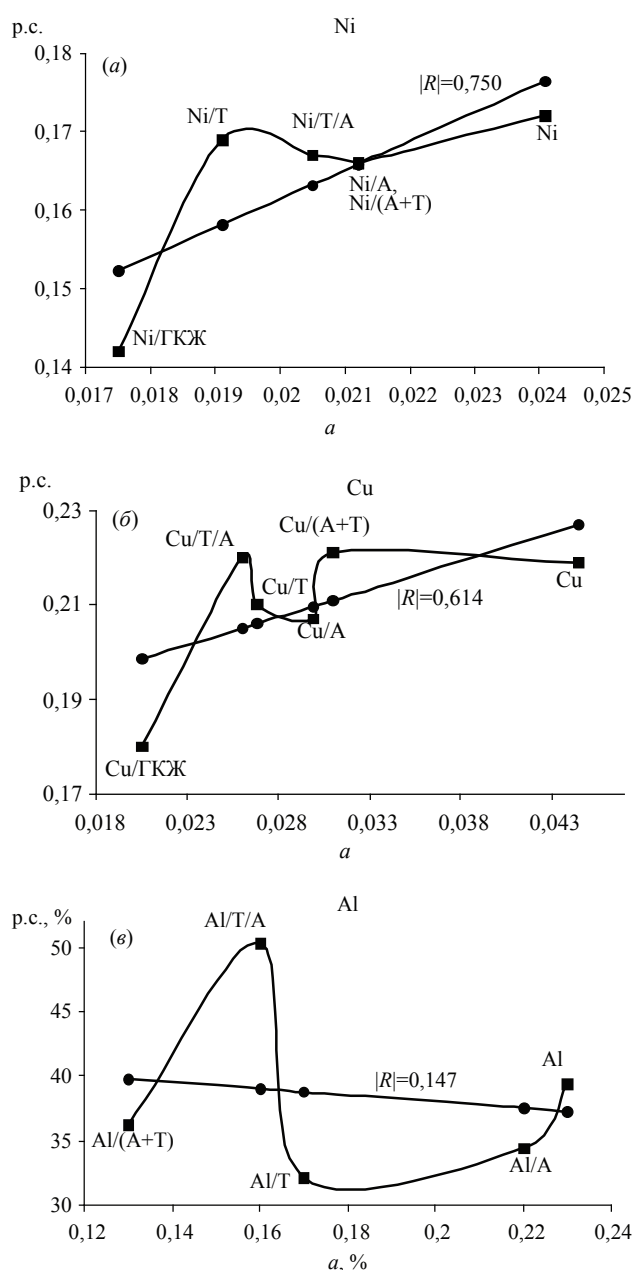
Описание взаимосвязи опытных данных по р.с. и  $a$ , приведенных в работе [9], с помощью линейной функции показывает слабую корреляцию ( $|R_{\text{лин}}| = 0,147$ ) р.с. и  $a$  для образцов на основе Al-пудры (ПАП-2). Аналогичное описание для образцов на основе карбонильного никеля (ПНК-УТ3) характеризуется коэффициентом корреляции 0,750, что свидетельствует об изменении р.с. в зависимости от  $a$  по закону, близкому к линейному. Наглядная иллюстрация выводов по табл. 1 следует из графиков, приведенных на рис. 1.

Аппроксимация зависимостей р.с. от  $a$  функциями на основе уравнений Гаусса демонстрирует, что в правых частях уравнений р.с. =  $\Phi(a)$  для Cu и Al-образцов отсутствуют линейные функции (табл. 1). Относительная погрешность аппроксимации опытных данных составляет не более 2,7 %. Графически эти уравнения отображаются экстремальными зависимостями, которые наиболее рельефно выражены для Al-образцов (рис. 1). Однако степень отклонения от линейности сложно объяснить только увеличением дисперсности (удельной поверхности) образцов. Образцы на основе никеля, обладающие наиболее линейными свойствами, характеризуются более высокой удельной поверхностью по сравнению с образцами на основе меди. По-видимому, объяснение наблюдаемых эффектов должно связываться не только с дисперсностью, но и с отличиями в строении поверхностного слоя образцов [4].

Анализ двумерных зависимостей  $D = f(a)$  и  $D = F(\text{р.с.})$  на основе данных, приведенных в табл. 2, свидетельствует об усилении нелинейности в зависимости от исходного порошка металла в последовательности Al, Cu, Ni.

**Таблица 1.** Усиление ( $\rightarrow$ ) нелинейности в зависимостях р.с. от  $a$  для порошка-наполнителя на основе разных металлов ( $|R_{\text{лин}}|$  — коэффициент линейной корреляции)

Вид металла	Вид аппроксимирующего уравнения р.с. = $\Phi(a)$	$ R_{\text{лин}} $	Средняя уд. поверхность образцов (БЭТ), м <sup>2</sup> /г
Ni	р.с. = $-0.039 + 8.748x + 0.041 \cdot \exp(-(400(x - 0.019))^2)$	0,750	0.50±0.04
Cu	р.с. = $0.15 + 68.82x^2 + 0.022 \cdot \exp(-(980(x - 0.026))^2)$	0,614	0.34±0.02
Al	р.с. = $500 \cdot x^2 - 1.74 \cdot \frac{\ln(x)}{x} + 17.6 \cdot \exp(-(200(x - 0.16))^2)$	0,147	2.62±0.10



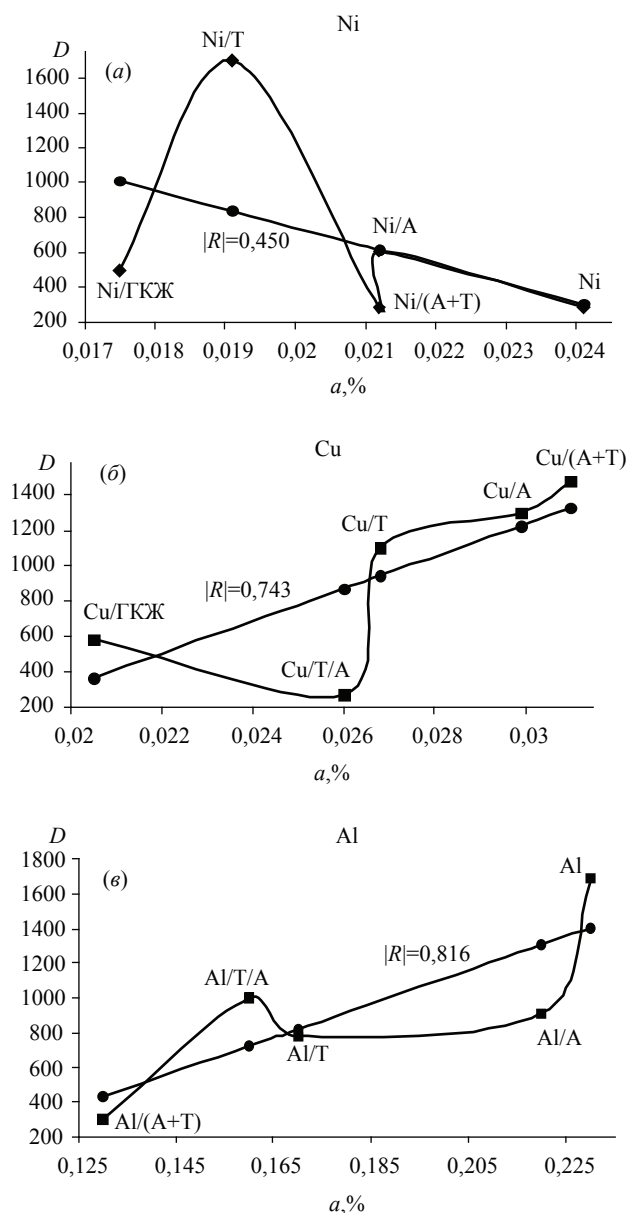
**Рис. 1.** Аппроксимация опытных данных (точки обозначены ■) по реакционной способности (р.с.) и по адсорбции паров воды (а) линейной зависимостью для модифицированных образцов на основе разных металлов: а — Ni-образцы, б — Cu-образцы, в — Al-образцы

Выводы по табл. 2 наглядно иллюстрируются графиками, приведенными на рис. 2.

Обсудим возможные причины «разнонаправленности» рядов, описывающих усиление нелинейности зависимости  $p.c. = \Phi(a)$  в табл. 1 и зависимостей  $D$  от  $a$  и от  $p.c.$  в табл. 2. Можно предложить следующее общее объяснение наблюдаемым фактам. Известно, что  $p.c.$ , определяемая химическим потенциалом поверхности, достаточно чувствительна к кривизне поверхности [10]. Поэтому, очевидно, максимальная  $p.c.$  и наиболее нелинейная зависимость  $p.c. = \Phi(a)$  регистрируется у наиболее высокодисперсных образцов на основе Al-пудры (см. табл. 1 и рис. 1). Антифрикционная характеристика трибосистемы  $D$  в большей степени определяется стабильностью системы и, в частности, величиной адгезии ПАВ к металлу в наполнителе [1, 2, 5]. Есть основания полагать, что наиболее прочная адсорбционная связь поверхностно-активных триамона и алкамона достигается на поверхности карбонильного никеля. По данным В. Г. Сыркина [11], поверхность карбонильного никеля насыщена различными молекулами, содержащими карбоксильную группу. Это благоприятно для хемосорбции четвертичных соединений аммония (ЧСА) за счет взаимодействия карбоксильной группы с полярной группой ЧСА [12]. Хемосорбция, в свою очередь, способствует стабилизации катионных ПАВ на основе ЧСА (триамона и алкамона) в виде монослойной пленки, обращенной наружу гидрофобными органическими радикалами [5]. Подобная стабилизация, по-видимому, затруднена на поверхности Al-пудры, которая содержит стеариновую нанопленку на частицах, наносимую в заводских условиях [13]. Здесь прочная хемосорбционная связь маловероятна из-за наличия крупных органических радикалов ( $C_{17}$ ) в стеариновой нанопленке и в адсорбирующемся алкалоне ( $C_{10}—C_{18}$ ) [14]. Поверхность исходной Al-пудры, по данным EDX-спектроскопии, содержит максимальное количе-

**Таблица 2.** Усиление ( $\rightarrow$ ) нелинейности в зависимостях  $D$  от  $a$  и  $D$  от  $p.c.$  для трибосистем с порошками-наполнителями на основе разных металлов ( $|R_{\text{лин}}|$  — коэффициент линейной корреляции)

Вид металла	$ R_{\text{лин}} $ для $D = f(a)$	$ R_{\text{лин}} $ для $D = F(p.c.)$	Содержание углерода (EDX) в поверхностном слое исходного порошка металла, ат. %
Ni	0,450	0,172	8,46
Cu	0,743	0,269	4,71
Al	0,816	0,280	33,8



**Рис. 2.** Аппроксимация опытных данных (точки обозначены  $\blacksquare$ ) по интегральному показателю трения ( $D$ ) и по адсорбции паров воды ( $a$ ) линейной зависимостью для модифицированных образцов на основе разных металлов: *a*) Ni-образцы, *б* — Cu-образцы, *в* — Al-образцы

ство углерода в поверхностном слое (табл. 2). Исходя из сказанного, усиление нелинейных эффектов в зависимостях  $D = f(a)$  и  $D = F(p.c.)$  для трибосистем при переходе от Al-наполнителей к Ni-наполнителям может быть объяснено, в первом приближении, более выраженными нелинейными свойствами металла (Ni), содержащего на поверхности монослойную пленку катионоактивного вещества. В пользу более тонкого распределения

ПАВ по поверхности никеля свидетельствуют, в частности, приведенные в работе [15] данные о незначительном изменении (не более 1 нм) параметров шероховатости и “peak to peak” на АСМ-снимках после нанесения модификатора (А+Т) по сравнению с Cu- и Al-образцами.

Таким образом, нарастание нелинейных эффектов в функциональной взаимосвязи  $p.c. = \Phi(a)$  происходит, в зависимости от вида металла, в ряду Ni, Cu, Al; для функциональных взаимосвязей  $D = f(a)$  и  $D = F(p.c.)$  — в ряду Al, Cu, Ni.

*Данная статья выполнена в рамках НИР, проводимой по государственному заданию Министерства образования и науки РФ в 2012 г., проект №5279 (№ гос.рег. 01201255105).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thomas S., Zaikov G.E., Valsaraj S.V., et al. Recent advances in polymer nanocomposites: synthesis and characterization. Leiden-Boston: CPI Antony Rowe, 2010. 437 p.
2. Сырков А. Г. Нанотехнология и наноматериалы. Поверхностно-наноструктурированные металлы. СПб: Изд. СПбГПУ, 2012. 104 с.
3. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978. 482 с.
4. Сырков А. Г. // Smart Nanocomposites. 2012. V. 3. № 1. P. 58—67.
5. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А. А. Абрамзона, Е. Д. Щукина. Л.: Химия, 1984. 392 с.
6. Абрамян А. А., Балабанов В. И., Беклемышев В. И. и др. Основы прикладной нанотехнологии. М.: Изд. дом «Магистр-Пресс», 2008. 208 с.
7. Ховив А. М. // Дис. ... докт. хим. наук. Воронеж: Воронежский госуниверситет, 2005. 353 с.
8. Сырков А. Г. // Non-ferrous Metals. 2006. № 4. P. 12—18.
9. Сырков А. Г., Тарабан В. В., Назарова Е. А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 2. С. 150—154.
10. Алесковский В. Б., Корсаков В. Г. Физико-химические основы рационального выбора активных материалов. Л.: Изд. ЛГУ, 1980. 160 с.
11. Сыркин В. Г. Карбонильные металлы. М.: Металлургия, 1978. 256 с.
12. Бабаян А. Внутримолекулярные группировки солей четырехзамещенного аммония. Ереван: Изд. АН Армянской ССР, 1976. 347 с.
13. Громов А. А., Ильин А. П., Фозе-Бат У., Тайпель У. // Физика горения и взрыва. 2006. № 2. С. 61—69.
14. Дедков Г. В. // Успехи физических наук. 2000. Т. 170. С. 585—618.
15. Пантюшин И. В. // Дис. ... канд. тех. наук. СПб: СПГГИ (ТУ), 2010. 149 с.

*Назарова Елена Александровна* — аспирант кафедры общей и технической физики, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»; e-mail: elenanzrv@rambler.ru

*Сыркков Андрей Гордианович* — д.т.н., профессор, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»; тел.: (812) 3289019

*Ремзова Евгения Владимировна* — аспирант кафедры общей и технической физики, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

*Тарабан Владимир Всеволодович* — к.ф.-мат.н., доцент, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

*Nazarova Elena A.* — the post-graduate student of General and Technical Physics Department, National Mineral Resources University “Mining”; e-mail: elenanzrv@rambler.ru

*Syrkov Andrey G.* — grand PhD (Eng.), professor, National Mineral Resources University “Mining”; tel.: (812) 3289019

*Remzova Eugeniya V.* — the post-graduate student of General and Technical Physics Department, National Mineral Resources University “Mining”

*Taraban Vladimir V.* — PhD (Phys.-Math.), associate professor, National Mineral Resources University “Mining”



## МИКРОДУГОВОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ В ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

© 2012 Г. Г. Нечаев

*Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.,  
ул. Политехническая 77, 410054 Саратов, Россия*

Поступила в редакцию 15.10.2012 г.

**Аннотация.** Приведены данные о свойствах покрытия, полученного методом микродугового оксидирования на титане, приведены данные расчетов и сделана оценка электронной компоненты процесса микродугового оксидирования. Сделан вывод о том, что основным носителем отрицательного заряда в микроплазменных процессах являются электроны.

**Ключевые слова:** микродуговое оксидирование, электролит, покрытие.

### ВВЕДЕНИЕ

Микродуговое оксидирование (МДО) — один из самых перспективных методов поверхностной обработки материалов. Микродуговое оксидирование позволяет получать многофункциональные покрытия с уникальным комплексом свойств. Характерной особенностью МДО является участие в процессе формирования покрытия поверхностных микрозарядов, оказывающих весьма существенное и специфическое воздействие на формирующееся покрытие. Возможность формировать функциональные покрытия в электролитах на основе растворов щелочей малой концентрации известна [1], но данные о характеристиках, формируемых при этом покрытиях на титановых сплавах практически отсутствуют. Нет ясности и в вопросе о том, по какому механизму происходит формирование основной массы покрытия в процессе микродугового оксидирования. Вместе с тем титан является весьма распространенным конструкционным материалом в таких отраслях как авиационная, космическая и медицинская техника, химическая промышленность и приборостроение.

Цель работы: выяснить влияние процесса микродугового оксидирования на изменение геометрических размеров обрабатываемых деталей, измерить механические характеристики покрытий и установить основной механизм образования покрытия при МДО в однокомпонентном растворе NaOH.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

При проведении исследований были использованы образцы в форме прямоугольных пластин размерами 10×10×2 мм из титанового сплава ВТ1—0.

Микродуговое оксидирование проводили на лабораторной установке с плавной регулировкой тока, позволяющей задавать различные электрические режимы, в ванне из нержавеющей стали, служившей вторым электродом. Перемешивание электролита производилось сжатым воздухом, термостабилизация осуществлялась прокачиванием холодной воды через рубашку водяного охлаждения электролитической ванны.

Для реализации процесса микродугового оксидирования был выбран щелочной электролит, содержащий NaOH концентрацией 3 г/л. Образец погружали в водный раствор электролита и проводили микродуговое оксидирование. Процесс вели в анодном режиме в течение 20 минут при плотности тока 90 А/дм<sup>2</sup> (величина тока 2,5 А). Образцы с покрытием промывали в течение 3—4 минут под струей холодной проточной воды и сушили в сушильном шкафу в течение 1 часа.

Определение микротвердости проводили на Microhardness tester HVS-1000B с видеоизмерительной системой SP-5 при нагрузке 9.807 Н, время нагрузки 15 секунд.

Измерение открытой пористости и осмотр структуры поверхности выполняли с использованием анализатора изображений АГПМ-6М и программы «Металлограф».

Толщину покрытий измеряли с применением Microhardness tester HVS — 1000В на поперечных шлифах.

Исследование изменений геометрических размеров образцов производили измерением линейных размеров образцов до и после процесса МДО с помощью микрометра модели МКЦ-0-25-0,001.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, РАСЧЕТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс МДО в растворе NaOH протекал равномерно по всей поверхности. Визуальный осмотр поверхности после МДО показал, что на образцах сформировано сплошное однородное покрытие серо-голубого цвета, без трещин и сколов.

При снижении величины тока до 1 А процесс протекал без микродуговых разрядов в течение 15 минут. Через 15 минут появились микроразряды на гранях, и только через 4 минуты после появления первых микроразрядов процесс распространился на всю поверхность. Однако количество микроразрядов было весьма мало. При дальнейшем снижении величины тока микроразряды не возникали.

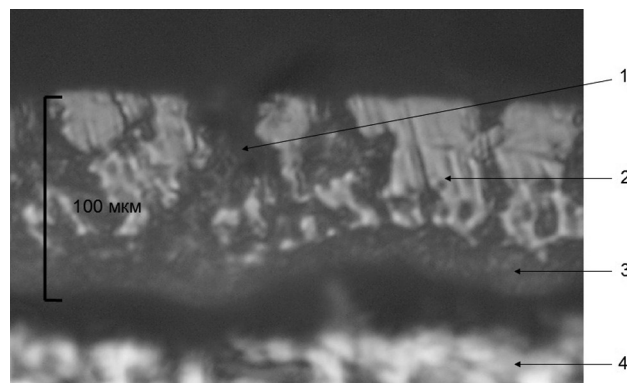
Результаты инструментального исследования образцов перед процессом МДО и сформированного покрытия представлены в табл.

Согласно полученным результатам в процессе МДО в растворе щелочи малой концентрации на поверхности деталей из титановых сплавов сформированы твердые покрытия с высокой пористостью.

Характерные поры отчетливо видны на фотографии поперечного шлифа образца с МДО покрытием (рис. 1).

**Таблица.** Результаты измерений характеристик МДО покрытия

Измеряемая характеристика	Значение характеристики	
	с покрытием	без покрытия
Шероховатость: $R_a$ , мкм $R_z$ , мкм	1.37 15	0.79 10.1
Пористость, %	45	—
Микротвердость, НВ, кгс/мм <sup>2</sup>	271	225
Толщина покрытия, мкм	95 ± 10	—
Толщина образца, мм	1,51	1,49



**Рис. 1.** Фотография поперечного микрошлифа МДО покрытия, сформированного в растворе NaOH: 1 — пора; 2 — покрытие; 3 — переходный слой; 4 — титан

Увеличение толщины деталей после формирования покрытия в щелочном электролите составило 0,017 мм, то есть около 0,008 мм на сторону. При этом толщина сформированного покрытия достигает величины 0,1 мм. Таким образом, установлено, что формирование покрытия в процессе МДО в щелочных электролитах происходит вглубь титанового сплава и не приводит к заметному увеличению геометрических размеров детали.

Был проведен расчет электронной компоненты тока процесса МДО с использованием методики эквивалентных сопротивлений [2, 3].

Очевидно, что именно электронная компонента тока микродугового разряда вызывает разогрев как плазменного образования, так и прилегающего к нему покрытия.

Электрический заряд, прошедший через образец во время процесса МДО, был рассчитан по формуле:

$$Q_{\text{МДО}} = It = 2,5 \text{ А} \cdot 1200 \text{ с} = 3000 \text{ Кл.}$$

Масса Ti, которая участвовала в реакциях окисления, определена из соотношения

$$m_{\text{Ti}} = V_{\text{Ti}} \rho = Sh\rho = 1,27 \text{ г,}$$

где  $S$  — площадь поверхности образца;  $h$  — толщина слоя прореагировавшего Ti;  $\rho$  — плотность Ti,  $\rho = 4,54 \text{ г/см}^3$ .

Был проведен расчет величины заряда, пошедшего на окисление титана

$$Q_{\text{окс}} = m_{\text{Ti}} FZ / \mu,$$

где  $F$  —  $9,65 \times 10^4 \text{ Кл/моль}$ ;  $Z$  — 4;  $\mu$  — 48 г/моль.

Величина заряда, перенесенного ионами при окислении титана, составила величину 1013 Кл. При обратном расчете ионного тока получена величина 0,844 А. Эта величина соответствует максимальному току процесса при отсутствии микроразрядов.

Величина электронной компоненты тока определялась, как разность между величиной тока процесса МДО и величиной ионной составляющей тока.

Электроны образуются при ионизации вещества в паровом пузыре при возникновении пробоя и развитии микродугового разряда. Электронная компонента тока микродугового разряда участвует в переносе отрицательного заряда и не связана с переносом вещества и образованием покрытия.

### ВЫВОДЫ

При микродуговом оксидировании титановых сплавов в однокомпонентном растворе NaOH на поверхности деталей формируется твердое пористое покрытие. Увеличения размеров деталей при этом не происходит.

Проведенные расчеты показали, что подавляющая часть носителей заряда, поступающих на ти-

тановую деталь в ходе процесса МДО — электроны, то есть микродуговой разряд имеет характер электронного потока. Микродуговые разряды не принимают сколько-нибудь заметного участия в формировании массы покрытия.

Основной механизм образования покрытия в процессе МДО носит характер электрохимического окисления, по крайней мере, для однокомпонентных щелочных электролитов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руднев В. С., Яровая Т. П., Килин К. Н. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 4. С. 380.
2. Нечаев Г. Г., Попова С. С. // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 2. С. 31.
3. Нечаев Г. Г., Попова С. С. // Электрохимические и электролитноплазменные методы модификации металлических поверхностей: материалы III Международной науч.-техн. конф. Кострома. 2010. С. 270.

---

*Нечаев Геннадий Георгиевич* — доцент кафедры «Биотехнические и медицинские аппараты и системы», Саратовский государственный технический университет им. Ю. А. Гагарина; тел.: (960) 3584836, e-mail: [nechaevgg@rambler.ru](mailto:nechaevgg@rambler.ru)

*Nechaev Gennady G.* — associate professor of «Biotechnical and medical devices and systems Department», Saratov State Technical University of a name of Yu. A. Gagarin; tel.: (960) 3584836, e-mail: [nechaevgg@rambler.ru](mailto:nechaevgg@rambler.ru)

## МЕМРИСТОРНЫЙ ЭФФЕКТ В СЭНДВИЧ-СТРУКТУРЕ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ОЛОВА

© 2012 С. В. Рябцев, А. Е. Попов, Ф. М. Чернышов, Н. С. Рябцева, Э. П. Домашевская

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

**Аннотация.** Методом контролируемого термического окисления слоев металлического олова получены тонкие пленки нестехиометрического оксида олова. На его основе изготовлены планарная структура Pt-SnO<sub>2-x</sub>-Pt и сэндвич-структура Si-SnO<sub>2-x</sub>-Au. Вольт-амперные характеристики планарной структуры Pt-SnO<sub>2-x</sub>-Pt имеют гистерезис на частотах тестового сигнала ниже 10 Гц, который обусловлен подвижностью кислородных вакансий в SnO<sub>2-x</sub>. При поляризации сэндвич-структуры Si-SnO<sub>2-x</sub>-Au обнаружен мемристорный эффект. Изучены временная устойчивость мемристорного эффекта и его обратимость.

**Ключевые слова:** мемристорный эффект, нестехиометрический оксид олова, вакансии кислорода, сэндвич-структура Si-SnO<sub>2-x</sub>-Au, вольт-амперные характеристики.

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из ключевых компонентов вычислительной техники являются элементы твердотельной энергонезависимой перезаписываемой памяти. Большие перспективы в этой области имеет подход, основанный на использовании мемристорного эффекта [1—6]. Такие элементы памяти получили название ReRAM (resistive random-access memory). Мемристоры — это электронные устройства резистивного типа, которые имеют гистерезисную нелинейную вольт-амперную характеристику. Впечатляющие успехи в разработке мемристоров достигнуты в HP Labs — научно-исследовательском подразделении фирмы Hewlett Packard. В HP Labs изготовлены прототипы ReRAM с размерами функциональной области 5 нм, что существенно меньше, чем размеры современных кремниевых транзисторных устройств. Быстродействие мемристоров ожидается на уровне 50 нс. Кроме хранения информации мемристоры могут осуществлять и ее обработку. Скоммутированные определенным образом мемристоры, функционирующие в аналоговом режиме, могут моделировать нейроны головного мозга [7, 8]. Такие нейроноподобные мемристорные сети способны к обучению и адаптивным вычислениям.

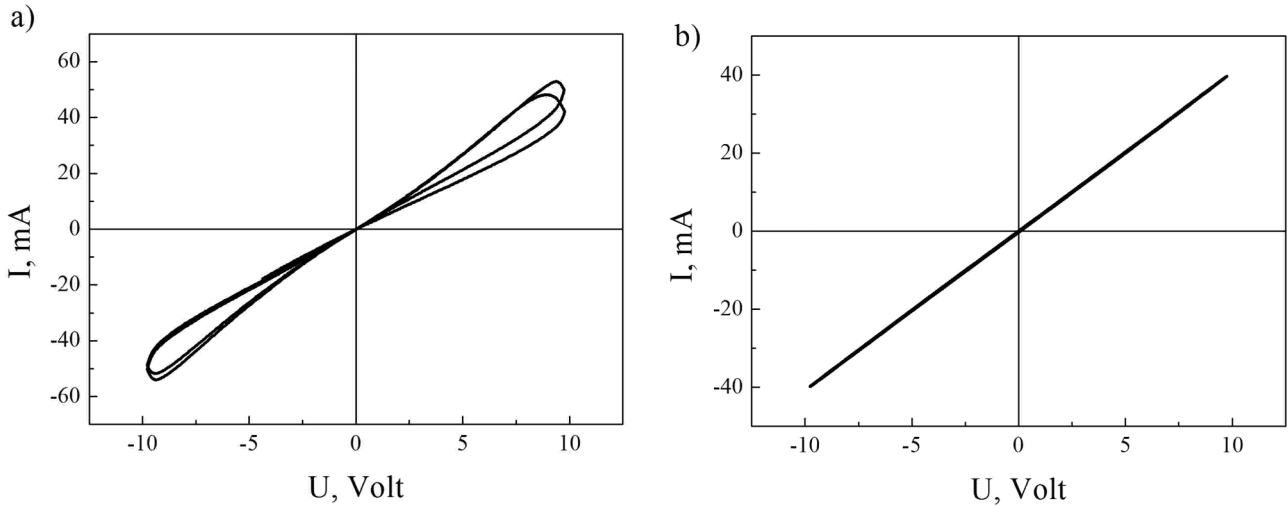
Приведенный здесь перечень возможностей и преимуществ мемристорных устройств является далеко не полным, что и определяет актуальность исследований в этом направлении, особенно в области поиска новых материалов для мемристоров.

Подавляющая часть исследований мемристорного эффекта проведена на оксидных материалах,

в частности, на тонких пленках нестехиометрического оксида титана. Переключательные свойства TiO<sub>2-x</sub> пленок обусловлены миграцией кислородных вакансий под действием электрического поля. Большую роль в функционировании мемристоров играют металлические контакты к оксиду. Мемристорный эффект может возникать благодаря изменению характеристик барьера Шоттки на границе металл-полупроводник, которое обеспечивается миграцией в электрическом поле заряженных кислородных вакансий к межфазной границе [9]. В литературе обсуждаются и другие механизмы, которые определяют гистерезис и нелинейность ВАХ мемристоров, но все они, так или иначе, связаны с нестехиометрией оксидного материала и подвижностью ионов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нестехиометрией, необходимой для проявления мемристорного эффекта, могут обладать и другие оксиды. Наши исследования показали, что при определенных технологических условиях пленки оксида олова имеют выраженную дефектность по кислородной подрешетке [10, 11]. Пленки SnO<sub>2-x</sub> были приготовлены путем окисления на воздухе тонких слоев металлического олова, распыленных магнетронным методом на подложки из поликора (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) с готовыми Pt электродами или монокристаллического кремния КЭФ-4,5. После окисления олова, нанесенного на кремниевые подложки, на его поверхность распылялись золотые электроды. В первом случае мы получили планарную структуру Pt-SnO<sub>2-x</sub>-Pt с расстоянием между



**Рис. 1.** ВАХ планарной структуры Pt-SnO<sub>2-x</sub>-Pt, измеренные на различных частотах тестового синусоидального напряжения: *a* — 0.01 Гц; *b* — 100 Гц

Pt электродами ~200 мкм, во втором — сэндвич структуру Si-SnO<sub>2-x</sub>-Au с расстоянием между верхним и нижним электродами, равным толщине пленки SnO<sub>2-x</sub> (~100 нм).

Контроль температуры и времени окисления металлических пленок олова позволяет управлять стехиометрией получаемых пленок. Оптимальной для формирования нестехиометрических пленок была температура 350—450 °С при временах окисления ~ 30 мин. Нестехиометрия полученных пленок SnO<sub>2</sub> была подтверждена оптическими и электрофизическими методами [11].

Мемристорный эффект исследовался путем измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) на различных частотах: от 10<sup>-2</sup> до 10<sup>3</sup> Гц при амплитуде синусоидального сигнала 10 В.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

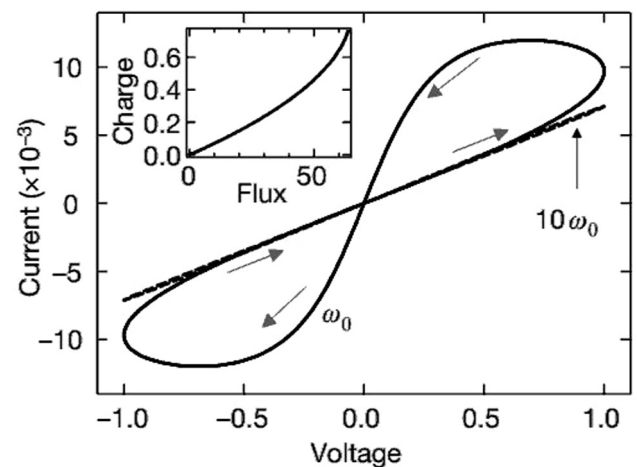
ВАХ, измеренные на планарной структуре Pt-SnO<sub>2-x</sub>-Pt, представлены на рис. 1. На частоте 10<sup>-2</sup> Гц наблюдается гистерезис ВАХ в виде симметричных петель (рис. 1 *a*), который постепенно вырождается в прямую линию на частотах более 10 Гц (рис. 1 *b*).

