

НОВЫЕ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКИ $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$

© 2011 Т. Г. Аминов, Г. Г. Шабунина, Е. В. Бушева

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

Поступила в редакцию 21.03.2011 г.

Аннотация. Синтезированы новые антиферромагнитные фазы на основе шпинельных твердых растворов $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$, где $x=0; 0,5; 3,5$ и 4. Экспериментально установлены их основные кристаллохимические и магнитные параметры: размеры элементарной ячейки, межатомные расстояния Cr–Cr, температуры Нееля, температуры замораживания спинов, эффективные магнитные моменты, парамагнитные температуры Кюри. Проведено обсуждение полученных результатов.

Ключевые слова: магнитные полупроводники, антиферромагнетик, спиновое стекло, метамагнетик.

ВВЕДЕНИЕ

Антиферромагнитные полупроводники из группы халькогенидных шпинелей хрома известны сравнительно давно. Последние вместе с монооксидом и халькогенидами европия являются классическими магнитными полупроводниками — материалами, для которых характерна сильная взаимосвязь электрических и магнитных свойств с участием электронов проводимости [1]. В 1989 году данное семейство пополнилось — был обнаружен флоренсовит [2], новый минерал $\text{Cu}^+[\text{Cr}_{1,5}^{3+}\text{Sb}_{0,5}^{5+}]\text{S}_4^{2-}\text{ZnCr}_2\text{S}_4$, относящийся к антиферромагнитным халькогенидным шпинелям, и это событие не прошло незамеченным.

Под его влиянием были проведены исследования родственных твердых растворов $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ ($x=0 \div 0,5$), показавшие, что тип упорядочения в образцах изменяется с составом от ферромагнитного ($x=0$) до антиферромагнитного ($x=0,5$) через промежуточную стадию спинового стекла [3—4]. Металлический характер проводимости тетрасульфида дихрома меди при этом меняется на полупроводниковый.

Полученные результаты стимулировали проведение новых работ, к примеру, данного исследования, посвященного анион-замещенным твердым растворам $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$ как перспективным антиферромагнитным полупроводниковым материалам. Актуальность подобных исследований обусловлена потребностями техники в новых магнитно-полупроводниковых функциональных материалах с достаточно высокими точками Кюри, что,

в общем, является необходимым условием широкого применения любых магнитных материалов [5].

Одним из путей решения подобных вопросов является создание посредством легирования в антиферромагнитном полупроводнике особых микрообластей с повышенным ферромагнитным порядком, которые с ростом концентрации лигатуры увеличивались бы в своих размерах вплоть до взаимного перекрывания, образуя высокотемпературный ферромагнитный бесконечный кластер [6—7]. Помимо практики, данный подход представляет значительный интерес для физической химии твердого тела, и, в частности, для выяснения природы спин-стеклообразного состояния и роли s - d -обмена в магнитных полупроводниковых материалах.

Антиферромагнетик $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($T_N \approx 23$ К), называемый иногда ради простоты флоренсовитом, обычно получают путем твердофазной реакции как крайний состав твердых растворов $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ при замещении сурьмой хрома в структуре ферромагнитной квазиметаллической шпинели CuCr_2S_4 ($T_C=367$ К). Расчетная граница образования твердого раствора для модели катионного распределения: $\text{Cu}^+[\text{Cr}_{1+x}^{3+}\text{Cr}_{1-2x}^{4+}\text{Sb}_x^{5+}]\text{S}_4^{2-}$ лимитируется исчезновением четырехвалентного хрома при значении $x=0,5$, что соответствует составу флоренсовита. Следует отметить, что этот результат может указывать на наличие в материале односторонней области гомогенности.

С точки зрения физики магнитных явлений синтез флоренсовита крайнего состава твердого

раствора $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ ($x=0,5$) можно рассматривать, как изоморфное диамагнитное разбавление ферромагнетика CuCr_2S_4 . В случае малых значений x магнитные свойства $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ описываются простым диамагнитным разбавлением CuCr_2S_4 . Однако при дальнейшем росте x происходит разрушение дальнего ферромагнитного порядка, и твердые растворы переходят в микромагнитное состояние кластерного спинового стекла. В них наблюдаются размытие фазового перехода, нелинейная зависимость обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$, уменьшение парамагнитной температуры Кюри. По достижении предельного разбавления размеры антиферромагнитно взаимодействующих между собой кластеров резко уменьшаются, и твердый раствор $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ при $x=0,5$ становится антиферромагнетиком с $T_N \approx 23$ К и $\theta = -180$ К.

В $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ крайние составы $x=0$ и $0,5$ являются однородными магнетиками, но их твердые растворы представляет собой неупорядоченные магнетики, в которых атомы разного сорта случайным образом размещены в узлах кристаллической решетки. Хаотическое расположение магнитных атомов вызывает флуктуации как величины, так и знака обменных взаимодействий между ними. Поэтому магнитная структура таких неупорядоченных веществ типа $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ часто оказывается более сложной, чем в случае магнитно упорядоченных систем.

Настоящее исследование посвящено антиферромагнитным анион-замещенным твердым растворам $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$, где крайними составами являются флоренсовит $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_4$ и селеношпинель $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Se}_4$, которые, в принципе, должны быть однородными магнетиками. Последнее утверждение нуждается в экспериментальном подтверждении, так как практическая однородность магнитного материала часто зависит от присутствия неконтролируемых дефектов и отклонения состава от стехиометрии, связанных с чистотой исходных веществ и термодинамическими условиями синтеза. Что же касается твердых растворов $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$, то они неоднородны по определению и для подобных неупорядоченных систем из 5-компонентов вполне можно ожидать усложнения магнитной структуры или новых свойств по сравнению с магнитно однородными образцами. Сказанное подтверждается, например, исследованием анион-замещенных твердых растворов $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$, где обнаружена сильная нелинейная зависимость магнитного момента и температуры Кюри от состава [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При синтезе новых антиферромагнитных фаз на основе анион-замещенных твердых растворов $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$ в качестве исходных веществ использовали элементы: порошкообразные медь (99,9%) и хром (99,9%) фирмы Koch Light, сурьму (99,999%), селен осч 17-3 (99,999%), серу осч 16-5 (99,9999%). На рис. 1—4 и в табл. 1 представлены результаты исследования твердых растворов $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$, полученных методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 560—600 °С в течение 10—17 суток.

Контроль фазового состава полученных поликристаллических образцов осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы снимали на установках ДРОН-1 и Rigaku, Cu-K α излучение, Ni-фильтр. Межплоскостные расстояния исследуемых образцов сравнивали с эталонными в системе Cu-Cr-Sb-S-Se, а также с данными картотеки JCPDS. Уточнение параметра решетки для кубической сингонии осуществляли методом наименьших квадратов с помощью специально составленной программы. Однофазными при условиях опыта были составы с $x=0; 0,5; 3,5$ и 4 .

Измерения магнитных свойств образцов были проведены в МТЦ СО РАН на СКВИД-магнетометре MPMS Quantum Design в интервале температур 5—300 К и магнитных полях до 10 кЭ. Температурные зависимости намагниченности измеряли в слабом (50 Э) и сильном (10 кЭ) полях при охлаждении в поле и без поля.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ в поле $H=10$ кЭ образцов $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$, где $x=4,0$ (1), $3,5$ (2), $0,5$ (3) и 0 (4). Значения парамагнитных температур Кюри θ_p , найденные экстраполяцией прямолинейной части кривой $\chi^{-1}(T)$ до ее пересечения с осью температур, приводятся в табл. 1. Как видно из таблицы, величины θ_p изменяются от $\theta_p = -104$ К ($x=0$) до $\theta_p = +34,8$ К ($x=4$), при этом скорость изменения парамагнитной температуры с составом $\Delta\theta_p/\Delta x$ для интервала $x=0 \div 4$ равна $34,7$ (К/ат.Х). Если же рассматривать каждый состав по отдельности, то изменение величины $\Delta\theta_p/\Delta x$ для интервала $x=0 \div 0,5$ будет $59,2$ (К/ат.Х), для интервала $x=0,5 \div 3,5$ будет $15,5$ (К/ат.Х) и для интервала $x=3,5 \div 4$ будет $125,6$ (К/ат.Х).

Таблица. 1. Магнитные и кристаллохимические параметры твердых растворов $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$

№ п/п	Состав (x)	Параметр решетки (Å)	Расстояния Cr–Cr (Å)	Магнитный момент (μB)	Парамагнитная т-ра Кюри (К)	Температуры магнитных переходов T_N и T_f (К)
1	0	10,010	3,539	3,77	-104	$T_N=21$
2	0,5	10,044	3,551	3,69	-74,4	$T_N=24$ $T_f=37$
3	3,5	10,419	3,683	3,98	-28	$T_N=29$ $T_f=40$
4	4,0	10,492	3,709	3,81	+34,8	$T_N=30$ $T_f=47$

Здесь просматриваются две тенденции. Во-первых, зависимость $\Delta\theta_p/\Delta x=f(x)$ проходит через минимум, то есть парамагнитная температура Кюри изменяется с концентрацией наиболее быстро у крайних составов. Во-вторых, изменение θ_p с составом $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$ в положительном направлении имеет тенденцию к ускорению с ростом величины x , связанной с замещением атомов серы атомами селена.

Последний факт объясняется характером и величиной магнитного взаимодействия ионов Cr^{3+} с шестью его ближайшими соседями, которое в сильной степени зависит от размера диамагнитного аниона. В самом деле, именно размер диамагнитного аниона является главным фактором, определяющим расстояние между ионами Cr^{3+} . Как видно из таблицы, эти расстояния в полученных твердых растворах $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$ с ростом концентрации селена от $x=0$ до $x=4$ увеличиваются от 3,539 Å до 3,709 Å.

При анализе результатов магнитных измерений обычно берут в расчет два параметра: параметр J_1 , который отвечает за антиферромагнитный прямой обмен между ионами $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$, и параметр J_2 , отвечающий за ферромагнитный 90-градусный сверхобмен $\text{Cr}^{3+}-\text{X}-\text{Cr}^{3+}$ через диамагнитный анион. С возрастанием расстояния между ближайшими соседями Cr^{3+} при переходе от аниона O^{2-} к аниону S^{2-} и далее к аниону Se^{2-} параметр J_1 уменьшается быстрее, чем параметр J_2 , поэтому суммарный интеграл J в этом ряду будет менять знак, превращаясь из антиферромагнитной константы в ферромагнитную. Соответственно, как видно из таблицы, в интервале составов $x=3,5 \div 4$ изменяется знак парамагнитной температуры Кюри θ_p , величина которой определяется суммой обменных взаимодействий, имеющих место в кристалле.

Здесь, однако, важно указать, что независимо от знака и величины θ_p все исследованные составы $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$ однозначно являются антифер-

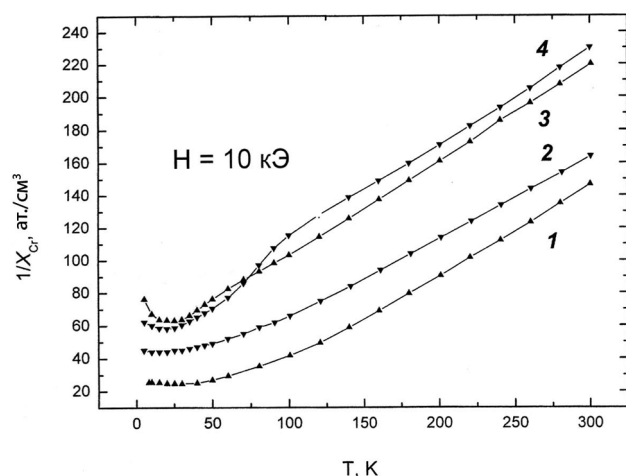


Рис. 1. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости в поле $H=10$ кЭ твердых растворов $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$, где $x=4,0$ (1), 3,5 (2), 0,5 (3) и 0 (4)

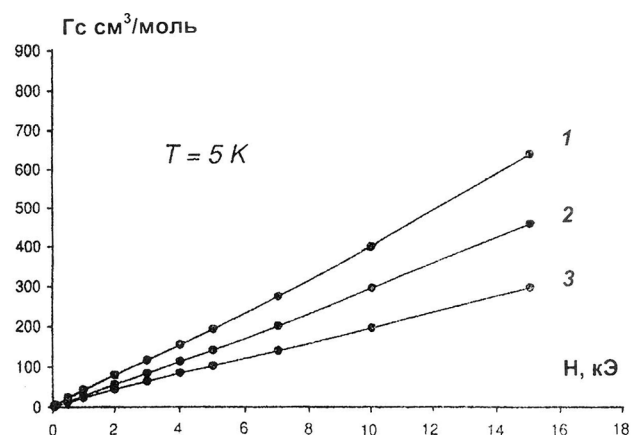


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности при $T=5$ К твердых растворов $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$, где $x=4,0$ (1), 3,5 (2) и 0,5 (3)

ромагнетиками. Это подтверждается, например, линейным характером полевой зависимости намагниченности образцов $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$, где $x=4,0$ (1), 3,5 (2) и 0,5 (3), измеренных при температуре $T=5$ К (рис. 2). К сожалению, магнитная структура исследуемых соединений, в том числе флоренсовита, до сих пор не установлена. Возможно, что этот материал обладает антиферромагнитной структурой, близкой к шахматной. Но также не исключено, что в данном соединении имеет место более сложная магнитная структура, в которой преобладают антиферромагнитные взаимодействия.

В пользу последнего предположения свидетельствуют температурные зависимости прямой и обратной магнитных восприимчивостей в поле $H=10$ кЭ образцов $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$, снятые при охлаждении без поля и в поле. Почти все указанные кривые в интервале температур от 50 до 250 К имеют выраженный релаксационный характер, и в них наблюдается температурный гистерезис, затрудняющий определение величины θ_p с достаточной точностью. Значение парамагнитной температуры Кюри поэтому сильно зависит от направления проводимого измерения: при подъеме или снижении температуры. В таблице представлены значения θ_p , полученные на образцах, охлажденных без поля, при подъеме температуры. Этим фактом, помимо выбранного температурного интервала проводимых измерений, объясняется пониженная, по сравнению с данными других авторов [9], величина θ_p для состава $x=0$. Тем не менее практически все значения эффективных магнитных моментов, рассчитанные из константы Кюри, оказались очень близкими к теоретическому моменту $3,87 \mu_B$ иона Cr^{3+} в невырожденной d^3 -электронной конфигурации с суммарным спином $S=3/2$, изменяясь от 3,69 до 3,98 μ_B для интервала составов $x=0 \div 4$.

Эксперимент, таким образом, свидетельствует о различном характере концентрационной зависимости для эффективного магнитного момента и парамагнитной температуры при полном замещении атомов серы во флоренсовите на атомы селена. Для объяснения этого результата надо учитывать два фактора, а именно: конкуренцию тепловой и магнитной энергии, отражаемую законом Кюри, и антиферромагнитную природу исследуемых соединений. Независимость магнитного момента от состава твердого раствора говорит о приоритете первого фактора, положенного в основу уравнения Ланжевена, и незначительном влиянии второго

фактора, связанного с обменными антиферромагнитными взаимодействиями, на величину $\mu_{\text{эфф}}$. Или ход зависимости $\chi^{-1}(T)$ при $T=100 \div 250$ К. Тем не менее, с ростом содержания серы в образцах усиливаются отрицательные обменные взаимодействия подобно тому, как при снижении температуры в системе возникают антиферромагнитные кластеры, которые потом, укрупняясь и контактируя один с другим, образуют бесконечный антиферромагнитный кластер — магнитоактивную фазу. Как видно из таблицы, баланс в образцах положительных и отрицательных взаимодействий находит свое адекватное отражение в концентрационном поведении парамагнитной температуры Кюри.

Бесконечный антиферромагнитный кластер — исследуемую магнитоактивную фазу — иногда удобно рассматривать как матрицу, содержащую конечные кластеры другой природы. Такая ситуация изображена на рис. 3 и 4, где представлены температурные зависимости намагниченности в слабом (50 Э) и сильном (10 кЭ) магнитном полях образцов $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$ с $x=4,0$ (1), 3,5 (2) и 0,5 (3). Тонкими вертикальными линиями на рис. 3 показаны

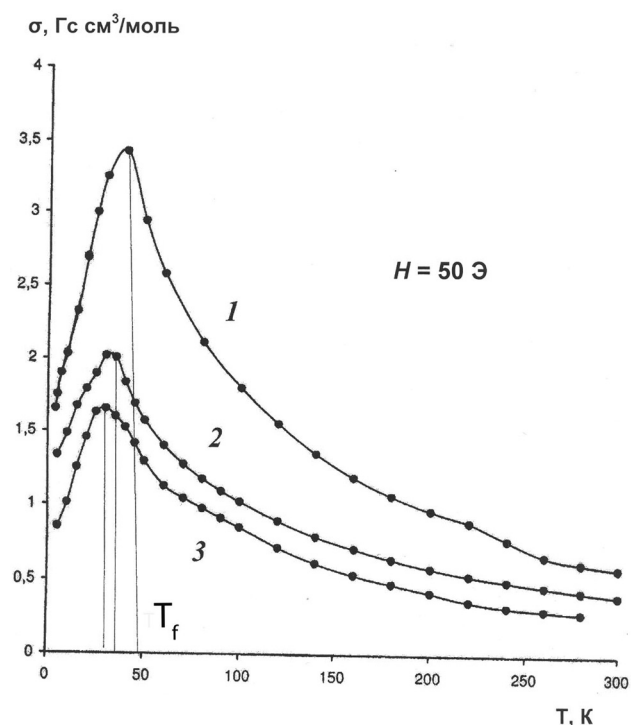


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности в слабом магнитном поле $H=50$ Э твердых растворов $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$, где $x=4,0$ (1), 3,5 (2) и 0,5 (3). Тонкими вертикальными линиями показаны температуры перехода в спин-стекольное состояние (T_f), равные 47 К (для $x=4,0$), 40 К (для $x=3,5$) и 37 К (для $x=0,5$)

температуры перехода в локальное состояние спинового стекла (T_f), равные 47 К (для $x=4,0$), 40 К (для $x=3,5$) и 37 К (для $x=0,5$). Такие состояния обычно возникают в образце, когда нарушена стехиометрия, присутствуют антиструктурные или другие кластеризующиеся дефекты. Наконец, это могут быть отдельные кластеры матричного антиферромагнетика, не вошедшие в бесконечный кластер и ведущие себя суперпарамагнитно в силу нескомпенсированности магнитных моментов малой антиферромагнитной частицы.

Проблема, часто встречающаяся и тесно связанная с изложенной ситуацией, состоит в том, что пики антиферромагнитного и локального спин-стекольного переходов обычно близко располагаются друг от друга вплоть до частичного или полного перекрытия. В таких случаях для разделения переходов иногда дополнительно проводят эксперименты с использованием переменного измерительного поля. В нашем случае для решения проблемы оказалось достаточным проведения опытов в сильном магнитном поле (рис. 4). Как видно из этого рисунка, пики зависимостей $\sigma(T)$ в поле $H=10$ кЭ сильно размыты, что свойственно для спин-стекольного состояния и не свойственно для антиферромагнетика (если он не метамагнетик). Антиферромагнетик на рисунке идентифицируется по низкотемпературному спаду намагниченности, а спин-стекольный переход — совмещением графиков $\sigma(T)$, снятых в сильном и слабом магнитных полях. Стрелками на рис. 4 отмечены температуры T_f перехода в состояние спинового стекла в слабом поле $H=50$ Э, равные 47 К (для $x=4,0$), 40 К (для $x=3,5$) и 37 К (для $x=0,5$).