В данном случае гистерезис можно объяснить миграцией ионов (вакансий кислорода). Частоты, на которых проявляется гистерезис, свидетельствуют о малой подвижности вакансий кислорода в электрическом поле. Это соответствует результатам, которые были получены ранее при исследовании импеданса пленок SnO<sub>2-x</sub> [11]. Предположение о природе гистерезиса планарной структуры на низких частотах подтверждается работой [12].

Авторы работы рассмотрели и смоделировали процессы (рис. 3), происходящие в полупроводниковой пленке с подвижными ионами на различных частотах тестового напряжения.

Сравнение рис. 1 и 2 показывает полное соответствие реального поведения ВАХ структуры Pt-SnO<sub>2-x</sub>-Pt и результатов моделирования для системы с ионной подвижностью.

Другой значительный результат, полученный в работе [12], заключается в установлении закономерностей, которые показывают, что мемристорный эффект возрастает по абсолютному значению для больших значений подвижности примесей и меньших толщин полупроводниковых пленок. Последняя зависимость подчиняется



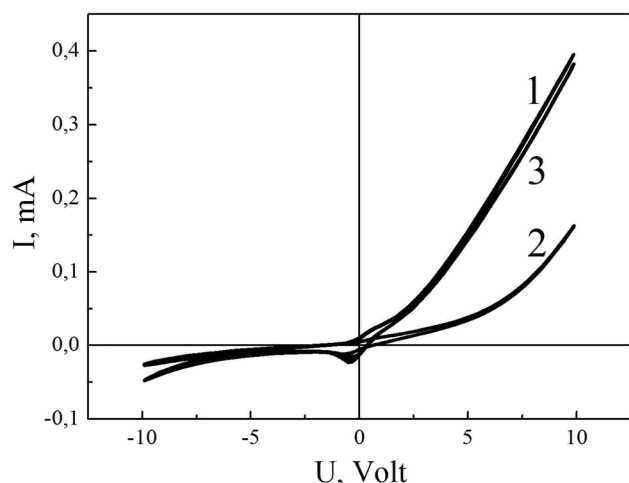
**Рис. 2** Результаты моделирования ВАХ полупроводника с ионной подвижностью на различных частотах:  $\omega_0$  и  $10\omega_0$  [12]

квадратичному закону, т.е. мемристорный эффект для нанометровой пленки больше в миллион раз, чем для микронной. В полном соответствии с этим выводом в планарной структуре Pt-SnO<sub>2-x</sub>-Pt с расстоянием между электродами ~200 мкм эффект переключения сопротивления не наблюдался. Попытки поляризовать эту структуру напряжением смещения ±30 В не привели к заметному изменению вольт-амперных характеристик, т.е. ее сопротивления.

Дальнейшие исследования проводились на сэндвич структуре Si-SnO<sub>2-x</sub>-Au, где расстояние между электродами составляло ~100 нм. ВАХ структуры, измеренные на частоте 10 Гц, представлены на рис. 3. Нелинейный график 1 (рис. 3) соответствует ВАХ исходного образца, который характерен для структур с энергетическими барьерами на фазовых границах. В настоящее время мы не обсуждаем, какими барьерами обусловлена нелинейность ВАХ: границей Si-SnO<sub>2-x</sub> или SnO<sub>2-x</sub>-Au. В области ±2 В наблюдается гистерезис ВАХ, который мы связываем с миграцией кислородных вакансий в SnO<sub>2-x</sub> под действием поля.

Затем структура была поляризована напряжением +30 В, приложенным к золотому электроду в течение 30 мин. После этой процедуры произошло переключение сопротивления структуры, что наблюдается по изменению правой части ВАХ (график 2).

График 3 соответствует ВАХ структуры после приложения обратного по знаку смещения -30 В



**Рис. 3.** ВАХ структуры Si-SnO<sub>2-x</sub>-Au: 1 — до воздействия смещения; 2 — после приложенного смещения +30 В; 3 — после приложенного обратного смещения -30 В

напряжения к золотому электроду. ВАХ структуры при этом практически полностью восстановилась до начального состояния.

Следующий вопрос, который возникает при изучении мемристорного эффекта, это его временная устойчивость. Ионы, сдвинутые полем к одному из электродов, после выключения поля могут диффундировать в объем полупроводника против градиента концентрации.

На рис. 4 показаны результаты таких исследований. Сравнение графиков 1 (до воздействия смещения) и 2—5 (после выключения смещения) показывает, что резистивное переключение в системе Si-SnO<sub>2-x</sub>-Au устойчиво, по крайней мере, при комнатной температуре.

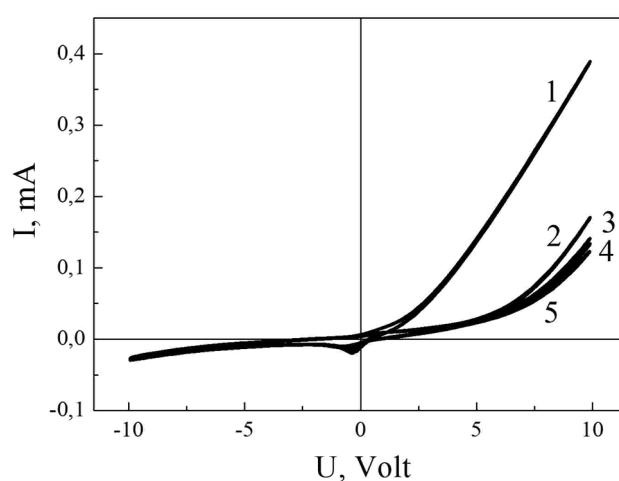
## ВЫВОДЫ

Обнаруженный эффект резистивного переключения в сэндвич-структуре на основе нестехиометрического оксида олова позволяет сделать вывод о перспективности этого материала для разработки устройств твердотельной перезаписываемой энергонезависимой памяти — мемристоров.

*Работа выполнена при поддержке грантов ФЦП (ГК 14.740.11.0599 и №2012-1.1-12-000-2003-120).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pershin Y. V., Ventra M. D. // *Advances in Physics*. 2011. V. 60. № 2. P. 145.
2. Ярмаркин В. К., Шульман С. Г., Леманов В. В // *ФТТ*. 2008. Т. 50. В.10. С. 1767.



**Рис. 4.** ВАХ структуры Si-SnO<sub>2-x</sub>-Au: 1 — до воздействия смещения; 2 — непосредственно после приложенного смещения +30 В; 3 — через 10 минут после выключения смещения; 4 — через 60 минут после выключения смещения; 5 — через 120 минут после выключения смещения

3. Jeong D. S., Schroeder H., Waser R. // Phys. Rev. 2009. V. 79. P. 195317.
4. Pickett M. D., Strukov D. B., Borghetti J. L., et al. // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 074508.
5. Strukov D. B., Borghetti J. L., Williams R. S. // Small. 2009. V. 5. № 9. P. 1058.
6. Wua J., McCreery R. L. // J. Electrochem. Soc. 2009. V. 156 (1). P. 29.
7. Jo S. H., Chang T., Ebong I., et al. // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 1297.
8. Sah M. Pd., Yang C., Kim H., et al. // Sensors. 2012. V. 12. P. 3587.
9. Song J., Zhang Y., Xu C., et al. // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 2829.
10. Рябцев С. В., Чувенкова О. А., Попов А. Е. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 3. С. 328 -333.
11. Рябцев С. В. Дисс. д.ф.-м.н. Воронеж, 2011. 273 с.
12. Strukov D. B., Snider G. S, Stewart D. R., et al. // Nature. 2008. V. 453. P. 80.

*Рябцев С. В.* — д.ф.-мат.н., Воронежский государственный университет; e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

*Попов А. Е.* — аспирант, Воронежский государственный университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

*Чернышов Ф. М.* — аспирант, Воронежский государственный университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

*Рябцева Н. С.* — студентка, Воронежский государственный университет; e-mail: RNS77@yandex.ru

*Домашевская Э. П.* — д.ф.-мат.н., профессор, Воронежский государственный университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

*Ryabtsev S. V.* — grand PhD (Phys.-Math.), Voronezh State University; e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

*Popov A. E.* — the post graduate student, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

*Chernyshov F. M.* — the post graduate student, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

*Ryabtseva N. S.* — the student, Voronezh State University; e-mail: RNS77@yandex.ru

*Domashevskaya E. P.* — grand PhD (Phys.-Math.), professor, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

## АНАЛИЗ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ Sn — P — As

© 2012 Г. В. Семенова, Е. Ю. Кононова, Т. П. Сушкова

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

Поступила в редакцию 11.11.2011 г.

**Аннотация.** Методом дифференциально-термического анализа построена  $T$ - $x$  диаграмма политермического разреза  $\text{Sn}_4\text{As}_3$  —  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ . Сечение  $\text{Sn}_4\text{As}_3$  —  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  не является частично квазибинарным, но может осуществлять фазовую триангуляцию тройной диаграммы при температурах ниже солидуса. В области составов с содержанием более 70 мол. %  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  возможно разложение  $\alpha$ -твердого раствора  $(\text{Sn}_4\text{As}_3)_x(\text{Sn}_4\text{P}_3)_{1-x}$  по синтетической схеме  $\alpha \leftrightarrow L_1 + L_2$ .

**Ключевые слова:** фазовая диаграмма, фосфид олова, арсенид олова, твердый раствор.

### ВВЕДЕНИЕ

Пниктиды металлов отличаются большим разнообразием составов, кристаллических структур и свойств, поэтому являются важным классом соединений, используемых в промышленности как функциональные материалы. Применение фосфидов и арсенидов металлов в качестве анодных материалов стимулировало работы по исследованию пниктидов  $d$ - (Mo, W, Fe, Co, Ni, Cu), а также некоторых  $p$ -металлов (Sn, Zn). Достаточно подробно изучены фазовые диаграммы двойных систем Sn — As и Sn — P, а также кристаллическая структура и свойства промежуточных фаз в этих системах [1—4]. Сведения о характере равновесий в тройной системе Sn — P — As в литературе практически отсутствуют. В то же время, однотипный характер связи и кристаллохимическое строение  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  и  $\text{Sn}_4\text{As}_3$ , благоприятный «размерный» фактор, предопределяют возможность формирования непрерывного ряда твердых растворов между этими соединениями. В [5] на основании данных рентгенофазового анализа было сделано заключение о существовании непрерывного ряда твердых растворов  $(\text{Sn}_4\text{P}_3)_x(\text{Sn}_4\text{As}_3)_{1-x}$ . Появляется возможность, варьируя состав твердого раствора, в определенных пределах изменять свойства сплавов. С научной точки зрения подойти к получению таких многокомпонентных сплавов можно на основе знания фазовой диаграммы системы Sn — P — As.

Цель настоящей работы состояла в экспериментальном исследовании политермического сечения  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  —  $\text{Sn}_4\text{As}_3$  методом дифференциально-термического анализа и построении его  $T$ - $x$  диа-

граммы, а также анализе характера фазовых равновесий в тройной системе Sn — P — As.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Sn — P — As

Анализ литературных данных показывает, что характер фазовых равновесий в тройной системе Sn — As — P достаточно сложен: помимо жидкой и паровой фаз возможно присутствие девяти твердых фаз. В двойной системе олово — фосфор согласно [6] существует два синтетических равновесия:  $L_1 + L_2 \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3$  и  $L_2 + L_3 \leftrightarrow \text{SnP}_3$ ; еще одна промежуточная фаза  $\text{Sn}_3\text{P}_4$  плавится конгруэнтно. В системе олово — мышьяк установлено существование двух соединений:  $\text{Sn}_4\text{As}_3$  разлагается по перитектической схеме,  $\text{SnAs}$  плавится конгруэнтно [7]. В системе фосфор — мышьяк бертоллидная промежуточная фаза ( $\gamma$ ) с широкой областью гомогенности (60—70 ат. % As) плавится инконгруэнтно [8]. Необходимо учесть, что разрезы, проходящие через область существования этой фазы, не могут быть квазибинарными или даже частично квазибинарными (в некотором интервале температур ниже солидуса), а классические условия сингулярной триангуляции не выполняются. Арсенид олова  $\text{Sn}_4\text{As}_3$  также разлагается по перитектической схеме, что исключает квазибинарный характер сечений с участием этого соединения. Кроме того, наличие в двойной системе олово — фосфор синтетических равновесий также усложняет анализ фазовых равновесий в тройной системе. Тем не менее, для верной интерпретации экспериментальных данных необходимо предварительно предста-



вить возможные схемы равновесий в этой системе. На рис. 1 представлен один из наиболее вероятных с нашей точки зрения вариантов, хотя, безусловно, окончательно можно решить этот вопрос лишь после полного экспериментального исследования системы.

Наиболее высокую температуру плавления имеет мышьяк (1087 К). Вдоль линии  $e_6M$  твердый раствор на основе мышьяка (As) участвует в трехфазном эвтектическом равновесии  $L \leftrightarrow (As) + SnAs$ . С другой стороны, трехфазное перитектическое равновесие должно существовать вдоль линии  $p_2M$ :  $L + (As) \leftrightarrow \gamma$ .

Эвтектический и перитектический характер этих процессов нетрудно установить, анализируя

вид коннодных треугольников: в первом случае трехфазному превращению предшествуют два двухфазных  $L \leftrightarrow (As)$  и  $L \leftrightarrow SnAs$ , а равновесие  $(As) \leftrightarrow SnAs$  следует за ним. Во втором случае трехфазному процессу предшествует двухфазное превращение  $L \leftrightarrow (As)$ , а из него вытекают два других:  $L \leftrightarrow \gamma$  и  $(As) \leftrightarrow \gamma$ . В точке М осуществляется четырехфазное равновесие, ему соответствует плоскость трапеции  $SnAs - (As) - \gamma - M$ , причем т. М находится за пределами треугольника, образуемого фигуративными точками твердых фаз, что говорит о перитектическом характере этого инвариантного превращения:  $L + (As) \leftrightarrow \gamma + SnAs$ . Ниже по температуре следует одно трехфазное равновесие с участием жидкости:  $L \leftrightarrow \gamma + SnAs$  (кривая МК).

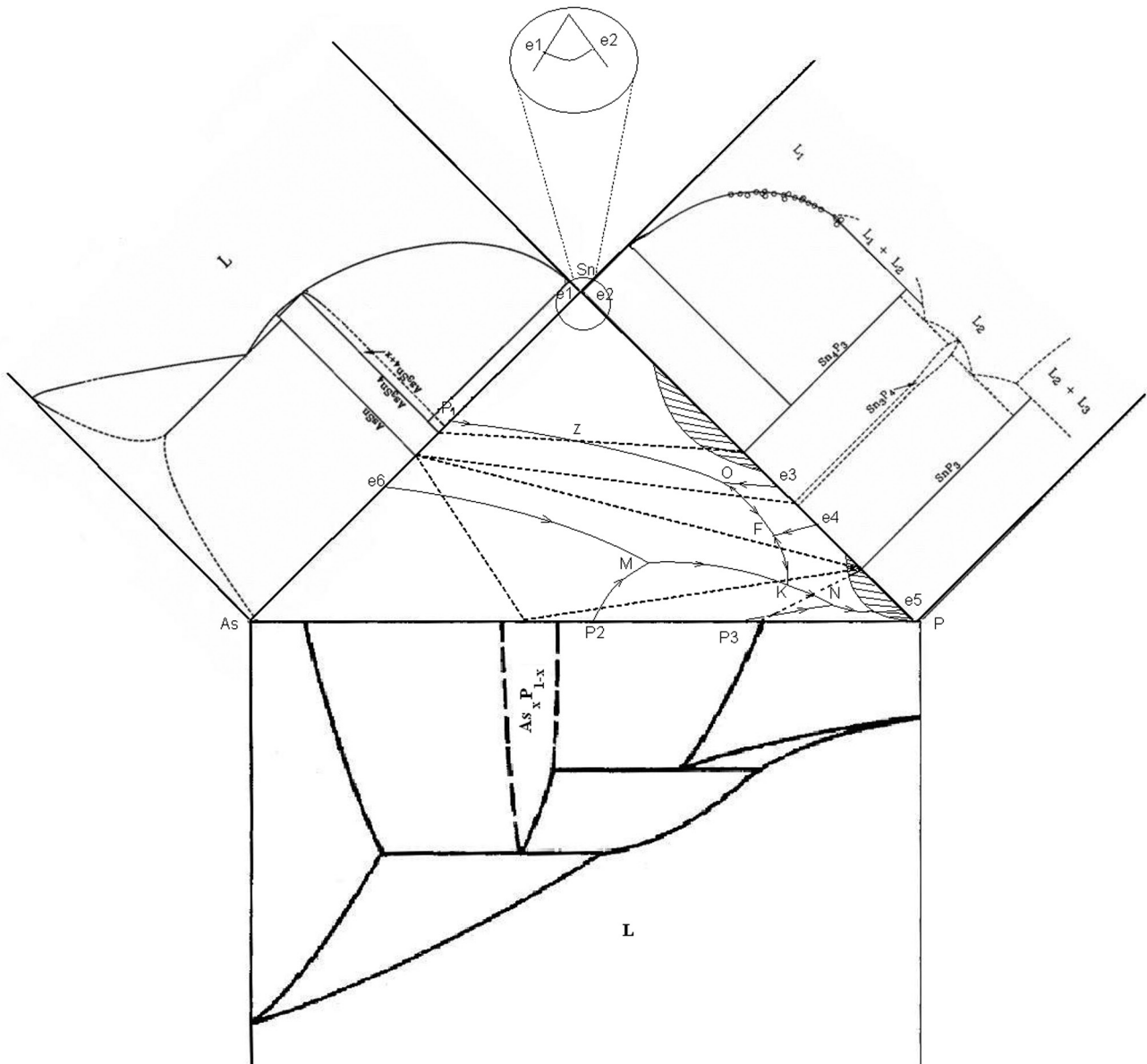


Рис. 1. Схема фазовых равновесий в системе Sn — As — P

Твердый раствор на основе фосфора (P) в двойной системе фосфор-мышьяк формируется по перитектической реакции, поэтому из точки  $p_3$  исходит кривая  $p_3N$  трехфазного равновесия  $L + \gamma \leftrightarrow (P)$ , за которым следует четырехфазное превращение с участием жидкости и трех твердых фаз:  $\gamma$ -фазы,  $SnP_3$  и (P). Из схемы, приведенной на рис. 1, видно, что это равновесие должно носить перитектический характер  $L + \gamma \leftrightarrow SnP_3 + (P)$ , а значит, следовать за ним должен трехфазный процесс  $L \leftrightarrow SnP_3 + (P)$  (кривая  $Ne_5$  на рис. 1). Помимо уже упомянутого перитектического процесса вдоль кривой  $p_3N$  равновесию при температуре точки N предшествует осуществляемый по линии KN эвтектический процесс  $L \leftrightarrow SnP_3 + \gamma$ . В самой точке K сосуществуют жидкость и три твердых фазы:  $\gamma$ -фаза,  $SnP_3$  и SnAs. Это равновесие может носить как эвтектический, так и перитектический характер, для выяснения этого необходимо экспериментальное определение параметров точки K и ее положения относительно треугольника, связывающего фигуративные точки соответствующих твердых фаз. Выше температуры т. K реализуются два трехфазных равновесия:  $L \leftrightarrow \gamma + SnAs$  (кривая МК) и  $L \leftrightarrow SnP_3 + SnAs$  (кривая KF на рис. 1).

Промежуточная фаза  $Sn_3P_4$  участвует в трех моновариантных эвтектических процессах:  $L \leftrightarrow Sn_3P_4 + SnP_3$  (кривая  $e_4F$ );  $L \leftrightarrow Sn_4P_3 + Sn_3P_4$  (кривая  $e_3O$ );  $L \leftrightarrow Sn_3P_4 + SnAs$  (кривая FO). Соответственно этому в точках F и O реализуются четырехфазные равновесия, вероятнее всего эвтектические  $L \leftrightarrow Sn_3P_4 + SnP_3 + SnAs$  и  $L \leftrightarrow Sn_3P_4 + SnAs + Sn_4P_3$ .

Для удобства восприятия пунктирными линиями на рис. 1 соединены фигуративные точки твердых фаз, участвующих в равновесиях, однако эти сечения не осуществляют триангуляцию системы.

В табл. систематизированы данные о четырех- и трехфазных процессах в тройной системе Sn — As — P.

В случае образования непрерывного ряда твердых растворов  $(Sn_4As_3)_x(Sn_4P_3)_{1-x}$  ( $\alpha$  — твердые растворы) вдоль кривой  $Op_1$  будет наблюдаться совместная кристаллизация твердых растворов и арсенида олова SnAs, причем до пересечения с плоскостью политермического сечения  $Sn_4As_3$  —  $Sn_4P_3$  в точке Z характер процесса будет эвтектическим  $L \leftrightarrow SnAs + \alpha$ , а после точки Z — перитектическим:  $L + SnAs \leftrightarrow \alpha$ . Вдоль кривой  $e_1e_2$  должна реализоваться совместная кристаллизация олова (или твердого раствора на его основе, хотя растворимость крайне мала) и  $\alpha$ -твердых растворов:  $L \leftrightarrow Sn + \alpha$ . Поскольку эвтектические точки в двойных системах Sn — As и Sn — P вырождены, линия  $e_1e_2$  лежит вблизи фигуративной точки чистого олова и на рис. 1 представлена в виде вставки. Таким образом, в треугольнике, ограниченном фигуративными точками олова, арсенида и фосфида олова состава  $Sn_4B_3$ , поверхность ликвидуса практически полностью занимает поле первичной кристаллизации  $\alpha$ -твердых растворов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов осуществляли одностепенным методом в два этапа: предварительно син-

Таблица 1. Четырехфазные и трехфазные равновесия в тройной системе Sn — As — P

Нонвариантные равновесия		Моновариантные равновесия			
Точка	Процесс	Кривая	Процесс	Кривая	Процесс
M	$L + (As) \leftrightarrow \gamma + SnAs$	МК	$L \leftrightarrow SnAs + \gamma$	$e_6M$	$L \leftrightarrow SnAs + \gamma$
K	$L \leftrightarrow SnAs + \gamma + SnP_3$	$p_2M$	$L + (As) \leftrightarrow \gamma$	$p_3N$	$L + \gamma \leftrightarrow (P)$
K	или $L + SnAs \leftrightarrow \gamma + SnP_3$	KN	$L \leftrightarrow \gamma + SnP_3$	$Ne_5$	$L \leftrightarrow SnP_3 + (P)$
N	$L + \gamma \leftrightarrow SnP_3 + (P)$	FK	$L \leftrightarrow SnAs + SnP_3$	$e_4F$	$L \leftrightarrow Sn_3P_4 + SnP_3$
F	$L \leftrightarrow SnAs + Sn_3P_4 + SnP_3$	FO	$L \leftrightarrow SnAs + Sn_3P_4$	$e_1H$	$L \leftrightarrow Sn + Sn_4As_3$
O	$L \leftrightarrow SnAs + Sn_4P_3 + Sn_3P_4$	$e_3O$	$L \leftrightarrow Sn_3P_4 + Sn_4P_3$	$e_2H$	$L \leftrightarrow Sn + Sn_4P_3$
G	$L + SnAs \leftrightarrow Sn_4P_3 + SnAs$	OG	$L \leftrightarrow SnAs + Sn_4P_3$	GH	$L \leftrightarrow Sn_4As_3 + Sn_4P_3$
H	$L \leftrightarrow Sn + Sn_4As_3 + Sn_4P_3$				

тезировали фазы  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  и  $\text{Sn}_4\text{As}_3$ , затем из полученных двойных соединений готовили сплавы, составы которых отвечают политермическому разрезу  $\text{Sn}_4\text{As}_3$  —  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ .

В качестве исходных компонентов использовали олово марки ОВЧ-000, мышьяк ОСЧ-9-5 (очищенный вакуумной сублимацией), фосфор ОСЧ-9-5. Кварцевые ампулы с навесками вакуумировали до остаточного давления  $5 \times 10^{-4}$  гПа. Взвешивание осуществляли на весах AR2140 с погрешностью  $\pm 1 \cdot 10^{-3}$  г.

Полученные бинарные сплавы измельчали, а затем рассчитанные навески сплавляли между собой в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 900 К (температура инконгруэнтного разложения  $\text{Sn}_4\text{As}_3$  — 861 К, температура синтетического распада фазы  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  — 832 К). Образцы подвергали гомогенизирующему отжигу в течение 150 ч при температуре 800—820 К.

В настоящей работе сечение  $\text{Sn}_4\text{As}_3$  —  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  было изучено методом дифференциально-термического анализа. Исследования проводили на установке ДТА с программируемым нагревом печи с использованием ПИД-регуляторов ОВЕН ТРМ-151 и ТРМ-202. Сигнал с хромель-алюмелевых термопар оцифровывался и обрабатывался при помощи компьютерной программы «MasterSCADA». Цифровое представление выходного сигнала позволяет более точно определять температуру фазовых переходов. Для термографирования использовали сосуды Степанова, изготовленные из особо чистого кварца. Исследуемое вещество измельчали и загружали в сосуды с максимальным заполнением объема, после чего их вакуумировали до остаточного давления  $5 \cdot 10^{-4}$  гПа. В качестве эталона в данной работе использовался безводный оксид

алюминия (III) марки ЧДА. Градуировка хромель-алюмелевых термопар, используемых в качестве датчика температуры, была проведена по реперным точкам химически чистых веществ, температуры фазовых переходов которых известны. В качестве последних использовали: олово (505 К), антимонид индия (798 К), сурьму (903,5 К), хлорид натрия (1074 К). Погрешность определения температуры фазовых переходов методом ДТА не превышала  $\pm 2$  К.

На термограммах всех образцов четко регистрировался единственный эндотермический эффект. Среди факторов, определяющих термограмму, особое значение имеет скорость изменения температуры, от выбора которой зависит диагностируемая температура фазовых превращений. В настоящей работе исследования проводили при скорости нагревания 10, 5, 2 и 1 К/мин. Было установлено, что если температура начала плавления воспроизводилась в различных сериях опытов достаточно хорошо, то температура его окончания (температура пика) возрастала с ростом скорости нагрева. Кроме того, уменьшение скорости нагрева позволяет разделить накладывающиеся друг на друга термические эффекты, происходящие в близком температурном диапазоне. Поэтому для определения температур фазовых переходов использовали термограммы, полученные при скорости нагрева 2 К/мин. Попытка определить температуры по кривым охлаждения не увенчалась успехом, поскольку было установлено, что сплавы системы склонны к сильному переохлаждению.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена  $T$ - $x$  диаграмма политермического разреза  $\text{Sn}_4\text{As}_3$  —  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ , построенная по

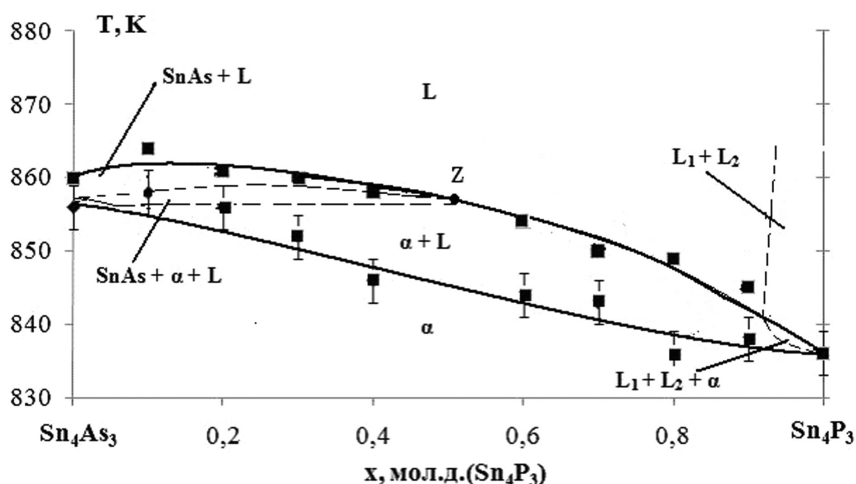


Рис. 2.  $T$ - $x$  диаграмма политермического разреза  $\text{Sn}_4\text{As}_3$  —  $\text{Sn}_4\text{P}_3$

результатам термографического исследования. Необходимо уточнить, что не все линии, изображенные на диаграмме состояния, были обнаружены методом ДТА. Это связано с трудностями фиксации данным методом эффектов, близких по температуре. Для исследуемого разреза разница температур разложения  $\text{Sn}_4\text{As}_3$  и  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  составляет менее 30 К, поэтому разница температур ликвидуса и солидуса тройных сплавов не превышает 7—8 К. В связи с этим, некоторые линии нанесены с учетом теоретического анализа тройной системы  $\text{Sn} - \text{As} - \text{P}$ .

Для сплавов, богатых  $\text{Sn}_4\text{As}_3$ , на разрезе должна реализоваться область трехфазного равновесия  $L + \text{SnAs} + \alpha$ , поскольку само соединение  $\text{Sn}_4\text{As}_3$  образуется по перитектической схеме, что должно найти свое отражение на диаграмме политермического сечения. Схема на рис. 3 иллюстрирует эту особенность тройной диаграммы  $\text{Sn} - \text{As} - \text{P}$ . Вдоль линии  $p_1O$  осуществляется непрерывный переход перитектического трехфазного равновесия в эвтектическое.

Анализируя вид коннодных треугольников (рис. 3), можно показать, что вдоль линии  $p_1Z$  (где  $Z$  — точка пересечения кривой  $p_1O$  с плоскостью политермического разреза  $\text{Sn}_4\text{As}_3 - \text{Sn}_4\text{P}_3$ ) осуществляется моновариантный перитектический процесс  $L + \text{SnAs} \leftrightarrow \alpha$ , а часть кривой  $ZO$  соответствует трехфазному эвтектическому равновесию  $L \leftrightarrow \text{SnAs} + \alpha$ , также моновариантному. Нетрудно видеть, что указанные превращения осуществляются в некотором интервале температур, т.е. им отвечает трехфазный объем, внутри кото-

рого можно выделить эвтектическую и перитектическую части. Область эвтектической кристаллизации сверху ограничена поверхностями  $(L + \alpha)$  и  $(L + \text{SnAs})$ , на которых заканчивается соответственно первичная кристаллизация этих фаз и начинается эвтектическое превращение  $L \leftrightarrow \alpha + \text{SnAs}$ , а снизу поверхностью  $(\text{SnAs} + \alpha)$ , где заканчивается эвтектическая кристаллизация. Перитектическая часть трехфазного объема сверху ограничена поверхностью  $(L + \text{SnAs})$ , а снизу поверхностями  $(L + \alpha)$  и  $(\text{SnAs} + \alpha)$ . Перитектическое превращение  $L + \text{SnAs} \leftrightarrow \alpha$  возникает из двухфазного равновесия  $L + \text{SnAs}$ . На поверхности  $(L + \alpha)$  оно переходит в двухфазное равновесие  $L \leftrightarrow \alpha$  после превращения всех образовавшихся при первичной кристаллизации кристаллов  $\text{SnAs}$ , а на поверхности  $(\alpha + \text{SnAs})$ , после того как израсходовалась вся жидкость, оно переходит в двухфазное равновесие  $\alpha \leftrightarrow \text{SnAs}$ .