Температуры Нееля, представленные на рис. 4 и таблице, — это важнейшие характеристики антиферромагнетика, связанные с переходом материала в магнитно упорядоченное состояние. Чаще всего T_N определяют по характерному пику на температурной зависимости прямой или обратной восприимчивости. Размытость этих пиков, которая видна на рис. 4 для всех анион-замещенных составов, за исключением $x=0$, говорит о магнитной неоднородности исследуемых рентгеновски однофазных образцов. Это вполне естественное явление, так как критерий магнитной однородности требует, чтобы одинаковые магнитные атомы находились в эквивалентных атомных узлах правильной кристаллической решетки. Между тем наши образцы, будучи твердыми растворами двух, хоть и близких, но разных ферромагнитных веществ, представляют собой простейшие неупорядоченные магнетики, в

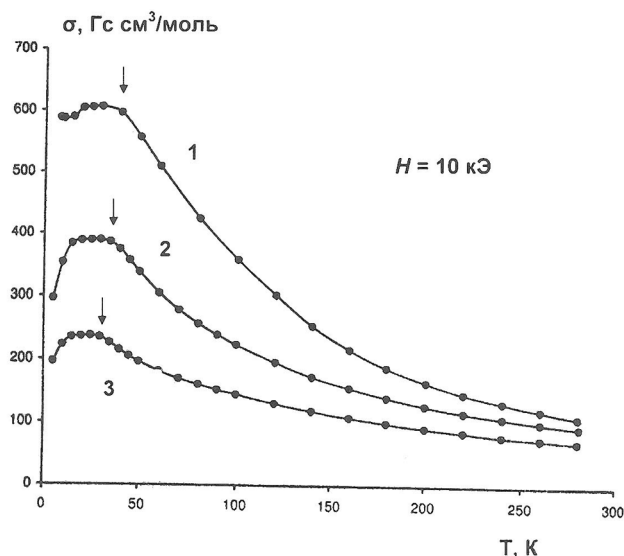


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности в сильном магнитном поле $H=10$ кЭ твердых растворов $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$, где $x=4,0$ (1), 3,5 (2) и 0,5 (3). Стрелками показаны температуры перехода в спин-стекольное состояние (T_f) при $H=50$ Э, равные 47 К (для $x=4,0$), 40 К (для $x=3,5$) и 37 К (для $x=0,5$)

которых атомы разного сорта случайным образом размещены в узлах кристаллической решетки. Как говорилось выше, лишь состав с $x=0$ по отсутствию размытия пика на кривой $\sigma(T)$, а также отсутствию локальных спин-стекольных пиков, удовлетворяет критерию однородного магнетика. Состав с $x=4$, который в принципе должен был бы быть похож на состав с $x=0$, по-видимому, в настоящей партии нестехиометричен. В общем же полученные в работе экспериментальные результаты убедительно свидетельствуют о возможности мягкого регулирования магнитных свойств флоренсовита при получении материала с заданным набором рабочих свойств.

Авторы выражают благодарность академику В. М. Новоторцеву за полезные советы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проект № 09-03-00645) и Фонда Президента Российской Федерации по поддержке ведущих научных школ (НШ-8503.2010.3) и целевых программ фундаментальных исследований Президиума РАН и ОХНМ РАН.

ВЫВОДЫ

Синтезированы шпинельные твердые растворы $\text{CuCr}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$, где $x=0; 0,5; 3,5$ и 4, и измерены их магнитные свойства в интервале температур 5—300 К. Установлено, что все исследованные

образцы являются антиферромагнетиками, подчиняющимися закону Кюри в интервале температур 100—250 К с эффективными магнитными моментами от 3,69 до 3,98 магнетона Бора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Метфессель З., Маттис Д.* Магнитные полупроводники. М.: Мир, 1972.
2. *Калинин В. А., Осипенко М. С., Ольшанский А. В. и др.* // ЖВМО. 1989. № 1. С. 729—732.
3. *Арбузова Т. И., Смоляк И. Б., Аминов Т. Г. и др.* // ФТТ. 1996. Т. 38. № 4. С. 1195—1207.

4. *Арбузова Т. И., Аминов Т. Г., Бушева Е. В. и др.* // Изв. АН СССР. Неорг. Мат. 2000. Т. 36 № 2. С. 164—168.
5. *Иванов В. А., Аминов Т. Г., Новоторцев В. М. и др.* // Изв. АН. Сер. Хим. 2004. № 11. С. 2255.
6. *Нагаев Э. Л.* // Успехи физических наук. 1996. Т. 166. № 8. С. 833—858.
7. *Nagaev E. L.* // Physics Reports. 2001. V. 346. P. 387—531.
8. *Королева Л. И.* // ЖЭТФ. 1994. Т. 106. Вып. 1(7). С. 280—296.
9. *Кеслер Я. А., Королева Л. И., Михеев М. Г. и др.* // Изв. АН СССР. Неорг. Мат. 1993. Т. 29. № 1. С. 115—116.

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

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

Шабунина Галина Георгиевна — к.х.н., с.н.с., Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН); тел.: (495) 9543841, e-mail: shabunina@igic.ras.ru

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

Бушева Елена Владимировна — к.х.н., с.н.с., Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН); тел.: (495) 9543841, e-mail: aminov@igic.ras.ru

Busheva Elena V. — PhD (chemistry), senior scientific employee, Institute of General and Inorganic Chemistry RAS; tel.: (495) 9543841, e-mail: aminov@igic.ras.ru

ТЕРМОСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК СЕЛЕНИДА СВИНЦА

© 2011 В. М. Баканов¹, З. И. Смирнова¹, Х. Н. Мухамедзянов¹,
Л. Н. Маскаева^{1,2}, В. Ф. Марков^{1,2}

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

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

Поступила в редакцию 07.02.2011 г.

Аннотация. Определены режимы и параметры термосенсибилизации пленок селенида свинца, осажденных из этилендиамин-ацетатной системы в температурном диапазоне 523—698 К. Выявлено влияние на величину фотоэлектрических характеристик пленок времени и температуры обработки, содержания компонентов реакционной смеси, добавки иодида аммония. Термообработка в воздушной атмосфере сопровождается образованием кислородсодержащих фаз PbO , $PbSeO_3$, $4PbO \cdot PbSeO_3$ и значительным изменением морфологии пленок. Глобульный агломерационный характер частиц свежесозаженных слоев приобретает блочную структуру со средним размером кристаллитов 770 нм.

Ключевые слова: химическое осаждение, пленка, селенид свинца, термосенсибилизация.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы термического окисления поликристаллических слоев селенида свинца лежат в основе формирования фотоприемников и источников ИК-излучения, работающих в области 2—5 мкм, как при комнатной температуре, так и при охлаждении.

Осажденные из этилендиамин-ацетатной смеси пленки $PbSe$ [1] не обладают выраженными фоточувствительными свойствами. Анализ литературных данных [2—5] показал, что при отжиге пленок селенида свинца в кислородсодержащей атмосфере происходит ряд физико-химических процессов, приводящих к упорядочению их структуры, изменению фазового состава и электрофизических характеристик. При этом они приобретают фоточувствительность. По мнению многих исследователей [2, 6—9], одним из основных факторов, ответственных за изменение фотоэлектрических свойств полупроводниковой фазы, является вхождение кислорода за счет его диффузии по поверхности слоя, межфазным границам и в объем зерен, а также образования кислородсодержащих фаз. Отмечено [9], что существует связь между кинетикой изменения свойств слоев и процессами образования оксидных фаз. В работах [10—13] рассмотрены несколько механизмов термического окис-

ления селенида свинца в зависимости от природы легирующей примеси. Включение кислорода в пленку происходит путем образования в слое различных кислородсодержащих фаз PbO , $PbSeO_3$, $2PbO \cdot PbSeO_3$, $4PbO \cdot PbSeO_3$, $Pb(HSeO_3) \cdot nH_2O$ [14—16].

Механизм действия кислорода связан с формированием в запрещенной зоне $PbSe$ акцепторных уровней и оптимизацией концентрации основных носителей.

В качестве основной технологической операции для обеспечения фоточувствительности слоев $PbSe$ в большинстве случаев используется термическое окисление (термообработка или отжиг) на воздухе. Температура отжига обычно составляет 593—723 К [13]. Кинетика образования кислородсодержащих фаз свинца зависит не только от условий отжига, но и от состава используемых исходных слоев, их стехиометрии, примесных включений. В поликристаллических слоях $PbSe$ и пленках на его основе, толщина которых составляет 0,3—3,0 мкм, анализ закономерностей процессов окисления может представлять весьма сложную задачу, так как кислород не только вступает в химическую реакцию с селенидом свинца, но и диффундирует по границам зерен и внутрь зерна на различную глубину. Соотношение этих процессов во многом

зависит от температуры, так как они имеют существенно различающиеся энергии активации. Увеличение температуры интенсифицирует как реакцию взаимодействия кислорода с селенидом свинца, так и диффузию кислорода по границам зерен и внутрь их. Поскольку полупроводниковый материал имеет различную толщину, то уровень окисления зависит от времени выдержки при заданной температуре отжига, т.е. диффузионный фронт может оказаться неоднородным по глубине. Итогом являются различные представления о роли кислорода в возникновении фоточувствительности в термоокисленных слоях селенида свинца. Коротко процитируем наиболее интересные из них.

В работе [17] по результатам термообработки при 643 К участие кислорода в фотопроводимости сведено к образованию локализованных центров, выступающих ловушками для неосновных носителей. Пространственное распределение кислорода в пленке PbSe по глубине неоднородно [8]. В поверхностных слоях кристаллитов содержится PbSeO₃, а по мере удаления от поверхности кислородсодержащие фазы концентрируются только на границах зерен, что не может не повлиять на фотоэлектрические характеристики. По данным [12], термообработанные при 693 К пленки PbSe за счет участия оксидных фаз характеризуются сменой типа проводимости (с «*n*» на «*p*») и более низкой концентрацией основных носителей $8,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (для исходных образцов $1,3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Считается, что оптимальной с точки зрения обеспечения высоких фотоэлектрических характеристик PbSe является концентрация «дырок» на уровне $(3—4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [13]. Важную роль в оптимизации уровня фоточувствительности пленок PbSe возможно играют также процессы рекристаллизации, протекающие при термообработке. Считается [6], что оптимальной с точки зрения достижения высокого уровня фотоответа пленок является сетчатая перколяционная структура, в которой границы трех смежных зерен находятся под углом 120 градусов друг к другу. В этом случае наблюдается минимум механических напряжений в слое из-за взаимного уравновешивания сил, а, следовательно, более низкие собственные шумы.

До настоящего времени при организации отжига пленок халькогенидов экспериментально подбирались вид добавок, обеспечивающих высокую фоточувствительность слоев к ИК-излучению, атмосфера, температура и продолжительность процесса. Какие-либо надежные физико-химические обоснования выбора легирующих добавок и пара-

метров термосенсибилизации селенида свинца в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы — исследование состава и морфологии исходных слоев PbSe и определение оптимальных условий термообработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез пленок селенида свинца осуществлялся на предварительно обезжиренные диэлектрические подложки из этилендиамин-ацетатных реакционных смесей, в состав которых входили следующие компоненты: ацетат свинца (II), этилендиамин, ацетат аммония, селеномочевина, сульфит натрия, йодид аммония, при температуре 308—353 К [1]. Осаждение пленок проводилось в реакторах из молибденового стекла объемом 100 мл, который помещался в нагретый до необходимой температуры термостат марки «Ultra-Thermostat U-10».

Термическая обработка синтезированных пленок проводилась на воздухе в печах СНОЛ 1.6·2.5·1 (СНОЛ 1.6·2.0·0.8). Отжиг пленок осуществлялся в температурном диапазоне 523—723 К. Точность поддержания температуры в зоне размещения образцов составляла ± 2 К.

Рентгеновские исследования выполняли на дифрактометрах ДРОН-УМ1 в CuK_α -излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Съемка велась при комнатной температуре в интервале углов 2θ от 20 до 80 градусов в режиме пошагового сканирования с шагом 0.02 градуса и временем накопления сигнала в точке 5 с. Уточнение структурных параметров синтезированных пленок PbSe проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программы FULLPROF [18].

Электронно-микроскопические исследования и состав пленок выполнены с помощью растрового электронного микроскопа Scanning Electron Microscope HOL JSM-6720 с энергодисперсионным рентгеновским анализатором при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Измерение фотоэлектрических характеристик пленок и фотоприемников проводилось в соответствии с ГОСТ 17782—79 на специально разработанной измерительной установке УФИ-1, а также на измерительном стенде К.54.410 (производство завода «Кварц», г. Черновцы). В качестве источника излучения в последней использовалось АЧТ 573 К с облученностью в плоскости измерения $9 \cdot 10^{-5} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$. Частота модуляции излучения изменялась от 400 до 1200 Гц. Напряжение смещения устанавливалось в зависимости от геометрических размеров фоточувствительного элемента от 3 до $50 \text{ В} \cdot \text{мм}^{-1}$.

Для выполнения электрофизических измерений полупроводниковых слоев на их поверхность наносились электрохимическим методом никелевые контакты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свежеосажденные образцы пленок PbSe из этилендиамин-ацетатной ванны [1] не имели фототклика при облучении видимым светом и инфракрасными лучами. Несомненно, что фотоэлектрические характеристики полупроводникового материала в значительной степени зависят от основных параметров термообработки (температура и продолжительность процесса).

Для поиска условий отжига, обеспечивающих получение требуемых пороговых фотоэлектрических характеристик полупроводниковых пленок, темнового сопротивления и вольт-ваттной чувствительности, а также низких собственных шумов испытывались четыре различных режима термообработки в воздушной атмосфере:

1. нагрев до заданной рабочей температуры с последующим медленным остыванием вместе с отключенной печью;

2. нагрев до заданной рабочей температуры, выдержка при этой температуре с последующим медленным остыванием вместе с отключенной печью;

3. нагрев до заданной рабочей температуры, помещение подложки с пленкой, выдержка при этой температуре и извлечение из печи по истечении заданного времени отжига;

4. помещение образцов в печь, нагретую до заданной рабочей температуры, с последующим медленным остыванием вместе с отключенной печью.

На рис. 1 приведены кривые изменения омического сопротивления пленок PbSe при проведении отжига по режиму № 3 от времени выдержки образцов при следующих рабочих температурах: 523, 623, 673 К.

Рисунок свидетельствует о выраженной взаимозависимости температуры отжига и его продолжительности на темновое сопротивление образцов. Так, обработка при 523 К требует длительной выдержки пленки PbSe в печи. Даже через 3,5 часа отжига темновое сопротивление R_T образцов составило ~ 10 МОм/□. Повышение температуры отжига до 673 К приводит к резкому снижению темнового сопротивления до 1—2 МОм/□ уже в течение первых 20 минут нагрева. Однако дальнейшее выдерживание при этой температуре способ-

ствует такому же резкому росту омического сопротивления как результат переокисления образца, т.е. интенсивного образования кислородсодержащих продуктов. При рабочей температуре 623 К (кривая 2) обеспечивается более плавное снижение и рост R_T от продолжительности отжига, что обуславливает лучшую управляемость процессом отжига полупроводникового материала.

Темновое сопротивление при использовании отжига пленок PbSe по режиму № 1 при нагревании печи от 623 К снижается до 1—2 МОм/□. Близкие результаты были получены, когда образец устанавливали в уже нагретую до 643 К печь (режим № 4) с последующим медленным остыванием с печью. Однако при этом наблюдалось существенное увеличение шумов.

Следует сказать, что фотоотклик пленок PbSe к источнику ИК-излучения, соизмеримый с собственными шумами, возникает при нагреве выше 523—553 К и продолжительности отжига 40—50 минут.

На рис. 2 приведено изменение вольт-ваттной чувствительности отожженных образцов пленок PbSe, установленных в уже нагретую до 648, 673, 698 К печь с последующим их медленным остыванием (режим № 4).

Эти зависимости имеют выраженный максимум fotocувствительности, который увеличивается с повышением температуры отжига от 648 до 698 К при одновременном снижении продолжительности процесса термообработки. Из рисунка можно сделать вывод о том, что повышение температуры отжига способствует с одной стороны получению более чувствительных пленок, а с другой — зна-

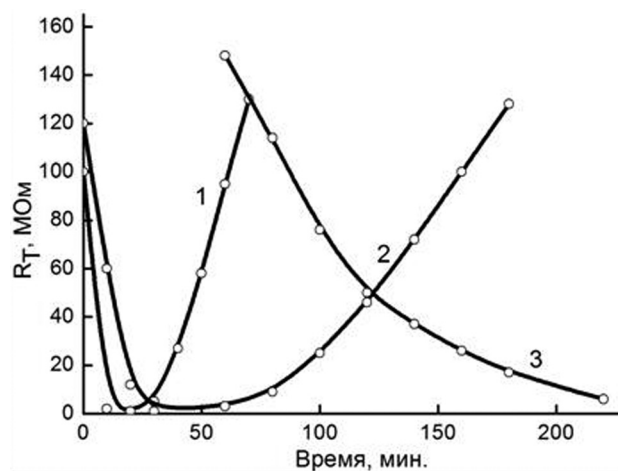


Рис. 1. Изменение омического сопротивления пленок PbSe при проведении отжига по режиму № 3 от времени выдержки образцов при рабочих температурах: 673 К (1), 623 К (2), 523 К (3)

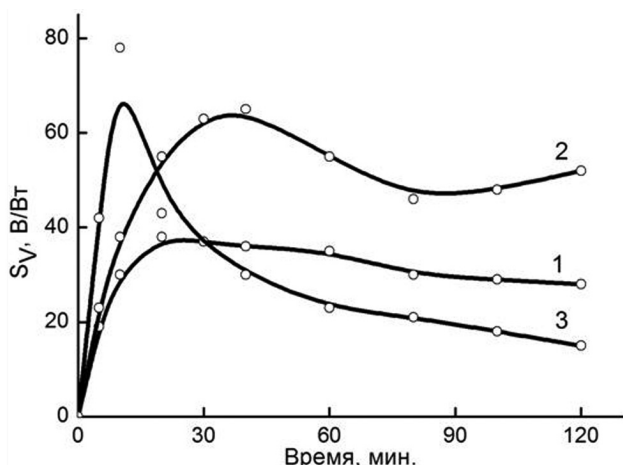


Рис. 2. Изменение вольт-ваттной чувствительности отожженных образцов пленок PbSe при рабочих температурах: 648 К (1), 673 К (2), 698 К (3). Режим термообработки — № 4

чительно уменьшает время выдержки образца при рабочей температуре для достижения максимума фотоответа.

Обнаруженная взаимозависимость температуры отжига и продолжительности процесса для достижения высоких фотоэлектрических характеристик позволяет проводить варьирование одного параметра при стабилизации другого. Но остается вопрос, в каких пределах это возможно. По-видимому, неприемлемы как низкая температура с большим временем термообработки, не обеспечивающая требуемой фоточувствительности пленок, так и высокая температура в исследуемом интервале с малой продолжительностью отжига, ухудшающая контролируемость процесса и приводящая к возрастанию шумов в полупроводниковом слое. Оптимальными при отжиге на воздухе слоев PbSe толщиной 0,7—0,9 мкм в зависимости от режима термообработки являются температуры от 648—673 К.

Заметим, что оптимальная температура в каждом конкретном случае подбирается индивидуально и во многом зависит от толщины полупроводникового слоя. Это наглядно видно из рис. 3, где представлены зависимости темнового сопротивления пленок PbSe от концентрации соли ацетата аммония и селеномочевины, используемых в реакционной смеси при синтезе. Образцы пленок селенида свинца медленно нагревали до 678 К с последующим медленным остыванием слоев вместе с печью (режим № 1). Установленная асимблатная зависимость темнового сопротивления термообработанных слоев от содержания комплексобра-

зующего агента ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$) и халькогенизатора CSeN_2H_4 обусловлена тем, что увеличение концентрации ацетата аммония в реакционной смеси уменьшает толщину пленки PbSe, в то время как повышение концентрации селеномочевины способствует ее росту. Процесс окисления и образования кислородсодержащих фаз в тонких пленках при отжиге, распространяясь по глубине, охватывает большую долю кристаллитов по сравнению с более толстыми слоями за счет диффузии кислорода по всему объему слоя. Кроме того, практически постоянное содержание кислорода в объеме при уменьшении массы материала приводит к его более интенсивному окислению, особенно в приповерхностных слоях.

Рентгенограммы пленок PbSe, отожженной при температуре 693 К и для сравнения свежесозданной, показаны на рис. 4. Наблюдаемые дифракционные отражения на рентгенограммах обеих пленок заметно уширены. Уширение дифракционных отражений может быть обусловлено следующими причинами: малым размером областей когерентного рассеяния (или, в первом приближении, малым размером кристаллитов), возникновением в образце напряжений и микродеформаций. Размер областей когерентного рассеяния, определяемый из уширения отражений, может соответствовать размеру кристаллитов, но может также отражать субмолекулярную структуру и характеризовать среднее расстояние между дефектами упаковки или эффективный размер мозаичных блоков и т. д. [19].

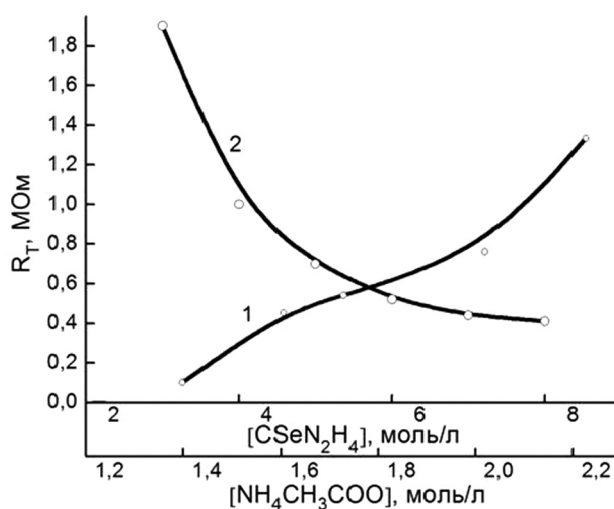


Рис. 3. Зависимости изменения темнового сопротивления термообработанных при 678 К пленок PbSe от концентраций селеномочевины (1) и соли ацетата аммония (2). Режим термообработки — № 1

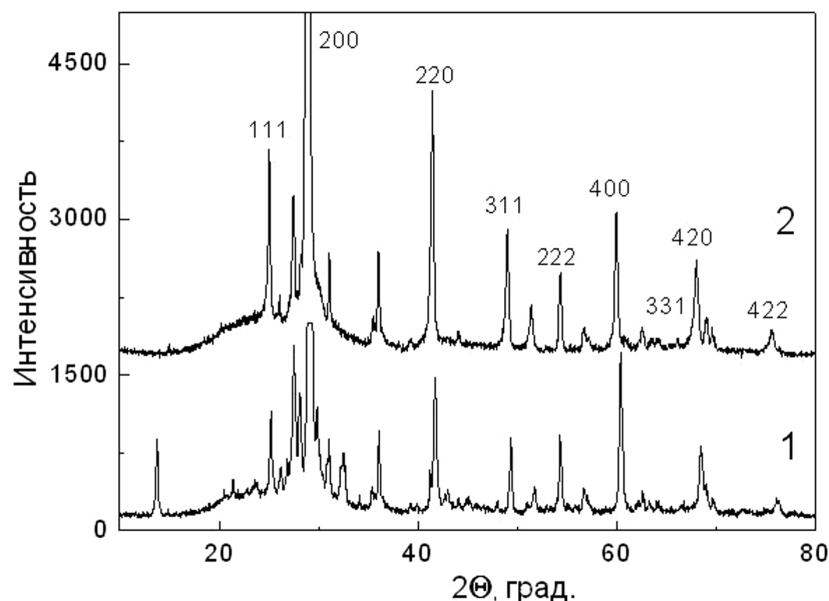


Рис. 4. Рентгенограммы пленок селенида свинца PbSe: подвергнутой термическому окислению при 693 К (1) и свежесажженной (2)

Размерный и деформационный вклады в уширение физического профиля дифракционных отражений можно выделить методом Вильямсона-Холла [20—22], построив зависимость приведенного уширения $\beta^*(2\theta)$ от длины вектора рассеяния s как линейную функцию. Приведенное уширение определяется как $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta)\cos\theta]/\lambda$, где $\beta(2\theta)$ — величина физического уширения, измеренная в углах 2θ , а $s = [2\sin\theta]/\lambda$, где λ — длина волны рентгеновского излучения. Наклон зависимости $\beta^*=f(s)$ характеризует величину микродеформаций в образце, а размер зерен можно рассчитать, экстраполируя зависимость $\beta^*(s)$ на значение $s = 0$. В общем случае средний размер области когерентного рассеяния или размера кристаллита определяют по формуле Дебая-Шеррера [19]:

$$\langle D \rangle = 1/\beta^*(2\theta), \quad (1)$$

На рис. 5 представлены зависимости приведенного уширения $\beta^*(2\theta)$ от длины вектора рассеяния s для исходной и термообработанной пленки селенида свинца.

Анализ рисунка показывает, что в свежесажженной пленке PbSe микронапряжения выше (угол наклона зависимости $\beta^*(2\theta) = f(\sin\theta)$). Их величина составляет $s = 0,88 \pm 0,05\%$. После термического окисления величина микронапряжений уменьшается до $0,69 \pm 0,05\%$. Известно, что в кристаллических материалах микронапряжения уменьшаются с нагревом. Это означает, что отжиг пленки влияет на источник микронапряжений. Расчет средней

величины кристаллитов, формирующих слои селенида свинца, показал, что их размер уменьшается от 1027 нм (исходное состояние) до 770 нм (для термически окисленных при 693 К).

Методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программы FULLPROF был определен период кристаллической решетки свежесажженного PbSe $a = 0,61610(7)$ нм и пленки селенида свинца после отжига при 693 К $a = 0,61246(5)$ нм. После отжига пленка селенида

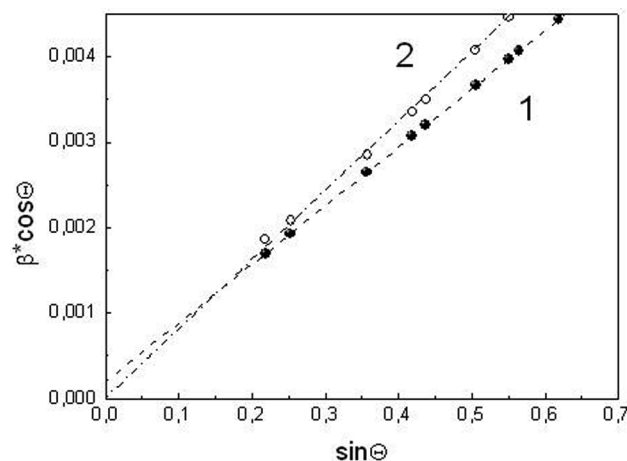


Рис. 5. Зависимости приведенного уширения дифракционных отражений от величины вектора рассеяния. Пленка селенида свинца, подвергнутая отжигу при 693 К (1); 2 — свежесажженная пленка селенида свинца. Прямыми показана линейная аппроксимация зависимости $\beta^*=f(s)$

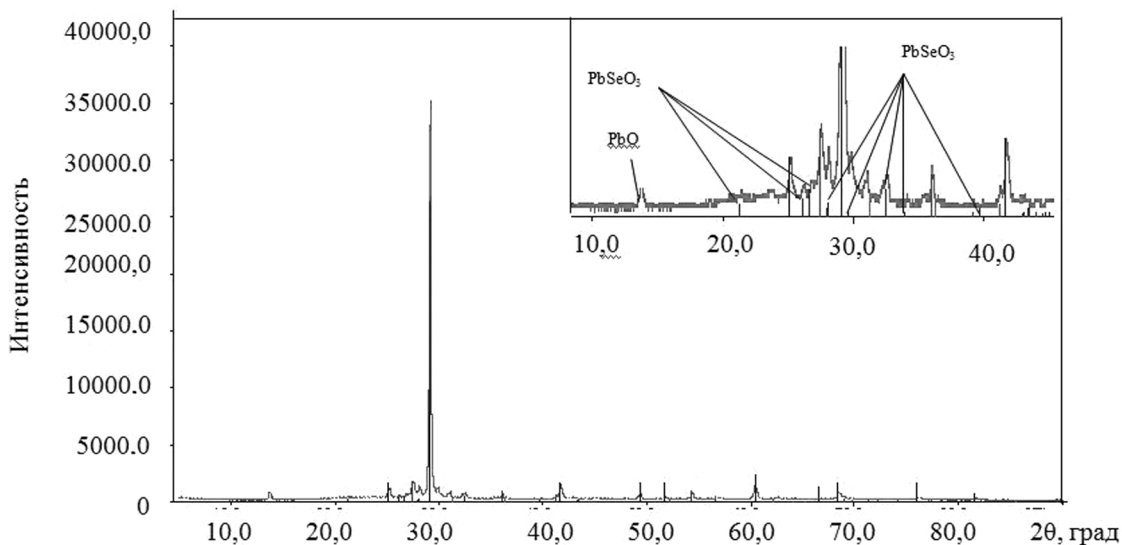
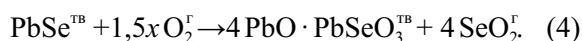
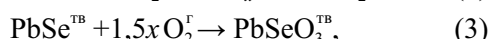


Рис. 6. Рентгенограмма пленки селенида свинца PbSe, подвергнутой термическому окислению при 693 К. Отмечены идентифицированные фазы PbO, PbSeO₃

свинца имеет период решетки примерно на 0,00364 нм меньше. Для выяснения причин наблюдаемых изменений периода решетки был проведен фазовый анализ дифрактограмм, позволяющий оценить возможность образования новых соединений. Если при анализе рентгенограммы свежесозданной пленки была обнаружена только кубическая фаза со структурой B1, характерная для селенида свинца, то в процессе отжига слоя PbSe наряду с указанными рефлексами, как видно из рис. 6, появились линии, относящиеся к фазам оксида свинца PbO, селенита свинца PbSeO₃, а также соединения 4PbO · PbSeO₃. Стоит также отметить, что наблюдается снижение интенсивностей рефлексов (111), (220), (311), (220), растет лишь интенсивность отражения грани (400).

Известно [23, 24], что в системе Pb — Se — O возможны образования множества оксидных фаз: PbSeO₃, PbO_x, 4Pb₂O · PbSeO₃, 2Pb₂O · PbSeO₃, PbSeO₄, SeO₂ и др. Анализ фазовых диаграмм в температурном диапазоне 473—873 К показывает [25], что наиболее вероятными из них являются PbO_x, PbSeO₃, 2Pb₂O · PbSeO₃ и 4Pb₂O · PbSeO₃. Процесс их образования может быть представлен следующими реакциями:

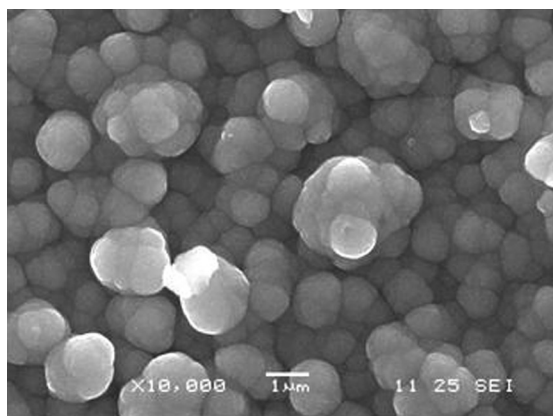


Наиболее выгодно образование PbSeO₃^{TB} по реакции (3), а также через промежуточную стадию по реакции (2).

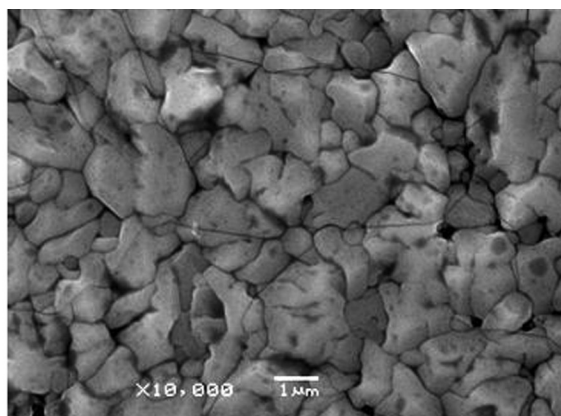
При низких температурах отжига (< 573 К) селенит свинца еще не образует совершенную кристаллическую структуру и может находиться в аморфном состоянии. По данным работы [26] селенит свинца при отжиге PbSe образуется в широком температурном диапазоне 573—873 К. Его содержание определяется не только временем термообработки, но и зависит от вида и концентрации ряда примесных атомов: кадмия, висмута, олова. Интенсивность линий PbSeO₃ убывает по мере повышения температуры отжига и образования окисселенитных фаз. Отсюда можно сделать вывод о том, что с увеличением температуры обработки пленок селенида свинца, имеет место эволюционный характер изменения их состава и микроструктуры, связанный с последовательным образованием и количеством рассматриваемых фаз.

На рис. 7 приведены микрофотографии свежесозданной и подвергнутой термическому окислению при 663 К пленки PbSe с использованием режима № 1. Их сравнение убедительно демонстрирует протекание процесса рекристаллизации пленок при этих температурных условиях. Глобульный характер свежесозданных слоев сменился на неоднородные по форме и размерам микрокристаллические образования, пленка уплотнилась и приобрела блочный внешний вид. Найденный средний размер кристаллитов практически совпадает с результатами обработки рентгеновских дифрактограмм по величине уширения рефлексов (770 нм).

Влияние сенсibilизирующей добавки на фотоэлектрические свойства пленок селенида свинца



a



б

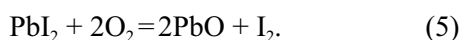
Рис. 7. Микрофотография пленки свежесозданной (*a*) и термообработанной (*б*) при 663 К

и выбор оптимальной температуры отжига показаны на рис. 8, где изображены температурные зависимости вольт-ваттной чувствительности слоев, синтезированных из реакционных смесей с различным содержанием йодида аммония NH_4I .

Из рисунка видно, что присутствие в реакционной смеси NH_4I способствует фотосенсибилизации селенида свинца, однако изменение концентрации йодида аммония в реакторе требует корректировки рабочей температуры отжига. При этом изменяется и уровень фотоответа пленок к излучению.

В связи с этим можно предположить принципиально иное протекание процессов образования оксидных фаз и рекристаллизации слоя селенида свинца. Йод, диффундируя из объема микрокристаллов к поверхности пленки, образует на межзеренных границах соединение PbI_2 с температурой плавления 685 ± 1 К [27], которое может принимать активное участие в перекристаллизации пленки, ускоряя этот процесс в системе жидкость-кристалл.

Кроме того, йод может играть роль катализатора, стимулируя образование оксиселенитных фаз: $4\text{Pb}_2\text{O} \cdot \text{PbSeO}_3$ и $2\text{Pb}_2\text{O} \cdot \text{PbSeO}_3$. По данным [27] температура их образования в присутствии добавок йода на 100 К ниже по сравнению с пленками, не содержащими йода. Это объясняется тем, что при атмосферном давлении термодинамически разрешен процесс образования оксидов свинца по реакции:



В свою очередь оксиды свинца являются промежуточными фазами, на основе которых происходит образование оксиселенитов свинца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определены режимы и параметры термосенсибилизации пленок селенида свинца, осажденных из этилендиамин-ацетатной системы, в температурном диапазоне 523—698 К. Для слоев толщиной 0,7—0,9 мкм оптимальной является температура 648—673 К.

2. Выявлено влияние на величину фотоэлектрических характеристик пленок времени и температуры обработки, содержания компонентов реакционной смеси (селеномочевины, ацетата аммония), также добавки йодида аммония, способствующей увеличению величины фотответа.

3. Термообработка селенида свинца в воздушной атмосфере сопровождается образованием кислородсодержащих фаз PbO , PbSeO_3 , $4\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$ и значительным изменением морфо-

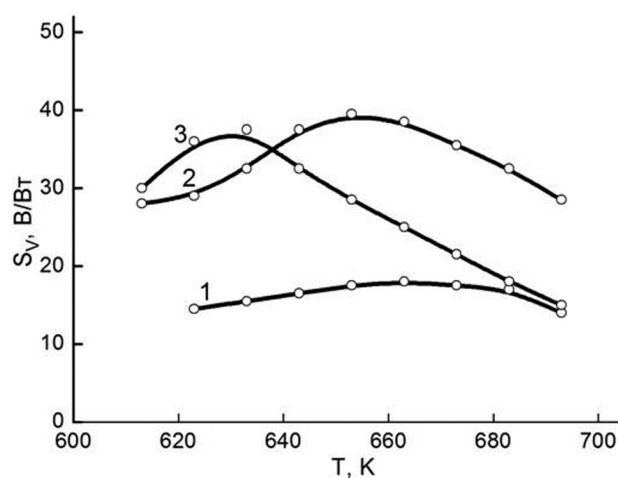


Рис. 8. Температурные зависимости вольт-ваттной чувствительности PbSe , синтезированного из реакционных смесей с содержанием йодида аммония моль/л: $1,0 \cdot 10^{-2}$ (1), $1,6 \cdot 10^{-2}$ (2), $3,0 \cdot 10^{-2}$ (3)

логии пленок. Глобульный агломерационный характер частиц свежесажженных слоев приобретает блочную структуру со средним размером кристаллитов 770 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миронов М. П., Курсанов А. Ю., Маскаева Л. Н. и др. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 19. № 2. С. 1—9.
2. Поповкин Б. А., Ковба Л. М., Зломанов В. П. и др. // ДАН СССР. 1959. Т. 129. № 4. С. 809—812.
3. Зломанов В. П., Тананаева О. И., Новоселова А. В. // Журн. неорган. химии. 1961. Т. 6. В. 12. С. 2753—2757.
4. Серов И. Н., Иошт М. А., Коцеев С. В. и др. // Микросистемная техника. 2004. № 8. С. 17—20.
5. Gautier C. Combon-Muller V., Averous V. // Appl. Surf. Sci. 1999. V. 141. P. 157—163.
6. Раренко И. М., Гавриленко Н. В., Грабко В. С. и др. // Надежность микроэлектронных схем и элементов: сб. Киев: Наукова думка, 1982. С. 101—119.
7. Войтович Г. Д., Давыдов М. С., Иванов А. И. и др. // Оптико-механ. пром. 1966. № 12. С. 9—12.
8. Гамарц А. Е., Лебедев В. М., Мошников В. А. и др. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 10. С. 1195—1198.
9. Голубченко Н. В., Мошников В. А., Чеснокова Д. Б. // Изв ВУЗов. Материалы электронной техники. 2005. № 1. С. 23—25.
10. Голубченко Н. В., Мошников В. А., Чеснокова Д. Б. // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 3. С. 464—478.
11. Спивак Ю. М. Анализ фотоприемных монокристаллических и поликристаллических слоев на основе халькогенидов свинца методами атомно-силовой микроскопии. Автореферат диссертации канд. ф.-м. наук / Ю. М. Спивак. Санкт-Петербург. 2008. 23 с.
12. Ильин В. А., Петров А. А. Писаревский М. С. // Петербург. журн. электроники. 2001. № 4. С. 93—100.
13. Томаев В. В., Чернышова И. В., Тихонов П. А. // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 6. С. 883—889.
14. Верцнер В. Н., Тихомиров Г. П., Давыдов М. С. и др. // Изв. АН СССР. Серия физическая. 1963. Т. 27. № 9. С. 1228—1231.
15. Китаев Г. А., Протасова Л. Г., Косенко В. Г. и др. // Изв. РАН. Неорган. Мат. 1993. Т. 29. № 7. С. 1017—1018.
16. Ильин В. И. // ФТП. 1970. Т. 4. В. 3. С. 31—34.
17. Буткевич В. Г., Бочков В. Д., Глобус Е. Р. // Прикладная физика. 2001. № 6. С. 66—112.
18. Rietveld H. M. // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. P. 65—71.
19. Кутайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкодисперсных и аморфных тел. М.- Л.: Гос. изд. технико-теорет. лит-ры, 1952. 588 с.
20. Hall W. H. // Proc. Phys. Soc. London. 1949. Sect. A. V. 62. Part 11. № 359A. P. 741—743.
21. Hall W. H., Williamson G. K. // Proc. Phys. Soc. London. 1951. Sect. B. V. 64. Part 11. № 383 B. P. 937—946.
22. Williamson G. K., Hall W. H. // Act. Met. 1953. V. 1. № 1. P. 22—31.
23. Зломанов В. П., Новоселова А. В. // ДАН СССР. 1961. Т. 247. № 3. С. 607—609.
24. Пашинкин А. С., Спивак М. М. // Неорган. Мат. 1988. Т. 27. № 8. С. 1332—1337.
25. Голубченко Н. В., Иошт М. А., Мошников В. А. и др. // Тезисы докладов Первой Всероссийской конференции “Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах”. ФА-ГРАН-2002. Воронеж. 2002. С. 165.
26. Гамарц, Е. М., Голубченко Н. В., Мошников В. А. и др. // Материалы электронной техники. 2003. № 4. С. 25—32.
27. Голубченко Н. В., Мошников В. А., Мошников В. А. и др. // Неорган. Мат. 2006. Т. 42. № 9. С. 1040—1049.