Необходимо отметить, что точка  $Z$  принадлежит переходному коннодному треугольнику, который является граничным между эвтектической и перитектической частями трехфазного объема. Внутри самого треугольника имеет место превращение, переходное между эвтектическим и перитектическим, которое в тройной системе является моновариантным. Если фигуративная точка системы достигает плоскости переходного треугольника, из жидкости состава  $t$  выделяется эвтектическая смесь арсенида олова и твердого раствора, с последующим растворением образовавшегося  $\text{SnAs}$  в оставшейся жидкости с выделением  $\alpha$ -твердых растворов ( $L + \text{SnAs} \leftrightarrow \alpha$ ).

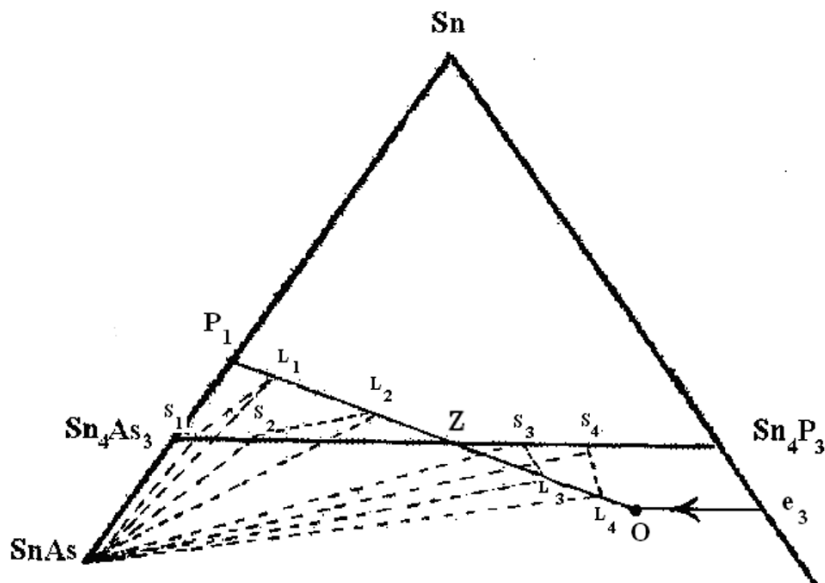


Рис. 3. Переход перитектического трехфазного равновесия в эвтектическое в системе  $\text{Sn} - \text{As} - \text{P}$

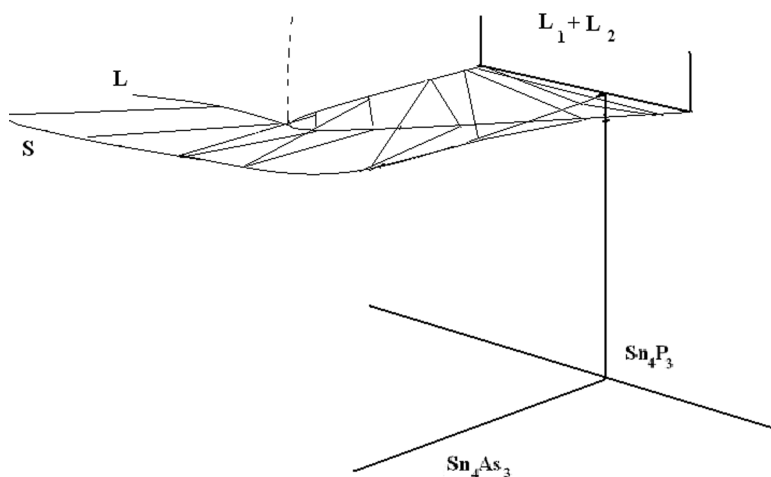


Рис. 4. Равновесие  $L_1+L_2+\alpha$  в системе Sn — As — P

Для области составов с большим содержанием  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  (рис. 2) может оказать влияние наличие расслоения в жидкости и синтетики в системе олово — фосфор. Логично предположить, что в тройной системе в области, прилегающей к стороне Sn — P, также может происходить разложение твердой фазы на две жидкости разного состава. В тройной системе этому моновариантному процессу должен отвечать трехфазный объем (рис. 4). Поэтому характер равновесий в этой части  $T$ - $x$  диаграммы политермического сечения является сложным (см. рис. 2).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом дифференциально-термического анализа построена  $T$ - $x$  диаграмма политермического разреза  $\text{Sn}_4\text{As}_3$  —  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ . В системе Sn — As — P реализуется непрерывный переход перитектического трехфазного превращения  $L + \text{SnAs} \leftrightarrow \alpha$  в эвтектическое  $L \leftrightarrow \text{SnAs} + \alpha$ . В области составов с высоким содержанием  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  возможно разложение

твердого раствора по синтетической схеме  $\alpha \leftrightarrow L_1 + L_2$ . Сечение  $\text{Sn}_4\text{As}_3$  —  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  не является квазибинарным, но может осуществлять фазовую триангуляцию тройной диаграммы при температурах ниже солидуса.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kovnir K. A., et al. // Journal of Solid State Chemistry. 2006. V. 179. № 7. С. 3756—3762.
2. Kovnir K. A., et al. // Journal of Solid State Chemistry. 2009. V. 182. № 5. С. 630—639.
3. Kim Y., et al. // Adv. Mater. 2007. № 19. P. 92—96.
4. Zaikina J. V., et al. // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 7. P. 2476—2483.
5. Семенова Г. В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 4. С. 478—483.
6. Okamoto H. // Journal of Phase Equilibria. 1993. V. 14. № 2. P. 263—264.
7. Gokcen N. A. // Bulletin of alloy phase diagrams. 1990. V. 11. № 3. P. 243—245.
8. Угай Я. А. и др. // Ж. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 8. С. 2218—2221.

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. — grand PhD (chem. sciences), professor, Department of general and inorganic chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Sushkova Tatyana P. — PhD (chem. sciences), associate professor, Department of general and inorganic chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Kononova Elena U. — the post-graduate student; Department of general and inorganic chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

## СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}C_y$

© 2012 П. В. Середин<sup>1</sup>, Э. П. Домашевская<sup>1</sup>, И. Н. Арсентьев<sup>2</sup>, И. С. Тарасов<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул. 26, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 20.03.2012

**Аннотация.** При высоких концентрациях углерода ( $y > 0.001$ ) атомы примеси могут концентрироваться на дефектах кристаллической решетки МОС-гидридного эпитаксиального низкотемпературного твердого раствора  $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}C_y$  с образованием нанокластеров углерода.

**Ключевые слова:** твердые растворы,  $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}C_y$ , МОС-гидридная эпитаксия.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что электронные и оптические свойства сложных полупроводниковых систем можно сравнительно легко оптимизировать в соответствии с насущными потребностями электроники, а использование этих материалов становится особенно привлекательным при разработке быстродействующих электронных и оптоэлектронных приборов. В последние несколько лет разработка новых методов легирования [1], включающих точный контроль уровня легирования [2] и новые способы реактивации примесей [3, 4], привели и к значительному улучшению качества эпитаксиальных слоев и, как следствие, расширили сферу их применения в электронной промышленности [5, 6]. Основными легирующими примесями в  $A_3B_5$  являются углерод и кремний. Однако, несмотря на частое использование и высокую степень изученности их поведения в качестве примесей, перед исследователями стоит ряд неразрешенных проблем, порожденных их использованием. Так, к примеру, недостатков дополнительных прекурсоров ( $CCl_4$  и  $CBr_4$ ) можно избежать, если принять во внимание собственное (внутреннее) легирование (автолегирование) углеродом. Собственное легирование происходит при уменьшении соотношения элементов V/III групп, в результате чего происходит интенсивное внедрение углерода из метильных групп триметилгаллия или триметилалюминия [7, 8]. В работах [9, 10] сообщается, что концентрация углерода растет с уменьшением соотношения мольных долей элементов V и III групп в газовой фазе и остается практически неизменным для значений  $V/III < 1$ .

Таким образом, был найден предел, при котором возможны максимальные концентрации углерода как легирующего элемента. Низкие значения соотношения V/III вплоть до 1.3 позволяют получить концентрации до  $1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Максимальные значения  $\geq 1,8 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  были достигнуты в интервале температур роста 530—650 °С.

Легирование твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}As$  углеродом с высокими концентрациями должно привести к встраиванию примеси в металлическую подрешетку [11, 12]. Это, в свою очередь, может привести не только к образованию субструктуры твердых растворов и возможному скоплению углерода в местах дефектов решетки, но и отразится на энергетической характеристике материала, такой как ширина запрещенной зоны.

Поэтому целью нашей работы являются исследования особенностей атомного строения и оптических свойств низкотемпературных полупроводниковых гетероструктур на основе тройных твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}As$ , автолегированных углеродом.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Гетероструктуры  $Al_xGa_{1-x}As:C/GaAs(100)$  были выращены в Лаборатории Полупроводниковой люминесценции и инжекционных излучателей ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН на установке МОС-гидридной эпитаксии «EMCORE GS 3/100» в вертикальном реакторе при пониженной температуре и минимальном (3—5) соотношении элементов V и III. Толщина и состав рассчитывались из данных, определенных для твердых растворов,

выращиваемых при стандартных условиях: температура роста 700—800 °С, соотношение элементов пятой и третьей групп  $\sim 100$ —200. Для сравнения свойств образцов, полученных по новой методике и при нормальных условиях, использовался образец EM1017 с  $x \sim 0.50$ , выращенный по обычной технологии.

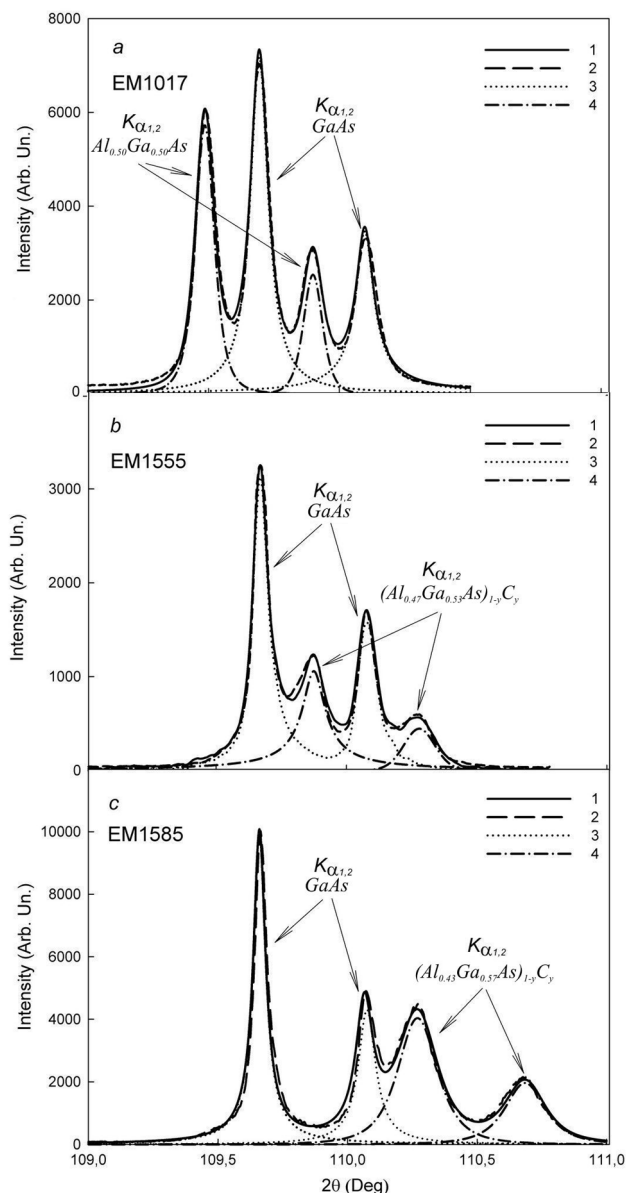
Определение параметров решеток и структурное согласование эпитаксиальных слоев с подложкой проводили с использованием рентгеновской дифракции на дифрактометре ARL X'TRA Thermo Techno с высоким угловым разрешением на  $Cu_{K\alpha 1,2}$  излучении. Спектры фотолюминесценции были получены при комнатной температуре на спектрометре Horiba Jobin HR800 с возбуждением на 332 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### ДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты рентгеновской дифракции приведены на рис. 1. Как видно из полученных результатов, профиль (600) дифракции от всех образцов представляет собой наложение дублетов от подложки и твердого раствора. Однако в отличие от гетероструктуры EM1017, выращенной по стандартной методике, расположение  $K\alpha_{1,2}$ -дублетов пленки и подложки у низкотемпературных гетероструктур отличается принципиально.  $K\alpha_{1,2}$ -дублет от эпитаксиального твердого раствора  $Al_xGa_{1-x}As:C$  расположен со стороны больших углов  $2\theta$  от дублета GaAs(100). Это свидетельствует о том, что параметр кристаллической решетки твердого раствора  $Al_xGa_{1-x}As:C$  стал меньше параметра GaAs(100). Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать заключение о том, что твердый раствор  $Al_xGa_{1-x}As:C$  гетероструктуры EM1585, скорее всего, претерпевает композиционное расслоение на два близких состава. Это хорошо заметно из анализа формы дифракционного дублета от твердого раствора. Так полуширина  $K\alpha_{1,2}$ -дублета от твердого раствора гетероструктуры EM1585 почти в два раза больше полуширины для гетероструктуры EM1555 и в 2,5 раза, чем у гетероструктуры с близким к EM1585 составом.

На основании данных рентгеноструктурного анализа были определены полуширины дифракционных  $K\alpha_{1,2}$ -дублетов, рассчитаны межплоскостные расстояния и параметры решеток в направлении роста. Результаты рентгеновской дифракции для низкотемпературных гетероструктур приведены в табл. 1.



**Рис. 1.** Профили рентгеновской дифракции от плоскости (600) гетероструктур: *a* — EM1017; *b* — EM1555; *c* — EM1585. Линии на рисунках: 1 — эксперимент; 2 — модель; 3 — подложка GaAs(100); 4 — твердый раствор  $Al_xGa_{1-x}As$

Использование метода рентгеновского микроанализа помогло уточнить величины концентраций элементов в низкотемпературных твердых растворах, поскольку рентгеноструктурные исследования показали неожиданные результаты. Так как данным методом невозможно точно установить концентрацию атомов углерода, в виду его большого содержания в камере для микроанализа, то данные, приведенные в табл. 1, содержат лишь уточненные концентрации атомов алюминия, галлия и мышьяка. Анализируя полученные результаты, важно

**Таблица 1.** Результаты рентгеновского дифракционного анализа и рентгеновского микроанализа гетероструктур  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:C/GaAs}(100)$

Гетероструктура		Состав по данным МА, $x$	Атомный состав ТР по данным МА			Рентгеноструктурный анализ		
			$n_{\text{Al}}$ , ат. %	$n_{\text{Ga}}$ , ат. %	$n_{\text{As}}$ , ат. %	Полуширина, $\Delta\theta^\circ$	$a_{\text{эксп}}^\perp$ , Å	$a^V$ , Å
EM1017	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	0.50	25.5	24.5	50.0	0.08	5.6604	5.6572
	GaAs(100)	—	—	—	—	0.08	5.6532	5.6532
EM1555	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:C}$	0.47	23.6	26.9	49.4	0.11	5.6461	—
	GaAs(100)	—	—	—	—	0.07	5.6532	—
EM1585	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:C}$	0.43	21.7	28.9	49.3	0.18	5.6321	—
	GaAs(100)	—	—	—	—	0.06	5.6532	—

отметить, что атомный процент мышьяка в эпитаксиальных слоях низкотемпературных пленок с учетом погрешности измерений меньше суммарного содержания атомов алюминия и галлия, что в свою очередь указывает на отличающееся от стандартного неупорядоченного твердого раствора заполнение металлической и неметаллической подрешеток основными атомами.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ УГЛЕРОДА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Исследования структурного качества пленок  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , аналогичные представленным в нашей работе, были проведены в [11], где образцы на основе твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  были получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) при низких температурах (~250 °С). В работе [11] было показано, что при низкотемпературной МЛЭ в пленках  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  наблюдался избыток атомов мышьяка, который мог образовывать упорядоченно расположенные в толще пленки кластеры, вследствие чего параметр кристаллической решетки низкотемпературных  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  был больше, чем у нормальных твердых растворов. Последующий отжиг пленок перераспределял избыточный мышьяк и приводил к уменьшению параметров решетки до «нормальных» для данных концентраций величин.

Существенным отличием наших низкотемпературных твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:C}$ , полученных методом МOCVD, является то, что параметр кристаллической решетки у эпитаксиальной пленки, выращенной при пониженной температу-

ре, по своей абсолютной величине меньше, чем у GaAs, что противоречит общеизвестному для системы AlAs — GaAs закону Вегарда. Следует отметить, что технологически заданный состав низкотемпературных твердых растворов, рассчитанный для слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  при нормальных условиях (температура роста 600—700 °С, соотношение элементов пятой и третьей групп ~ 100—200), не совпадает с определенным методом рентгеновского микроанализа. К сожалению, методом микроанализа не удалось определить концентрацию легирующей примеси — углерода. Однако все имеющиеся экспериментальные данные указывают на то, что акцепторная примесь углерода присутствует в пленках низкотемпературных твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  в довольно высокой концентрации, поскольку значительное уменьшение параметров и сжатие кристаллической решетки GaAs:C и  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:C}$  при больших концентрациях углерода может происходить при встраивании углерода в решетку твердого раствора [11, 12], так как атомный радиус углерода значительно меньше атомных радиусов алюминия, галлия и мышьяка.

Хорошо известно, что углерод занимает в кристаллической решетке арсенида галлия положения регулярных узлов в подрешетке мышьяка и образует мелкие акцепторные уровни, обозначаемые  $C_S^-$ , [14]. Поэтому расчет параметров решетки с учетом внутренних напряжений для низкотемпературных эпитаксиальных гетероструктур  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:C/GaAs}(100)$  может быть выполнен по методике описанной в [15—18] и с использованием обобщенного закона Вегарда для четверной систе-



**Таблица 2.** Параметры низкотемпературных гетероструктур  $Al_xGa_{1-x}As:C/GaAs(100)$  по данным структурных и спектроскопических исследований

Гетероструктура	Состав, $x$	$a^V$ , Å	Концентр. углерода в соотв. с XRD, $y$	$E_g$ , в соотв. с расчетом (4), эВ	$E_g$ эксперим [13], эВ
EM1017 $Al_xGa_{1-x}As$	0.50	5.6572	—	2.04	1.96
EM1555 $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}C_y$	0.47	5.6493	0.004	2.07	2.08
EM1585 $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}C_y$	0.43	5.6415	0.007	2.06	2.05

мы твердых растворов  $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}C_y$ , который с учетом линейного приближения будет иметь вид:

$$a(x, y) = a_{Al_xGa_{1-x}As}(1 - y) + a_{diamond}y = (5.65325 + 0.0078x)(1 - y) + 3.5670y, \quad (2)$$

где  $x$  — концентрация атомов алюминия,  $y$  — концентрация атомов углерода в четверном твердом растворе,  $a_{diamond}$  — параметр решетки алмаза.

При проведении расчетов предполагалось, что коэффициенты Пуассона для четверных твердых растворов могут быть найдены аналогично тому, как задан закон Вегарда:

$$v(x, y) = v_{Al_xGa_{1-x}As}(1 - y) + v_{diamond}y = (0.255x + 0.312(1 - x))(1 - y) + 0.103y. \quad (3)$$

Коэффициент Пуассона для алмаза  $v_{diamond}$  был взят из [19].

Такой подход позволяет не только рассчитать параметры решетки для образцов  $Al_xGa_{1-x}As:C$ , но и определить концентрации легирующей акцепторной примеси — углерода (табл. 2).

Из расчетных данных хорошо видно, что концентрация углерода, введенного в решетку твердого раствора  $Al_xGa_{1-x}As$  при низкотемпературной МОС-гидридной эпитаксии достаточно велика и составляет доли атомного процента, что достаточно для образования твердого раствора замещения, а также для образования сложных структурных дефектов.

На основе вышеописанной (см. (2)) интерполяционной схемы для закона Вегарда четверного твердого раствора  $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}C_y$  по аналогии можем записать зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации атомов в твердом растворе — уравнение Куффала:

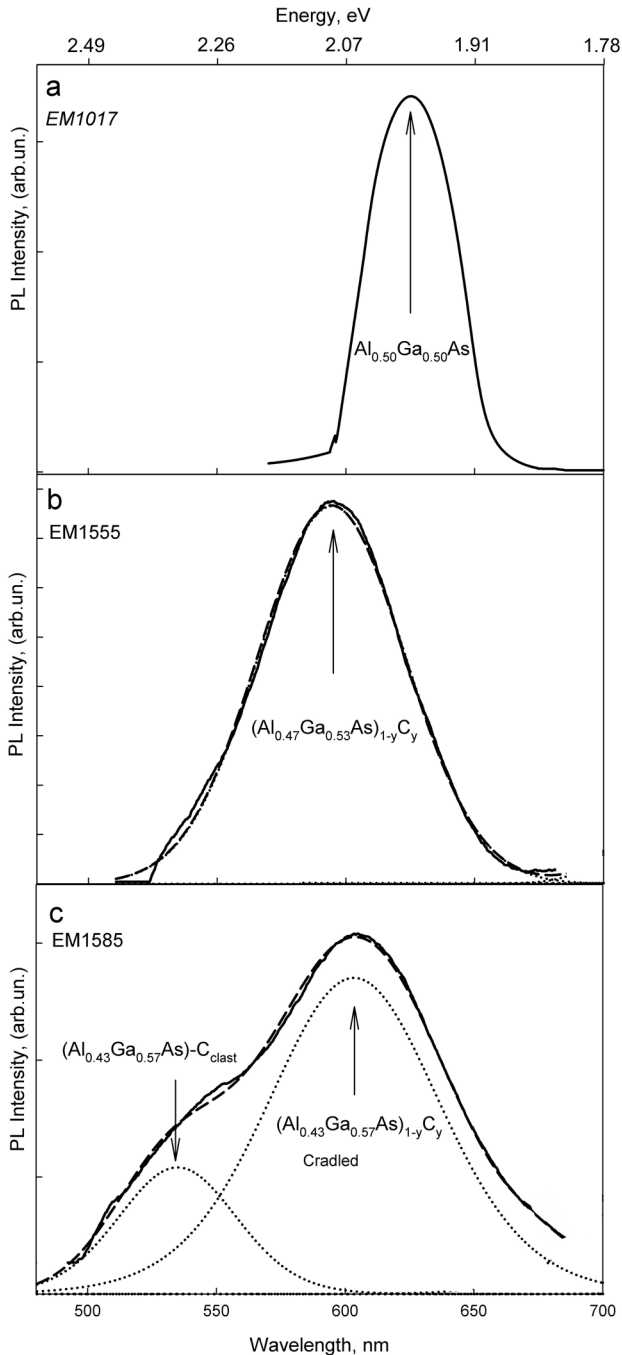
$$E_{g(AlexGa_{1-x}As)_{1-y}Cy} = E_{gAl_xGa_{1-x}As}(1 - y) + E_{gdiamond}y = (1.437 + 1.247x)(1 - y) + 15.3y \quad (4)$$

Величина ширины запрещенной зоны алмаза  $E_{gdiamond} = 15.3$  эВ была взята из [17].

Используя уравнение Куффала (4) для  $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}C_y$ , можем определить энергии эмиссий  $E_g$ , соответствующие ширине запрещенной зоны твердых растворов низкотемпературных гетероструктур EM1555 и EM1585. Анализ полученных расчетных данных (табл. 2) и сравнение их с экспериментальными данными из спектров фотолюминесценции для твердых растворов (см. рис. 2), полученных нами в нашей предыдущей работе [13], позволяет говорить о полном соответствии результатов эксперимента и расчета.

Теперь предполагая, что эмиссия с  $E_g \sim 2.31$  эВ является следствием образования нанокластеров, в соответствии с (4) можем определить концентрацию атомов углерода в эпитаксиальной пленке гетероструктуры EM1585 с  $x \sim 0.43$ . Расчет показывает, что концентрация примеси должна лежать в пределах  $y \sim 0.035$ , что в пять раз превышает определенную нами по данным рентгеноструктурного анализа (см. табл. 2). Т.е. можно говорить о том, что локальная концентрация углерода должна быть выше средней величины, рассчитанной для твердого раствора  $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}C_y$ , что с учетом наших результатов рамановской спектроскопии о кластеризации углерода на дефектах кристаллической решетки [20—22] подтверждает сделанные предположения.

Как и в случае с твердыми растворами  $Al_xGa_{1-x}As$ , легированными кремнием, мы можем установить оптимальные концентрации углерода, приводящие к полному согласованию параметров кристаллических решеток эпитаксиального слоя с растворенным углеродом и монокристаллической подложкой. Для этого достаточно в уравнении (2) с учетом внутренних напряжений искомый пара-



**Рис. 2.** Экспериментальные спектры фотолюминесценции твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{C}$  и их разложение на компоненты: *a* — EM1017  $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{As}/\text{GaAs}(100)$ ; *b* — EM1555  $\text{Al}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{As}:\text{C}/\text{GaAs}(100)$ ; *c* — EM1585  $\text{Al}_{0.43}\text{Ga}_{0.57}\text{As}:\text{C}/\text{GaAs}(100)$

метр решетки эпитаксиального слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{C}$  приравнять к параметру арсенида галлия.

Таким образом, согласование решеток гетеропары  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{C}$  — **GaAs** в зависимости от концентраций атомов в металлической подрешетке

может быть достигнуто за счет введения углеродной примеси с концентрацией:

$$y = \frac{0.0078x}{2.08625 + 0.0078x}. \quad (5)$$

### ВЫВОДЫ

Таким образом, можно говорить о том, что экспериментальные и расчетные данные, полученные методами рентгеновской дифракции и фотолюминесцентной спектроскопии, коррелируют между собой. Можно утверждать, что при высоких концентрациях углеродного акцептора образуются четверные твердые растворы  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})_{1-y}\text{C}_y$ , причем атомы углерода концентрируются на дефектах кристаллической решетки эпитаксиального твердого раствора с образованием нанокластеров примеси.

Появление дополнительных эмиссионных полос, смещенных относительно основных в спектрах фотолюминесценции низкотемпературных гетероструктур, обусловлено переходами как с акцепторных уровней, так и с примесных центров, обусловленных образованием нанокластеров углерода.

*Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации МК-736.2011.2, гранта РФФИ 12-02-90700-моб\_ст и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы Проект 2010-1.3.1-121-018-030.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pearton S. J., et al. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. I. 13. P. 1263.
2. Ren F., et al. // IEEE Electron Device Lett. 1993. V. 14. I. 7. P. 332.
3. Ren F., et al. // Solid State Electron. 1995. V. 38. I.9. P. 1635.
4. Shiralagi K., Walther M., Tsui R. // J. Cryst. Growth. 1996. V. 164. I. 1—4. P. 334.
5. Linden K. J., et al. // Photonics Spectra. 1991. V. 25. P. 91.
6. Bursky D. // Electron. Design. 1990. V. 9. P. 152.
7. Tsen T., et al. // 15-th Gallium Arsenide Integrated Circuit (GaAs IC) Symp., Tech. Digest. New York, IEEE. 1993. P. 193—196.
8. Mii Y. J., Karunasiri R. P. G., Wang K. L. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 53. I. 21. P. 2050.
9. Saunier P., et al. // 10-th Gallium Arsenide Integrated Circuit (GaAs IC) Symp., Tech. Digest. New York, IEEE. 1988. P. 37—39.
10. Thiede A., et al. // 20-th Gallium Arsenide Integrated Circuit (GaAs IC) Symp., Tech. Digest. New York, IEEE. 1998. P. 34—43.

11. *Fleischer S., Beling C. D., and S. Fung.* // Journal of Applied Physics. 1997. V. 81. I. 1. P. 190—198.
12. *Gaber A., Zillgen H., Ehrhart P., et al.* // Appl. Phys. 1997. V. 82. P. 5348.
13. *Середин П. В., Глотов А. В., Домашевская Э. П. и др.* // ФТП. 2010. Т. 44. Вып. 2. С. 194—199.
14. Handbook of Semiconductors Technology. Processing of Semiconductors / Edited by K.A. Jackson and W. Schroter. Volume 2 // Wiley-VCH Verlag. 2000.
15. *Domashevskaya E. P., Seredin P. V., Lukin A. N., et al.* // Surface and Interface Analysis. 2006. Т. 8. С. 4.
16. *Середин П. В., Домашевская Э. П., Руднева В. Е. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. Вып. 9. С. 1261—1266.
17. *Середин П. В., Глотов А. В., Домашевская Э. П. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. Вып. 12. С. 1654—1661.
18. *Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P., et al.* // Physica B: Condensed Matter. 2010. Т. 405. № 12. С. 2694—2696.
19. *Goldberg Yu. A.* Handbook Series on Semiconductor Parameters, ed. by M. Levinshtein, S. Rumyantsev and M. Shur // World Scientific, London. 1999. V. 2. P. 1.
20. *Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P., et al.* // Physica B: Condensed Matter 2010. V. 405. I. 12. P. 2694—2696.
21. *Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P., et al.* // Semiconductors. 2009. Т. 43. № 12. С. 1610—1616.
22. *Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P., et al.* // Semiconductors. 2010. Т. 44. № 2. С. 184—188.

*Середин Павел Владимирович* — к.ф.-м.н., с.н.с. кафедры ФТТ и НС Воронежского государственного университета; e-mail: paul@phys.vsu.ru

*Seredin Pavel V.* — PhD (phys.-math. science), senior staff scientist, solid state physics and nanostructures department, Voronezh State University; e-mail: paul@phys.vsu.ru

*Домашевская Эвелина Павловна* — д.ф.-м.н., профессор, заведующая кафедрой ФТТ и НС Воронежского государственного университета; e-mail: fit@phys.vsu.ru

*Domashevskaya Evelina P.* — grand PhD (phys.-math. science), professor, chief of solid state physics and nanostructures department, Voronezh State University; e-mail: fit@phys.vsu.ru

*Арсентьев Иван Никитич* — д.т.н., профессор, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, С-Петербург; e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

*Arsentyev Ivan N.* — grand PhD (eng.), professor, Ioffe Physical and Technical Institute; e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

*Тарасов Илья Сергеевич* — д.ф.-м.н., профессор, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, С-Петербург

*Tarasov Iliya S.* — grand PhD (phys.-math.), professor, Ioffe Physical and Technical Institute; e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ СТРУКТУРЫ СТАЛЕЙ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2012 Н. В. Тарасова<sup>1</sup>, С. Н. Салтыков<sup>2</sup>, А. М. Ховив<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Липецкий государственный технический университет, ул. Московская 30, 398600 Липецк, Россия

<sup>2</sup> Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 11.10.2012 г.

**Аннотация.** Показана возможность использования атомно-силовой микроскопии для изучения кинетики растворения элементов структуры сталей в процессе их анодной поляризации. Установлена корреляция результатов качественного металлографического анализа с количественными характеристиками АСМ-изображения поверхности стального гетерофазного электрода.

**Ключевые слова:** анодное растворение, межфазная граница феррит/цементит, межзеренная граница феррит/феррит, структурно-свободный феррит, ферритная матрица перлита, атомно-силовая микроскопия, рельеф поверхности.