Баканов Василий Михайлович — аспирант, Уральский федеральный университет; тел. (919) 390-7592, e-mail: bakanov-evo@mail.ru

Bakanov Vasilii M. — post-graduate student, Ural Federal University; tel.: (919) 390-7592, e-mail: bakanov-evo@mail.ru

Смирнова Зинаида Игоревна — аспирант, Уральский федеральный университет; тел.: (343) 375-9318, e-mail: hironsoleil@mail.ru

Smirnova Zinaida I. — post-graduate student, Ural Federal University; tel.: (343) 375-9318, e-mail: hironsoleil@mail.ru

Мухамедзянов Хафиз Науфалевич — зав. лаб., к.т.н., Уральский федеральный университет; тел.: (343) 375-9318, e-mail: newage@isnet.ru

Muhamedzyanov Hafiz N. — Head. Lab., Ph.D, Ural Federal University; tel.: (343) 375-9318, e-mail: newage@isnet.ru

Маскаева Лариса Николаевна — профессор, д.х.н., Уральский федеральный университет; тел.: (343) 375-9318, e-mail: mln@e-sky.ru

Maskaeva Larisa N. — professor, PhD, Ural Federal University; tel.: (343) 375-9318, e-mail: mln@e-sky.ru

Марков Вячеслав Филипович — зав.каф., профессор, д.х.н., Уральский федеральный университет; тел.: (343) 375-9318, e-mail: v.f.markov@ustu.ru

Markov Vyacheslav F. — Head of Department, professor, PhD, Ural Federal University; tel.: (343) 375-9318, e-mail: v.f.markov@ustu.ru

СТРУКТУРА ГЕТЕРОГРАНИЦЫ Ga₂Se₃ — Si(100)

© 2011 Н. Н. Безрядин, Ю. В. Сыноров, Г. И. Котов, С. В. Кузубов

Воронежская государственная технологическая академия, пр-т Революции 19, 394036 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 01.09.2011 г.

Аннотация. Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована гетерограница Ga₂Se₃-Si(100), сформированная напылением в квазизамкнутом объеме из независимых источников галлия и селена. Предварительная обработка кремниевой подложки в потоке Ga с целью удаления естественного оксида позволяет получать монокристаллические эпитаксиальные пленки Ga₂Se₃. Установлены технологические параметры процесса, когда на микродифракционных изображениях появляются «видимые» плоскости Ga₂Se₃ (110) и (310), присутствие которых свидетельствуют о реконструкции поверхности Si(100) по типу (2×1) или c(4×2).

Ключевые слова: гетероструктура, селенид галлия, кремний, реконструкция поверхности, граница раздела.

ВВЕДЕНИЕ

При формировании гетероструктур типа П'П (где П' — тонкая пленка полупроводника, отличающаяся по составу от материала подложки П) особое внимание уделяется однотипности кристаллической структуры и близости параметров решеток контактирующих материалов. Наряду с близостью термических коэффициентов расширения (ТКР) это условие должно определять как возможность получения эпитаксиальных монокристаллических пленок второй фазы (П'), так и более близкие к идеальным электрофизические характеристики гетероструктуры [1—2]. Понятен интерес исследователей к гетероструктурам на основе кремния, являющегося основным материалом современной микро- и наноэлектроники. Отвечает выше отмеченным требованиям система Ga₂Se₃—Si (для Si: ТКР — 2,33·10⁻⁶ К⁻¹, параметр решетки — 0,543 нм; для Ga₂Se₃ — 9·10⁻⁶ К⁻¹ и 0,542 нм, соответственно; тип кристаллической решетки для обеих полупроводников — сфалерит). В работе [3] представлены результаты исследования гетероструктуры Ga₂Se₃ — Si (n- и p-типа), полученных по методике [4] в квазизамкнутом объеме (КЗО) с «горячими стенками» соиспарением из независимых источников. Получаемые этим способом пленки Ga₂Se₃ представляют собой крупноблочные поликристаллы с точной ориентацией блоков вдоль оси текстуры. Однако при повороте образца вокруг оси текстуры дифракционная картина не изменяется, что свидетельствует об отсутствии преиму-

щественной азимутальной ориентации блоков. Причем ось текстуры пленок Ga₂Se₃ не зависит от ориентации Si подложки. Полагая, что ориентирующее действие подложки Si на растущий слой Ga₂Se₃ экранируется подслоем естественного оксида, в работе [5] для удаления собственного оксида предложено использовать обработку подложки в потоке атомов галлия. Используя подобную обработку в том же КЗО непосредственно перед осаждением Ga₂Se₃, в работе [6] методом электронографии «на отражение» установлено, что получаемые в таких условиях пленки имели структуру мозаичного монокристалла, дифракционная картина менялась при поворотах образца вокруг оси, перпендикулярной плоскости подложки. Это свидетельствует о строгой азимутальной ориентации кристаллических блоков, а присутствие на электронограмме дальних рефлексов — о малой угловой разориентации блоков, свойственной мозаичным монокристаллам [7]. Результаты детального исследования электрофизических характеристик гетероструктур Al — Ga₂Se₃ — Si (n- и p-типа), полученных таким способом, представлены в работе [8]. В результате исследования электрофизических характеристик некоторых свежеприготовленных образцов гетероструктур установлено, что плотность поверхностных электронных состояний (ПЭС) превышает значения, представленные в работе [8] на два порядка и составляет 10¹³ эВ·см⁻². Несмотря на то, что система Ga₂Se₃—Si(100) удовлетворяет формальным требованиям, предъяв-



Рис. 1. Электронограмма «на отражение» пленки Ga_2Se_3 на $\text{Si}(100)$, полученной в КЗО соиспарением Ga и Se после обработки поверхности Si в потоке атомов галлия, $T_{\text{п}} \sim 1070 \text{ K}$; $T_{\text{Ga}} > 1370 \text{ K}$

ляемым к качественному гетеропереходу, и следовало бы ожидать снижения плотности ПЭС. В связи с этим в настоящей работе методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) была исследована гетерограница Ga_2Se_3 — $\text{Si}(100)$, сформированная после удаления подслоя естественного оксида.

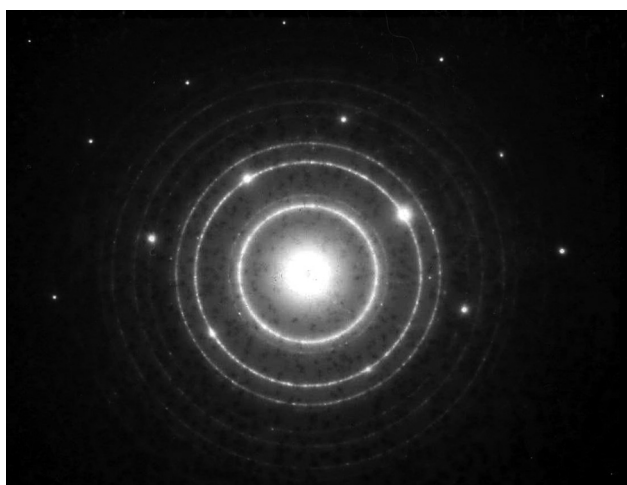
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения пленок Ga_2Se_3 использовался модифицированный реактор КЗО, представляющий собой разъемную графитовую камеру с четырьмя независимыми регулируемым зонами нагрева: подложки, стенок, источника галлия и источника селена [6]. Используемая методика формирования пленок аналогична предложенной в работе [3]. Кремниевые подложки готовились по стандартной

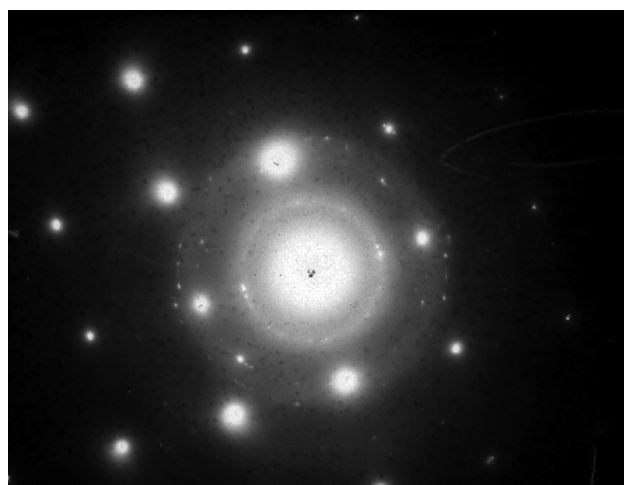
технологии, используемой при производстве кремниевых СБИС. Предварительная обработка подложек в потоке атомов галлия проводилась при $T_{\text{п}} = 1070 \text{ K}$ и $T_{\text{Ga}} = 1370 \text{ K}$ непосредственно перед осаждением Ga_2Se_3 в том же КЗО. Источник селена в этом процессе закрыт и специально не нагревался. В режиме осаждения слоя температура источника селена $T_{\text{Se}} = 490 \text{ K}$, источника галлия $T_{\text{Ga}} = 1170 \text{ K}$, а температура подложки варьировалась в диапазоне 960 — 1000 K . Состав слоев по данным РСМА отвечал стехиометрии Ga_2Se_3 при $T_{\text{Se}} = 470 \text{ K}$ ($P_{\text{Se}} \sim 10^{-1} \text{ Па}$). Снижение T_{Se} приводит к отклонению состава Ga_2Se_3 от стехиометрии в сторону обогащения конденсата галлием. Методом дифракции быстрых электронов «на отражение» исследована структура слоев Ga_2Se_3 . Полученные электронограммы представлены на (рис. 1) и полностью соответствуют более ранним результатам исследований [3, 6].

С помощью ПЭМ Hitachi H-800 при ускоряющем напряжении 200 кВ были получены микродифракционные изображения гетерограницы Ga_2Se_3 — $\text{Si}(100)$, сформированной в КЗО соиспарением Ga и Se после удаления подслоя естественного оксида в потоке атомов галлия. Отверстия в образцах для этих исследований готовились по методике, описанной в [3, 6].

При температурах подложки ниже 970 K пленки имеют мелкодисперсную поликристаллическую структуру (рис. 2а). При повышении температуры подложки до 980 K формируются монокристаллические слои Ga_2Se_3 с ориентацией (100), соответствующей ориентации подложки $\text{Si}(100)$ (рис. 2б).



а



б

Рис. 2. Микродифракционные изображения гетероструктуры Ga_2Se_3 — $\text{Si}(100)$: $T_{\text{п}} = 960 \text{ K}$, $T_{\text{Ga}} = 1220 \text{ K}$, $T_{\text{Se}} = 490 \text{ K}$ (а); $T_{\text{п}} = 980 \text{ K}$, $T_{\text{Ga}} = 1140 \text{ K}$, $T_{\text{Se}} = 490 \text{ K}$ (б)

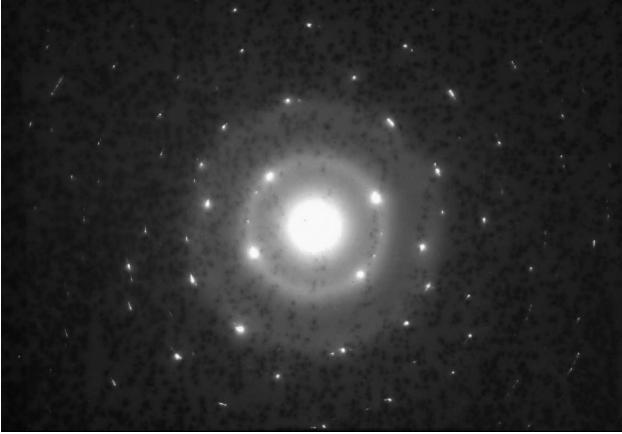


Рис. 3. Микродифракционные изображения гетероструктуры Ga₂Se₃ — Si(100): $T_n = 1000\text{ K}$, $T_{\text{Ga}} = 1170\text{ K}$, $T_{\text{Se}} = 490\text{ K}$

После напыления на поверхность Si(100) пленки Ga₂Se₃ при $T_n = 1000\text{ K}$, $T_{\text{Ga}} = 1170\text{ K}$, $T_{\text{Se}} = 490\text{ K}$ на микродифракционных изображениях проявляются дополнительные системы рефлексов, отвечающие кристаллографическим плоскостям (110) и (310) (рис. 3). Поскольку данные рефлексы отсутствуют на микродифракционном изображении исходной поверхности Si(100) и из оценки относительных интенсивностей I/I_0 рефлексов от плоскостей $\{hkl\}$ в последовательности, отвечающей направлению роста [100] следует, что «новые» экстрарефлексы не принадлежат обратной решетке подложки Si(100). Их появление можно связать с образованием границы раздела кремний — селенид галлия. Причем, селенид галлия является фазой α -Ga₂Se₃(100) с 33% упорядоченных стехиометрических вакансий галлия, представляющей собой формальную реконструкцию (2×3) без дальнего порядка в соответствии с вакансионной моделью

атомной структуры поверхности Ga₂Se₃(100) предложенной в работе [9].

Известно, что в сверхвысоком вакууме поверхность Si(100) имеет реконструкцию (1×2), представленную на рис. 4 [11], где размер ячейки периодичности поверхности увеличивается в 2 раза вдоль направления [110] и остается неизменным вдоль направления $[\bar{1}10]$. В связи с этим, в верхнем слое такой поверхности Si формируется ряд димеров вдоль направления $[\bar{1}10]$. При этом установлено, что димеры наклонены на угол 14—18° [10, 11]. Взаимодействие между димерными рядами приводит к упорядочению наклонных димеров при температуре ~ 200 K и образованию антисимметричной структуры, в которой димеры в соседних рядах наклонены в противоположных направлениях. Эта структура имеет периодичность $c(4\times 2)$ [11, 12]. Все виды реконструкции авторами этих работ наблюдались в сверхвысоком вакууме. В наших условиях вакуум в рабочем объеме составлял $5\cdot 10^{-4}$ Па. Но давление паров остаточных газов (в том числе и кислорода) внутри камеры КЗО в стационарном режиме испарения вещества на 3 порядка ниже давления газов во внешнем вакуумированном рабочем объеме, т.е. составляет около $5\cdot 10^{-7}$ Па [13]. В связи с этим, в отсутствие кислорода, возможно, происходит реконструкция поверхности Si(100) по типу (1×2), которая формируется, как полагают авторы в работе [14], за счет димеризации соседних атомов Si с образованием σ - и π -связей. Такая реконструкция, вероятно, и является причиной возрастания плотности ПЭС на границе раздела. Здесь отметим, что реконструкция поверхности Si(100) даже в сверхвысоком вакууме приводит к увеличению плотности ПЭС в запрещенной зоне [12]. Ре-

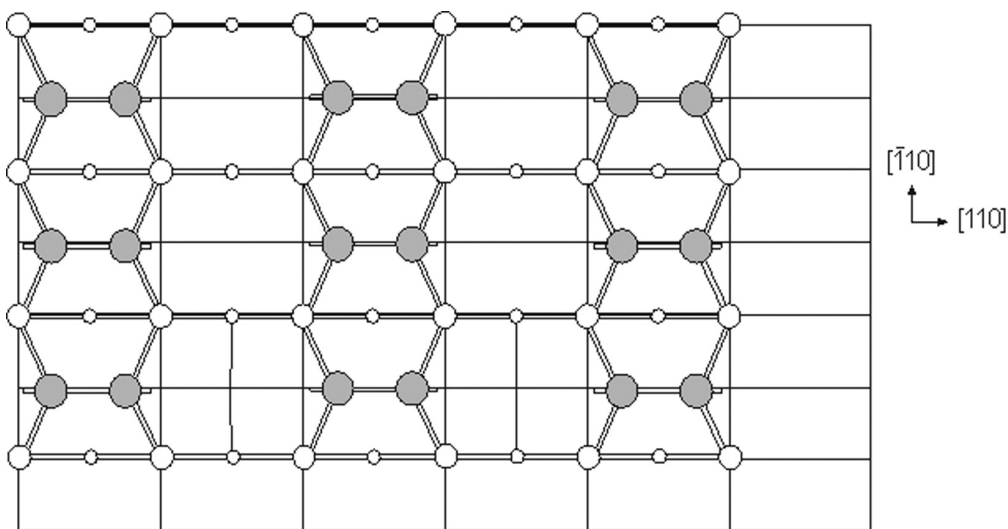


Рис. 4. Модель атомной структуры поверхности Si(100) (1×2) [11]

конструированная в процессе обработки в потоке атомов Ga с последующим напылением селенида галлия поверхность Si(100) оказывает ориентирующее действие на последующий рост пленки Ga₂Se₃(100). В свою очередь, пленка Ga₂Se₃(100) стабилизирует реконструированную поверхность Si(100). При этом селенид галлия представляет собой фазу с упорядоченными стехиометрическими вакансиями галлия, что и объясняет появление на микродифракционных изображениях (рис. 3) «видимых» плоскостей (110) и (310), не отвечающих реальному направлению роста слоя Ga₂Se₃(100).

ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате исследования методом ПЭМ гетерограницы Ga₂Se₃ — Si(100), сформированной после обработки кремниевой подложки в потоке атомов галлия, установлено, что такая обработка позволяет получать эпитаксиальные слои Ga₂Se₃ (100) с упорядоченными стехиометрическими вакансиями галлия. В процессе напыления пленки селенида галлия в изучаемых условиях реконструированная по типу (1×2) поверхность кремния стабилизируется, что, видимо, и является причиной наблюдаемого резкого роста плотности ПЭС. Напротив, реконструкция поверхности GaAs(100) приводит к снижению плотности ПЭС. Последнее неоднократно наблюдалось в наших исследованиях гетерограницы Ga₂Se₃ — GaAs(100), сформированной в процессе гетероэпитаксиального замещения мышьяка на селен при термической обработке в КЗО подобном используемому в данной работе [15].

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса Рос-

сии на 2007—2013 годы», государственный контракт № 16.516.11.6084 от 08.07.2011 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Милнс А., Фойхт Д. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник: Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 432 с.
2. Алферов Ж. И. // ФТП. 1998. Т. 32. № 1. С. 3—18.
3. Сысоев Б. И., Безрядин Н. Н., Сыноров Ю. В. и др. // Неорган. Мат. 1991. Т. 27. № 3. С. 470—473.
4. Бубнов Ю. З., Лурье М. С., Старос Ф. Г. и др. Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме. М.: Сов. радио, 1975. 160 с.
5. Wright S., Kroemer H. // Appl. Phys. Lett. 1980. V. 36. № 3. P. — 210—211.
6. Безрядин Н. Н., Сыноров Ю. В., Самойлов А. М. и др. // Вестник ВГТУ. Сер. Материаловедение. 2002. Вып. 1.11. С. 47—51.
7. Иевлев В. М., Куцев С. Б. Просвечивающая электронная микроскопия неорганических материалов: учебное пособие. Воронеж: ВГТУ, 2003. 164 с.
8. Безрядин Н. Н., Дронов А. С., Кузьменко Т. А. и др. // Микроэлектроника. 1998. Т. 27. № 5. С. 353—356.
9. Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Кузубов С. В. И др. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 565—569.
10. Ong C. K., Chan B. C. // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V. 1. P. 3931.
11. Оура К. Лифизиц В. Г., Саранин А. А. и др. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.
12. Бехтмедт Ф., Эндерлайн Р. Поверхности и границы раздела полупроводников: Пер. с англ. М.: Мир, 1990. 448 с.
13. Кондратов А. В., Потапенко А. А. Термическое испарение в вакууме при производстве изделий радиоэлектроники. М.: Радио и связь, 1986. 80 с.
14. Vokes P., Stich I., Mitas L. // Chemical Physics Letters. 2002. V. 362. P. 559—566.
15. Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Кузубов С. В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 1. С. 28—35.