### ВВЕДЕНИЕ

Анодное растворение поверхности сталей состоит из процессов растворения отдельных элементов структуры: межфазных границ феррит/цементит, межзеренных границ феррит/феррит, ферритной матрицы перлита и тела зерна структурно-свободного феррита, имеющих различное кристаллографическое строение [1—3], что приводит к различию скоростей их анодного растворения, расчет которых представлен в [4]. Как показано в [5], растворяющийся элемент структуры имеет меньшую величину яркости на изображении поверхности по сравнению с неразрушенными участками, что визуализирует формирующийся рельеф поверхности. В настоящее время для исследования структуры сталей после азотнокислого травления в практической металлографии находят применение метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) [6]. Учитывая то, что в результате электрохимического растворения отдельных элементов структуры также происходит формирование рельефа поверхности, применение метода АСМ является актуальным для поставленной в работе цели — исследования процессов анодного растворения гетерофазного электрода.

### ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводили на углеродистой стали 45 в сернокислом (рН 1.8) растворе. Структура ис-

следуемого сплава, состоит из межфазных границ феррит/цементит, межзеренных границ феррит/феррит, ферритной матрицы перлита и тела зерна структурно-свободного феррита. Это позволило исследовать изменения топографии поверхности стали в ходе последовательного растворения указанных элементов ее структуры. Анодную поляризацию электрода осуществляли в гальваностатическом режиме в интервале тока от 0.05 до 0.50 мА.

Топографию поверхности стали 45 после поляризации контролировали с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P47-PRO фирмы NT-MDT в «полуконтактном» режиме сканирования [7]. При работе в этом режиме возбуждаются вынужденные колебания кантилевера вблизи резонанса с амплитудой порядка 10—100 нм. Кантилевер подводится к поверхности таким образом, чтобы в нижнем полупериоде колебаний происходило касание поверхности образца. При сканировании образца регистрируется изменение амплитуды и фазы колебаний кантилевера. Взаимодействие кантилевера с поверхностью в «полуконтактном» режиме состоит из ван-дер-ваальсового взаимодействия, к которому в момент касания добавляется упругая сила, действующая на кантилевер со стороны поверхности. Количественной характеристикой АСМ-изображения поверхности в данной работе являлась глубина ( $\Delta h$ ) растворения элемента структуры стали.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ АСМ-изображений исходной полированной поверхности до поляризации электрода (рис. 1) показал, что колебание рельефа, т.е. разность между максимальным и минимальным значением глубины, в случае пересечения секущей неметаллического включения, составляет  $\approx 90$  нм (рис. 1 б), тогда как для чистой поверхности эта величина не превышает 20 нм (рис. 1 в). Исходя из этого, указанное значение  $\Delta h$  можно считать «фоновым» для сталей с феррито-цементитной структурой.

Изучение АСМ-изображений и профилей поверхности стали 45 после гальваностатического анодного растворения показало, что в результате селективного растворения элементов структуры, подробно описанных в [8], формируется рельеф поверхности (рис. 2). Аналогичная картина наблюдается и в случае химического азотнокислого травления в 1 %-ном растворе  $\text{HNO}_3$  (рис. 3). При этом даже незначительное разрушение межфазных границ феррит/цементит и слабое выявление перлита приводит к значительным колебаниям рельефа, достигающим 200 нм (рис. 2 в; 3 в, г), что превышает «фоновое» значение  $\Delta h$  исходной полированной поверхности. Развитие процесса анодного растворения при увеличении тока поляризации в сернокислотном растворе и продолжительности травления в 1 %  $\text{HNO}_3$  существенно увеличивает  $\Delta h$  (рис. 2 г, ж, з; 3 ж, з).

Для интерпретации полученных результатов рассмотрим профиль поверхности стали 45 после анодной поляризации (рис. 4): проведенная линия пересекает семь зерен, из которых: 1, 3, 5 и 7 — зерна перлита, 2, 4 и 6 — зерна феррита, представленные на АСМ-изображении светлыми и темными участками соответственно. Профиль, отвечающий данной секущей, показан на рис. 4 б, из которого видно, что меньший перепад  $\Delta h$  соответствует зернам перлита (номера 1, 3, 5 и 7), а больший — зернам феррита (номера 2, 4 и 6).

Таким образом, получаемые в ходе АСМ-исследования профили поверхности позволяют определить глубину растворения структурно-свободного феррита ( $\Delta h_{\text{Ф(стр)}}$ ) и перлита ( $\Delta h_{\text{П}}$ ). Поскольку в ходе анодного процесса растворяется только фаза феррита, то величина  $\Delta h_{\text{П}}$  соответствует глубине растворения ферритной матрицы перлита ( $\Delta h_{\text{Ф(П)}}$ ). На рис. 5 представлены зависимости  $\Delta h_{\text{Ф(стр)}}$  и  $\Delta h_{\text{Ф(П)}}$  от величины поляризующего анодного тока в сернокислотном растворе и продолжительности травления в 1 %-ном растворе  $\text{HNO}_3$ . Видно,

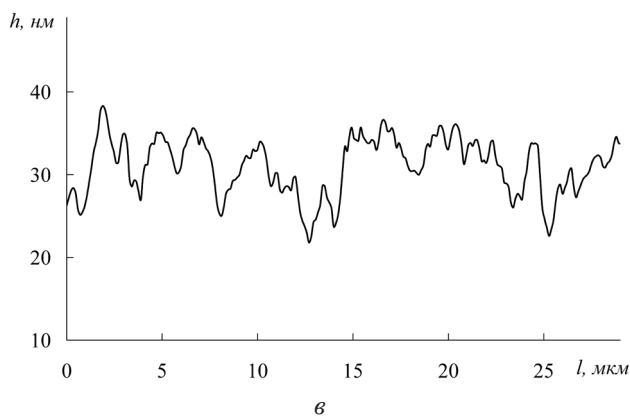
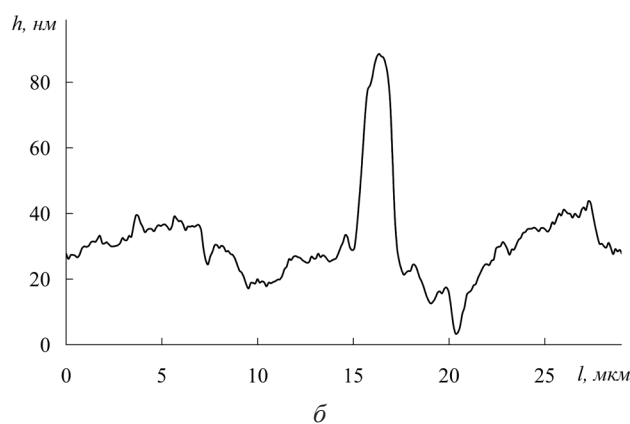
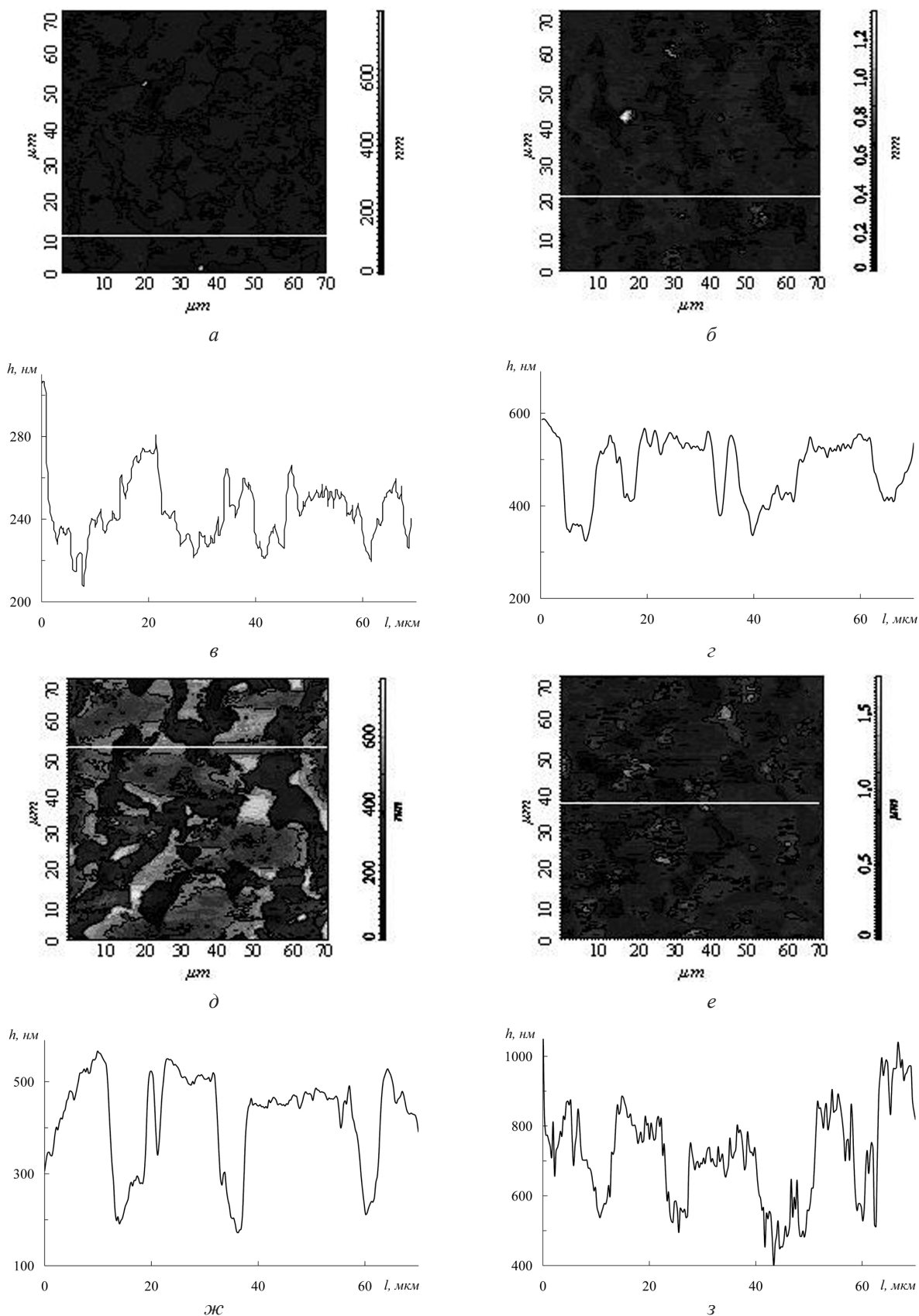


Рис. 1. АСМ-изображение полированной поверхности стали (а) и профиль вдоль линий 1 (б) и 2 (в)

что глубина растворения ферритной матрицы перлита (рис. 5, кривые 1, 2) и структурно-свободного феррита (рис. 5, кривые 3, 4) как при электрохимическом растворении, так и при химическом травлении возрастает. При этом в обоих случаях наблюдается преобладание скорости растворения структурно-свободного феррита над ферритной матрицей перлита. Представленные данные полно-



**Рис. 2.** АСМ-изображения поверхности стали 45 после бестоковой выдержки (а) и гальваностатического растворения при токах: 0.10 (б), 0.30 (д) и 0.50 мА (е) в сернокислном (рН 1.8) растворе и профили вдоль указанных сечущих (в, г, ж, з)

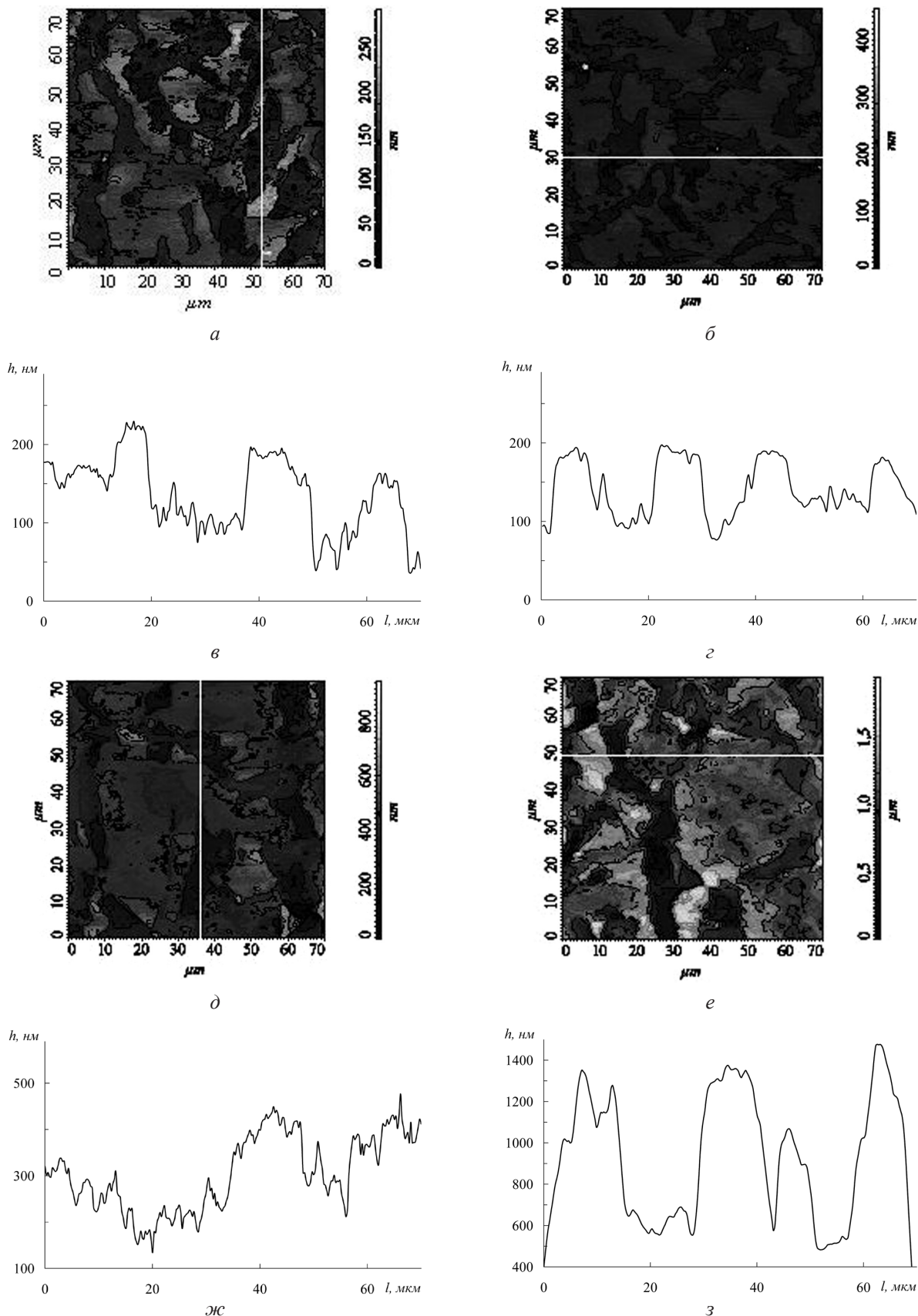


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности стали 45 после травления в 1 %-ном растворе  $\text{HNO}_3$  в течение 3 (а), 5 (б), 30 (д) и 120 с (е) и профили вдоль указанных секущих (в, г, ж, з)

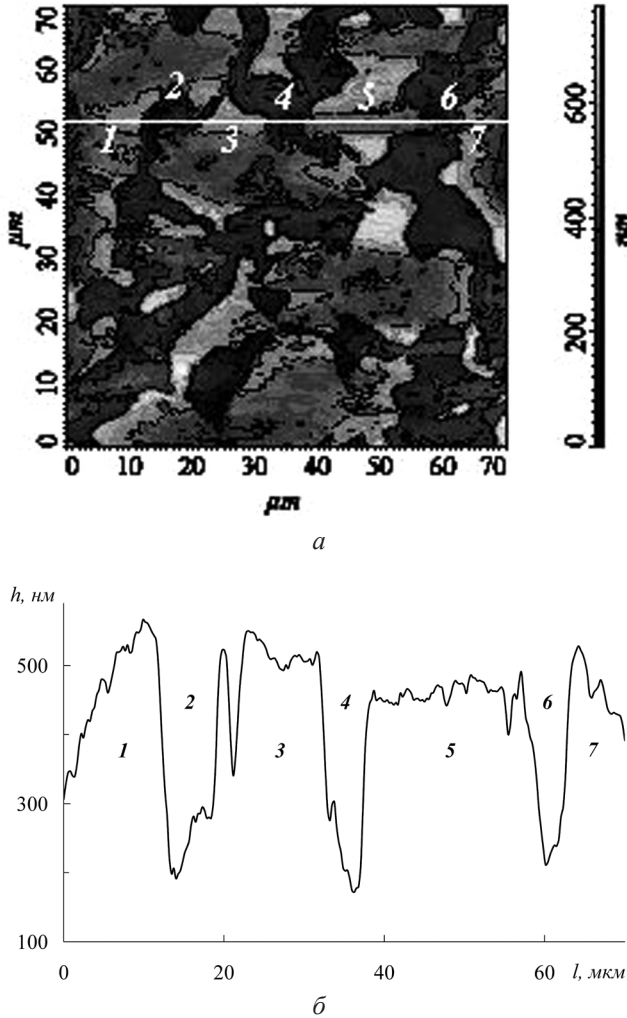


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности стали 45 (а) после поляризации током 0.30 мА и профиль (б) вдоль секущей; цифры соответствуют номеру пересекаемого зерна

стью подтверждают результаты расчета удельных скоростей растворения  $i_{\text{Ф(стр)}}$  и  $i_{\text{Ф(П)}}$ , полученные в [4] на основе потенциодинамической вольтамперометрии. При этом глубина растворения ферритной матрицы перлита в электрохимических и химических условиях имеет близкие значения, лежащие в пределах погрешности измерений (рис. 5, кривые 1, 2). В то же время, величина  $\Delta h_{\text{Ф(стр)}}$  зависит от условий растворения: в случае химического растворения в 1 %-ном растворе  $\text{HNO}_3$  зависимость  $\Delta h_{\text{Ф(стр)}} = f(t)$  характеризуется монотонно возрастающей кривой, лежащей в области более высоких значений (рис. 5, кривая 4), чем зависимость  $\Delta h_{\text{Ф(стр)}} = f(I)$ , полученная после электрохимической поляризации (рис. 5, кривая 3). При этом на зависимости  $\Delta h_{\text{Ф(стр)}} = f(I)$  наблюдаются две области, разделенные значением тока 0.30 мА. В соответствии с результатами микроскопического исследования, представленными в работе [8], после поляризации током 0.30 мА на поверхности стали 45 начинается растворение структурно-свободного феррита, состоящее из последовательного растворения межзеренных границ феррит/феррит и тела зерна феррита. Таким образом, развитие анодного процесса, фиксируемое методом АСМ, при  $I \geq 0.30$  мА связано с растворением структурно-свободного феррита, что коррелирует с выводами, изложенными ранее в [5, 8] на основе результатов микроскопического исследования и сканер-технологий.

При детальном анализе полученных профилей наблюдаются точки, глубина которых почти в 2 раза превышает максимальную глубину растворения тела зерна феррита и перлита. Их количество при-

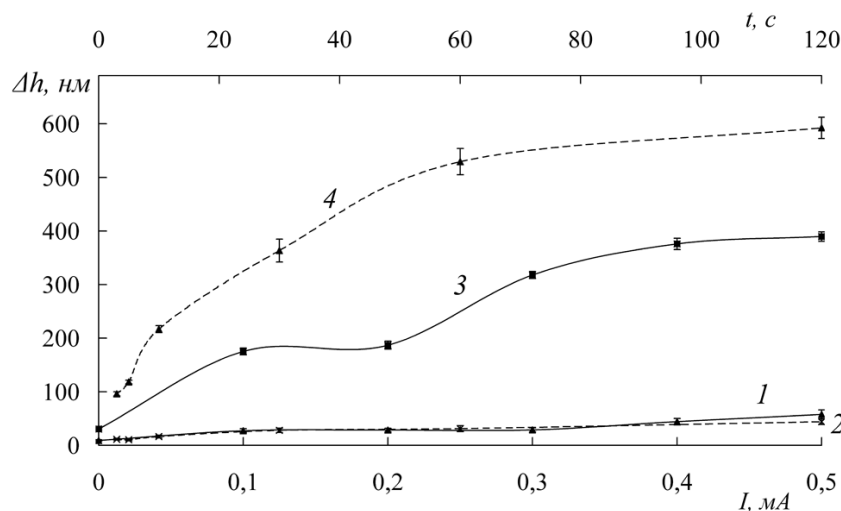


Рис. 5. Зависимости глубины растворения ферритной матрицы перлита (1, 2) и структурно-свободного феррита (3, 4) от тока поляризации (I, 3) в сернокислом (рН 1.8) растворе и продолжительности травления (2, 4) в 1 %  $\text{HNO}_3$



близительно составляет 6 и 16 % от общего количества точек, приходящихся на поверхность зерна структурно-свободного феррита и перлита соответственно. Учитывая структуру стали 45, можно предположить, что указанные точки поверхности соответствуют межзеренным границам феррит/феррит и межфазным границам феррит/цементит в перлите.

Подтверждением этого служит АСМ-изображение, на котором проведена секущая, проходящая через ферритную составляющую микроструктуры. Секущая выбрана таким образом, что она проходит одновременно через три смежных зерна феррита, разделенных межзеренными границами феррит/феррит и обозначенных на рис. 6 цифрами 1—3. Действительно, на профиле поверхности (рис. 6 в) в области 5 и 22 мкм, т.е. между зернами 1 и 2, а также 2 и 3, наблюдаются минимумы  $\Delta h_1$  и  $\Delta h_2$ , величина которых относительно тела зерна составляет 90 и 140 нм. При этом диаметр зерна 1 на рис. 6 б равен 18 мкм, что соответствует металлографическим характеристикам стали 45.

2 равен 17 мкм, что полностью соответствует количественным характеристикам структуры стали 45, в соответствии с которыми средний диаметр зерна феррита стали 45 составляет 13.2 мкм. Аналогичный анализ секущей, проведенной через зерно перлита (рис. 6 б), показал, что длина выбранной секущей составляет более 30 мкм, что превышает средний диаметр зерна перлита для этой стали почти в два раза ( $D_{\text{П}} = 17.0 \text{ мкм}$ ), т.е. в действительности секущая проходит через несколько зерен перлита. На профиле поверхности (рис. 6 з) в области 2 и 20 мкм, наблюдаются минимумы  $\Delta h_1$  и  $\Delta h_2$ , величина которых относительно тела зерна составляет 90 и 140 нм. При этом диаметр зерна 1 на рис. 6 б равен 18 мкм, что соответствует металлографическим характеристикам стали 45.

На основании изложенного можно считать, что точки поверхности, глубина растворения которых превышает величины  $\Delta h_{\text{Ф(стр)}}$  и  $\Delta h_{\text{Ф(П)}}$  почти в два раза, являются межфазными и межзеренными гра-

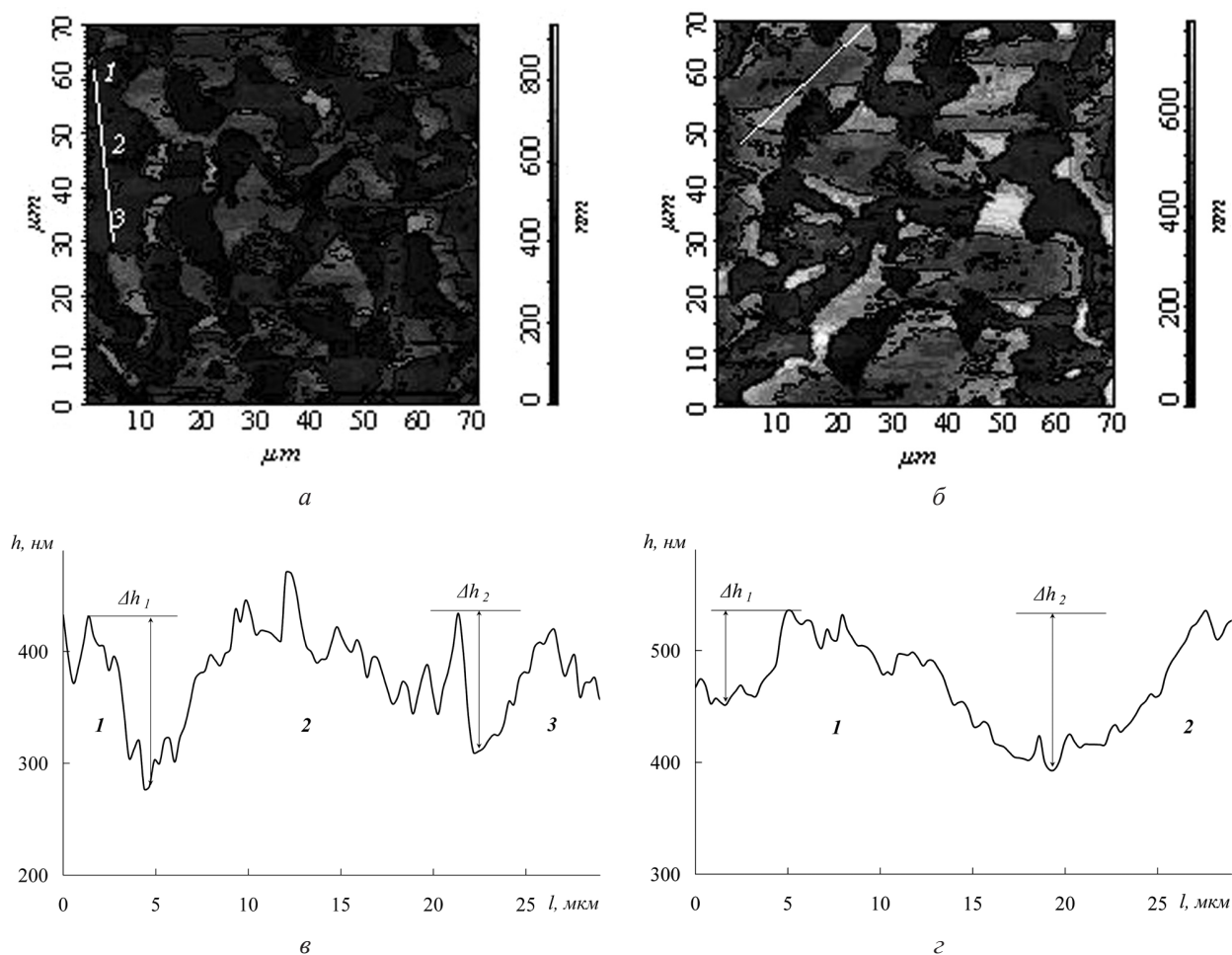
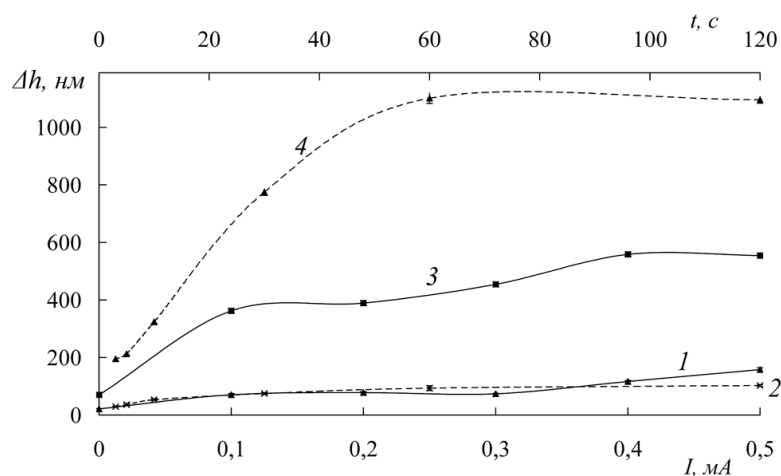


Рис. 6. АСМ-изображения зерен феррита (а) и перлита (б) стали 45 после анодной поляризации током 0.30 мА и профили вдоль секущих (в, з)



**Рис. 7.** Зависимости глубины растворения границ феррит/цементит (1, 2) и феррит/феррит (3, 4) от тока поляризации (1, 3) в растворе с pH 1.8 и продолжительности травления (2, 4) в 1 % HNO<sub>3</sub>

ницами, разрушение которых в ходе поляризации возможно оценить с помощью атомно-силовой микроскопии (рис.7).

Объяснение полученных результатов заключается в кристаллографическом строении рассматриваемых элементов структуры [1—3]. Установленное преобладание скорости растворения структурно-свободного феррита над скоростью растворения ферритной матрицы перлита связано с наличием субзеренной структуры внутри зерна феррита, представляющей собой малоугловые границы, моделируемые системой дислокаций. В ферритной матрице пластинчатого перлита возможно отсутствие субзеренной структуры при размере ферритных слоев, соизмеримых с длиной свободного пробега дислокаций в феррите. В этом случае в ферритной матрице перлита будут присутствовать отдельно расположенные дислокации. Преобладание скорости растворения межзеренных границ феррит/феррит над межфазными границами феррит/цементит связано с углом разориентировки, увеличение которого до ~30° приводит к росту энергии границы и, как следствие, к увеличению скорости их растворения.

## ВЫВОДЫ

1. Уточнен характер растворения межфазных границ феррит/цементит, межзеренных границ феррит/феррит, ферритной матрицы перлита и тела

зерна структурно-свободного феррита гетерофазного электрода и показана возможность использования атомно-силовой микроскопии для изучения кинетики растворения элементов структуры в процессе анодной поляризации.

2. Получены количественные характеристики анодного растворения элементов структуры стали и установлена корреляция результатов АСМ-исследования с кристаллографическими и металлографическими характеристиками структуры.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковлева И. Л., Карькина Л. Е., Хлебникова Ю. Л. и др. // Физика металлов и металловедение. 2001. Т. 92. № 6. С. 89.
2. Яковлева И. Л., Карькина Л. Е., Хлебникова Ю. Л. и др. // Материаловедение. 2003. № 7. С. 41.
3. Перевалова О. Б. // Физика металлов и металловедение. 2005. Т. 99. № 1. С. 46.
4. Салтыков С. Н., Тарасова Н. В. // Защита металлов. 2006. Т. 42. № 5. С. 542.
5. Тарасова Н. В., Салтыков С. Н., Ведищев В. В. // Физикохимия поверхности и защита металлов. 2010. Т. 46. № 2. С. 220.
6. Маратканова А. Н., Ломаева С. Ф., Яковлева И. Л. // Физика металлов и металловедение. 2007. Т. 104. № 2. С. 184.
7. Бухараев А. А., Овчинников Д. В., Бухараев А. А. // Заводская лаборатория. 1997. № 5. С. 10.
8. Тарасова Н. В., Салтыков С. Н. // Коррозия: материалы, защита. 2007. №4. С. 6.

Тарасова Наталья Владимировна — к.т.н., доцент кафедры механики пластического деформирования, Липецкий государственный технический университет; тел.: (4742) 328239, e-mail: tarnv82@mail.ru

Tarasova Natalia V. — PhD (Eng.), Lipetsk State Technical University; tel.: (4742) 328239, e-mail: tarnv82@mail.ru

*Салтыков Сергей Николаевич* — к.х.н., доцент, доцент кафедры химии, Липецкий государственный технический университет; тел.: (4742) 328155, e-mail: saltsn@mail.ru

*Saltykov Sergey N.* — PhD (Chem.), associate professor, Lipetsk State Technical University; tel.: (4742) 328155, e-mail: saltsn@mail.ru

*Ховив Александр Михайлович* — д.х.н., д.ф.-мат.н., профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208289, e-mail khoviv@vsu.chem.ru

*Khoviv Alexander M.* — grand PhD (Chem., Phys.-Math.), professor, Voronezh State University; tel.: (4732) 208869, e-mail khoviv@vsu.chem.ru

## МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ ИЗ РАСПЛАВА

© 2012 П. П. Федоров, С. В. Кузнецов, В. А. Конюшкин

*Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 15.10.2012 г.