Безрядин Николай Николаевич — профессор, зав. кафедрой физики ВГТА; тел.: (473) 255-0762, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Сыноров Юрий Владимирович — доцент, кафедра физики ВГТА; тел.: (473) 255-0762, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Котов Геннадий Иванович — доцент, кафедра физики ВГТА; тел.: (473) 255-0762, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Кузубов Сергей Вячеславович — доцент, кафедра физики ВГТА; тел.: (473) 255-0762, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Bezryadin Nikolay N — grand PhD, professor, department of physics VSTA; tel.: (473) 255-0762, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Synorov Yurii V. — senior lecturer, department of physics VSTA; tel.: (473) 255-0762, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Kotov Gennadii I. — senior lecturer, department of physics VSTA; tel.: (473) 255-0762, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Kuzubov Sergey V. — senior lecturer, department of physics VSTA; tel.: (473) 255-0762, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛЕНОК CuInSe_2 , ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2011 М. В. Гапанович¹, С. И. Бочарова¹, Г. Ф. Новиков¹, В. А. Сергеева², И. Н. Один²

¹ Институт проблем химической физики РАН, пр. Н. Н. Семёнова, 1142432 Черноголовка, Россия

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Ленинские горы 1, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 05.07.2011 г.

Аннотация. Пленки CuInSe_2 , используемые в качестве поглощающих слоев в преобразователях солнечной энергии, синтезировали методом электрохимического осаждения из спиртовых растворов в области потенциалов от -1200 до -800 мВ. Получаемые пленки состояли из наночастиц со средним диаметром менее 10 нм. Фазовый состав пленок зависел от условий осаждения CuInSe_2 . Для получения однофазных микрокристаллических пленок принципиально важным оказался дополнительный отжиг пленок в парах селена.

Ключевые слова: CIS, тонкие пленки, электрохимическое осаждение, отжиг.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки CuInSe_2 (CIS) и $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) в настоящее время считаются весьма перспективным материалом для изготовления недорогих тонкопленочных солнечных элементов. Эти пленки имеют большой коэффициент поглощения, и, кроме того, из-за отсутствия Cd они считаются экологически чистыми по сравнению с батареями на основе теллурида кадмия [1]. К основным методам синтеза таких пленок можно отнести метод электрохимического осаждения [2, 3], метод вакуумного напыления прекурсоров с последующей селенизацией [4, 5], метод химического жидкофазного осаждения (CBD) [6], а также золь-гель метод [7, 8]. Все четыре метода синтеза обладают своими достоинствами, но наиболее перспективным представляется метод электрохимического осаждения [9], среди главных преимуществ которого — легкость масштабирования, что важно для получения пленок большой площади при создании солнечных батарей.

Целью данной работы является определение области потенциалов, в которой возможно осаждение однофазных пленок-прекурсоров CIS, исследование их фазового состава и оптических свойств, а также определение условий отжига данных пленок, необходимых для получения однофазных микрокристаллических пленок с приемлемой адгезией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные пленки CIS синтезировали из этанольных растворов (95,6% и 100% этанол). Осаж-

дение проводили на подложки стекло/Мо и стекло/ITO. В качестве анода использовали платину. Электрод сравнения — хлорсеребряный электрод (тип ЭСр 10101) наполненный насыщенным этанольным раствором KCl (НХСЭ). Электролит содержал 0,005 М CuCl_2 , 0,05 М InCl_3 , 0,025 М H_2SeO_3 и 0,1 М LiCl [2]. Исследование условий синтеза проводилось при помощи потенциостата/гальваностата IPC pro (скорость развертки 1 мВ/с). Для обработки результатов использовали программное обеспечение к IPC pro.

Исследование фазового состава получаемых пленок проводили методом РФА (ДРОН-4, излучение $\text{Cu-K}\alpha$). Спектры поглощения получали с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3101PC в диапазоне от 300 до 2000 нм.

Для оперативного контроля адгезии пленок к подложкам использовали клейкую ленту.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена типичная вольтамперограмма для синтеза из 95,6% этанольных растворов. На графике отчетливо видны полуволны, свидетельствующие о зависимости состава продукта от потенциала осаждения.

Методом РФА (ДРОН-4, излучение $\text{Cu-K}\alpha$) установлено, что CuInSe_2 образуется в области потенциалов от -800 мВ до -1200 мВ относительно НХСЭ при синтезе из 95,6% этанольных растворов (рис. 2 и рис. 3). На рентгенограммах синтезированных образцов наблюдалась значительная по-

луширина линий (2—5 град), что говорит о наличии в пленке нанодисперсной фазы.

Наилучшая адгезия наблюдалась у образцов, полученных при потенциале осаждения -930 мВ относительно насыщенного хлорсеребряного электрода. Для образцов, получаемых из 100 % этанола, была характерна низкая адгезия и плохая повторяемость результатов.

Анализ спектров поглощения [10] в координатах $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ (рис. 4) позволил определить ширину запрещенной зоны синтезированных образцов (подложка стекло/ИТО). Она оказалась равной 1.5 эВ, что характерно для наночастиц CIS.

Отжиг образцов проводился двумя методами.

В методе 1 использовался простой однозонный отжиг в инертной атмосфере. В методе 2 использовался отжиг в двухзонной печи (рис. 5). В зоне 1 находилась лодочка с селеном и поддерживалась

температура $T_1 = 350$ °С. Отжигаемый образец находился в зоне 2 с $T_2 = 550$ °С. В систему подавался сильный ток сухого азота. Время отжига в методе 1 и методе 2 составляло 30 мин.

На рис. 6а и рис. 6б. приведены данные РФА для образцов, полученных при потенциале осаждения -1000 мВ и -930 мВ соответственно с отжигом и без отжига. Из рисунков видно, что при отжиге наблюдается уменьшение ширины линий CIS, что говорит о переходе нанодисперсной фазы в микродисперсную. Кроме того, в образцах, отожженных по методу 2, не наблюдалось линий примесной фазы (х).

Методом атомно-силовой микроскопии с использованием полуконтактной методики (tapping mode) установлено (ЗНЛ Интегра Аура, НТ-МДТ), что полученные пленки состоят из конгломератов (~200 нм) наночастиц со средним диаметром не превышающим 10 нм.

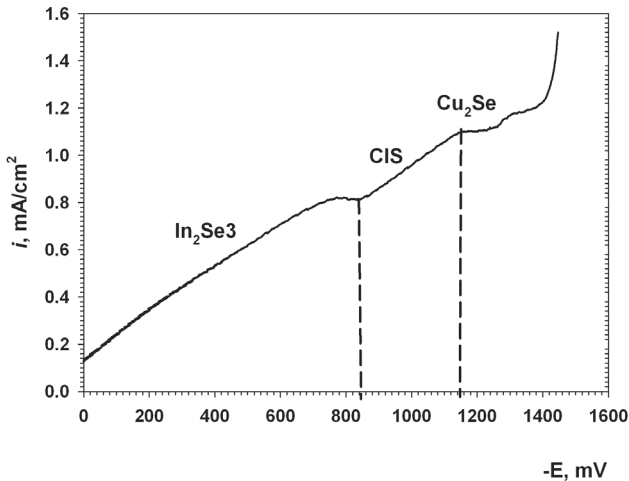


Рис. 1. Типичный вид вольтамперограммы для синтеза из 95,6 % этанольных растворов

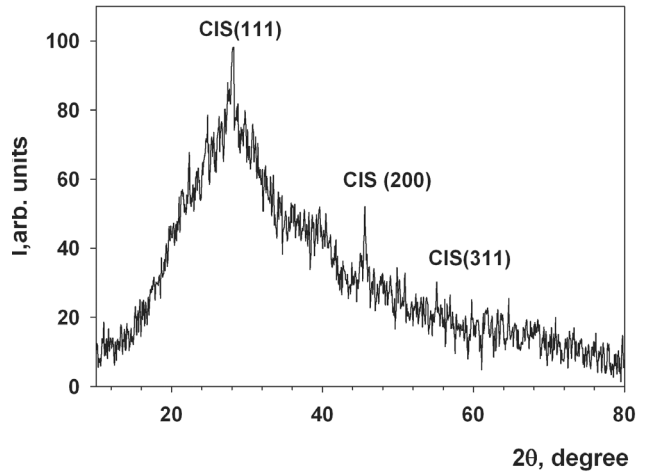


Рис. 2. Рентгенограмма образцов, полученных при -810 мВ относительно НХСЭ.

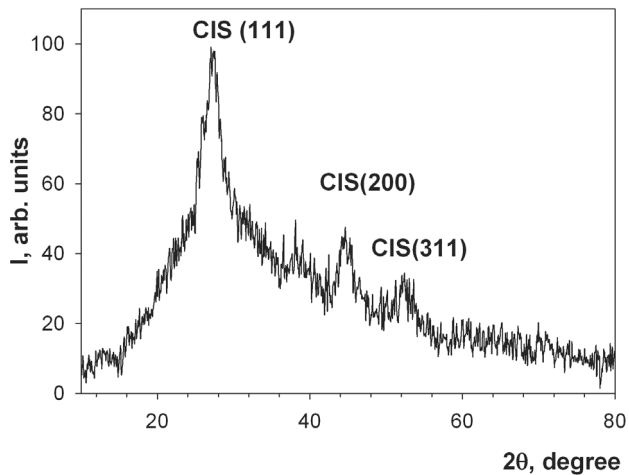


Рис. 3. Рентгенограмма образцов, полученных при -1200 мВ относительно НХСЭ

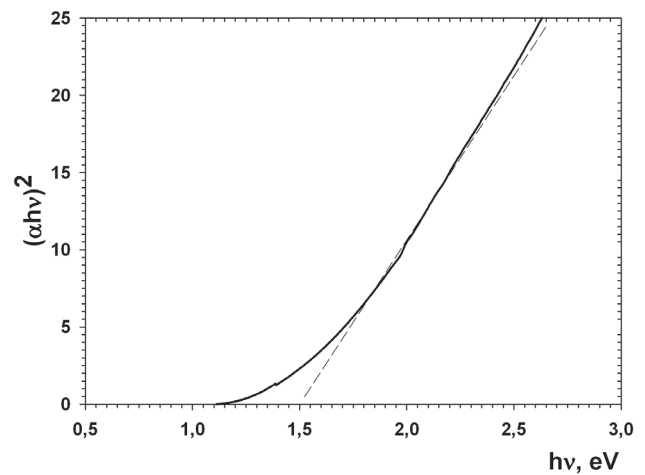


Рис. 4. Спектр поглощения в координатах $(\alpha \cdot h\nu)^2 - h\nu$.

Таким образом, было установлено, что пленки CIS получаемые в области потенциалов от –1200 до –800 мВ относительно НХСЭ состоят из наночастиц ($d \sim 10$ нм) и имеют ширину запрещенной зоны около 1.5 эВ. Для получения микрокристаллических пленок, применяемых для создания солнечных батарей необходим отжиг исходных образцов в парах селена. Детальное изложение результатов работы будет дано в следующей публикации.

Авторы признательны академику С. М. Алдошину за стимулирующие дискуссии и кфмн Войлову Д. Н. за выполнение атомно-силовых измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 10-08-92004-ННС_а и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №21.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гременок В. Ф., Боднарь И. В., Рудь В. Ю. и др. // ФТП. 2002. Т. 36. Вып. 3. С. 360.

2. Fei Long, Weiming Wan, Jingjing Du, et al. // J. Phys: Conference Series. 2009. V. 152. 012074

3. Zhongwei Zhang, Ji Li, Man Wang, et al. // Solid State Communications. 2010. V. 150. Is. 47—48. P. 2346—2349.

4. Udai P. Singh, Surya P. Patra // Int. J. Photoenergy. V. 2010. 19 p.

5. Shirish Pethe. Optimization Of The Two Stage Process For Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells// A thesis for the degree of Master of Science. University of South Florida. USA. 2004. 59 p.

6. Dhanam M., Balasundaraprabhu R., Jayakumar S., et al. // Phys. Stat. Sol. (a) 2002. V. 191. № 1. P. 149.

7. David B. Mitzi, Min Yuan, Wei Liu, et al. // Adv. Mater. V. 20. 2008. P. 3657—3662.

8. Alexander R. Uhl, Yaroslav E. Romanyuk, Ayodhya N. Tiwari. // Thin Solid Films. 2011.

9. Ribeaucourt L., Savidand G., Lincot D., et al. // Electrochimica Acta. 2011.

10. Уханов Ю. И. Оптические свойства полупроводников / Под ред. В. М. Тучкевича. М.: Наука, 1977. 366 с.

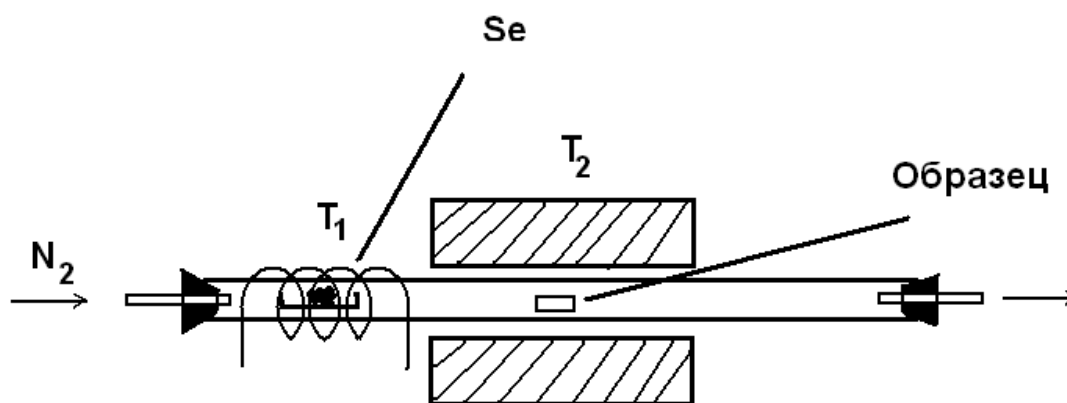


Рис. 5. Схема двухзонной печи

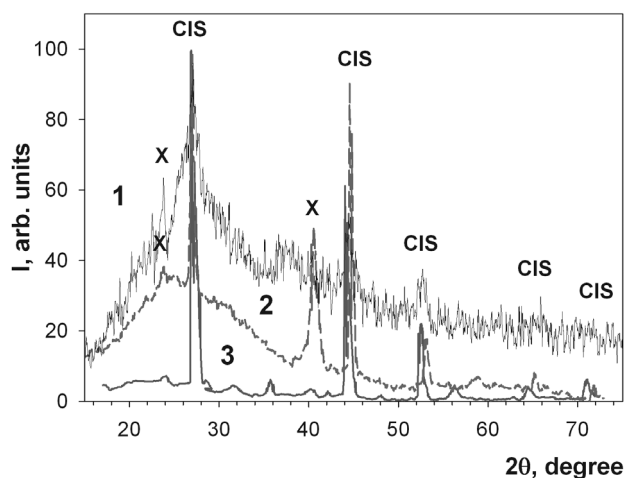


Рис. 6а. РФА для образцов, полученных при потенциале осаждения –1000 мВ; 1 — исходный образец; 2 — отжиг по методу 1; 3 — отжиг по методу 2

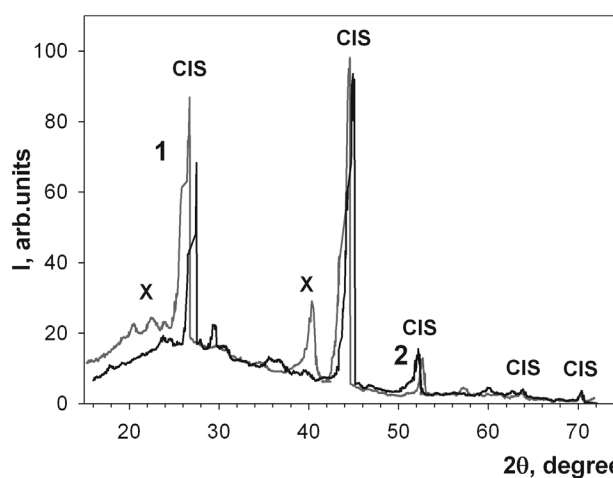


Рис. 6б. РФА для образцов, полученных при потенциале осаждения –930 мВ; 1 — отжиг по методу 1; 2 — отжиг по методу 2

Гапанович Михаил Вячеславович — н.с., Институт проблем химической физики РАН; тел.: (496) 5221842, e-mail: gmw@icp.ac.ru

Бочарова Светлана Ильинична — аспирант, инженер, Институт проблем химической физики РАН, тел.: (496) 5221793, e-mail: sveta7@icp.ac.ru

Новиков Геннадий Федорович — заведующий лабораторией, Институт проблем химической физики РАН, тел.: (496) 5221842, e-mail: ngf@icp.ac.ru

Сергеева Василина Александровна — студентка, факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М. В. Ломоносова; e-mail: tracytheplane@mail.ru

Один Иван Николаевич — старший научный сотрудник, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова; e-mail: inodin@inorg.chem.msu.ru

Gapanovich Mikhail V. — scientific employee, Institute of problems of chemical physics Russian academy of science; tel.: (496) 5221842, e-mail: gmw@icp.ac.ru

Bocharova Svetlana I. — the post-graduate student, the engineer, Institute of problems of chemical physics Russian academy of science; tel.: (496) 5221793, e-mail: sveta7@icp.ac.ru

Novikov Gennadii F. — managing laboratory, Institute of problems of chemical physics Russian academy of science; tel.: (496) 5221842, e-mail: ngf@icp.ac.ru

Sergeeva Vasilina A. — the student, department of basic physical chemistry engineering, Moscow State University; e-mail: tracytheplane@mail.ru

Odin Ivan N. — senior scientific employee, department of chemistry, Moscow State University; e-mail: inodin@inorg.chem.msu.ru

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ ГЕРМАНИЙ — ОЛОВО

© 2011 Ю. М. Бондарев, Е. Г. Гончаров, И. Е. Шрамченко

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

Поступила в редакцию 10.03.11 г.

Аннотация. Исследованы поликристаллические объемные образцы твердых растворов системы германий-олово, полученные методом прямого синтеза. Уточнена область твердых растворов (0,2—0,24 мол. % Sn) с экстремальным изменением свойств. Рассчитана разность концентраций преобладающих собственных точечных дефектов в образцах, и предложен механизм формирования твердого раствора в этой концентрационной области.

Ключевые слова: твердые растворы, точечный дефект, вакансия, междоузельный атом, дефектообразование, малочастичные кластеры.

ВВЕДЕНИЕ

Германий является модельным полупроводником, свойства которого хорошо изучены, в том числе и особенности формирования твердых растворов на его основе, связанные с образованием экстремумов на кривых состав — свойство [1, 2]. Высокая чувствительность полупроводников к структурным нарушениям позволяет особенно четко обнаруживать отклонения от закона Рауля в области разбавленных твердых растворов.

Выбор олова в качестве легирующей примеси обоснован его изовалентностью по отношению к германию, что позволяет упростить анализ наблюдаемых процессов при формировании твердого раствора.