**Аннотация.** «Рассмотрены физико-химические основы получения монокристаллов твердых растворов  $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$  (где R — редкоземельный элемент) без ростовой ячеистой субструктуры. Рассмотрена устойчивость плоского фронта кристаллизации к концентрационному переохлаждению без учета выделяющейся теплоты кристаллизации. Предложена модифицированная методика расчета функции устойчивости плоского фронта кристаллизации с использованием фазовых диаграмм. Для систем  $BaF_2 - RF_3$  (где R = Ce, Dy, Ho, Er) проведен критический анализ экспериментальных данных по фазовым равновесиям в области устойчивости флюоритовых твердых растворов  $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$  и рассчитаны функции устойчивости. Из данных по выращиванию концентрационных серий монокристаллов оценены коэффициенты взаимодиффузии катионов в расплаве ( $D = (3.2 \div 7.8) \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек).

**Ключевые слова:** фториды, монокристаллы, твердые растворы, морфологическая устойчивость, ячеистая субструктура, коэффициенты взаимодиффузии.

В системах, образованных фторидами редкоземельных элементов и бария, как и в других системах  $MF_2 - RF_3$ , где M = Ca, Sr, Ba, Pb, Cd, образуются обширные области гетеровалентных твердых растворов флюоритовой структуры  $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ , в которых концентрация фторидов РЗЭ может превышать 50 мол. % ( $x \leq 0.52$ ) [1, 2]. В системах с фторидами цериевой группы (R = La-Tb) на кривых плавления твердых растворов образуются максимумы. Монокристаллы этих твердых растворов, выращиваемые из расплава, обладают рядом интересных свойств. Возможность широкого изменения состава обуславливает возможность варьирования физических характеристик. В частности, эти материалы представляют интерес как твердые электролиты с высокой ионной проводимостью [3—5], сцинтилляторы [6, 7], а также элементы лазеров, генерирующих в ИК-диапазоне. Применение кристаллов в фотонике диктует необходимость получения монокристаллов высокого оптического качества.

Одной из проблем при выращивании кристаллов твердых растворов флюоритовой структуры является образование характерной неоднородности типа ячеистой субструктуры. В твердых растворах  $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$  это явление наблюдалось в работах [3, 8—11].

Целью данной работы является исследование условий появления ячеистой субструктуры при выращивании монокристаллов и оценка коэффициентов взаимодиффузии катионов в расплаве.

### ОЦЕНКА УСЛОВИЙ ПОЯВЛЕНИЯ ЯЧЕИСТОЙ СУБСТРУКТУРЫ И УСТОЙЧИВОСТЬ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Образование ячеистой субструктуры связывается с нарушением устойчивости фронта кристаллизации вследствие концентрационного переохлаждения (т.н. морфологической неустойчивостью фронта кристаллизации) [12—14]. Теория процесса детально разработана для случаев малой концентрации примеси с постоянными характеристиками кристалла и расплава, в частности, при постоянном значении коэффициента распределения. Однако в данной работе мы имеем дело с широкими концентрационными областями твердых растворов.

Фторид бария, как и другие соединения со структурой флюорита, имеет малую теплоту плавления. Это связано с размытым фазовым переходом в решетке флюорита [15], заключающимся в разупорядочении анионной подрешетки при температурах выше  $T \approx 0.0090 \times T_0^{1.61}$ , где  $T_0$  — температура плавления [16]. Принимая для фторида бария теплоту

плавления  $\Delta H = 5300 \pm 300$  кал/мол (среднее из данных [17, 18]) и  $T_0 = 1628$  К (по нашим данным), получаем энтропию плавления  $\Delta S = 3.26$  кал/моль $\times$ К. Такая малая энтропия плавления, в соответствии с критерием Джексона [19], свидетельствует о нормальном механизме кристаллизации. Действительно, гранный рост не наблюдался при выращивании из расплава как фторида бария, так и твердых растворов на его основе.

Малая теплота плавления позволяет при обсуждении морфологической устойчивости фронта кристаллизации пренебречь процессом тепловыделения и рассматривать только массоперенос.

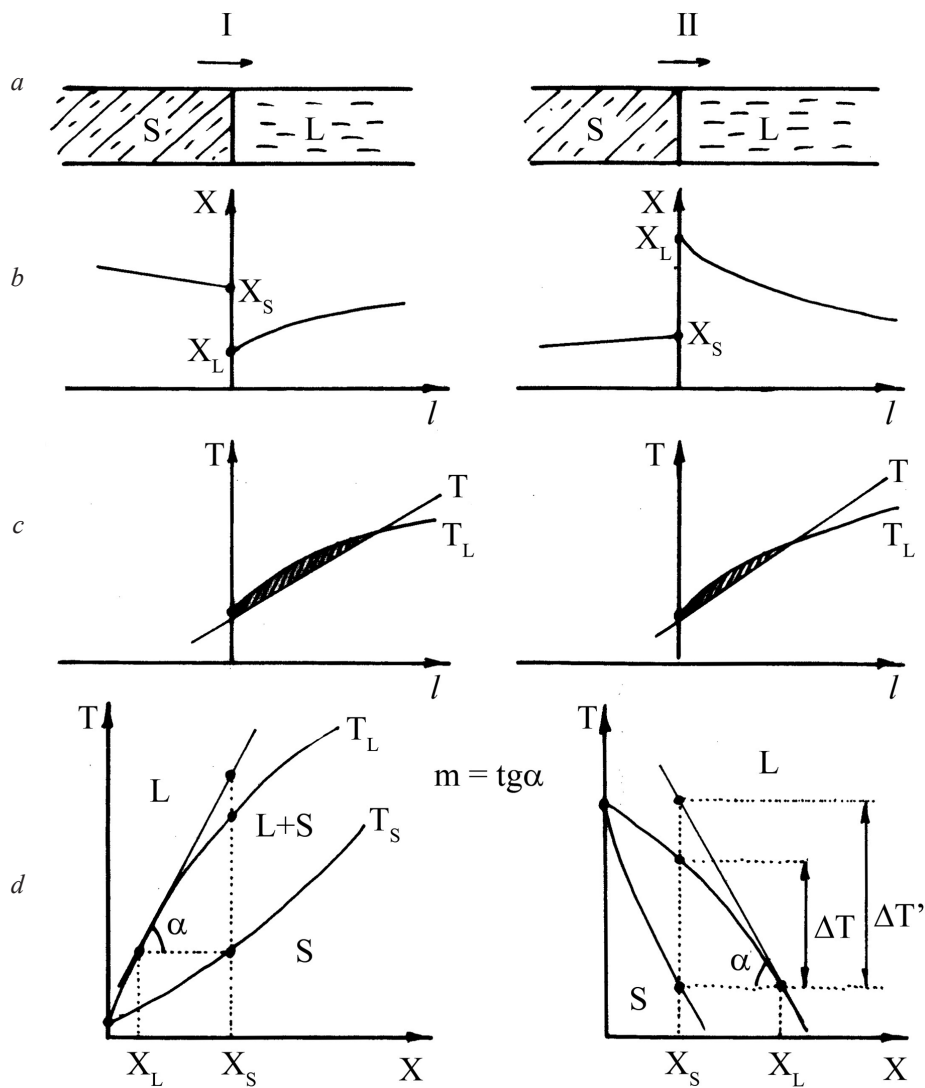
Рассмотрим в приближении Тиллера — Чалмерса (одномерная модель без учета теплоты кристаллизации, скачка плотности, вклада поверхност-

ной энергии, анизотропии коэффициента распределения) случай направленной кристаллизации из расплава со скоростью  $R$  твердого раствора по нормальному механизму роста (рис. 1). Концентрация твердого раствора не предполагается малой. Как причину потери устойчивости фронтом кристаллизации мы принимаем концентрационное переохлаждение, которое не возникает, если величина градиента температуры у фронта кристаллизации  $G$  будет больше величины градиента равновесной температуры затвердевания  $T_L$ :

$$G = dT/dl|^f > dT_L/dl, \quad (1)$$

где индекс  $f$  обозначает фронт кристаллизации.

Учитывая два процесса массопереноса — скачкообразное оттеснение (при  $k < 1$ , рис. 1а) или



**Рис. 1.** Схемы направленной кристаллизации (а), распределения концентраций (б) и температур (с) на фронте кристаллизации; фазовых равновесий твердое (S) — жидкое (L) и расчета функции устойчивости  $F(x) = \Delta T' = (x_S - x_L) \tan \alpha$  (d), для случаев  $k > 1$  (I) и  $k < 1$  (II)

поглощение (при  $k > 1$ , рис. 1 *b*) второго компонента, а также его диффузию в объем (рис. 1 *a*) или из объема (рис. 1 *b*) расплава, получаем уравнение материального баланса:

$$R(x_S - x_L) = -D \times dx/dl, \quad (2)$$

где  $D$  — коэффициент взаимодиффузии,  $x$  — концентрация, индексы  $S$  и  $L$  относятся к концентрации кристалла и расплава на фронте кристаллизации соответственно.

Из (1) и (2), учитывая соотношения:

$$dT_L/dl = (dT_L/dx)(dx/dl) = m(dx/dl), \quad (3)$$

где  $m$  — тангенс угла наклона линии ликвидуса, получаем критерий устойчивости фронта кристаллизации по отношению к концентрационному переохлаждению:

$$D/R > m \Delta x, \quad (4)$$

где « $\Delta x = x_S - x_L$ » — скачок концентрации на фронте кристаллизации.

Правая часть неравенства (4),  $F(x) = m \times \Delta x$  в работах [20—22] была названа функцией устойчивости. Если процесс кристаллизации близок к квазиравновесному, то эту функцию можно рассчитать, основываясь на данных фазовой диаграммы. Способ построения функции устойчивости на основе фазовой диаграммы указан на рис. 1 *d*. Для каждой конкретной концентрации в кристалле функция устойчивости рассчитывается как  $F(x) = \Delta T' = \Delta x \times \operatorname{tg} \alpha$ . Функция устойчивости  $F(x)$  имеет размерность температуры, неотрицательна (обращается в ноль в точках чистых компонентов и в точках конгруэнтного плавления твердых растворов — минимумах и максимумах). Физический смысл функции устойчивости заключается в том, что, когда фигуративная точка процесса кристаллизации, описываемая величинами  $R$ ,  $D$ ,  $G$ ,  $x_S$ , находится выше кривой  $F(x)$ , концентрационное переохлаждение отсутствует, ниже кривой — переохлаждение имеет место и плоский фронт кристаллизации неустойчив.

Выражение (4) является расширением на область больших концентраций и нестационарных процессов хорошо известного критерия устойчивости Тиллера — Чалмерса:

$$G/R > -m(1-k)x_0/kD, \quad (5)$$

где  $x_0$  — концентрация примеси вдали от фронта кристаллизации,  $k = x_S/x_L$  — коэффициент распределения.

Оценим возможность пренебрежения теплопереносом при рассмотрении процессов выращивания твердых растворов  $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ . Согласно критерию Секерки [13, 23], поправка, которую необходимо

добавить к параметру  $G/R$  в критерии устойчивости, составляет  $\theta = \Delta H \rho_L / 2 K_L$ , где  $\rho_L$  — плотность расплава,  $K_L$  — теплопроводность расплава. Используя данные работ [24, 25], согласно которым для фторида бария при температуре плавления  $\rho_L = 4,14 \text{ г/см}^3$ ,  $K_L = 0.705 \times 10^{-2} \text{ кал/сек} \times \text{см} \times \text{град}$  (взята эффективная теплопроводность с учетом лучистого теплообмена), получаем  $\theta = 0.93 \times 10^4 \text{ град/сек} \times \text{см}^2$ . Для типичных значений  $G = 70 \text{ град/см}$ ,  $R = 10 \text{ мм/час}$  получаем  $G/R = 2.5 \times 10^5 \text{ град/сек} \times \text{см}^2$ , т.е. поправкой  $\theta$  действительно можно пренебречь.

Фазовые диаграммы систем  $\text{BaF}_2 - \text{RF}_3$  систематически изучены в работах [1, 2]. В этом исследовании предприняты необходимые меры предосторожности против гидролиза. При изучении фазовых равновесий использован специальный дозатор, позволяющий изменять состав анализируемого вещества без вывода установки из рабочего режима, что позволило примерно вдвое улучшить воспроизводимость результатов эксперимента. Графические расчеты функций устойчивости были проведены в работах [9—11].

В данной работе представлены результаты пересчета функций устойчивости. Это вызвано следующими причинами. Для расчета функций устойчивости необходимо знание кривых ликвидуса и солидуса для соответствующих твердых растворов. Корректность данных по кривым ликвидуса была подтверждена расчетами коэффициентов распределения [26] методом модифицированной криоскопии по уравнению Вант-Гоффа:

$$m = \left( \frac{dT}{dx_L} \right)_{x=0} = \frac{RT_0^2}{\Delta H} (k-1), \quad (6)$$

где  $m$  — тангенс наклона линии ликвидуса,  $\Delta H$  — энтальпия плавления,  $T_0$  — температура плавления матрицы. Обработка данных по кривой ликвидуса в виде полиномов дает непосредственно величину « $m$ ». Было показано хорошее соответствие с экспериментальными данными, полученными как методами классической криоскопии [17], так и при исследовании распределения примесных компонентов, вводимых в виде радиоактивных индикаторов, при экстраполяции скорости кристаллизации к нулю [27]. Это также является свидетельством установления фазовых равновесий при направленной кристаллизации расплавов и корректности использования фазовых диаграмм для описания этих процессов.

Сложнее обстоит дело с кривыми солидуса. Во-первых, хорошо известен эффект неравновесной кристаллизации расплавов твердых растворов

вследствие медленной (при реальных скоростях охлаждения в методике ДТА — пренебрежимо малой) диффузии компонентов в твердом состоянии [28]. Этот эффект приводит к занижению температур солидуса и опусканию соответствующих кривых. В частности, в работе [29], в которой корректно определены температуры ликвидуса для системы  $BaF_2 - LaF_3$ , температуры солидуса существенно занижены даже по сравнению с работой [1, 2]. С другой стороны, в области высоких концентраций интервал плавления твердых растворов становится очень велик, достигая 200—300 К. При этом температура начала плавления, определяемая по началу отклонения кривой ДТА от нулевой линии [30], может быть определена с большой ошибкой. Это дает эффект завышения температуры солидуса. Наложение этих двух факторов приводит к тому, что кажущиеся величины коэффициентов распределения, рассчитываемые из фазовых диаграмм, сложным (в некоторых случаях немонотонным) образом зависят от концентрации.

Таким образом, в данной работе мы осуществили пересчет функций устойчивости из данных [1, 2] по фазовым диаграммам, задаваясь монотонными концентрационными зависимостями коэффициентов распределения. Эти зависимости определяли, задавая значения коэффициента распределения в наиболее надежных точках:  $k_0$ ,  $k = 1$  в точке максимума (если он существует) и для максимально насыщенного твердого раствора, соответствующего неинвариантному трехфазному равновесию (эвтектического или перитектического типа). Сравнивая рассчитанные функции устойчивости и экспериментальные данные по наличию ячеистой субструктуры в кристаллах, были оценены коэффициенты взаимодействия катионов в расплаве.

### СИСТЕМА $BaF_2 - CeF_3$

Часть фазовой диаграммы системы приведена на рис. 2 а. Кривая ликвидуса удовлетворительно описывается полиномом третьей степени:

$$T_L = 1318.4x^3 - 2193.1x^2 + 829.58x + 1355. \quad (7)$$

Температура в уравнении (7) и ниже приведена в градусах Цельсия.

На кривых плавления имеется максимум, соответствующий, согласно этому уравнению, составу  $x_{max} = 0.242$ . Исходя из (7), по уравнению (6) рассчитывали величину коэффициента распределения при бесконечном разбавлении  $k_0 = 1.83$ . Для оценки концентрационной зависимости коэффициента распределения использовали величины  $k_0 = 1.83$ ,  $k = 1.00$  при  $x = x_{max}$  и  $k = 0.78$  при температуре

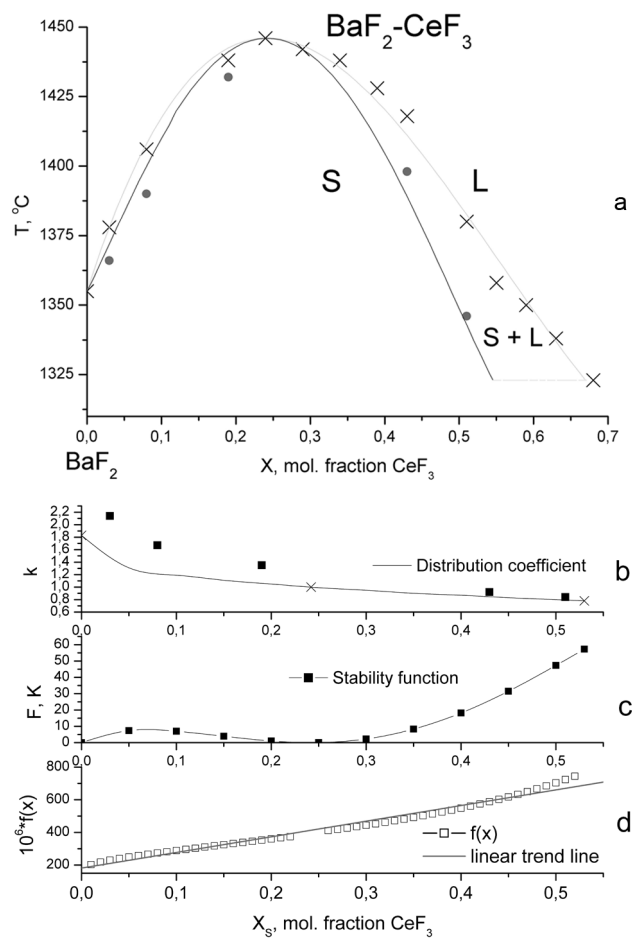


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы  $BaF_2 - CeF_3$  по данным [1, 2] (а: ● — солидус, × — ликвидус); концентрационная зависимость коэффициента распределения  $CeF_3$  (b: × — исходные расчетные точки, ■ — экспериментальные данные, полученные из фазовой диаграммы); соответствующая функция устойчивости фронта кристаллизации твердого раствора  $Ba_{1-x}Ce_xF_{2+x}$  (с), подбор аппроксимирующей функции  $f(x)$  (d)

эвтектики. С использованием этих величин получено уравнение

$$k = 1.83 - 1.27x_s^{0.30}, \quad (8)$$

где  $x_s$  — концентрация солидуса. Концентрационная зависимость коэффициента распределения  $CeF_3$  приведена на рис. 2 b. Из рисунка видно, что на экспериментально построенной диаграмме действительно имел эффект занижения кривой солидуса, что проявляется в отклонении экспериментальных величин  $k$  от расчетной кривой в области небольших концентраций  $CeF_3$ . Исходя из уравнений 7 и 8, рассчитана кривая солидуса, приведенная на рис. 2 а. Комбинируя уравнения 7 и 8, мы рассчитали функцию устойчивости, общий вид которой приведен на рис. 2 с. Для аналитического

описания этой кривой была подобрана аппроксимирующая функция вида:

$$F(x) = x(x - x_{\max})^2 / f(x). \quad (9)$$

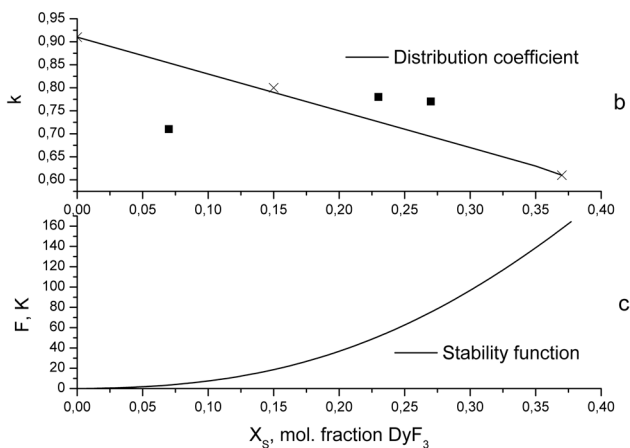
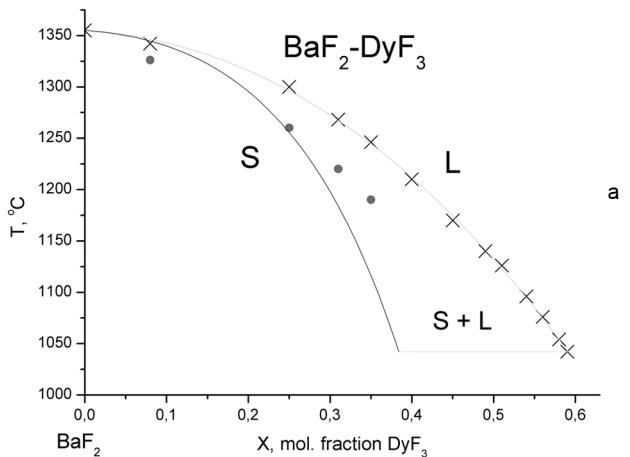
Такой подбор аппроксимирующего выражения обеспечивает точное выполнение граничных условий:  $F(x) = 0$  при  $x = 0$  и  $x = x_{\max}$ ,  $f'(x) = 0$  при  $x = x_{\max}$ . Расчет методом наименьших квадратов дал  $f(x) = 0.00095825x_s + 0.00018137$  с коэффициентом корреляции  $R^2 = 0.9786$  (рис. 2 d).

### СИСТЕМА BaF<sub>2</sub> — DyF<sub>3</sub>

Часть фазовой диаграммы системы приведена на рис. 3 a. Кривая ликвидуса удовлетворительно описывается полиномом третьей степени:

$$T_L = 1394.4x^3 - 1566.7x^2 - 92.743x + 1355. \quad (10)$$

На кривых плавления максимумы не наблюдаются. На основе уравнения (10) по уравнению



**Рис. 3.** Фазовая диаграмма системы: BaF<sub>2</sub> — DyF<sub>3</sub> по данным [1, 2] (a: • — солидус, × — ликвидус); концентрационная зависимость коэффициента распределения DyF<sub>3</sub> (b: × — исходные расчетные точки, ■ — экспериментальные данные); соответствующая функция устойчивости фронта кристаллизации твердого раствора Ba<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>F<sub>2+3x</sub> (c)

(6) определяли величину коэффициента распределения при бесконечном разбавлении  $k_0 = 0.91$ . Мы задавались простейшей линейной зависимостью коэффициента распределения от концентрации:

$$k = 0.91 - 0.7979x_s. \quad (11)$$

Для ее определения, помимо  $k_0 = 0.91$  использовали величину  $k$  для предельно насыщенного твердого раствора, участвующего в трехфазном перитектическом равновесии. Концентрационная зависимость коэффициента распределения DyF<sub>3</sub> приведена на рис. 3 b. Исходя из уравнений (10) и (11), была рассчитана кривая солидуса, приведенная на рис. 3 a. Вид функции устойчивости приведен на рис. 3 c. Полученная кривая функции устойчивости была аппроксимирована полиномом третьей степени,  $F = 1058x^3 + 816.48x^2 - 19.681x$ .

### СИСТЕМА BaF<sub>2</sub> — HoF<sub>3</sub>

Участок фазовой диаграммы системы приведен на рис. 4 a. Кривая ликвидуса удовлетворительно описывается полиномом третьей степени.

$$T_L = -230.28x^3 - 670.16x^2 - 52.852x + 1355. \quad (12)$$

На кривых плавления максимумы не наблюдаются. По уравнению (6) с использованием уравнения (12) определили величину коэффициента распределения при бесконечном разбавлении  $k_0 = 0.95$ . Концентрационная зависимость коэффициента распределения задавалась аналогично системе BaF<sub>2</sub> — DyF<sub>3</sub>:

$$k = 0.95 - 0.782x_s, \quad (13)$$

(рис. 4 б). Исходя из уравнений (12) и (13), была рассчитана кривая солидуса, приведенная на рис. 4 a. Вид функции устойчивости приведен на рис. 4 c. Полученная кривая функции устойчивости была аппроксимирована полиномом третьей степени,  $F = 3186.3x^3 - 392.0x^2 + 38.576x$ .

### СИСТЕМА BaF<sub>2</sub> — ErF<sub>3</sub>

Участок фазовой диаграммы системы приведен на рис. 5 a. Кривая ликвидуса удовлетворительно описывается полиномом второй степени:

$$T_L = -950.85x^2 - 172.84x + 1355. \quad (14)$$

Максимумов на кривых плавления нет. Исходя из уравнения (14) по уравнению (6) рассчитывали величину коэффициента распределения при бесконечном разбавлении  $k_0 = 0.83$ . Концентрационная зависимость коэффициента распределения (рис. 5 b) задавалась аналогично системе BaF<sub>2</sub> — DyF<sub>3</sub>:

$$k = 0.83 - 0.4796x_s. \quad (15)$$



Исходя из уравнений (14) и (15), была рассчитана кривая солидуса, приведенная на рис. 5а. Вид функции устойчивости приведен на рис. 5с. Полученная кривая функции устойчивости была аппроксимирована полиномом третьей степени,  $F = 2091.1x^3 + 359.52x^2 + 44.423x$ .

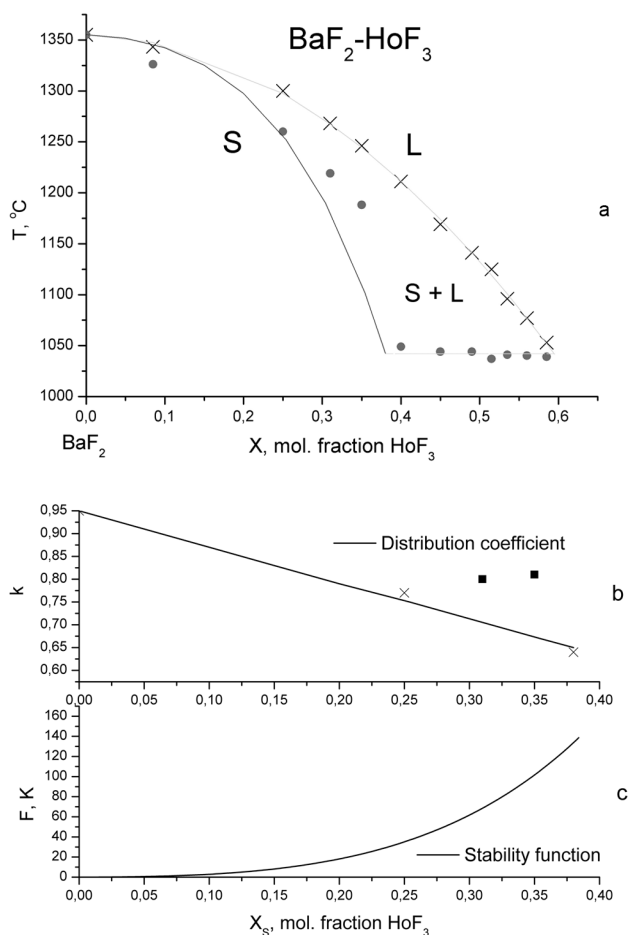
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выращивание монокристаллов проводилось методом Бриджмена в вакуумируемой камере с использованием графитовых многоканальных тиглей и графитовых нагревателей сопротивления. Один из вариантов конструкции теплового узла и характеристики теплового поля приведены на рис. 6. Выращивание проводили во фторирующей атмосфере, в качестве которой использовали газобразный  $CF_4$  (давление  $\sim 0.1$  атм). Исходные

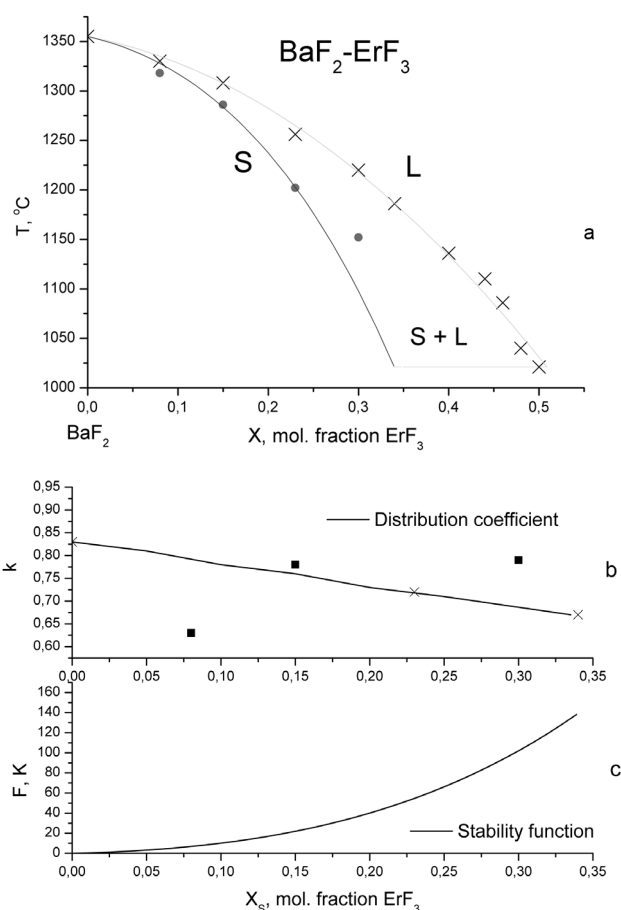
реактивы высокой чистоты предварительно переплавляли в атмосфере  $CF_4$ .

После выращивания кристаллы подвергали шлифовке и полировке. Фотографирование ячеистой субструктуры проводили под микроскопом в проходящем свете. Фотографии ячеистой субструктуры приведены на рис. 7.

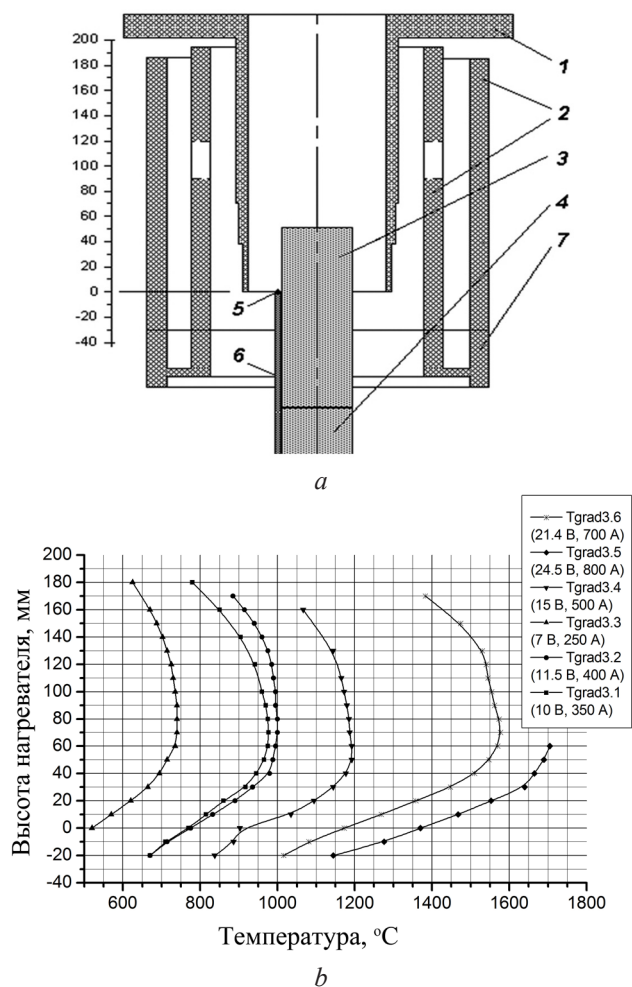
Для оценки коэффициентов взаимодиффузии катионов в расплаве использовали метод концентрационных серий кристаллов, выращенных в идентичных условиях в одном многоячейном тигле. Реальный состав кристаллов уточняли по величинам параметров решетки для твердых растворов  $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$  [32]. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2, излучение  $CuK\alpha$  с монохроматором из пиролитического графита.



**Рис. 4.** Фазовая диаграмма системы  $BaF_2 - HoF_3$  по данным [1, 2] (а: ● — солидус, × — ликвидус); концентрационная зависимость коэффициента распределения  $HoF_3$  (b: × — исходные расчетные точки, ■ — экспериментальные данные); соответствующая функция устойчивости фронта кристаллизации твердого раствора  $Ba_{1-x}Ho_xF_{2+x}$  (c)



**Рис. 5.** Фазовая диаграмма система  $BaF_2 - ErF_3$  по данным [1, 2] (а: ● — солидус, × — ликвидус); концентрационная зависимость коэффициента распределения  $ErF_3$  (b: × — исходные расчетные точки, ■ — экспериментальные данные); соответствующая функция устойчивости фронта кристаллизации твердого раствора  $Ba_{1-x}Er_xF_{2+x}$  (c)



**Рис. 6.** Схема теплового узла (а) (1 — нагреватель, 2 — тепловые кольцевые экраны, 3 — тигель, 4 — подставка тигля, 5 — термопара, 6 — соломка, 7 — подставка экранов) и распределения температуры (b) в кристаллизационной установке

При выращивании серии монокристаллов  $Va_{1-x}Ce_xF_{2+x}$  обнаружилось, что при величине параметра процесса  $G/R = 8.5 \times 10^4$  град $\times$ сек/см<sup>2</sup> ячейки отсутствуют при концентрации  $x \leq 0.001$  (0.1 мол. %) и появляются при  $x = 0.002$ . На основании проанализированных монокристаллов за критическую концентрацию приняли 0.15 мол. %, которая соответствует величине функции устойчивости 0.49 K и  $D = 5.8 \times 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с.

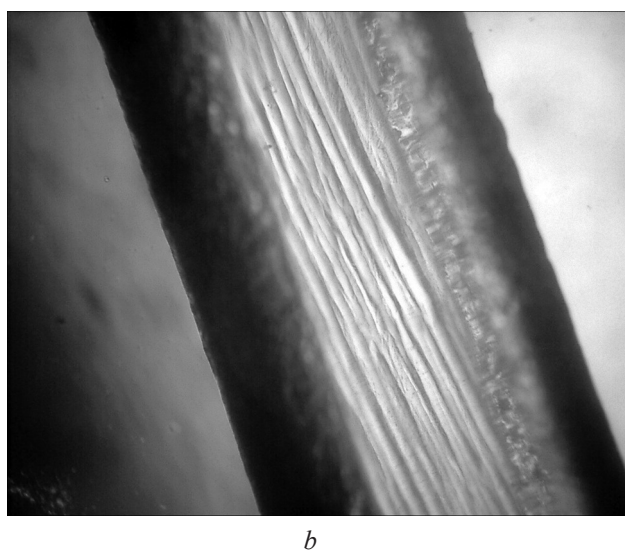
При выращивании серии монокристаллов  $Va_{1-x}Dy_xF_{2+x}$  обнаружилось, что при величине параметра процесса  $G/R = 4.5 \times 10^5$  град $\times$ сек/см<sup>2</sup> критическая концентрация соответствует  $x = 0.07$  ( $F = 3.49$  K), что дает величину коэффициента взаимодиффузии  $D = 7.8 \times 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с.

При выращивании серии монокристаллов  $Va_{1-x}Ho_xF_{2+x}$  обнаружилось, что при величине параметра процесса  $G/R = 5.2 \times 10^5$  град $\times$ сек/см<sup>2</sup> критическая концентрация соответствует  $x = 0.08$  ( $F = 1.67$  K), что дает величину коэффициента взаимодиффузии  $D = 3.2 \times 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с.

При выращивании серии монокристаллов  $Va_{1-x}Er_xF_{2+x}$  обнаружилось, что при величине параметра процесса  $G/R = 5.2 \times 10^5$  град $\times$ сек/см<sup>2</sup> критическая концентрация соответствует  $x = 0.035$  ( $F = 1.92$  K), что дает величину коэффициента взаимодиффузии  $D = 3.7 \times 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Пример системы  $BaF_2 - CeF_3$  показывает, что функция устойчивости  $F(x)$  может иметь достаточно сложную форму. В области малых концентраций, где можно принять  $k$  постоянным и аппроксими-



**Рис. 7.** Фотографии полированных кристаллов  $Va_{1-x}Dy_xF_{2+x}$  с ячейистой субструктурой (диаметр кристалла 10 мм): а —  $x = 0.139 \pm 0.006$ ; б —  $x = 0.157 \pm 0.006$ ; температурный градиент — 125 K/см; скорость протяжки — 11 мм/час

мировать кривую ликвидуса участком прямой, ее можно описать как прямую, выходящую из начала координат. Это соответствует традиционному графическому представлению критерия Тиллера [12]. Из-за малой величины коэффициента взаимодиффузии  $D$  область концентраций, в которой можно выращивать безъячеистые кристаллы, весьма невелика. Однако область, отвечающая концентрационной окрестности состава максимума на кривых плавления твердого раствора  $Ba_{1-x}Ce_xF_{2+x}$ , представляет больше возможностей для выращивания однородных кристаллов. В этой точке не только сама функция устойчивости равна нулю  $F(x) = 0$ , но и ее производная. Таким образом, небольшое отклонение от состава максимума не приводит к потере устойчивости фронта кристаллизации.

При движении по ряду РЗЭ и при уменьшении ионного радиуса РЗЭ состав точки максимума смещается в сторону чистого компонента, и затем максимум исчезает. Согласно нашим расчетам, системы  $BaF_2 - DyF_3$  и  $BaF_2 - HoF_3$  в которых  $k_0 \approx 1$ , близки к так называемым тангенциальным экстремумам, т.е. к случаям совпадения максимумов с ординатой чистого компонента. При этом вид функций устойчивости при малых концентрациях не может быть описан прямой, выходящей из начала координат, см. рис. 3 и 4. Такая ситуация весьма выгодна для получения однородных кристаллов твердых растворов достаточно высокой концентрации.

Выражение вида:

$$k = a - bx_s^n \quad (16),$$

где  $n \approx 0.3-0.5$ , по-видимому, достаточно хорошо описывает концентрационную зависимость коэффициента распределения для широкого круга систем. В частности, такая же зависимость была подобрана для системы  $SrF_2 - LaF_3$  [9-11]. Она соответствует монотонному уменьшению величины  $k$  с концентрацией, причем соответствующая кривая проходит через единицу в точке максимума. Линейная зависимость  $k(x_s)$ , использованная нами для аппроксимации данных для систем с фторидами Dy, Ho, Er, не противоречит (16), поскольку для  $k < 1$  выражение (16) дает практически линейную зависимость  $k(x_s)$ , (рис. 2 б).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе на основании фазовых диаграмм систем  $BaF_2 - RF_3$  ( $R = Ce, Dy, Ho, Er$ ) проведен расчет функций устойчивости фронта кристаллизации к концентрационному

переохлаждению для твердых растворов флюоритовой структуры  $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ . Функции устойчивости  $F(x)$  закономерно меняются по ряду редкоземельных элементов. По концентрационным границам появления ячеистой субструктуры в кристаллах при направленной кристаллизации расплавов оценены коэффициенты  $D$  взаимодиффузии катионов в расплаве. Величины  $D$  изменяются в пределах  $(3.2 \div 7.8) \times 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек. Знание этих величин позволяет подбирать параметры процесса кристаллизации (скорость  $R$  и температурный градиент  $G$ ), обеспечивающие получение монокристаллов оптического качества.

*Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 годы» (ГК № 16.523.11.3005 от 12.07.2011 г.) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы, Соглашение №8029 от 11.07.2012 г.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ткаченко Н. Л. Исследование систем  $BaF_2 - (Y, Ln)F_3$  и получение монокристаллов на их основе. Дисс. ... канд. геол.-минер. наук. М., 1974. 182 с.
2. Sobolev B. P., Tkachenko N. L. // J. Less-Common Metals. 1982. V. 85. № 2. P. 155.
3. Wapenaar K. E. D., van Koesveld J. L., Schoonmam J. // Solid State Ionics. 1981. V. 2. P. 145—154.
4. Ivanov-Shits A. K., Sorokin N. I., Fedorov P. P., et al. // Solid State Ionics. 1989. V. 31. P. 269—280.
5. Trnovcova V., Sorokin N. I., Fedorov P., et al. // Ionics. 2000. V. 6. P. 351—358.
6. Visser R., Dorenbos P., van Eijk C. W. E., et al. // IEEE Transactions on Nuclear Science. 1991. V. 38. P. 178—183.
7. Demidenko A. A., Garibin E. A., Gain S. D., et al. // Opt. Mater. 2010. V. 32. №. 10. P. 1291—1293.
8. Joukoff B., Primot J., Tallot C. // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. №. 10. P. 1201—1208.
9. Федоров П. П., Туркина Т. М., Мелешина В. А. и др. Рост кристаллов. М.: Наука, 1988. Т. 17. С. 198—215.
10. Fedorov P. P., Turkina T. M., Sobolev B. P. // Butll. Soc. Cat. Cien. 1992. V. 13. № 1. P. 259—271.
11. Kuznetsov S. V., Fedorov P. P. // Inorg. Mater. 2008. V. 44. №. 13. P. 1434—1458.
12. Chalmers B. Principles of solidification. John Wiley & Sons, Inc. New York e.a. / Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968. 288 с.
13. Sekerka R. F. // J. Crystal Growth. 1968. V. 3/4. P. 71—81.
14. Weeks J. D., van Saarloos W., Grant M. // J. Crystal Growth. 1991. V. 112. P. 244—282.

15. *Bredig M. A.* // Colloq. inter. CNRS. 1972. №. 205. P. 183—197.
16. *Федоров П. П.* // Журн. физич. химии. 1996. Т. 70. № 2. С. 365—367.
17. *Delbove F., Lallemand-Chatain S.* // C.r.acad.sci. 1970. Т. 270С. Р. 964—966.
18. *Ефремова Р. И., Матизен Э. В.* // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. 1970. № 2. Вып. 1. С. 3—12.
19. *Алфинцев Г. А., Овсиенко Д. Е.* Особенности роста из расплава кристаллов веществ с разными энтропиями плавления // В сб. Рост кристаллов. М.: Наука, 1980. Т. 13. С. 121—133.
20. *Федоров П. И., Федоров П. П.* Основы технологии особо чистых веществ. М.: МИХМ, МИТХТ, 1982. 95 с.
21. *Федоров П. П., Туркина Т. М.* // Тезисы докл. VI Всес. конф. по росту кристаллов. Цахкадзор. 1985. Ереван: Изд. АН Арм. ССР. Т. 1. С. 45—46.
22. *Федоров П. П.* // Неорган. матер. 2001. Т. 37. № 1. С. 95—103.
23. *Sekerka R. F.* // J. Appl.Phys. 1965. V. 36. №. 1. P. 264—268.
24. *Kirschenbaum A. D., Cahill J. A., Stokes C. S.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1960. V. 15. №. 3/4. P. 297—304.
25. *Алабовский А. Н., Венераки И. Э., Соколов В. А. и др.* // Промышленная теплотехника. 1981. Т. 3. № 5. С. 97—101.
26. *Федоров П. П., Туркина Т. М., Лямина О. И. и др.* // Высокочистые вещества. 1990. № 6. С. 67—72.
27. *Карелин В. В.* Дисс. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1985. 361 с.
28. *Петров Д. А.* // Журн. физической химии. 1947. Т. 21. № 12. С. 1449—1460.
29. *Nafziger R. H., Reazance N.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1971. Vol. 55. № 3. P. 130—134.
30. *Федоров П. П., Медведева Л. В.* // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 10. С. 2674—2677.
31. *Федоров П. П., Соколов Б. П.* // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 5. С. 1210—1219.

*Федоров Павел Павлович* — профессор, зав. лаб., ИОФ РАН; тел.: (499) 5038292, e-mail: ppf@lst.gpi.ru

*Fedorov Pavel P.* — professor, head of laboratory, Prokhorov General Physics Institute, RAS; tel.: (499) 503-8292, e-mail: ppf@lst.gpi.ru

*Кузнецов Сергей Викторович* — с.н.с., ИОФ РАН; тел.: (499) 503-8292, e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

*Kuznetsov Sergey V.* — senior researcher, Prokhorov General Physics Institute, RAS; tel.: (499) 503-8292, e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

*Конюшкин Василий Андреевич* — с.н.с., ИОФ РАН; тел.: (499) 503-8276, e-mail: vasil@lst.gpi.ru

*Konyushkin Vasilii A.* — senior researcher, Prokhorov General Physics Institute, RAS; tel.: (499) 503-8276, e-mail: vasil@lst.gpi.ru

## СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК $\text{Cu}_2\text{Se}$ — $\text{Ga}_2\text{Se}_3$

© 2012 Е. А. Федорова<sup>1</sup>, Л. Н. Маскаева<sup>1,2</sup>, С. С. Туленин<sup>1</sup>, В. Ф. Марков<sup>1,2</sup>,  
М. В. Кузнецов<sup>3</sup>, А. Ю. Чуфаров<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
ул. Мира 19, 620002 Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский институт ГПС МЧС, ул. Мира 22, 620062 Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская 91, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 31.07.2012 г.

**Аннотация.** Расчетом ионных равновесий с использованием термодинамических констант в системе « $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  —  $\text{CuCl}_2$  —  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ » определены граничные условия образования селенидов меди  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и галлия  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  и их гидроксидов с учетом образования зародышей критического радиуса. Экспериментально показана возможность получения гидрохимическим осаждением тонких пленок  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_y\text{O}_{2-y}$  на двух типах подложек. Проведены исследования их составов и морфологии.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, селенид меди (I), селенид галлия, гидрохимическое осаждение.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание исследователей привлекают тонкопленочные структуры на основе соединений I-III-VI<sub>2</sub> в связи с возможностью их применения для изготовления солнечных элементов с КПД до 16—17 % [1—4]. Особое место среди них занимают халькопиритные тонкие пленки  $\text{CuGaSe}_2$  (CGS), обладающие высоким коэффициентом поглощения ( $10^4 \text{ см}^{-1}$ ) [5] и оптимальной шириной запрещенной зоны (1,68 эВ) [5—7].

Для синтеза тонких пленок  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  и твердых растворов на их основе применяются различные технологические приемы, в основе которых лежат как физические, так и химические процессы. Известно получение пленок  $\text{CuGaSe}_2$  термическим испарением в вакууме, пульверизацией водных растворов с пиролизом на нагретой подложке [8], молекулярно-лучевой эпитаксией [9], высококачественным ионным распылением, селенизацией отдельных слоев  $\text{Cu-Ga}$  [10, 11]. Большинство перечисленных методов синтеза полупроводниковых соединений в системе  $\text{Cu}_2\text{Se}$  —  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  обладают общими недостатками, связанными с высокотемпературным характером процессов, лежащих в их основе, и использованием достаточно сложного технологического оборудования, создания глубокого вакуума и т.п. Это с одной стороны сужает

возможности получения метастабильных фаз, легирования материалов, а с другой удорожает их синтез. Более простым и менее энергоемким методом с широкими возможностями варьирования состава и функциональных свойств является коллоидно-химическое осаждение из водных сред.

Целью работы является получение пленок в системе  $\text{Cu}_2\text{Se}$  —  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  гидрохимическим соосаждением индивидуальных селенидов меди (I) и галлия, а также исследование их состава и морфологии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выбор состава реакционной смеси и определение условий химического осаждения пленок  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  значительно облегчается после проведения термодинамических расчетов, позволяющих найти граничные условия осаждения указанных соединений из водных растворов. Анализ литературных данных и проведение предварительных исследований позволили выбрать основные компоненты реакционной смеси для синтеза при использовании в качестве халькогенизатора селеносульфата натрия.

В ходе синтеза селенидов меди (I) и галлия в качестве источников ионов металлов были использованы растворы соответствующих солей:  $\text{CuCl}_2$  и

Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Щелочность среды создавали добавлением раствора едкого натра NaOH. Селеносульфат натрия Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> получали путем растворения аморфного селена в растворе сульфита натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> при температуре 363 К. Гидрохимическое осаждение пленок в системе Cu<sub>2</sub>Se — Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> проводилось на предварительно обезжиренные подложки двух типов: ситалл марки СТ-50-1 размером 30×24 мм и матированное фотостекло размером 24×24 мм. Синтез пленок осуществлялся при температуре 333 К в течение 120 минут в герметичных стеклянных реакторах, в которые помещали подложки, закрепленные в специально изготовленные фторопластовые держатели. Реакторы устанавливали в термостат ТС-ТБ-10, обеспечивающий точность поддержания температуры ± 0,1°.

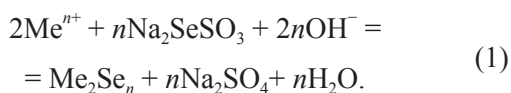
Анализ состава и определение химических форм элементов в пленках, полученных путем гидрохимического осаждения, выполнен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [12] на электронном спектрометре ESCALAB МК II (VG Scientific, Великобритания) с магниевым катодом в качестве источника немонахроматического рентгеновского излучения MgKα (1253,6 эВ). В камере электронного спектрометра поддерживался сверхвысокий вакуум (до 10<sup>-8</sup> Па). Для определения типа химических связей элементов по сдвигу полос в РФЭС-спектрах в качестве калибровочной использовали линию Cu2p (932,5 эВ).

Изучение структурно-морфологических характеристик полученных тонких пленок проводилось методом растровой электронной микроскопии (JEOL JSM-6390LA с приставкой для энергодисперсионного анализа JED-2300).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выявления условий гидрохимического соосаждения индивидуальных селенидов меди (I) и галлия расчетным путем предварительно находили концентрационную область и pH их совместного образования. С этой целью был проведен анализ ионных равновесий в многокомпонентной системе: хлорид меди — нитрат галлия — селеносульфат натрия.

Реакцию образования селенида металла при использовании в качестве халькогенизатора селеносульфата натрия можно представить в следующем виде:



Условием образования твердой фазы селенида металла принималось равенство его произведения растворимости ионному произведению концентраций свободных (незакомплексованных) ионов металла и селенид-ионов. В основу анализа условий осаждения селенидов металлов из растворов, содержащих селеносульфат натрия, легло положение об обратимом характере его гидролитического разложения [13]. Необходимо иметь в виду, что в процессе взаимодействия селеносульфата натрия с водой происходит образование селеноводорода H<sub>2</sub>Se.

Для определения концентрационных граничных условий осаждения селенидов меди и галлия селеносульфатом натрия, т.е. минимально необходимых концентраций солей металлов, обеспечивающих образование твердой фазы, использовали выражение [13, 14]:

$$pC_n = \frac{1}{2} p\text{PP}_{\text{Me}_2\text{Se}_n} - p\alpha_{\text{Me}^{n+}} - \frac{n}{2} (pk_{\text{H}_2\text{Se}} - 2\text{pH} + pK_{\text{CC}} + p[\text{SeSO}_3^{2-}]_{\text{H}} - p[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{H}}) - \frac{2\sigma V_m}{2,3RT r_{\text{кр}}} \quad (2)$$

где  $p$  — показатель (отрицательный десятичный логарифм);  $C_n$  — минимально необходимая для образования твердой фазы концентрация соли металла;  $\text{PP}_{\text{Me}_2\text{Se}_n}$  — произведение растворимости селенида металла;  $\alpha_{\text{Me}^{n+}}$  — долевая концентрация свободных ионов металла, способных вступать в химическую реакцию;  $k_{\text{H}_2\text{Se}}$  — константа ионизации селеноводорода, продукта разложения халькогенизатора;  $K_{\text{CC}}$  — константа гидролитического разложения селеносульфата натрия;  $[\text{SeSO}_3^{2-}]_{\text{H}}$  — начальная концентрация селеносульфат-ионов в растворе;  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{H}}$  — начальная концентрация сульфат-ионов в растворе;  $\sigma$  — удельная поверхностная энергия селенида металла (Дж/м<sup>2</sup>);  $V_m$  — мольный объем селенида металла (м<sup>3</sup>/моль);  $r_{\text{кр}}$  — радиус зародыша критического размера (м);  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура процесса.

Последнее слагаемое в выражении (2) характеризует соотношение Томпсона — Оствальда для критического пересыщения [15], учитывающее зарождение и устойчивое формирование твердой фазы, т.е. образование зародышей критического размера. Уравнение (2) достаточно полно описывает граничные условия образования твердой фазы селенида металла при взаимодействии его соли с селеносульфатом натрия. Анализ этого выражения показывает, что условия образования селенидов, т.е. начальная концентрация соли металла, зависит

от следующих параметров системы: рН реакционной смеси, концентрации селеносульфата натрия и величины долевой концентрации свободных ионов металла  $\alpha_{\text{Me}^{n+}}$ , способных вступать в химическую реакцию, которая определяется прочностью комплексных ионов металла в растворе.

Наряду с селенидом металла в растворе возможно образование его гидроксида. Минимальную начальную концентрацию соли металла  $pC_{\text{н}}$ , обеспечивающую образование фазы гидроксида металла, определяли по уравнению [14]:

$$pC_{\text{н}} = p\text{PP}_{\text{Me}(\text{OH})_n} - p\alpha_{\text{Me}^{n+}} - n pK_{\text{w}} + n p\text{H} \quad (3)$$

где  $\text{PP}_{\text{Me}(\text{OH})_n}$  — произведение растворимости гидроксида металла;  $K_{\text{w}}$  — ионное произведение воды.

Следует отметить, что осаждение гидроксида металла определяется величинами рН и долей свободных ионов металла  $\alpha_{\text{Me}^{n+}}$  в реакционной ванне [16].

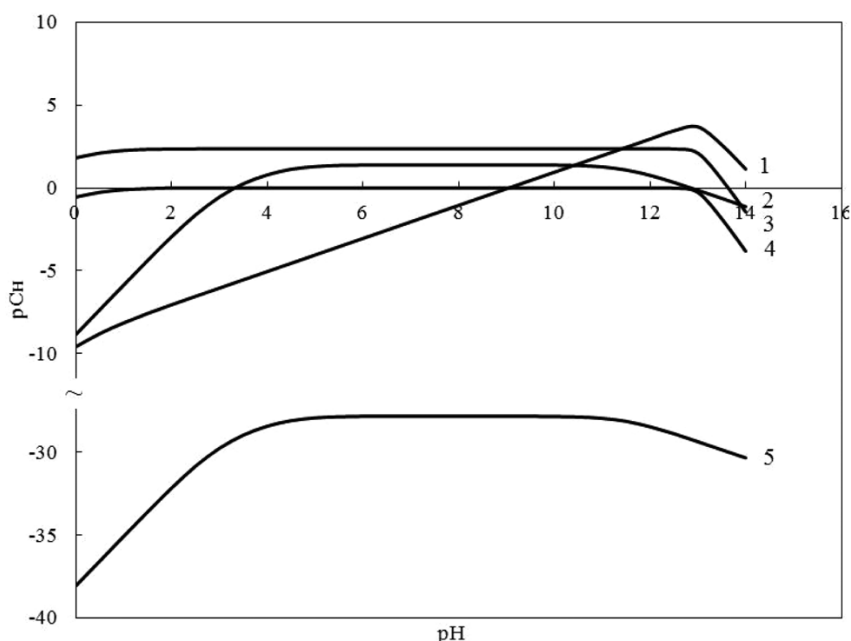
В рассматриваемой системе  $\text{CuCl}_2$  —  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  —  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  галлий будет находиться в виде нескольких комплексных соединений со следующими показателями констант нестойкости:  $\text{GaOH}^{2+}$  ( $pK_{\text{н}} = 11,4$  [17, 18]),  $\text{Ga}(\text{OH})_2^+$  ( $pK_{\text{н}} = 22,18$  [17, 18]),  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  ( $pK_{\text{н}} = 31,78$  [17, 18]),  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$  ( $pK_{\text{н}} = 34,3$  [17, 18]), а медь образует комплексы  $\text{CuOH}$  ( $pK_{\text{н}} = 14,7$  [18]),  $\text{CuOH}^+$  ( $pK_{\text{н}} = 7,0$  [18]),  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ( $pK_{\text{н}} = 13,68$  [18]),  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  ( $pK_{\text{н}} = 17,0$  [18]),  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$  ( $pK_{\text{н}} = 18,5$  [18]). При определении усло-

вий образования твердой фазы селенида меди учитывались комплексные соединения, образованные одно- и двухвалентной медью.

Расчеты для построения зависимостей начальной концентрации металла от рН реакционной смеси  $pC_{\text{н}} = f(\text{pH})$  проведены при следующих значениях термодинамических величин и констант:  $p\text{PP}_{\text{Ga}_2\text{Se}_3} = 83,65$  [17],  $p\text{PP}_{\text{Cu}_2\text{Se}} = 60,8$  [17],  $p\text{PP}_{\text{Ga}(\text{OH})_3} = 35,15$  [17],  $p\text{PP}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 19,66$  [17],  $p\text{PP}_{\text{CuOH}} = 14,7$  [17],  $pK_{\text{w}} = 14$  [18],  $pK_{\text{CC}} = 30,75$  [13],  $pK_{\text{H}_2\text{Se}} = 14,89$  [18],  $pK_{\text{HSe}^-} = 3,89$  [18],  $\sigma = 1,5$  Дж/м<sup>2</sup> [19],  $V_{\text{M}}^{\text{Ga}_2\text{Se}_3} = 76,5 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль,  $V_{\text{M}}^{\text{Cu}_2\text{Se}} = 30,5 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль,  $r_{\text{кр}} = 3,5 \cdot 10^{-9}$  м,  $T = 333$  К. Концентрацию селеносульфата натрия принимали равной 0,05 моль/л.

На рис. 1 представлены графические зависимости  $pC_{\text{н}} = f(\text{pH})$ , характеризующие граничные условия образования селенидов  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (кривая 1),  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (кривая 5) при осаждении селеносульфатом натрия, а также показана возможность образования гидроксидов металлов  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  (кривая 3),  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (кривая 2) и  $\text{CuOH}$  (кривая 4).

Как видно из результатов расчета, представленных на рис. 1, введение селеносульфата натрия в количестве 0,05 моль/л обеспечивает образование селенида меди (I) в диапазоне  $\text{pH} = 0$ —14. Осаждение же твердой фазы селенида галлия в диапазоне реально достижимых концентраций его соли невозможно. Однако, учитывая низкое значение произведения растворимости  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , его образова-



**Рис. 1.** Область совместного осаждения  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  из системы « $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  —  $\text{CuCl}_2$  —  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ » при температуре 333 К и концентрации халькогенизатора  $[\text{Na}_2\text{SeSO}_3] = 0,05$  моль/л. Линии образования: 1 —  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ; 2 —  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; 3 —  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ ; 4 —  $\text{CuOH}$ ; 5 —  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$

**Таблица.** Состав поверхности слоев пленки  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$  по данным РФЭС. Угол регистрации фотоэлектронов  $90^\circ$  (глубина анализируемого слоя 2—4 нм)

Образец	Концентрация анализируемых элементов, ат. %			
	Cu, ат. %	Ga, ат. %	Se, ат. %	O, ат. %
$\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_y\text{O}_{2-y}$ (ситалл)	26,08	20,75	17,56	35,61
$\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_y\text{O}_{2-y}$ (мат. стекло)	36,76	19,67	12,35	31,22
$\text{CuGaSe}_2$ (монокр.)	25,00	25,00	50,00	—

ние может протекать по пути селенизации гидроксида. Гидроксиды галлия и меди (I, II) образуются в широком диапазоне pH от 3,75 до 13, затрудняя возможность прямого совместного осаждения  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , обеспечивающего формирование твердого раствора на их основе.

Как показали проведенные предварительные эксперименты, несмотря на то, что отсутствует потенциальная область совместного осаждения  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  селеносульфатом натрия при 298 К, соосаждение этих селенидов оказалось возможным при повышении температуры до 333 К и проведении процесса при pH = 3,5. Этот факт может быть объяснен тем, что в реакционной смеси были созданы условия для активной селенизации гидроксида галлия, образование которого прогнозировалось расчетом ионных равновесий.

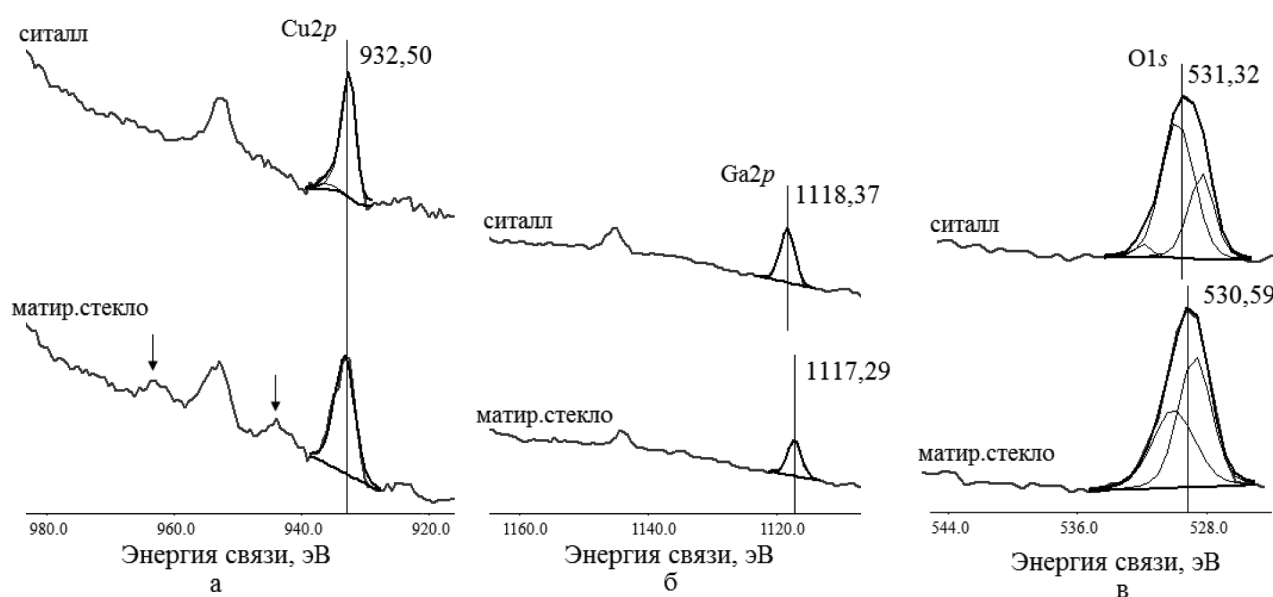
По результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхностного слоя синтезированных пленок были идентифицированы атомы

Cu, Ga, Se и O (табл.). Для сравнения в таблице представлен состав монокристалла  $\text{CuGaSe}_2$ .

Наличие кислорода в синтезированных пленках объясняется, в первую очередь, спецификой гидрохимического синтеза, механизм которого предполагает возможность образования и включения кислородсодержащих примесей в объем и поверхностные слои получаемых пленок.

Химическое состояние элементов в поверхностных слоях исследуемых материалов определялось по положению линий на РФЭ-спектрах внутренних электронных уровней атомов Cu, Ga и O:  $\text{Cu}2p$ -,  $\text{Ga}2p$ - и  $\text{O}1s$ -уровни. Для сравнения были записаны участки спектров пленок от 10 до 100 эВ, содержащие линии  $\text{Se}3d$ -,  $\text{Cu}3p$ -,  $\text{Ga}3d$ -уровней.