Образование экстремумов на изотермах свойств интерпретируется с различных точек зрения. В работе [3] их появление связывается с процессами структурной перестройки в расплавах системы «основной компонент — легирующая примесь», которые затем проявляются в закристаллизованных твердых растворах возникновением экстремумов на концентрационных зависимостях электрофизических и термодинамических параметров. Таким образом, постулируется корреляция между свойствами жидкой и твердой фаз.

Другой точки зрения на причину появления экстремумов придерживаются авторы работ [4—6], в которых их образование связано с взаимодействием примесных атомов с точечными дефектами основного компонента (матрицы) при достижении их сопоставимых концентраций.

Целью настоящей работы было выяснение физико-химической природы образования аномалий при формировании разбавленных твердых растворов в системе германий — олово.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были приготовлены образцы в концентрационной области 0,15—0,25 мол. % Sn, с шагом 0,01 мол. % путем прямого сплавления компонентов. С этой целью использовался германий поликристаллический марки ГПЗ-1 (ГОСТ 16154-80), а также олово марки ОВЧ-000 (ГОСТ 860-75). Навески компонентов из расчета 10 г общей массы слитка загружали в кварцевую ампулу, которую затем вакуумировали до остаточного давления $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па и помещали в печь сопротивления. Нагрев реакционной системы осуществляли до температуры, на 20—25 К выше точки кривой ликвидуса данного сплава. Для гомогенизации расплав подвергался изотермической выдержке в течение трех часов, после чего проводилось закаливание образцов в холодную воду для сведения к минимуму ликвационных процессов. Извлеченные после синтеза из ампул образцы шлифовали наждачной бумагой и протравливали в стандартном травителе СР-4 для удаления дефектного поверхностного слоя. Количественный анализ образцов проводился с помощью сканирующего рентгеновского микроанализатора JXA-840 [7].

На полученных сплавах были проведены измерения удельного сопротивления, постоянной решетки, плотности, микротвердости, термоэдс, а

также проведен расчет разности концентраций точечных дефектов в образцах (междоузельных атомов и вакансий).

При измерении удельного сопротивления сплавов использовался четырехзондовый метод Вальдеса [8]. Тип проводимости образцов определяли по знаку термоэдс методом горячего зонда. Температура зонда при измерениях устанавливалась на 10—15 К выше комнатной, и контролировалась хромель–алюмелевой термопарой.

Параметр кристаллической решетки синтезированных образцов определялся методом порошка на многоцелевом дифрактометре «ДРОН-3М». Использовалось фильтрованное $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение, имеющее длину волны $\lambda = 0,15418$ нм. Для увеличения точности рентгеновского определения параметров решетки съемку рефлексов проводили на увеличенных брэгговских углах ($\Theta > 60^\circ$) [9] в дискретном режиме с шагом $0,1^\circ$ и временем экспозиции в каждой точке 10 с.

Определение плотности выполнялось методом гидростатического взвешивания на установке фирмы SARTORIUS (модель ME235S в комплекте с набором для определения плотности YDK01). При этом предел допускаемой погрешности весов составлял $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ г.

Измерение микротвердости образцов проводилось на приборе ПМТ-3 с учетом осложнений, связанных с пластической деформацией, структурными дефектами, повышенной склонностью к трещинообразованию и скалыванию образцов [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1—5 приведены результаты измерения указанных параметров твердых растворов. На первых четырех изотермах в одном и том же концентрационном интервале наблюдаются экстремумы свойств — отчетливо выраженные максимумы. Комплекс приведенных концентрационных зависимостей позволяет сделать определенные выводы о процессах, проходящих в твердых растворах.

Известно [11], что появление в решетке основного компонента более крупных атомов примеси создает напряжения — поле упругих деформаций. Это уменьшает энтальпию образования точечных дефектов (вакансий) и вызывает их дополнительную генерацию. Изменение энтальпии образования вакансий при этом равно энергии взаимодействия дефекта с полем упругих деформаций ($\Delta E_{\text{вз}}$), которая пропорциональна концентрации дефектов. Отсюда относительное изменение концентрации дефектов в деформированном кристалле записывается в виде:

$$\frac{X_V^1}{X_V} = \exp(\Delta E_{\text{вз}} / kT)$$

где X_V^1 — концентрация дефектов в деформированном кристалле, а X_V — концентрация дефектов в кристалле без влияния деформации.

Из приведенного соотношения следует, что при $\Delta E_{\text{вз}} > 0$ введение крупных атомов вызывает в решетке деформацию сжатия и, как следствие, про-

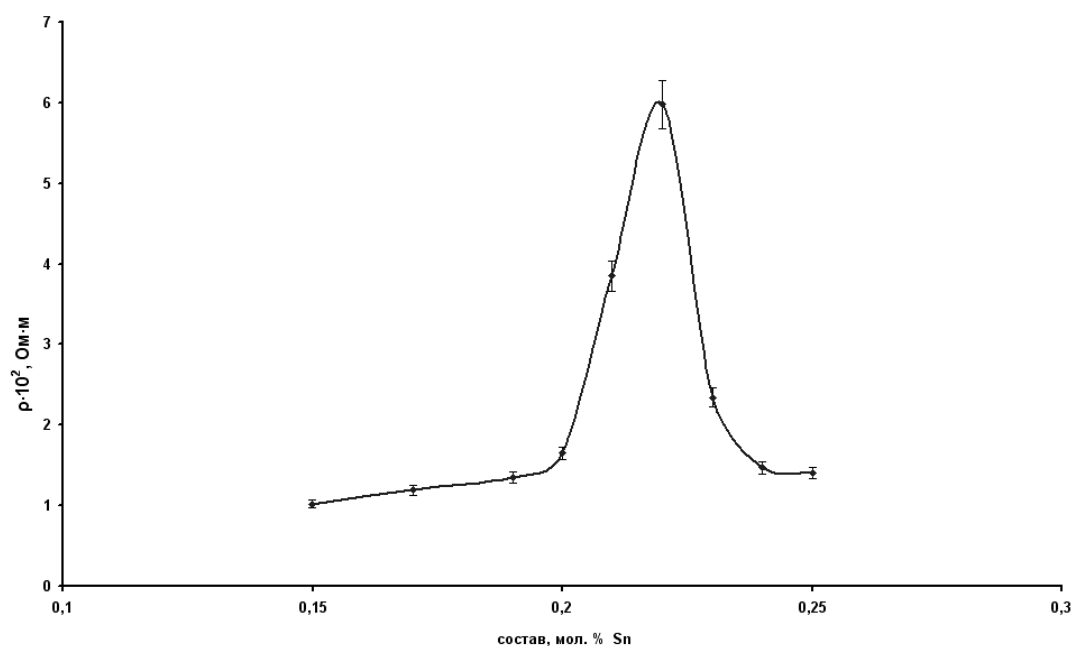


Рис. 1. Концентрационная зависимость удельного сопротивления твердых растворов системы Ge — Sn

изойдет возрастание концентрации вакансий. Причем абсолютное значение $\Delta E_{\text{вз}}$ будет пропорционально количеству введенной примеси, и на определенном этапе легирования суммарная концентрация собственных и стимулированных дефектов может резко возрасти до значений, сопоставимых с концентрацией примеси. В этом случае становится возможным взаимодействие между примесными атомами и вакансиями, приводящее к образованию комплексов (малочастичных кластеров), отвечающих за появление экстремумов.

Учитывая приведенные соображения, кривые «состав-свойство» на рис. 1—5 можно интерпре-

тировать следующим образом. На начальных участках кривых происходит образование статистически неупорядоченного твердого раствора, в котором атомы олова могут с равной вероятностью как замещать атомы германия в узлах решетки, так и встраиваться в междоузлия (размеры узлов и междоузлий в решетке германия соизмеримы). Эти участки кривых соответствуют общим закономерностям образования неупорядоченного твердого раствора: в решетке германия появляются более крупные атомы олова, что и приводит к росту постоянной решетки, плотности, микротвердости. Удельное сопротивление также увеличивается, что

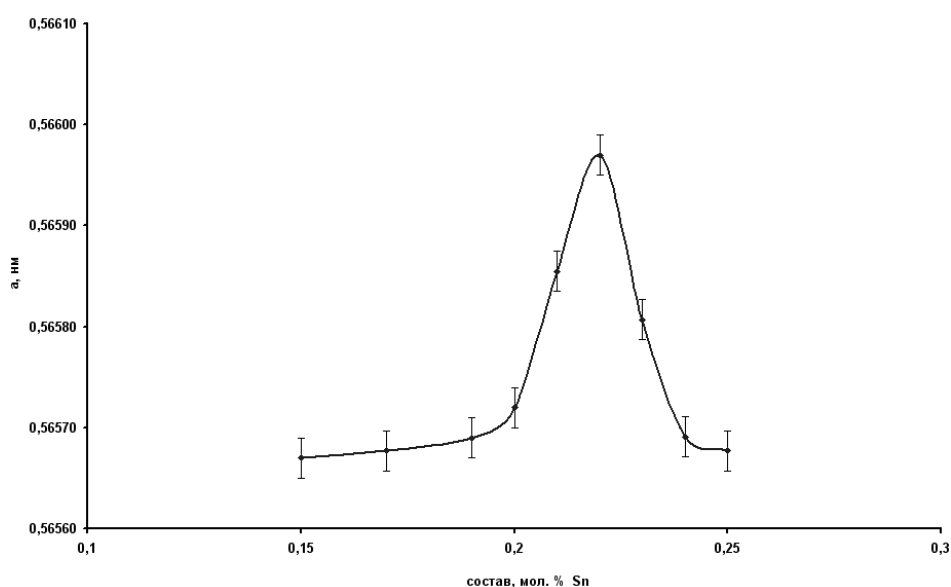


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметра решетки твердых растворов системы Ge — Sn

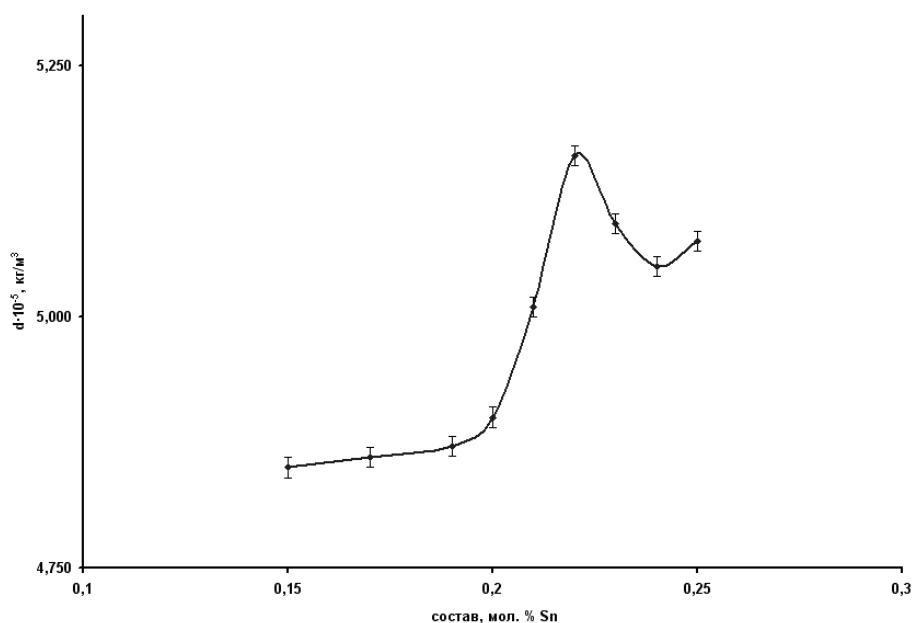


Рис. 3. Концентрационная зависимость плотности твердых растворов системы Ge — Sn

соответствует закону Курнакова для изотерм удельного сопротивления твердых растворов.

Постепенное накопление дефектов (вакансий и примесных атомов) приводит к их сближению и при достижении критического расстояния между дефектами становится вероятным их взаимодействие между собой с образованием малочастичных кластеров, расположенных неупорядоченно в решетке. Это взаимодействие, проходящее в узком интервале концентраций, ответственно за появление восходящей ветви экстремума. Образующиеся кластеры вносят дополнительный вклад в деформацию решетки германия, что и приводит к резкому возрастанию микротвердости образцов в этом

диапазоне концентраций. Неупорядоченное расположение кластеров в решетке также ответственно за рост удельного сопротивления (увеличивается рассеяние носителей тока). Параметр решетки и плотность при этом увеличиваются, что связано с достаточно большими размерами кластеров.

Ниспадающие ветви экстремумов можно объяснить с двух точек зрения. Во-первых, рост концентрации кластеров приводит к процессу взаимного отталкивания, что может стимулировать их упорядоченное размещение в решетке. С другой стороны можно предположить, что легирование германия оловом выше определенной концентрации примеси приводит к распаду кластерных об-

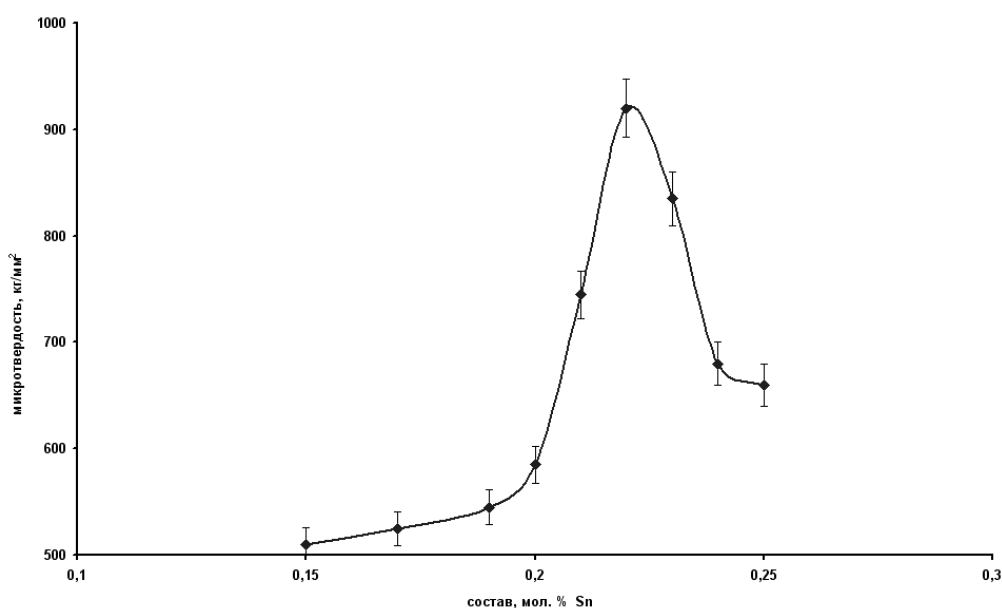


Рис. 4. Изменение микротвердости в твердых растворах системы Ge — Sn вблизи чистого германия

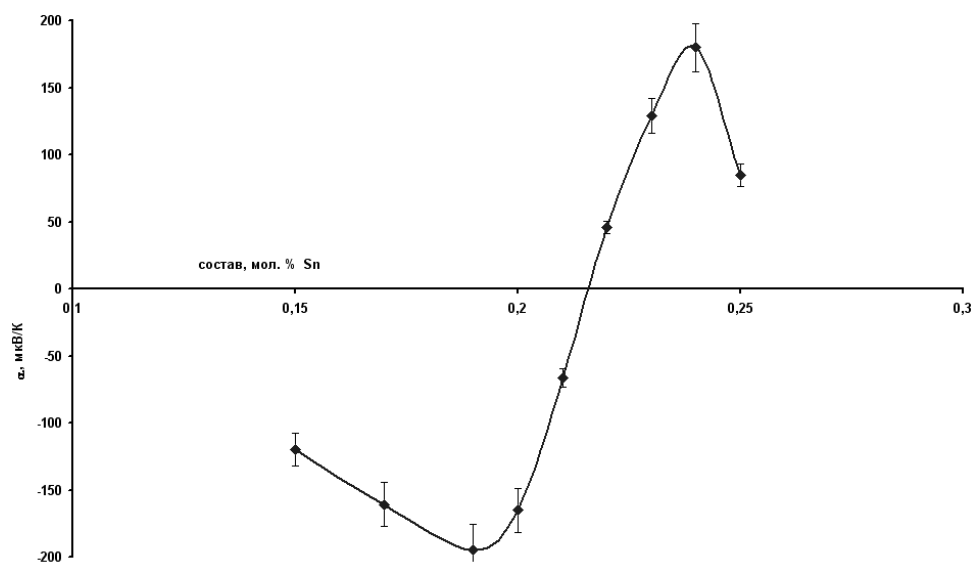


Рис. 5. Изменение коэффициента термоэдс в твердых растворах системы Ge — Sn вблизи чистого германия

разований, что также уменьшает их влияние на экстремальное изменение параметров твердого раствора.

Таким образом, процессы, протекающие в сплавах до и после 0,22 мол. % Sn, носят различный характер, о чем косвенно свидетельствует и концентрационная зависимость термоэдс (рис. 5). Если в докритических сплавах знак этого параметра отрицателен, то после 0,22 мол. % Sn знак термоэдс меняется на противоположный.

Тип преобладающих дефектов на разных участках кривых состав — свойство можно определить на основе результатов измерения плотности и периода решетки. Разностная концентрация определяется из формулы [11]:

$$\Delta N = \Delta d N_a A_{\text{Ge}}^{-1} + 3 \Delta a N_a d a^{-1} A_{\text{Ge}}^{-1} - C_{\text{Sn}} (A_{\text{Sn}} - A_{\text{Ge}})$$

где ΔN — разность концентрации межузельных атомов (или комплексов на основе межузельных) и вакансий, d — плотность образцов, a — период кристаллической решетки образцов, N_a — число Авогадро, Δd и Δa — разность параметров d и a образцов и чистого германия, термообработанного при тех же условиях, что и сами сплавы; A_{Ge} и A_{Sn} — атомные массы компонентов.

Разностная концентрация дефектов ΔN , рассчитанная по приведенному уравнению (рис. 6), показывает, что вплоть до состава 0,20 мол. % Sn в системе происходит нарастание концентрации вакансий ($\Delta N < 0$). Начало взаимодействия

«вакансия-примесь» с образованием кластеров приводит к резкому уменьшению концентрации вакансий и переходу кривой из отрицательной области в положительную ($\Delta N > 0$). Этот факт свидетельствует о том, что размещение кластеров в решетке германия происходит, в основном, за счет межузельных кристалла германия. Соответствующий процесс достигает максимума при составе 0,22 мол. % Sn, после чего кривая снова переходит в отрицательную область, что можно связать с разрушением образовавшихся кластеров при избытке примесных атомов.

ВЫВОДЫ

Установлена область твердых растворов в системе германий — олово вблизи чистого германия (0,2—0,24 мол. % Sn), обладающая аномальными свойствами, которые проявляются в виде экстремумов на кривых состав-свойство.

Предложена модель формирования твердого раствора при легировании германия изовалентной примесью (оловом), учитывающая взаимное влияние на кристаллическую структуру твердого раствора как примесных атомов, так и собственных точечных дефектов матрицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Угай Я. А., Бондарев Ю. М., Гончаров Е. Г. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. Мат. 1987. Т. 23. № 12. С. 1945—1947.

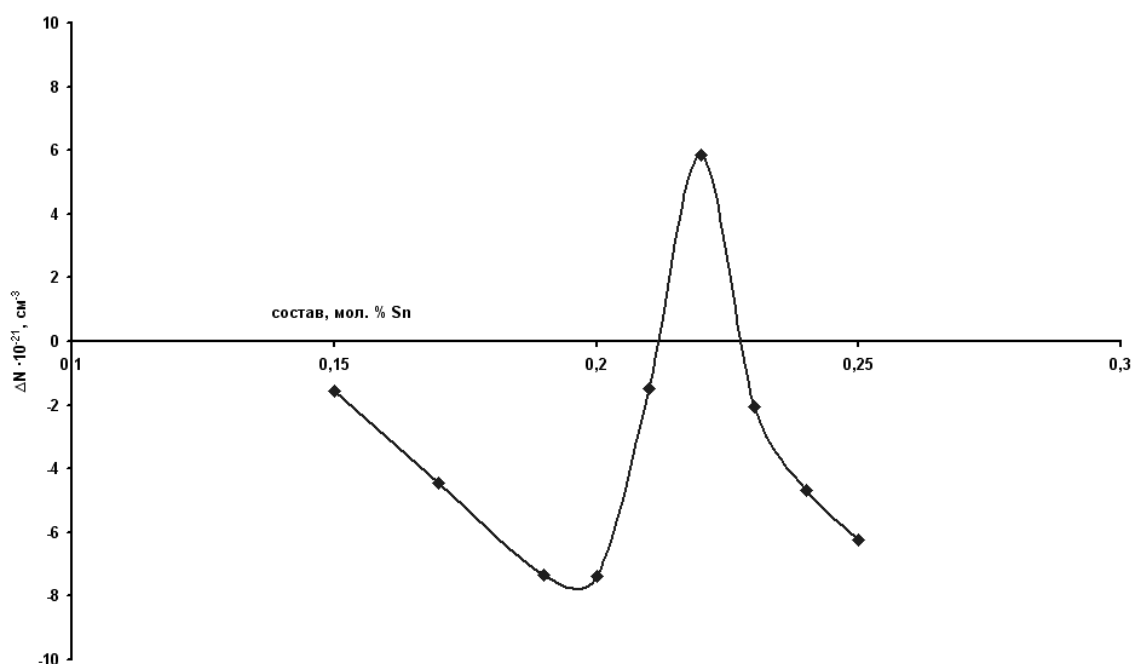


Рис. 6. Зависимость разностной концентрации дефектов в твердых растворах системы Ge — Sn

2. *Бондарев Ю. М., Ховив В. Н.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 1. № 1. С. 106—108.
3. *Губенко А. Я.* // Цв. Металлы. 1985. № 5. С. 59—62.
4. *Бондарев Ю. М., Бирючинский Е. В., Гончаров Е. Г.* // Ж. Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация. 2003. № 1. С. 5—8.
5. *Бондарев Ю. М., Гончаров Е. Г., Ховив В. Н.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 1. С. 9—16.
6. *Гончаров Е. Г., Бондарев Ю. М.* // Тез. докл. II Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» («ФАГРАН-2004»). Воронеж, 10—15 октября. 2004. Т. 2. С. 358—360.
7. *Мени Л., Тиксье Р.* Микроанализ и растровая электронная микроскопия / под ред. Ф. Морис. М.: Металлургия, 1985. 407 с.
8. *Павлов Л. П.* Методы измерения параметров полупроводниковых материалов / Л. П. Павлов. М.: Высш. Шк. 1987. 239 с.
9. *Миркин А. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / А. И. Миркин. М.: Физматгиз. 1961. 187 с.
10. *Глазов В. М.* Микротвердость металлов и полупроводников / В. М. Глазов, В. Н. Вигдорович. М.: Металлургия. 1969. 248 с.
11. *Мильвидский М. Г.* Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников / М. Г. Мильвидский, В. Б. Освенский. М.: Металлургия. 1984. 256 с.

Бондарев Юрий Максимович — к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208610; e-mail: bondarev@chem.vsu.ru

Гончаров Евгений Григорьевич — д.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208973

Шрамченко Ирина Евгеньевна — к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208610

Bondarev Yuriy M. — PhD (chemistry), associate professor, general and inorganic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610; e-mail: bondarev@chem.vsu.ru

Goncharov Eugeny G. — grand PhD (chemistry), professor, general and inorganic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208973

Shramchenko Irina E. — PhD (chemistry), associate professor, general and inorganic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610

К ВОПРОСУ ОБОБЩЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ ДЛЯ СЛУЧАЯ ПРОСТРАНСТВА НЕЦЕЛОЙ РАЗМЕРНОСТИ

© 2011 С. О. Гладков, С. Б. Богданова

Московский авиационный институт (государственный технический университет),
Волоколамское ш. 4, 125993 Москва, ГСП-3, А-80, Россия

Поступила в редакцию 29.04.2011 г.

Аннотация. Благодаря введению операции дробного дифференцирования дано обобщение квазиклассического кинетического уравнения для электронной функции распределения с целью описания ряда физических свойств фрактальных металлических структур. Как пример его приложения вычислен коэффициент теплопроводности металлического образца, обладающего фрактальной размерностью.

Ключевые слова: фрактал, дробное дифференцирование, кинетическое уравнение, теплопроводность.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время широкое распространение получили исследования, связанные с изучением свойств фрактальных объектов. Стремительный прорыв в этой области начался, по — видимому, с обзора [1], где впервые были сформулированы основные принципы и идеи этого нового научного направления. Подавляющее количество результатов, описанных в этом обзоре, было получено благодаря методам численного моделирования или опытным путем [2—3].

Именно поэтому, целью настоящей работы является разработка чисто теоретического подхода, с помощью которого можно будет описывать не только равновесные, но и различные диссипативные характеристики физических фрактальных структур [4].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Обычное квазиклассическое кинетическое уравнение [5, 6] позволяет вычислять массу разнообразных диссипативных характеристик весьма широкого спектра кристаллических структур (например, магнетиков, диэлектриков, металлов, и т. п.). При этом, как правило, ограничиваются простыми геометрическими формами образцов типа сферы, куба или тонкой пластины. Как уже было отмечено, подобными формами все природное многообразие материальных объектов не ограничивается, и при более внимательном знакомстве с возможностями природной трансформации выясняется, что все —

таки наиболее распространенными объектами служат фрактальные и самоподобные структуры типа кривой Коха, ковра и куба Серпинского (см. [1, 7—8]).

Суть нашего подхода в сильной степени связана с возможностью применения к подобного рода структурам операции дробного дифференцирования, которую, как было показано в работах [9, 10], весьма удобно ввести с помощью интеграла Фурье для определенного класса абсолютно интегрируемых функций.

Попытки применить известные уравнения математической физики к фрактальным объектам предпринимались, например, в работах [2, 11, 12]. Однако надо заметить, что во всех этих работах применялась операция дробного дифференцирования, которую впервые ввел, по-видимому, А. В. Летников [13].

Мы будем придерживаться несколько иной концепции [9, 10], которая, на наш взгляд, является более удобной и перспективной при решении чисто физических задач.

При этом линейный оператор обычного дифференцирования $\frac{\partial}{\partial x}$ заменяется на оператор (тоже линейный) \hat{A} , действие которого на некоторую функцию $\phi(x)$ вводится как:

$$\hat{A} \phi(x) = i \int_{-\infty}^{\infty} k^{1+\varepsilon} \phi_k e^{-ikx} \frac{dk}{2\pi}, \quad (1)$$

где число $|\varepsilon| < 1$, а ϕ_k — Фурье-образ оригинала функции $\phi(x)$.

С помощью этого оператора \hat{A} квазиклассическое кинетическое уравнение можно тогда записать в следующем виде:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + u_{ie} \hat{A}_i f = L\{f\}, \quad (2)$$

где $L\{f\}$ — интеграл столкновений, индекс $i=1, 2, \dots, 6$, а по повторяющимся индексам подразумевается суммирование. Значения $i=1, 2, 3$ соответствуют декартовым координатам x, y, z , а $i=4, 5, 6$ — импульсному пространству и координатам соответственно p_x, p_y, p_z . u_{ie} представляет собой обобщенную скорость в фазовом пространстве с числом состояний $\Delta\Gamma = \frac{d^3 p d^3 x}{(2\pi\hbar)^3}$, где обычная скорость есть $\vec{u} = (u_x, u_y, u_z)$, а $\vec{p} = (u_4, u_5, u_6)$. Индекс ε указывает на зависимость обобщенной скорости от фрактальной размерности.

При интегрировании обеих частей уравнения (2) по фазовому объему, получаем $\frac{\partial}{\partial t} \int f d\Gamma + \int i\vec{k}' (\vec{u}\vec{k}') e^{-i\vec{k}'x} f_{\vec{k}'} d\Gamma \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} = \int L\{f\} d\Gamma$. В силу H -теоремы интеграл в правой части тождественно обращается в нуль (независимо бозоны это или фермионы). Поскольку скорость $\vec{u} = \frac{\vec{p}}{m}$ (если речь идет об электронах, где m — масса электрона), то второе слагаемое также исчезает в силу того, что $\int (\vec{p}\vec{k}') d^3 k' d^3 p = 0$ и у нас автоматически получается, как и должно быть [5, 6], уравнение вида $\frac{\partial N}{\partial t} = 0$, которое представляет собой закон сохранения числа частиц консервативной системы $N = \int f d\Gamma = const$ сохраняется.

С помощью уравнения (2) можно вычислить ряд кинетических коэффициентов в случае фрактальных материальных структур. Покажем, к примеру, как можно найти коэффициент теплопроводности металлического образца, который представим себе в виде проволоки, согнутой по законам построения фрактального объекта.

Согласно определению теплового потока имеем:

$$\vec{q} = -\kappa \vec{\nabla} T = -i\kappa \int k^\varepsilon \vec{k} e^{-i\vec{k}x} T_k \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}. \quad (3)$$

С другой стороны, тепловой поток можно выразить через функцию распределения f :

$$\vec{q} = \int (\varepsilon(p) - \mu_0) \vec{u}_\varepsilon f_p \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (4)$$

где μ_0 — химический потенциал электронов и традиционно [5, 6] дисперсия электронов обозначается как $\varepsilon(p)$.

Однако в отличие от обычного трехмерного изотропного импульсного пространства, когда закон дисперсии можно выбрать в простейшем виде $\varepsilon(p) = \frac{p^2}{2m}$ [5], в случае пространств нецелой размерности дисперсия электронов становится сильно анизотропной функцией, зависящей от декартовых координат импульса p_x, p_y, p_z .

Как было доказано в работе [14], для случая квазитрехмерного импульсного пространства закон дисперсии электронов можно представить, в виде следующей зависимости: $\varepsilon_p = \frac{1}{2m} (p_x^{2-2\varepsilon} + p_y^{2-2\varepsilon} + p_z^{2-2\varepsilon})$.

Здесь уместно подчеркнуть, что во избежание недоразумений и путаницы по поводу похожести обозначений, везде далее параметр фрактальности будет обозначаться, как это принято в теории фракталов, через ε , а дисперсия электронов, как это принято в теории металлов [5], через $\varepsilon(p)$ или ε_p .

Положим, что $f_p = \bar{f} + \delta f$, где

$$\bar{f} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon(p) - \mu_0}{T(\bar{r})}} + 1} \quad (5)$$

представляет собой квазиравновесную неоднородную функцию распределения электронов, а $\delta f = \frac{\partial \bar{f}}{\partial T_0} \delta T$ малая поправка к функции распределения.

Тогда формула (4) примет вид:

$$\vec{q} = \int (\varepsilon(p) - \mu_0) \vec{u}_\varepsilon \delta f \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \quad (6)$$

Для вычисления δf воспользуемся τ -приближением.

В стационарном случае получаем:

$$\vec{v} \nabla \bar{f} = -\frac{\delta f}{\tau_p},$$

где $L(f) \approx -\frac{\delta f}{\tau_p}$.

Отсюда:

$$\delta f = -\tau_p \vec{v} \nabla \bar{f} = -\tau_p \vec{v} \frac{\partial \bar{f}}{\partial T_0} \nabla T.$$

С учетом полученного выражения для δf формула (6) примет вид:

$$\begin{aligned} \bar{q} &= -\int (\varepsilon_p - \mu_0) \bar{u}_\varepsilon (\tau_p \bar{u}_\varepsilon \frac{\partial \bar{f}}{\partial T_0} \bar{A} T) \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} = \\ &= -i \int (\varepsilon_p - \mu_0) \tau_p \bar{u}_\varepsilon \bar{k}^\varepsilon (\bar{u}_\varepsilon \bar{k}) \frac{\partial \bar{f}}{\partial T_0} T_k \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \end{aligned} \quad (7)$$

Из условия равенства выражений (3) и (7), находим искомым тензор теплопроводности фрактального объекта:

$$\kappa_{ik} = \int (\varepsilon_p - \mu_0) \tau_p u_{\varepsilon_i} u_{\varepsilon_k} \frac{\partial \bar{f}}{\partial T_0} \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (8)$$

Для вычисления интеграла (8) сделаем несколько упрощающих предположений.

Во-первых, предположим, что изучается кристаллическая структура, обладающая кубической симметрией, в силу чего наш фрактальный объект в целом можно будет считать изотропным.

При этом предположении тензор теплопроводности κ_{ik} можно представить как $\kappa_{ik} = \kappa \cdot \delta_{ik}$, где δ_{ik} — символ Кронекера. Тогда в правой части равенства (8) произведение компонент вектора скорости $u_{\varepsilon_i} u_{\varepsilon_k}$ следует заменить на $\frac{u_\varepsilon^2}{3} \cdot \delta_{ik}$, где множитель $1/3$ появляется в результате усреднения по направлениям \bar{u} .

Поскольку скорость определяется как $\bar{u}_\varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{p}} = \frac{1-\varepsilon}{m} (p_x^{1-2\varepsilon} \vec{i} + p_y^{1-2\varepsilon} \vec{j} + p_z^{1-2\varepsilon} \vec{k})$, то $\frac{u_\varepsilon^2}{3} = \frac{(1-\varepsilon)^2}{3m^2} (p_x^{2(1-2\varepsilon)} + p_y^{2(1-2\varepsilon)} + p_z^{2(1-2\varepsilon)})$.

Во-вторых, в силу того, что спектр электронов фрактального металла является анизотропным, время релаксации электронов τ_p является функцией ε . Поэтому при выполнении интегрирования (благодаря применению теоремы о среднем) время релаксации можно вынести за знак интеграла и приписать ему индекс ε , то есть вместо τ_p писать теперь $\bar{\tau}_\varepsilon$.

И, наконец, последнее упрощающее предположение. Будем предполагать, что электронный газ является вырожденным и для него выполняется условие $T \ll \varepsilon_F$.

В соответствии с этим производная от равновесной функции распределения по энергии согласно [5, 6] может быть представлена в виде $\frac{\partial f_0}{\partial T} \approx \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon(\vec{p})} \approx -\delta(\varepsilon(\vec{p}) - \varepsilon_F^{1-2\varepsilon})$, где $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака.

А потому $\frac{\partial f_0}{\partial T} = -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon(\vec{p})} \frac{\varepsilon(\vec{p})}{T^{1-2\varepsilon}} \approx \frac{\varepsilon(\vec{p})}{T^{1-2\varepsilon}} \delta(\varepsilon(\vec{p}) - \varepsilon_F^{1-2\varepsilon})$.

В результате выражение для коэффициента теплопроводности примет вид:

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{\bar{\tau}_\varepsilon}{6m^3 T^{1-2\varepsilon}} \int (p_x^{2(1-2\varepsilon)} + p_y^{2(1-2\varepsilon)} + p_z^{2(1-2\varepsilon)}) \times \\ &\times (\varepsilon(\vec{p}) - \mu_0^{1-2\varepsilon}) \delta(\varepsilon(\vec{p}) - \varepsilon_F^{1-2\varepsilon}) \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}. \end{aligned} \quad (9)$$

Однако, даже, несмотря на все прозвучавшие выше упрощения, полученный интеграл вычисляется совсем не просто.

Удобнее всего провести его вычисление в сферической системе координат: $p_x = p \sin\theta \cos\varphi$, $p_y = p \sin\theta \sin\varphi$, $p_z = p \cos\theta$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, $0 \leq \theta \leq \pi$.

После некоторых довольно сложных и громоздких преобразований, с использованием свойств дельта-функции, получаем в результате:

$$\kappa = \frac{\bar{\tau}_\varepsilon (1-2\varepsilon)}{24\pi m^{2(1-2\varepsilon)}} \cdot \frac{p_F^{3-10\varepsilon} T^{1-2\varepsilon}}{\hbar^{3(1-2\varepsilon)}} v_\varepsilon g(\varepsilon), \quad (10)$$

где функция

$$\begin{aligned} g(\varepsilon) &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi [\sin^{2(1-2\varepsilon)} \theta \cos^{2(1-2\varepsilon)} \phi + \\ &+ \sin^{2(1-2\varepsilon)} \theta \sin^{2(1-2\varepsilon)} \phi + \cos^{2(1-2\varepsilon)} \theta] \sin\theta d\theta d\phi \end{aligned} \quad (11)$$

а фигурирующая в решении (10) мера v_ε обеспечивает правильную размерность коэффициента теплопроводности фрактального металла.

Как видим, коэффициент теплопроводности оказывается сложной функцией параметра фрактальности ε , что и дает аналитическую связь между чисто физическими свойствами фракталов и геометрическими [9, 10, 14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложено обобщение кинетического уравнения на случай образца не целой размерности.

2. В качестве примера его приложения дано вычисление коэффициента теплопроводности фрактальной металлической проволоки.

3. Практическое приложение предложенного выше подхода может быть осуществлено в прикладных задачах, например, в теории фрактальных антенн, где исследование тепловых и радиолокационных свойств проводится в основном экспериментально [15—17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мандельброт Б.* Фрактальная геометрия природы. Ижевск: РХД, 2002. 665 с.
2. *Фракталы в прикладной физике / Под общей ред. А. Е. Дубинова.* ВНИИЭФ. Арзамас-16. 1995. 216 с.
3. *Фракталы в физике // Труды 6 межд. симпозиума*

по фракталам в физике (МЦТФ, Триест, Италия, 9—12 июля. 1985.) / Под ред. Л. Пьетронезе и Э. Тозатти. Пер. с англ. под ред. Я. Г. Синая и И. М. Халатникова. М.: Мир, 1988. 672 с.

4. *Гладков С. О.* О некоторых специфических свойствах нового типа дискретных материалов // Доклады РАН. 2006. Т. 408. В. 2. С. 182—187.

5. *Лифшиц И. М., Азбель М. Я., Каганов М. И.* Электронная теория металлов. М.: Наука, 1971. 450 с.

6. *Гладков С. О.* Физика композитов: термодинамические и диссипативные свойства. М.: Наука, 1999. 330 с.

7. *Федер Е.* Фракталы. М.: Мир, 1991. 254 с.

8. *Зельдович Я. Б., Соколов Д. Д.* Фракталы, подобие, промежуточная асимптотика // УФН. 1985. Т. 146. Вып. 3. С. 493—506.

9. *Гладков С. О.* К теории одномерной и квазиодномерной теплопроводности. // ЖТФ. 1997. Т. 67. В. 7. С. 8—12.

10. *Gladkov S. O., Bogdanova S. B.* // Physica B: J. of Condensed matter. 2010. V. 405. P. 1975—1977.

11. *Wyss W.* The fractional diffusion equation // J. Math. Phys. 1986. V. 27 № 11. P. 2782—2785.

12. *Бабенко Ю. И.* Применение дробного дифференцирования в задачах теории теплопроводности. Л.: Государственный институт прикладной химии, 1975. 91 с.

13. *Летников А. В.* Теория дифференцирования с произвольным указателем. М.: 1868. 96 с.

14. *Гладков С. О., Богданова С. Б.* // Вестник Московского государственного областного университета. Физика-математика. № 2. 2010. С. 76—80.

15. *Кравченко В. Ф., Масюк В. М.* Современные методы аппроксимации в теории антенн. Кн.3. М.: ИПРЖР. 2002. 72 с.

16. *Werner D. H. and Werner P. L.* // Radio Science. 1996. V. 31. № 6. P. 3331—3343.

17. *Слюсар В.* // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2007. № 5. С. 8—83.