На рис. 2 а приведены РФЭ-спектры  $\text{Cu}2p$ -уровня синтезированных пленок  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$  с энергией связи 932,50 эВ. На представленных спектрах отчетливо видно, что медь в слоях полностью находится в одновалентном состоянии. Ис-

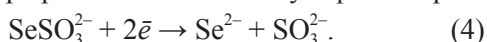


**Рис. 2.** Рентгеноэлектронные спектры внутренних электронных уровней атомов  $\text{Cu}2p$  (а),  $\text{Ga}2p$  (б), и  $\text{O}1s$  (в) в пленках  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_y\text{O}_{2-y}$ . Угол регистрации фотоэлектронов  $90^\circ$  (глубина анализируемых слоев 2—4 нм)



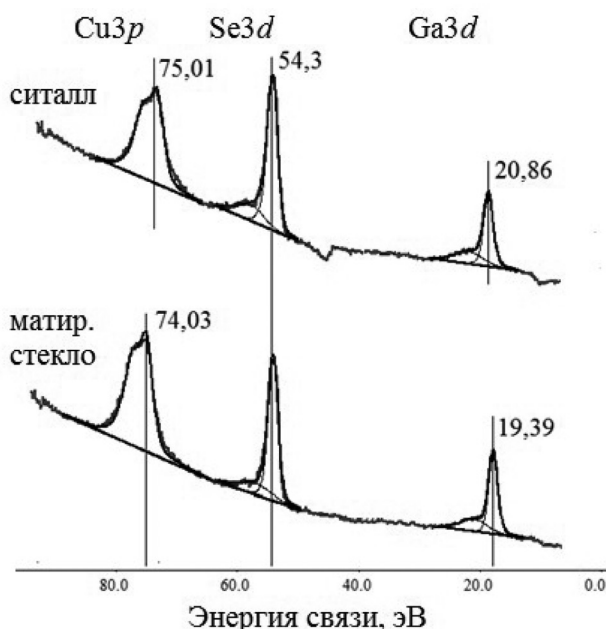
ключением может быть пленка, осажденная на матированное стекло, в которой часть меди находится в двухвалентном состоянии, о чем свидетельствует дополнительный пик рядом с основными  $\text{Cu}2p$ -линиями.

Отметим, что в реакционную смесь медь вводилась в двухвалентном состоянии  $\text{Cu}^{2+}$  в виде соли  $\text{CuCl}_2$ , однако по результатам РФЭ-анализа осажденной пленки установлена только ее одновалентная форма  $\text{Cu}^+$ . Согласно работе [20], это связано с созданием восстановительной среды в реакционной смеси при разложении селеносульфата натрия:



Стандартный потенциал реакции восстановления селеносульфата натрия имеет высокий восстановительный потенциал, значение которого равно  $-0,87$  В.

На наличие галлия в синтезированных слоях указывает  $\text{Ga}2p$ -уровень с энергией связи  $1118,37$  эВ (рис. 2 б). Однако галлий частично находится в приповерхностном слое осажденной пленки в виде оксидсодержащей фазы. Об этом свидетельствует смещение линии  $\text{Ga}3d$ -уровня. На высокое содержание кислорода указывает спектр на рис. 2 в. Энергия связи  $\text{Ga}3d$ -уровня галлия  $20,86$  эВ (рис. 3) интерпретируется нами, как оксидная составляющая, а энергия связи  $\text{Ga}3d$ -уровня галлия  $19,39$  эВ относится к формированию селенидной формы



**Рис. 3.** Рентгеноэлектронные спектры внутренних электронных уровней атомов  $\text{Cu}3p$ ,  $\text{Se}3d$  и  $\text{Ga}3d$  в пленках  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_y\text{O}_{2-y}$ . Угол регистрации фотоэлектронов  $90^\circ$  (глубина анализируемых слоев  $2-4$  нм)

металла. Оба этих уровня свидетельствуют о формировании на поверхности пленки соединения сложного состава  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_y\text{O}_{2-y}$ .

Анализ спектров осажденных пленок показывает, что основной фазой селена в поверхностных слоях толщиной  $\sim 2-4$  нм является селенид меди (I) (рис. 3). Это связано с тем, что в реакционной ванне созданы благоприятные условия для образования фазы  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , которая активизирует селенизацию гидроксида галлия и формирование пленки  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ . Поэтому энергия связи  $\sim 54,3$  эВ, характерная для уровня  $\text{Se}3d$ -уровня селена, во всех случаях интерпретирована нами, как образование твердой фазы селенида меди (I). Дополнительная полоса рядом с  $\text{Se}3d$ -уровнем селена, по всей вероятности, связана с образованием связей  $\text{Se}-\text{O}$  в синтезированных слоях. Кроме того, на участке до  $100$  эВ хорошо видны линии  $\text{Cu}3p$ -уровня атома меди с энергиями связи  $\sim 74,03$  и  $75,01$  эВ.

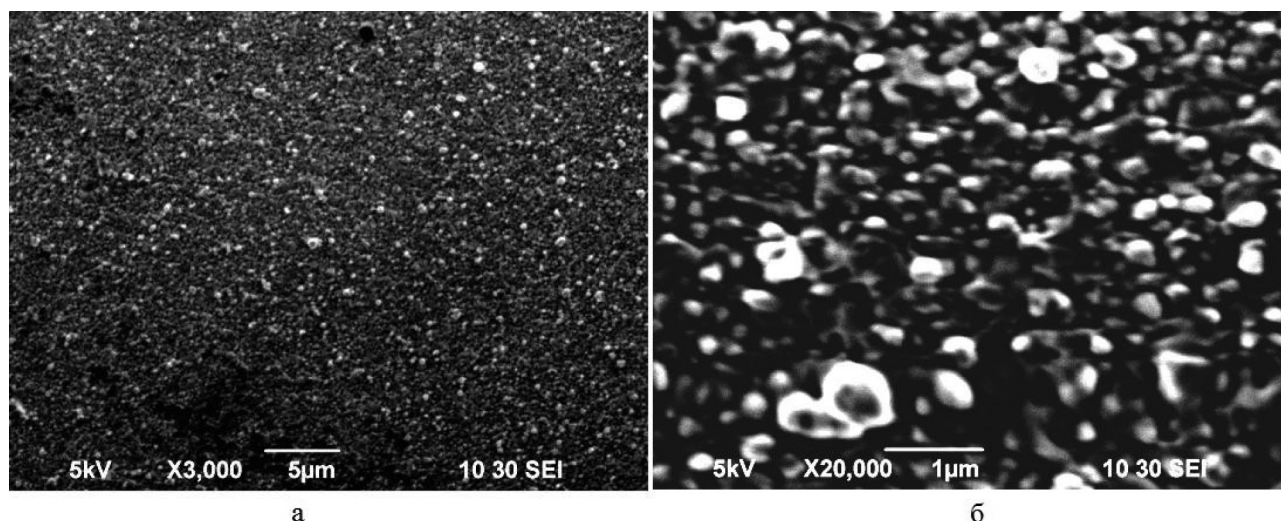
Что касается галлия, нельзя утверждать, что он полностью находится в оксидных (гидроксидных) фазах, так как расположение линий основных уровней атомов исследуемых соединений очень близко друг к другу, что позволяет говорить о формировании фазы селенида галлия.

Таким образом, из реакционных смесей, где халькогенизатором выступает селеносульфат натрия, в низкотемпературных условиях ( $T = 333$  К) удалось получить соединения, составы которых могут быть описаны формулой  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_y\text{O}_{2-y}$ .

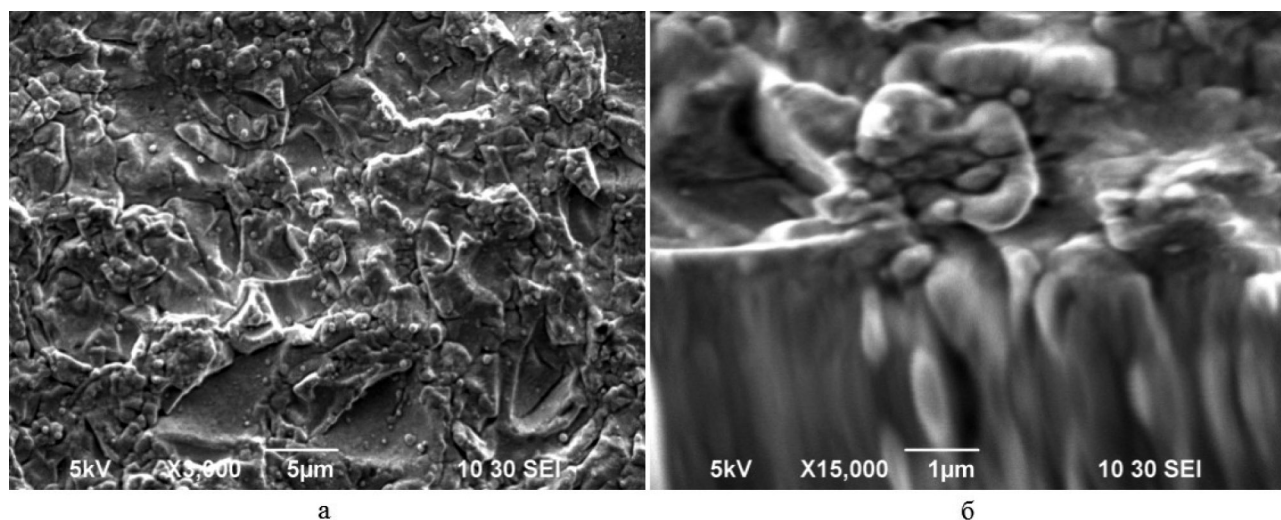
Электронно-микроскопическое исследование морфологии пленок, синтезированных на ситалле (рис. 4), показало, что при увеличении в  $3000$  раз наблюдаемый средний размер кристаллитов в плоскости подложки составляет  $\sim 500$  нм, однако при увеличении в  $20000$  раз становится ясно, что эти зерна являются агломератами частиц с размерами не более  $150-200$  нм. При этом пленка покрывает поверхность подложки полностью.

На рис. 5 приведены микроэлектронные фотографии свежесозаженных пленок  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$  на матированном стекле. Увеличение в  $3000$  раз позволяет увидеть рельефную поверхность полупроводникового слоя, в котором наблюдаются глобулы с размерами от  $50$  до  $400$  нм. При увеличении в  $15000$  раз проявляется слоистая структура осажденной пленки.

Стоит отметить, что на ситалле в большинстве случаев получены слои, обладающие лучшим сцеплением с подложкой по сравнению с матированным фотостеклом, что свидетельствует о предпо-



**Рис. 4.** Электронно-микроскопическое изображение свежесажженных пленок  $Ga_xCu_{1-x}Se_yO_{2-y}$  на ситалловой подложке при концентрациях хлорида меди и нитрата галлия в растворе соответственно 0,05 и 0,09 моль/л и температуре синтеза 333 К. Увеличение 3000 (а) и 20000 (б) раз.



**Рис. 5.** Электронно-микроскопическое изображение свежесажженных пленок  $Ga_xCu_{1-x}Se_yO_{2-y}$  на матированном фотостекле при концентрациях хлорида меди и нитрата галлия в растворе соответственно 0,05 и 0,09 моль/л и температуре синтеза 333 К. Увеличение 3000 (а) и 15000 (б) раз

читительном использовании ситалла при гидрохимическом осаждении по сравнению с последним.

### ВЫВОДЫ

Расчетом ионных равновесий в системе « $Ga(NO_3)_3 — CuCl_2 — Na_2SeSO_3$ » определены минимально необходимые концентрации солей металлов для образования  $Cu_2Se$  и  $Ga_2Se_3$  с учетом кристаллизационного фактора при их формировании, а также примесных фаз в виде гидроксидов меди (I, II) и галлия. Показано, что область образования  $Ga(OH)_3$  практически совпадает с граничными условиями осаждения твердой фазы  $Cu_2Se$ ,

а для образования  $Ga_2Se_3$  требуются нереально высокие концентрации по соли галлия, что необходимо принимать во внимание для определения вклада в этот процесс его гидроксидной фазы.

Впервые гидрохимическим осаждением с использованием селеносульфата натрия получены пленки сложного состава  $Ga_xCu_{1-x}Se_yO_{2-y}$ , толщина которых на ситалловой подложке составила 275 нм, а на матированном стекле — 135 нм, с более высокой адгезией к ситалловой подложке.

На основе интерпретации РФЭС-спектров пленок  $Ga_xCu_{1-x}Se_yO_{2-y}$  в поверхностных слоях установлено наличие Ga в количестве ~19—21 ат. %,

$\text{Cu}$  ~26—37 ат. %,  $\text{Se}$  ~12—18 ат. %. В состав пленки также входят оксидные фазы металлов с содержанием кислорода до ~31—36 ат. %, предсказанные расчетом ионных равновесий в реакционной ванне.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киндяк А. С., Киндяк В. В., Рудь Ю. В. // ФТП. 1997. Т. 31. № 9. С. 1033.
2. Оболончик В. А. Селениды. М.: Металлургия, 1972. 300 с.
3. Schulz D. L., Curtis C. J., Flitton R. A., et al. // J. of Electronic Materials. 1998. V. 27. № 5. P. 433.
4. Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы. М.: Мир, 1986. 436 с.
5. Würz R., Rusu M., Schedel-Niedriga Th., et al. // Surface Science. 2005. P. 80.
6. Krustok J., Raudoja J., Schon J. H. // Phys. Stat. Sol. 2000. № 178. P. 805.
7. Пономарева И. П., Серов А. Ю., Бондарь И. В. // ФТТ. 2007. Т. 49. № 1. С. 23.
8. Schon J. H., et al. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 1998. V. 51. P. 371.
9. Theodoropoulou S. // Thin Solid Films. 2006. V. 511—512. P. 690.
10. Зарецкая Е. П. // Журнал технической физики. 2000. Т. 70. № 10. С. 141.
11. Gremenok V. F., Zaretskaya E. P., Zalesski V. B., et al. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2005. V. 89. P. 129.
12. Бриггс Д., Сиха М. П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 600 с.
13. Китаев Г. А., Хворенкова А. Ж. // Ж. прикладной химии. 1998. Т. 71. № 8. С. 1261
14. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 218 с.
15. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1989. 462 с.
16. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 9. № 4. С. 374.
17. Кумок В. Н., Кулешова О. М., Карабин Л. А. Произведения растворимости. Новосибирск: Наука, 1983. С. 266.
18. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
19. Таусон В. Л., Абрамович М. Г. Физико-химические превращения реальных кристаллов в минеральных системах. Новосибирск: Наука, 1988. 272 с.
20. Рубинская Т. Б. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2007. 22 с.

Федорова Екатерина Алексеевна — студент, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина; тел.: (343) 3759318, e-mail: ka\_fed-ra@mail.ru

Маскаева Лариса Николаевна — профессор, д.х.н., Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина; тел.: (343) 3759318, e-mail: mln@e-sky.ru

Туленин Станислав Сергеевич — аспирант, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина; тел.: (343) 3759318, e-mail: stast1989@mail.ru

Марков Вячеслав Филиппович — профессор, д.х.н., Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина; тел.: (343) 3759318, e-mail: v.f.markov@ustu.ru

Кузнецов Михаил Владимирович — главный научный сотрудник, д.х.н., Институт химии твердого тела УрО РАН; тел.: (343) 3759318, e-mail: kuznetsov@mail.uran.ru

Чуфаров Александр Юрьевич — аспирант, Институт химии твердого тела УрО РАН; тел.: (343) 3759318, e-mail: Chufarov@ihim.uran.ru

Fedorova Ekaterina A. — student, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin; tel.: (343) 3759318, e-mail: ka\_fed-ra@mail.ru

Maskaeva Larisa N. — grand PhD (Chem.), professor, Ural B. N. Yeltsin Federal University; tel.: (343) 3759318, e-mail: mln@e-sky.ru

Tulenin Stanislav S. — the post-graduate student, Ural B. N. Yeltsin Federal University; tel.: (343) 375-93-18, e-mail: stast1989@mail.ru

Markov Vyacheslav F. — grand PhD (Chem.), professor, Ural B. N. Yeltsin Federal University; tel.: (343) 375-93-18, e-mail: v.f.markov@ustu.ru

Kuznetsov Mikhail V. — grand PhD (Chem.), professor, chief researcher, Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of RAS; tel.: (343) 375-93-18, e-mail: kuznetsov@mail.uran.ru

Chufarov Alexander Y. — post-graduate student, Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of RAS; tel.: (343) 375-93-18, e-mail: Chufarov@ihim.uran.ru

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ — ХРОМ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

© 2012 В. Н. Целуйкин, Е. А. Василенко, О. Г. Неверная, Г. В. Целуйкина, В. А. Денисов

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

**Аннотация.** Получены композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе сплава никель — хром, содержащие бисульфат графита в качестве дисперсной фазы. Установлено, что коэффициенты трения скольжения КЭП никель — хром — бисульфат графита уменьшаются по сравнению с аналогичными покрытиями без дисперсной фазы. Изучено влияние катодной плотности тока на микротвердость осадков сплава никель — хром.

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

### ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические сплавы никель — хром могут быть используются в качестве износостойких и коррозионностойких покрытий [1]. Для модифицирования никель-хромовых осадков в их матрицу могут быть внедрены дисперсные частицы различной природы. При совместном электроосаждении металлов с дисперсными частицами из электролитов-суспензий получают композиционные электрохимические покрытия (КЭП) [2—5]. Включаясь в металлическую матрицу, частицы существенно улучшают эксплуатационные свойства покрытий и придают им новые качества [6, 7]. Кроме того, замена классических гальванопокрытий на КЭП позволяет экономить дорогостоящие цветные металлы и удешевляет процесс электроосаждения.

В качестве дисперсной фазы КЭП могут быть использованы графит и его производные [3, 8, 9]. Слоистая структура графита позволяет формировать на его основе соединения внедрения с различными интеркалирующими агентами (анионы и молекулы кислот, катионы металлов, кислородсодержащие соединения и др.) [10]. При взаимодействии графита с серной кислотой в присутствии сильных окислителей образуется бисульфат графита. Существуют химический и электрохимический методы его синтеза. Химический метод прост в технологическом отношении, но получаемый продукт по составу неоднороден. Электрохимический синтез позволяет получать бисульфат графита высокой чистоты. [11].

Ранее [8, 9] были получены КЭП на основе никеля, содержащие в качестве дисперсной фазы

различные производные графита. Однако совместное осаждение сплавов никеля с соединениями внедрения графита до настоящего времени не исследовалось.

Цель настоящей работы — получить КЭП на основе сплава никель — хром, модифицированные бисульфатом графита, и исследовать эксплуатационные свойства данных покрытий.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения КЭП никель — хром — бисульфат графита использовали следующий электролит, г/л:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  150;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  40;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  20;  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  28; бисульфат графита 10. Осаждали КЭП на стальную основу (сталь 45) при температуре 50 °С с постоянным перемешиванием электролита. Для осаждения «чистых» покрытий сплавом никель — хром использовали электролит приведенного состава без дисперсной фазы.

Синтезировали бисульфат графита электрохимическим окислением дисперсного порошка природного графита в потенциостатическом режиме с одновременным механическим измельчением. В качестве электролита использовали раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (о.с.ч.) с концентрацией 5.32 моль/л. Полученный продукт разделяли на фракции, просеивая через сита с различным размером ячеек. Для осаждения КЭП использовалась фракция с размером частиц не более 20 мкм.

Трибологические испытания покрытий проводили при трении без смазочного материала. Образцы с покрытиями представляли собой пластины с площадью рабочей поверхности 2 см<sup>2</sup>. Коэффици-

коэффициент трения скольжения электролитических покрытий определяли с помощью схемы, приведенной в работе [9] и формулы:

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

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

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

Микротвердость осадков сплава никель — хром и композиционных покрытий измеряли на приборе ПМТ-3 методом статического вдавливания алмазной пирамиды под нагрузкой 100 г и рассчитывали по формуле:

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

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

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

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Потенциодинамические поляризационные кривые осаждения «чистого» сплава никель — хром и композиционных покрытий на его основе показывают, что введение бисульфата графита в электролит облегчает катодный процесс (рис. 1). Сплав никель — хром в присутствии дисперсных частиц выделяется при менее отрицательных значениях потенциалов. Токи при электроосаждении КЭП никель — хром — бисульфат графита увеличиваются по сравнению с покрытиями без дисперсной фазы, что указывает на возрастание скорости катодного процесса.

При осаждении покрытий сплава никель — хром в гальваностатическом режиме потенциалы также сдвигаются в положительную сторону с введением бисульфата графита в электролит (рис. 2), что подтверждает результаты потенциодинамических исследований.

По начальным участкам гальваностатических кривых была рассчитана поляризационная емкость процесса электроосаждения с помощью следующего выражения:

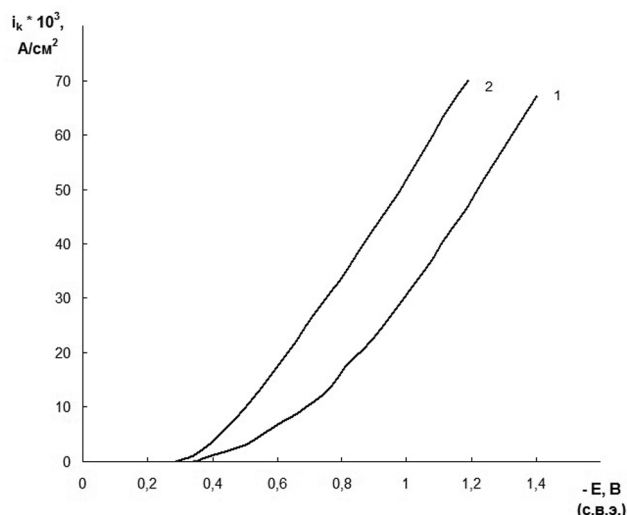


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые осаждения сплава никель — хром: 1 — без добавки; 2 — совместно с бисульфатом графита

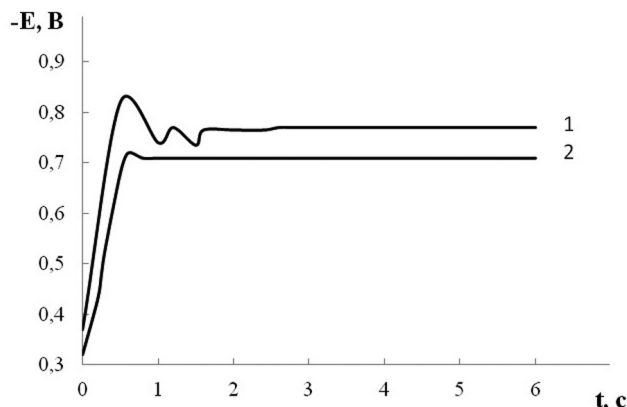


Рис. 2. Гальваностатические кривые осаждения сплава никель — хром без добавки (1) и совместно с бисульфатом графита (2) при  $i_k = 7 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$

$$C = \frac{i}{\partial E / \partial t}, \quad (3)$$

где  $i$  — катодная плотность тока,  $\text{A} \cdot \text{см}^{-2}$ ;  $E$  — потенциал, В;  $t$  — время, с.

Значения поляризационной емкости снижаются при переходе от «чистых» осадков сплава никель — хром к композиционным покрытиям (табл. 1). Этот эффект можно объяснить увеличением размеров двойного электрического слоя при вхождении в него частиц бисульфата графита.

Перенос дисперсной фазы к катоду может протекать как за счет перемешивания электролита, так и посредством адсорбции катионов металлов на поверхности частиц [2, 3]. Адсорбированные катионы участвуют в мостиковом связывании дисперсной фазы с катодной поверхностью [4, 12].

**Таблица 1.** Значения поляризационной емкости  $C \cdot 10^4$ ,  $\text{Ф} \cdot \text{см}^{-2}$  при электроосаждении сплава никель — хром и КЭП никель — хром — бисульфат графита

$i_k, \text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$	$C \cdot 10^4, \text{Ф} \cdot \text{см}^{-2}$	
	Никель — хром	КЭП никель — хром — бисульфат графита
20	5,0	4,3
30	5,9	4,9
40	7,0	5,3
50	8,0	6,4
60	23,0	9,0
70	43,0	14,0
80	53,0	21,0

Можно предположить, что ионы никеля и хрома, адсорбируются на поверхности частиц бисульфата графита, способствуя их продвижению к катоду и встраиванию в кристаллическую решетку растущего осадка.

Как было показано ранее [8, 9], включение дисперсных частиц в покрытие приводит к структурным изменениям металлической матрицы, что сказывается на эксплуатационных свойствах электролитического осадка. Существенное практическое значение имеют трибологические свойства металлических поверхностей и, в частности, коэффициент трения скольжения  $f$ . Для КЭП значения  $f$  снижаются по сравнению с «чистыми» осадками сплава никель — хром (табл. 2) независимо от плотности тока, при которой они были получены. Это связано с тем, что дисперсные частицы бисульфата графита, обладающие слоистой структурой, включаясь при электроосаждении в покрытия, выполняют функцию сухой смазки. Подобный эффект наблюдался и для КЭП на основе никеля [8, 9]. Вместе с тем, коэффициенты трения никелевых покрытий имеют меньшие значения, чем в случае сплавов никель — хром.

С ростом катодной плотности тока происходит увеличение микротвердости никель — хромовых покрытий (табл. 3), что обусловлено включением в осадки водорода и гидроксидов, ведущим к де-

**Таблица 2.** Коэффициенты трения скольжения  $f$  осадков сплава никель — хром, полученных при различной плотности катодного тока

$i_k, \text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$	10	20	30
Никель — хром	0,45	0,38	0,32
КЭП никель — хром — бисульфат графита	0,31	0,27	0,24

**Таблица 3.** Микротвердость  $H$ , МПа осадков сплава никель — хром, полученных при различной плотности катодного тока

$i_k, \text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$	10	20	30
Никель — хром	1852	3136	3606
КЭП никель — хром — бисульфат графита	1610	2247	3799

формированию и сжатию кристаллов. Снижение значений  $H$  для композиционных покрытий, полученных при 10 и 20  $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$ , связано с тем, что твердость дисперсной фазы ниже твердости металлической матрицы. Однако при 30  $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$  имеет место увеличение микротвердости КЭП никель — хром — бисульфат графита по сравнению со сплавом без дисперсной фазы. Очевидно, включение дисперсных частиц в сплав никель — хром при высоких плотностях тока способствует уплотнению осадка и формированию мелкокристаллических покрытий. Вероятно, при плотности тока 30  $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$  происходит обогащение изученных сплавов хромом, что приводит к увеличению их микротвердости по сравнению с покрытиями, полученными при 10 и 20  $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$ , независимо от наличия дисперсной фазы.

Таким образом, электрохимическим методом получены композиционные покрытия никель — хром — бисульфат графита. Установлено, что данные КЭП обладают улучшенными физико-механическими свойствами, по сравнению со сплавами никель — хром без дисперсной фазы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградов С. Н., Синенкова О. К. // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. № 10. С. 1638.
2. Сайфуллин Р. С. Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983. 304 с.

3. Антропов Л. И., Лебединский Ю. Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника, 1986. 200 с.
4. Сайфуллин Р. С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.
5. Сайфуллин Р. С., Абдуллин И. А. // Российский химический журнал. 1999. Т. 63. № 3—4. С. 63.
6. Целуйкин В. Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 3. С. 287.
7. Целуйкин В. Н. Электроосаждение композиционных покрытий, модифицированных наночастицами. Saarbrücken: LAP Lambert academic publishing, 2011. 232 с.
8. Целуйкин В. Н. // Трение и износ. 2010. Т. 31. № 5. С. 475.
9. Целуйкин В. Н., Василенко Е. А., Неверная О. Г. и др. // Трение и износ. 2011. Т. 32. № 4. С. 326.
10. Фиалков А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-пресс, 1997. 718 с.
11. Яковлев А. В., Забудьков С. Л., Финаенов А. И. и др. // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. № 11. С. 1761.
12. Гурьянов Г. В. Электроосаждение износостойких композиционных покрытий. Кишинев: Штиинца, 1985. 240 с.

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

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

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

*Целуйкина Галина Васильевна* — к.т.н., доцент кафедры «Технология электрохимических производств» Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета им. Ю. А. Гагарина

*Денисов Владимир Алексеевич* — ассистент кафедры «Машины и аппараты химических производств» Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета им. Ю. А. Гагарина

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

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

*Nevernay Olga G.* — PhD (Chem.), associate professor of Physical and Organic Chemistry Department, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University

*Tseluikina Galina V.* — PhD (Eng.), associate professor of Technology of Electrochemical Productions Department, Engels Institute of Technology (Branch), Saratov State Technical University.

*Denisov Vladimir A.* — assistant of Machinery and Equipment for the Chemical Industry Department, Engels Institute of Technology (Branch), Saratov State Technical University

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА УГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ И ИХ РОЛЬ В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

© 2012 М. Ю. Чайка, В. В. Новикова, Т. А. Кравченко, С. П. Стародубова

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

Поступила в редакцию 22.05.2012 г.

**Аннотация.** В результате электроосаждения на поверхности углеродного электрода сформированы частицы серебра различной степени дисперсности (95—190 нм). Процесс осаждения протекает по прогрессирующему механизму зародышеобразования. На модифицированном Ag/C-электроде исследована реакция электровосстановления молекулярного кислорода в водном растворе серной кислоты. Вследствие растворения частиц серебра при катодной поляризации и их реосаждения происходит возрастание степени заполнения подложки металлом и уменьшение размера частиц (36—58 нм). Реакция электровосстановления кислорода на более крупных частицах серебра, электроосажденных на углеродную подложку, преимущественно протекает по четырехэлектронному процессу, в то время как на частицах серебра меньшего размера превалирует двухэлектронный процесс.

**Ключевые слова:** электровосстановление кислорода, композитный электрод, серебро, наночастицы.

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению реакции электровосстановления молекулярного кислорода на дисперсных металлах определяется ее применением для решения многих практических задач, таких как разработка эффективных электрокатализаторов для водородно-кислородных топливных элементов, амперометрических датчиков, редокс-сорбентов для глубокого удаления кислорода и т. д. [1—4]. Создание эффективных электрокатализаторов на основе наночастиц серебра требует выбора носителя (полимерного, углеродного), обладающего высокой проводимостью и предотвращающего агломерацию частиц. Одним из важных вопросов является нестабильность металл-углеродных катализаторов, приводящая к растворению частиц и уменьшению площади поверхности металла, осажденного на углеродную подложку [5]. Кроме того, восстановление молекулярного кислорода на данных катализаторах является структурно-чувствительной реакцией, в которой существенную роль играет размер металлических частиц и концентрация различных кристаллографических активных центров [6].

В настоящей работе исследован процесс электроосаждения частиц серебра на поверхность

углеродной подложки и кинетические закономерности реакции электровосстановления молекулярного кислорода на композитном электроде.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили компактные серебряный и углеродный электроды, а также углеродный электрод с электроосажденными частицами серебра различной степени дисперсности. Электрохимические исследования выполнены в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата IPC-Compact. В качестве рабочего электрода использовали вращающийся дисковый электрод, изготовленный из спектрально чистого графита, или компактный серебряный электрод. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, вспомогательным — углеродный электрод. Рабочие электроды подготавливали к работе шлифованием на наждачной бумаге с размером зерна «0», обезжиривали этиловым спиртом и многократно промывали дистиллированной водой. Поверхность углеродных электродов стандартизировали циклированием в области потенциалов  $E$  от 1.3 В до  $-0.8$  В (н.в.э.) со скоростью развертки 100 мВ/с в течение 30 минут в деаэрированном аргоном 0.1 М растворе  $H_2SO_4$ .



Электроосаждение серебра выполняли в потенциостатических условиях при  $E = 0.15$  В из водного раствора  $2.2 \text{ mM AgNO}_3 + 1 \text{ M KCl} + 0.2 \text{ M NH}_4\text{OH}$ , деаэрированного аргонном, в котором серебро находится в виде аммиачного комплекса [7]. Размер  $d$  частиц серебра регулировали, изменяя время осаждения:  $t_{\text{осажд}} = 2 \text{ с} \text{ — } d = 95 \text{ нм}$ ;  $t_{\text{осажд}} = 5 \text{ с} \text{ — } d = 130 \text{ нм}$ ;  $t_{\text{осажд}} = 10 \text{ с} \text{ — } d = 190 \text{ нм}$ . Геометрическая площадь поверхности углеродного и серебряного электродов составляла  $S_c = 0.155 \text{ см}^2$  и  $S_{\text{Ag}} = 0.173 \text{ см}^2$ .

Микрофотографии электродов Ag/C получали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6380 LV с увеличением  $\times 25000$  и  $\times 50000$ .

Для исследования электровосстановления молекулярного кислорода на Ag/C-электродах применяли потенциодинамический метод. Поляризацию проводили в  $0.1 \text{ M}$  растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , предварительно насыщенном кислородом в течение 40 минут. Концентрация растворенного кислорода составляла  $1.3 \text{ ммоль/л}$ . Измерения проводились при температуре  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Все используемые растворы приготовлены из реактивов марки «х. ч.» Для определения порядка реакции электровосстановления молекулярного кислорода по ионам  $\text{H}^+$  использовали растворы серной кислоты с различным значением pH и постоянной ионной силой, в качестве фонового электролита использовали раствор сульфата натрия.

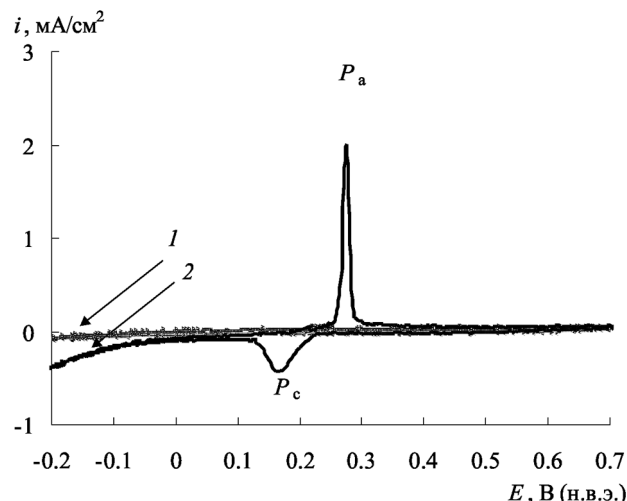
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Осаждение дисперсного серебра на поверхность углеродного электрода было выполнено при постоянном потенциале  $E = 0.15 \text{ В}$ , соответствующем потенциалу катодного пика  $E_{p_c}$  на циклической вольтамперной кривой (рис. 1). Для определения потенциала осаждения частиц серебра на углеродный электрод и выявления особенностей данного процесса был использован метод циклической вольтамперометрии. На представленной вольтамперограмме (рис. 1) присутствуют катодный пик  $P_c$ , соответствующий восстановлению комплексного иона серебра, образующегося в кислом растворе нитрата серебра [7]:



и анодный пик  $P_a$ , связанный с растворением осажденного серебра. В качестве потенциала осаждения серебра был выбран потенциал катодного пика  $E_{p_c}$ .

На рис. 2 а представлены токовые транзисты электроосаждения серебра, полученные при потенциале  $E_{p_c}$ , позволяющие установить кинетику



**Рис. 1.** Циклическая вольтамперограмма электроосаждения серебра на углеродный электрод в растворе  $2.2 \text{ mM AgNO}_3 + 1 \text{ M KCl} + \text{NH}_4\text{OH}$  ( $\text{pH} = 11$ ) (1) и фоновая кривая в отсутствие  $\text{AgNO}_3$  (2). Скорость развертки потенциала  $2 \text{ мВ/с}$

нуклеации и роста частиц серебра на углеродном электроде. Для описания зародышеобразования использовали модели мгновенной (2) и прогрессирующей (3) нуклеации [8]:

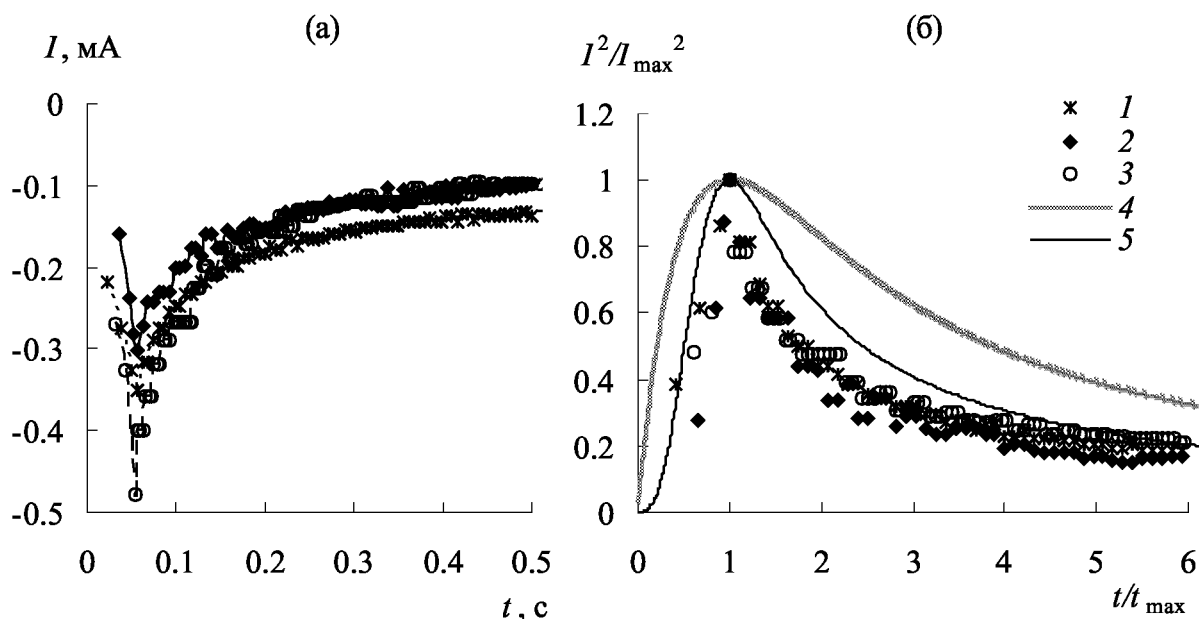
$$\frac{i^2}{i_{\text{max}}^2} = 1.9542 \left( \frac{t_{\text{max}}}{t} \right) \left[ 1 - \exp \left( -1.2564 \frac{t}{t_{\text{max}}} \right) \right]^2, \quad (2)$$

$$\frac{i^2}{i_{\text{max}}^2} = 1.2254 \left( \frac{t_{\text{max}}}{t} \right) \left[ 1 - \exp \left( -2.3367 \frac{t^2}{t_{\text{max}}^2} \right) \right]^2. \quad (3)$$

где  $i$  — плотность тока;  $t$  — время осаждения;  $i_{\text{max}}$  и  $t_{\text{max}}$  — плотность тока катодного максимума и время максимума соответственно.

Прогрессирующее зародышеобразование характеризуется быстрым ростом ядер на многих активных местах подложки, которые активируются в течение процесса электроосаждения, в результате поверхность электрода заполнена кластерами металла меньшего размера. В случае мгновенной нуклеации наблюдается медленный рост на небольшом количестве активных мест постоянного числа зародышей, при этом образуются довольно крупные частицы и степень заполнения ими поверхности невелика [8–10].

На рис. 2 б представлены транзисты электроосаждения частиц серебра в координатах  $(i/i_{\text{max}})^2 \text{ — } t/t_{\text{max}}$ . Также изображены теоретические кривые, рассчитанные по уравнениям (2) и (3). Видно, что для Ag/C-электродов механизм зародышеобразования — прогрессирующий. Вследствие прогрес-



**Рис. 2.** Начальные участки транзиевтов тока (а) и нормализованные транзиевтов тока (б) электроосаждения серебра на углеродный электрод в растворе 2.2 мМ AgNO<sub>3</sub> + 1 М КСl + 0.2 М NH<sub>4</sub>OH (рН = 11): 1 — 95 нм; 2 — 130 нм; 3 — 190 нм; 4 — процесс мгновенной нуклеации (теоретический); 5 — процесс прогрессирующей нуклеации (теоретический)

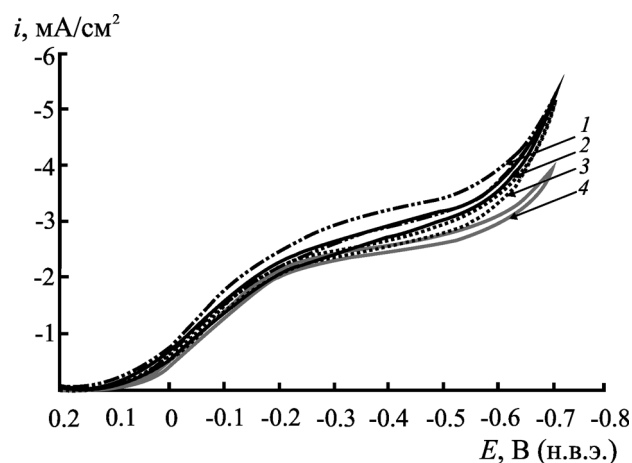
сирующего зародышеобразования поверхность углеродного электрода заполнена частицами серебра размером 95—190 нм.

На полученных композитных Ag/C-электродах изучали реакцию электровосстановления растворенного кислорода из 0.1 М водного раствора серной кислоты. Поляризационные кривые электровосстановления молекулярного кислорода на Ag/C-электродах с различной степенью дисперсности серебра представлены на рис. 3. Кривые восстановления кислорода на всех исследуемых материалах имеют положительный гистерезис, так как поверхность, катодно-очищенная от кислородсодержащих частиц, обладает большей катодной эффективностью. Все кривые характеризуются одной волной восстановления с четко выраженной областью предельного диффузионного тока. Наблюдается некоторое увеличение предельного тока на Ag/C-электроде по сравнению с углеродным электродом.

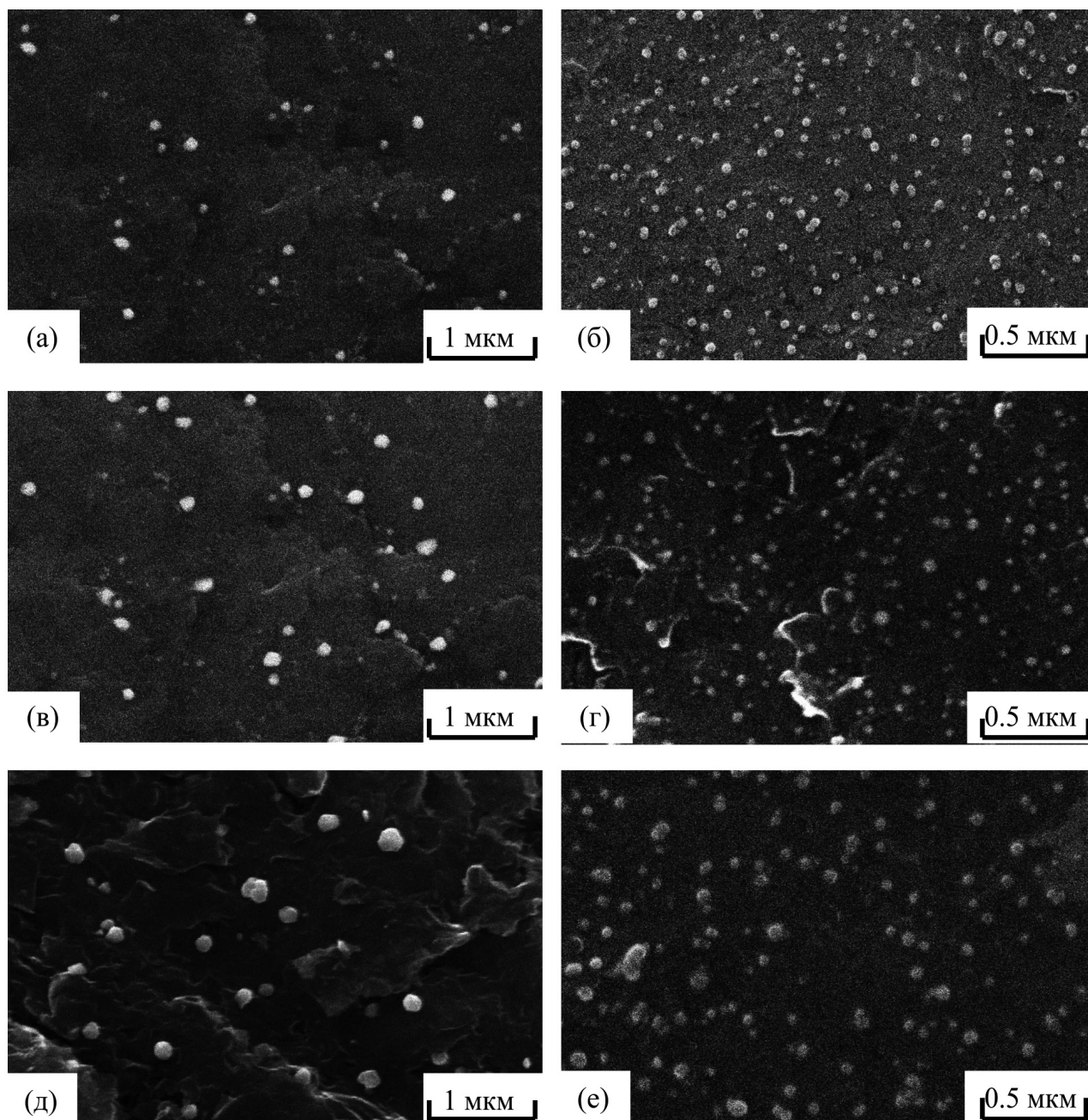
Морфологию поверхности полученных Ag/C-электродов анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) непосредственно после осаждения серебра ( $N = 0$ , рис. 4 а, в, д) и после нескольких циклов восстановления кислорода на них ( $N = 4$ , рис. 4 б, з, е), где  $N$  — число циклов восстановления кислорода. На основании полученных микрофотографий было установлено, что с увеличением времени осаждения возрастает

размер частиц, масса осажденного серебра и степень заполнения поверхности электрода частицами серебра (табл. 1).

В ходе катодного восстановления кислорода обнаружено, что распределение частиц по размерам смещается в сторону меньших размеров, одновременно сужаясь (рис. 5). Это может быть объяснено одновременным протеканием нескольких процес-



**Рис. 3.** Поляризационные кривые электровосстановления молекулярного кислорода в 0.1 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на Ag/C — электродах с различным размером частиц серебра  $d$ , нм: 1 — 190; 2 — 130; 3 — 95 и 4 — на углеродной подложке. Скорость развертки потенциала 2 мВ/с. Скорость вращения электрода  $\omega = 600$  об/мин



**Рис. 4.** Микрофотографии Ag/C — электродов с различным временем осаждения серебра  $t_{\text{осажд}}$  (с): а, б — 2; в, г — 5; д, е — 10.  $N = 0$  (а, в, д),  $N = 4$  (б, г, е), где  $N$  — число циклов электровосстановления кислорода

**Таблица 1.** Зависимость диаметра  $d$  частиц, массы осажденного на поверхность электрода серебра  $m$  и степени заполнения поверхности  $\theta$  частицами металла от времени осаждения  $t_{\text{осажд}}$

$t_{\text{осажд}}, \text{с}$	$m, \text{мкг}$	$d, \text{нм}$		$\theta, \%$	
	$N = 0$	$N = 0$	$N = 4$	$N = 0$	$N = 4$
2	$0.05 \pm 0.01$	$95 \pm 10$	$36 \pm 10$	$1.11 \pm 0.02$	$7.83 \pm 0.03$
5	$0.11 \pm 0.02$	$130 \pm 12$	$45 \pm 11$	$2.73 \pm 0.01$	$7.78 \pm 0.02$
10	$0.20 \pm 0.01$	$190 \pm 14$	$58 \pm 16$	$2.90 \pm 0.03$	$7.52 \pm 0.02$

сов: восстановление кислорода с образованием адсорбированных  $\text{OH}^-$ -ионов, взаимодействие последних с металлом, образование адсорбированных комплексов типа  $\text{MeOH}_{\text{адс}}$ , образование продуктов окисления и их восстановление, а также возможное растворение и диффузия в объем раствора [11—13].

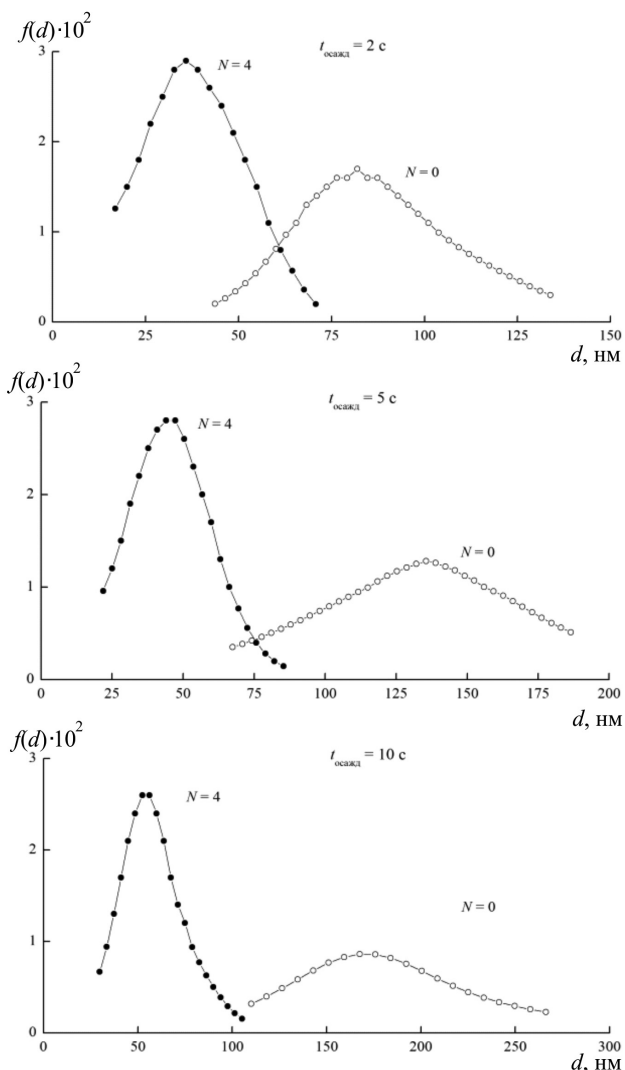
Вследствие растворения металла при катодной поляризации и его обратного осаждения на углеродную подложку, размер частиц серебра изменяется для 2 с осаждения от 95 нм до 36 нм, для 5 с — от 130 нм до 45 нм, а для 10 с — от 190 нм до 58 нм, при этом одновременно возрастает степень заполнения подложки металлом (табл. 1).

Начальные участки поляризационных кривых в полулогарифмических координатах имеют линейную зависимость, тангенс угла наклона которых составляет 0.112—0.138 В (табл. 2), что указывает на замедленное присоединение первого электрона в стадии переноса заряда [14, 15]:



При переходе от **Ag/C-электродов к серебряному электроду** и с уменьшением размера частиц серебра на Ag/C-электродах тафелевский наклон снижается, что возможно связано с каталитическим действием частиц серебра, электрохимически осажденных на углеродную подложку [16].

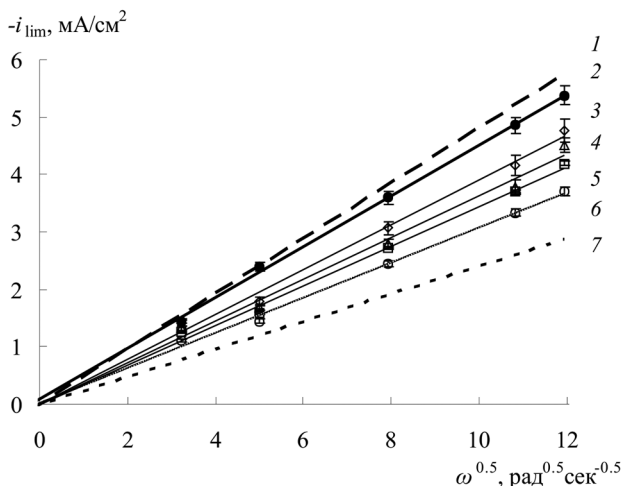
Наблюдаемое увеличение предельного тока электровосстановления кислорода на Ag/C-электроде по сравнению с углеродной подложкой, возможно, обусловлено возрастающим вкладом четырехэлектронного процесса в реакцию электровосстановления молекулярного кислорода [6], а также и увеличением истинной поверхности за счет дисперсных частиц серебра, электроосажденных на углеродную подложку (рис. 3) [17, 18]. Зависимость предельного тока реакции электровосстановления молекулярного кислорода  $i_{\text{lim}}$  от корня квадратного из скорости вращения  $\omega$  дискового электрода представлена на рис. 6. Линейная зависимость экстраполируется в начало координат. Это указывает, что наблюдаемый на поляризационных кривых предельный ток определяется внешней диффузией кислорода к поверхности электрода. Из величин наклонов прямых было рассчитано суммарное число электронов, участвующих в электродном процессе электровосстановления молекулярного кислорода по уравнению Левича (табл. 3):



**Рис. 5.** Функция распределения  $f(d)$  частиц серебра Ag/C — электродов по размерам  $d$  непосредственно после синтеза образцов ( $N = 0$ ) и после нескольких циклов электровосстановления кислорода на них ( $N = 4$ )

**Таблица 2.** Тафелевские наклоны  $dE/d\lg((i \cdot i_{\text{lim}})/(i_{\text{lim}} - i))$  на исследуемых электродах в 0.1 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ag — компактный серебряный электрод; С — углеродный электрод; Ag/C — углеродный электрод с электроосажденными частицами серебра

$dE/d\lg((i \cdot i_{\text{lim}})/(i_{\text{lim}} - i)), \text{ В}$				
Ag	Ag/C, $d = 95 \text{ нм}$	Ag/C, $d = 130 \text{ нм}$	Ag/C, $d = 190 \text{ нм}$	С
0.112	0.124	0.134	0.138	0.135

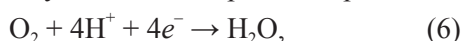


**Рис. 6.** Зависимость предельного тока  $i_{lim}$  электровосстановления молекулярного кислорода в 0.1 М растворе  $H_2SO_4$  от корня квадратного из скорости вращения  $\omega$  дискового электрода: 1 — четырехэлектронный механизм (теоретический); 2 — компактный серебряный электрод; 3 — Ag/C,  $d = 190$  нм; 4 — Ag/C,  $d = 130$  нм; 5 — Ag/C,  $d = 95$  нм; 6 — компактный углеродный электрод; 7 — двухэлектронный механизм (теоретический)

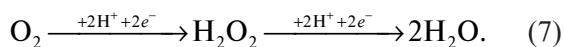
$$i_{lim} = 0.62zFD^{2/3}v^{-1/6}c_{\infty}\omega^{1/2}, \quad (5)$$

где  $i_{lim}$  — плотность предельного диффузионного тока;  $z$  — число электронов электродного процесса;  $F$  — постоянная Фарадея;  $D$  — коэффициент диффузии  $O_2$ ;  $v$  — вязкость раствора;  $\omega$  — скорость вращения электрода,  $c_{\infty}$  — объемная концентрация молекулярного кислорода.

Суммарный процесс восстановления кислорода происходит с участием четырех электронов:



который можно разбить на две двухэлектронные стадии [1, 19]:



Согласно данным табл. 3 электровосстановление кислорода на частицах серебра, осажденных на углеродную подложку, протекает по смешанному четырех — и двухэлектронному процессу. Для более крупных частиц серебра (190 нм) преобладает вклад четырехэлектронного процесса, который идет без накопления промежуточного продукта ( $H_2O_2$ ). Для частиц меньшего размера преобладает двухэлектронный процесс с накоплением  $H_2O_2$  [19]. Этому способствует дефектная структура частиц. При уменьшении размера частиц повышается доля атомов металла на ребрах и угловых участках кристаллической решетки в сравнении с поверхностью граней. Грани способствуют процессу с участием

четырёх электронов, а ребра и угловые участки — с двумя электронами [6].

Порядок реакции электровосстановления молекулярного кислорода на исследуемых электродных материалах по ионам водорода  $H^+$  ( $n$ ) был определен из зависимости плотности тока от различной концентрации  $c_i$  раствора серной кислоты при условии постоянства концентрации  $c'$  всех остальных компонентов, температуры  $T$ , давления  $P$  и потенциала  $E$  электрода (табл. 4):

$$\left( \frac{\partial \ln i}{\partial \ln c_i} \right)_{c', T, P, E} = n. \quad (8)$$

Для компактного серебра в кислой среде скорость восстановления кислорода не зависит от pH [20]. В случае углеродного электрода порядок по  $H^+$  составил  $0.25 \pm 0.01$ , а для Ag/C-электродов —  $0.49 \pm 0.01$ . Это свидетельствует о том, что на электроде с наночастицами серебра в стадии переноса заряда принимает участие ион  $H^+$ :



Порядок реакции по кислороду  $p$  при различной скорости вращения электрода можно определить из зависимости  $\lg i$  —  $\lg(1 - i/i_{lim})$  при использовании

**Таблица 3.** Число электронов  $z$ , участвующих в реакции электровосстановления молекулярного кислорода на исследуемых электродах. Раствор 0.1 М  $H_2SO_4$ . Ag — компактный серебряный электрод; C — углеродный электрод; Ag/C — углеродный электрод с электроосажденными частицами серебра

z				
Ag	Ag/C, d = 190 нм	Ag/C, d = 130 нм	Ag/C, d = 95 нм	C
3.7	3.2	3.0	2.8	2.5

**Таблица 4.** Кинетические порядки  $n$  по ионам водорода на исследуемых электродах.  $P(O_2) = 1$  атм. Скорость вращения электрода 1120 об/мин. Ag — компактный серебряный электрод; C — углеродный электрод; Ag/C — углеродный электрод с электроосажденными частицами серебра

E, В	n		
	Ag	C	Ag/C, d(Ag) = 190 нм
0.02	0.01	0.25	0.48
0.07	0.02	0.26	0.49

**Таблица 5.** Кинетические порядки  $p$  по кислороду на исследуемых электродах. Ag — компактный серебряный электрод; С — углеродный электрод; Ag/C — углеродный электрод с электроосажденными частицами серебра

Ag		С		Ag/C $d(\text{Ag}) = 190 \text{ нм}$	
$-E, \text{ В}$	$p$	$-E, \text{ В}$	$p$	$-E, \text{ В}$	$p$
0.3	1.32	0.10	0.99	0.05	1.12
0.8	1.21	0.20	1.18	0.15	1.02

потенциалов в смешаннодиффузионной области на основании соотношения [21]:

$$\lg i = \lg i_k + p \lg \left( 1 - \frac{i}{i_{\text{lim}}} \right), \quad (10)$$

где  $i_k$  — кинетический ток.

Найденный порядок реакции по молекулярному кислороду на исследуемых электродах составил 1 (табл. 5). Полученное значение порядка реакции по молекулярному кислороду свидетельствует о том, что в замедленной стадии присоединения первого электрона на исследуемых электродах принимает участие молекулярный кислород согласно (9).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электрохимическим осаждением на углеродную подложку сформированы частицы серебра. Обнаружено, что с увеличением времени осаждения возрастает масса осажденного серебра, размер частиц и степень заполнения поверхности электрода частицами серебра. Установлено, что процесс осаждения протекает по прогрессирующему механизму зародышеобразования, что приводит к образованию частиц серебра размером 95—190 нм. Наблюдаемый предельный ток реакции электровосстановления молекулярного кислорода на дисперсном серебре является диффузионным. В стадии присоединения первого электрона к молекуле кислорода принимает участие протон.

*Исследования поддержаны грантом РФФИ №11-08-00174\_a; РФФИ №10-08-00847.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багоцкий В. С., Некрасов Л. Н., Шумилова Н. А. // Успехи химии. 1965. Т. 34. Вып. 10. С. 1697—1720.
2. Гринберг В. А., Кулова Т. Л., Майорова Н. А. и др. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 1. С. 77—86.
3. Ван М., Ксу Кс., Гао Ж. и др. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 8. С. 975—979.
4. Крутяков Ю. А., Кудринский А. А., Оленин А. Ю. и др. // Успехи химии. 2008. Т. 77. Вып. 3. С. 242—269.
5. Ferreira P. J., La O' G. J., Shao-Horn Y. et al. // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. № 11. P. A2256—A2271.
6. Yang Y., Zhou Y. // J. Electroanal. Chemistry. 1995. V. 397. P. 271—278.
7. Ramirez C., Arce E. M., Romero-Romo M., et al. // Solid State Ionics. 2004. V. 169. P. 81—85.
8. Grujicic D., Pesic B. // J. Electrochimica Acta. 2002. V. 47. P. 2901—2912.
9. Lin Zhi-Bin, Xie Bu-Gao, Chen Jin-Shu, et al. // J. Electroanal. Chemistry. 2009. V. 633. P. 207—211.
10. Милчев А. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 6. С. 669—697.
11. Крейзер И. В., Маршаков И. К., Тутукина Н. М. и др. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 1. С. 28—30.
12. Маршаков И. К., Волкова Л. Е., Тутукина Н. М. и др. // Вестник ВГУ. 2005. № 2. С. 43—53.
13. Тарасевич М. Р., Андоралов В. М., Богдановская В. А. и др. // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 3. С. 285—290.
14. Красильщиков А. И. // Защита металлов. 1965. Т. 1. № 6. С. 611—622.
15. Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984. 253 с.
16. Гуэррини Е., Трасатти С. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 10. С. 1131—1140.
17. Томашов Н. Д. Коррозия металлов с кислородной депполяризацией. Акад. Наук СССР, 1947. 257 с.
18. Demarconnay L., Coutanceau C., Léger J.-M. // J. Electrochimica Acta. 2004. V. 49. P. 4513—4521.
19. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А. и др. Кинетика электродных процессов. М.: изд-во Московского университета, 1952. 319 с.
20. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
21. Кинетика сложных электрохимических реакций / Под ред. В.Е. Казаринов. М.: Наука, 1981. 312 с.

Чайка Михаил Юрьевич — к.х.н., с.н.с. кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: чайка@ricon.ru

Новикова Виктория Васильевна — аспирант кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: viktoriya.novikova.85@list.ru

Chayka M.Yu. — PhD (Chem.), senior researcher of Physical Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: чайка@ricon.ru

Novikova Victoria V. — the post graduate student of Physical Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: viktoriya.novikova.85@list.ru

*Кравченко Тамара Александровна* — д.х.н., профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: [krav@chem.vsu.ru](mailto:krav@chem.vsu.ru)

*Стародубова Светлана Павловна* — магистр кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, тел.: (473) 2208538, e-mail: [tssvetik@gmail.com](mailto:tssvetik@gmail.com)

*Kravchenko Tamara A.* — grand PhD (Chem.), professor of Physical Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: [krav@chem.vsu.ru](mailto:krav@chem.vsu.ru)

*Starodubova Svetlana P.* — master of Physical Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: [tssvetik@gmail.com](mailto:tssvetik@gmail.com)