Гладков Сергей Октябрьнович — профессор, кафедры математического моделирования, Московский авиационный институт; тел.: (495) 434-7505, e-mail: sglad@newmail.ru

Gladkov Sergey O. — professor, department of mathematical modeling, Moscow Aviation Institute; tel.: (495) 434-7505, e-mail: sglad@newmail.ru

Богданова Софья Борисовна — ст. преп. кафедры математического моделирования, Московский авиационный институт; тел.: (903) 290-9503, e-mail: sonjaf@list.ru

Bogdanova Sofia B. — the senior teacher, department of mathematical modeling, Moscow Aviation Institute; tel.: (903) 290-9503, e-mail: sonjaf@list.ru

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОКСИАПАТИТА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОГЕННОГО ИСТОЧНИКА КАЛЬЦИЯ

© 2011 Д. Л. Голощапов, В. М. Кашкаров, Н. А. Румянцева, П. В. Середин, А. С. Леньшин, Б. Л. Агапов, Э. П. Домашевская

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

Поступила в редакцию 28.03.2011 г.

Аннотация. Гидроксиапатит (ГАП) — материал, наиболее активно используемый в ортопедии и стоматологии в качестве биопокровов имплантатов для улучшения их остеоинтеграции с костной тканью. В данной работе ГАП был синтезирован методом преципитации с использованием биологического источника — яичной скорлупы птиц. Исследования, проведенные методами рентгеновской дифракции, ИК спектроскопии, растровой электронной микроскопии показали, что полученный порошкообразный материал в виде глобул микронных размеров (4—5 μm) является однофазным, термически стабильным до 900 °С, морфологически однородным. Глобулы состоят из нанокристаллов со средними размерами порядка 50 нм.

Ключевые слова: гидроксиапатит, температурный отжиг, фазовый состав.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов образования и роста костной ткани на поверхности имплантатов, используемых для восстановления функции кости человека и животных [1, 2], а также стоматологические исследования процессов цементации и образования связей пломба — зубная эмаль — дентин [3], подтверждают необходимость получения новых материалов, близких по структуре, строению и химическому составу к биогенным композитам, для улучшения таких характеристик, как адгезия, биоактивность и биосовместимость. [4]. Данные свойства биоматериалов зависят от многих факторов и определяются выбором прекурсоров и параметров синтеза, а также необходимостью соответствовать по всем характеристикам костной ткани человека. Кристаллохимическим аналогом минеральной составляющей костной ткани является гидроксиапатит (ГАП — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) [5]. Присутствие данного биоминерала в естественных структурах в нанокристаллическом состоянии (~5—10 нм) обуславливается процессами остеогенеза и способствует естественному обмену кальция в организме и, как следствие, влияет на все взаимодействия, в которых участвует данное соединение [6].

Применимость биоматериалов, полученных в лабораторных условиях, определяется такими ха-

рактеристиками образцов, как структура, состав и кристалличность; в свою очередь, эти параметры зависят от особенностей синтеза материалов [7, 8]. Для покрытий имплантатов, зубных цементов и медицинских паст используют нанокристаллическую форму гидроксиапатита из-за высокой биоактивности данного соединения и возможности создания композиционных материалов на его основе [9].

Нанокристаллический ГАП может быть синтезирован различными способами, среди которых выделяют методы твердофазного синтеза и «мокрой» химии. К твердофазным методам, относятся реакции, происходящие с сухим прекурсором, преобразующимся различными видами воздействия в ГАП, и механохимический синтез.

Работы по получению ГАП в твердой фазе, происходящих между $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ и $(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ с использованием измельчения, смешивания и прогрева при воздействии СВЧ излучения, позволяют синтезировать материалы высокой чистоты, морфологически однородные и с нулевым разбросом по диаметру вытянутых эллипсоидальных частиц. Различие в процессах синтеза (времени воздействия излучения) в сильной степени влияет на морфологию образцов. Размер частиц достигает 80, 60, 400 нм [10].

Метод механоактивации, основанный на использовании планетарных шаровых мельниц, позволяет избежать использования СВЧ-излучения. В качестве прекурсоров используются гидроксид и соли кальция, а также различные соли щелочных металлов. Механохимический синтез, проводимый в твердой фазе, сопровождается образованием воды, появляющейся в результате взаимодействия прекурсоров. H_2O принимает участие в процессе синтеза получаемых компонентов, способствуя образованию конечных продуктов при меньших механических нагрузках. Так $Ca_2(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, CaO и $SiO_2 \cdot 0,59H_2O$ были использованы для получения гидроксиапатита с включением кремния ($Ca_{10}(PO_4)_4,28(SiO_4)_{1,72}(OH)_{0,28}$). Полученные таким образом материалы удовлетворяют установленным требованиям чистоты, фазового состава и физико-химических свойств. [11]

Среди методов синтеза «мокрой» химии для получения ГАП используют: золь-гель технологию, метод спревого пиролиза, гидротермальный способ и метод преципитации. Золь-гель технология позволяет получать хорошо кристаллизованные материалы с размерами от 10 до 100 нм, являющиеся стабильными до 1200 °C [12, 13].

С использованием термического воздействия на реакционную смесь компонентов кальция и фосфора в гидротермальных методах синтеза удается получить полностью кристаллизованные образцы с высокой температурной стабильностью [14]. Таким способом можно получать материалы с величиной нанокристаллов ~45—65 нм.

Методами преципитации, основанными на титровании растворов исходных реагентов при заданной скорости, в аналогичных условиях можно получить кристаллиты меньших размеров. Благодаря этому данные методы наиболее активно используются для получения качественных образцов нанокристаллического гидроксиапатита [15, 16]. Исходными веществами в таких процессах могут выступать соли ортофосфорной кислоты и разнообразные источники кальция ($CaCO_3$, $Ca(NO_3)_2$, $CaCl_2$) [17]. Методика позволяет синтезировать материалы, отличающиеся по составу, стехиометрии и кристалличности в зависимости от режимов получения.

В работе [18] методом осаждения с использованием исходных материалов $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $(NH_4)_2HPO_4$, NH_4OH с последующей холодной сушкой в течение 72 ч. были синтезированы образцы, которые впоследствии подвергались отжигу при 800 °C в течение 1 ч. Полученный ГАП от-

вечал стехиометрическому соотношению $Ca/P = 1,66$, а его морфологические исследования показали, что величина кристаллитов составила 0,55—1,2 μm в диаметре и 2,3—2,9 μm по длине. Практическое применение материалы с подобной субструктурой находят в медицине при заполнении костных дефектов, а также для ускорения процессов регенерации тканей, и в стоматологических пастах для повышения адгезии цементов.

Процессы, затрагивающие низкотемпературную обработку преципитата в полунепрерывном синтезе с использованием растворов ($CaCl_2$ (3·06 М)) и (K_2HPO_4 (0·38 М)), позволяют получить нанокристаллические материалы, имеющие размеры, по данным РД и РЭМ, 60—90 нм и 60—200 нм соответственно. Методом преципитации могут быть получены однородные по морфологическому составу образцы при наличии в смешиваемом растворе $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и $(NH_4)_2HPO_4$ [19]. Для этого исходные вещества растворяются в деионизированной воде и постепенно добавляются в общую суспензию при контроле pH раствора. По истечении заданного времени образцы подвергаются сушке и отжигу при 900 °C 1 ч. Полученный материал представляет собой ГАП с морфологически однородной структурой в виде игольчатых пиков длиной до 100 нм.

Синтез нанокристаллических образцов может быть проведен и с участием гидроксида кальция ($Ca(OH)_2$) и ортофосфорной кислоты (H_3PO_4), в специально подобранных режимах и концентрации реагирующих соединений [20]. Кроме этого, процессы взаимодействия различных смесей фосфат- и кальцийсодержащих реагентов при выбранных скоростях смешивания и титрования, а также температурных режимах и концентрациях, дают возможность получать материалы с морфологическими особенностями, аналогичными биогенным материалам [21]. Так, в методе преципитации, использующем длительные времена синтеза, существует возможность влияния на процесс образования гидроксиапатита изменением температуры преципитата [22] или воздействием высокочастотного излучения [23]. При этом готовые материалы имеют субмикроструктурную структуру (размеры кристаллитов ~53—87 нм или ~100 нм соответственно).

Возможность синтеза нанокристаллических образцов гидроксиапатита методом преципитации с использованием естественных источников кальция позволяет технологически упростить процесс производства материала. В [24, 25] нанокристал-

лический гидроксиапатит получали с использованием яичной скорлупы птиц. Предлагаемая методика основана на том, что яичная скорлупа представляет собой карбонат кальция (CaCO_3), разлагающийся выше $900\text{ }^\circ\text{C}$ на углекислый газ (CO_2) и оксид кальция (CaO). Последний используется либо для образования гидроксида кальция, титрируемого раствором ортофосфорной кислоты для получения ГАП, либо смешивается с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, также с образованием ГАП в качестве конечного продукта заданной морфологии с различным размером нанокристаллов от 10 до 100 нм.

При изготовлении различных имплантатов для ортопедии применяются методы ионно-плазменного, магнетронного, гидротермального и электрохимического нанесения ГАП на Ti , TiO_2 и другие основы [8]. В связи с этим важным свойством является температурное поведение ГАП в различных процессах. Бесприемный гидроксиапатит является стабильным до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ [5], после чего, по результатам РФА, наблюдается образование высокотемпературной формы фосфата кальция: $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Хотя влияние примесей и неоднородностей состава, зависящих от метода синтеза, снижает температурную устойчивость, и разложение ГАП становится заметным уже при $900\text{ }^\circ\text{C}$ [12, 22], интервал рабочих температур методов нанесения покрытий ($300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$) позволяет использовать ГАП и с более низкой, по сравнению с бесприемным гидроксиапатитом, температурной стабильностью. Кроме особенностей фазовых превращений, при синтезе ГАП на воздухе, наблюдается образование карбонат-содержащего гидроксиапатита из-за присутствия CO_2 . Путем изменения условий синтеза и параметров отжига, удается избежать включения CO_3^{2-} или рекристаллизовать карбонат-содержащий ГАП в ГАП [26]. В этом случае наиболее удобным методом контроля получаемого материала выступает ИК-спектроскопия, позволяющая обнаружить моды колебаний включенного CO_3^{2-} при малых концентрациях [27].

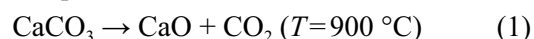
Следует отметить, что при разнообразных процессах синтеза образцов гидроксиапатита концентрация исходных реагентов выбирается так, чтобы отношение Ca/P было равным стехиометрическому 1,67, так как в минеральной составляющей костной ткани соотношение Ca/P близко к данному значению и может изменяться от 1,5 до 1,9 [5]. Кроме того, по результатам различных исследований отмечается, что ГАП с соотношением $\text{Ca/P}=1,67$ являются более стабильными по отношению к тепловому воздействию и растворению, а керами-

ка на основе подобных материалов имеет наилучшие показатели по механическим характеристикам плотности, твердости и др. [28].

Целью данной работы является поиск оптимальных параметров синтеза нанокристаллического ГАП, получаемого методом преципитации с использованием скорлупы птиц в качестве источника кальция, и исследование свойств и характеристик синтезированных образцов.

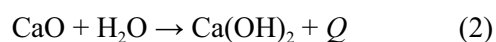
СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отличительной особенностью нашей методики является получение одного из исходных компонентов реакции — оксида кальция (CaO) путем обработки скорлупы птиц. Причина использования яичной скорлупы заключается в том, что она состоит на 95 % из кальцита — CaCO_3 . Остальную ее часть занимает органика — несколько слоев переплетающихся белковых волокон, а также содержащиеся в скорлупе ($<1\%$) различные минеральные соли, располагающиеся, как и кальцит, на данных белковых волокнах. Известно, что CaCO_3 разлагается при нагревании на CaO и CO_2 :



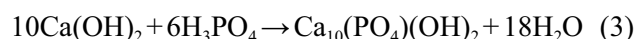
При отжиге сгорает органическая составляющая скорлупы, и в получаемом остатке содержится CaO с малым ($\leq 1\%$) содержанием примеси.

Методика синтеза нанокристаллического ГАП заключается в поэтапном приготовлении преципитата. Предварительно хорошо очищенную скорлупу, содержащую CaCO_3 , промывали и отжигали 2 ч при $900\text{ }^\circ\text{C}$ в соответствии с (1). После этого образовавшийся оксид кальция сразу (при $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$) смешивали с дистиллированной водой H_2O , и полученную смесь оставляли до полного остывания (2):



где Q — тепло, выделившееся в ходе реакции.

Полученный гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при комнатной температуре титровали раствором ортофосфорной кислоты H_3PO_4 (0,6 М), для получения гидроксиапатита (3)



Процесс синтеза контролировался измерением pH в течение реакции (pH-метр Checker 1 HI 98130, HANNA) с шагом 0,5 в интервале от 9 до 7, а также по скорости добавления кислоты в преципитат.

Для проведения различных типов анализа образцы высушивались при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Следует отметить, что весь процесс

приготовления гидроксиапатита в зависимости от концентрации исходных реагентов может занимать различное время, а сам процесс не требует специальных условий или дополнительных ингибиторов. В проводимых экспериментах окончательный продукт (порошкообразный ГАП) был готов по истечении 36 ч.

Исследование характеристик полученных образцов ГАП проводилось с использованием комплекса структурных и спектральных методов. Так, для изучения примесной составляющей исходной скорлупы были использованы методы рентгенофазового анализа (РФА) и микроанализа (МА). По данным РФА и МА было сделано заключение, что концентрации металлов Fe, Zn, Cu, Sr, Mn в скорлупе и в полученных образцах не превышают значения 0,0001 %.

Метод РФА был использован для изучения структурных характеристик образцов, синтезированных при различных значениях параметра pH. Конкретной целью являлось изучение фазового состава и температурной стабильности получаемых материалов. Дифрактограммы были получены с использованием прибора (ДРОН-4 07) на излучении кобальта ($\text{Co } K_{\alpha 1,2}; 1,7903 \text{ \AA}$).

Исследование тонких структурных свойств, определение групп колебаний и типа атомной связи в полученных материалах, их изменений в зависимости от обработки образцов проводилось методом инфракрасной Фурье спектроскопии. Съемка осуществлялась на приборе (VERTEX V-70, BRUKER) методами нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). ИК спектры были получены в области от 550 до 4000 см^{-1} .

Определение удельной поверхности, с которой связаны такие характеристики материалов и наноструктур, как каталитическая активность, электростатические свойства, светорассеяние, способность к агломерации, способность удерживать влагу, продолжительность хранения [29], было выполнено на приборе СОРБИ (СОРБИ-MS). Принцип работы прибора основан на сравнении объемов газа-адсорбата, поглощаемого исследуемым образцом, и стандартным образцом материала с известной удельной поверхностью. В качестве газа-адсорбата использовался азот. Для измерения объема адсорбированного газа применялся метод тепловой десорбции. Измерение проводилось при четырех различных относительных парциальных давлениях газа-адсорбата. Расчеты удельной поверхности проводились на основе теории Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ) [29].

Для определения морфологических особенностей полученных образцов использовалась ретровая электронная микроскопия (РЭМ), которая осуществлялась на приборе (JSM-6380LV, JEOL). При проведении морфологических исследований с помощью РЭМ на образцы напылялось золото с целью уменьшения эффектов зарядки, происходящих из-за диэлектрической природы ГАП. Кроме того, с использованием энерго-дисперсионной приставки Inca-250 производился микроанализ образцов, который позволил установить, что, благодаря данному методу синтеза, возможно получение образцов ГАП с различным соотношением Ca/P.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СИНТЕЗИРОВАННОГО ГАП

Определение фазового состава синтезируемых образцов ГАП производилось путем сопоставления результатов рентгенодифракционного анализа полученных образцов со значениями данных JCPDS -ICDD [30]. В табл. 1 приведены значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей дифракционных линий, синтезированных образцов, отожженных при 400 °С, 700 °С и 900 °С, совместно с данными международного центра дифракционных данных (ICDD)

Как видно из сопоставления межплоскостных расстояний и интенсивностей (табл. 1), синтезированный нами материал представляет собой гидроксиапатит. Анализ данных РФА для образцов, подвергнутых отжигу с различной температурой, показал, что порошковые материалы, полученные из преципитата с конечным значением pH = 8,5, остаются однофазными ГАП до температур отжига, меньших 900 °С. В образцах, отожженных при 900 °С, появляются дифракционные линии, относящиеся к фазе фосфата кальция — витлокиту ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), что свидетельствует о разложении ГАП (см. табл. 1).

Для определения величины кристаллитов синтезированного ГАП в качестве эталона использовался стехиометрический образец микрокристаллического гидроксиапатита, полученного по стандартной технологии [31] без использования скорлупы яиц.

Важно отметить, что дифрактограммы образцов синтезированного ГАП, отожженных при 400 °С, не содержат дополнительных рефлексов и обладают наименее интенсивными и наиболее широкими линиями по сравнению с микрокри-

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОКСИАПАТИТА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО...

Таблица 1. Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности дифракционных линий образцов ГАП, полученного из растворов pH = 8.5 и отожженного при 400, 700 и 900 °С, поликристаллического и эталонов ICDD

ГАП ICDD 2007 №01-074-0565			Микрокр. ГАП		ГАП 400 °С		ГАП 700 °С		ГАП 900 °С		Витлокит ICDD №00-055-0898		
<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d_м</i> , Å	<i>I_м</i>	<i>d_н</i> , Å	<i>I_н</i>	<i>d_н</i> , Å	<i>I_н</i>	<i>d_н</i> , Å	<i>I_н</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>hkl</i>
8.17	12	100	8.12	0.9			8.22	3.84	8.10	10.32	8.13	9	012
											6.48	16	104
5.26	6	101	5.28	0.7			5.31	5.75	5.18	14.33	5.18	22	110
4.07	10	200	4.11	8.1	4.11	36	4.09	4.66	4.06	10.03	4.06	11	024
3.89	10	111	3.88	1.8			3.88	6.3	3.88	5.16			
3.51	2	201	3.74	0.6							3.46	26	1010
3.44	40	002	3.43	34	3.41	46.1	3.45	32.05	3.44	44.41	3.36	9	122
3.17	12	102	3.18	5.8	3.15	10.9	3.19	7.67	3.19	30.37	3.21	53	214
3.08	18	210	3.08	14	3.07	10.9	3.09	15.62	3.08	11.75	3.01	12	300
											2.88	100	0210
2.81	100	211	2.81	100	2.83	100	2.81	100	2.81	100			
2.78	60	112	2.77	60	2.77	97.5	2.77	60	2.78	49.28	2.76	22	128
2.72	60	300	2.71	62	2.72	56	2.72	63.29	2.72	57.31	2.72	7	036
2.63	25	202	2.62	23	2.64	22.6	2.64	21.92	2.63	21.78	2.61	65	220
2.53	6	301	2.52	3.3	2.52	4.31	2.53	6.03	2.54	3.72	2.52	13	2110
2.30	8	212	2.29	6.6					2.30	6.59	2.41	8	226
2.26	20	130	2.26	22	2.26	16.9	2.26	24.38	2.26	23.5	2.37	6	315
2.23	2	221							2.23	3.72	2.26	6	1016
2.15	10	131	2.15	6.7			2.15	7.4	2.15	9.74	2.19	13	404
2.13	4	302									2.16	11	3012
2.06	8	113	2.06	4	2.05	4.5	2.06	6.03	2.06	8.88	2.03	10	048
2.00	6	203	2.00	4.1					2.00	6.59	2.00	8	2212
1.94	30	222	1.94	30	1.94	20.9	1.95	27.4	1.94	32.09	1.93	30	327
1.89	16	132	1.89	13	1.88	12.7	1.89	13.42	1.89	21.78	1.89	18	238
1.87	6	230							1.87	12.61	1.87	15	416
1.84	40	213	1.84	34	1.83	29.4	1.84	30.96	1.84	36.68			
1.80	20	321	1.80	17	1.80	12.5	1.80	16.16	1.81	18.05			
1.78	12	140	1.78	12			1.78	12.9	1.78	13.47			
1.75	16	402	1.75	12	1.76	11.7	1.76	10.96	1.75	10.6			
1.72	20	004	1.72	17	1.72	13.3	1.72	12.05	1.72	32.09	1.72	34	2020
1.68	4	104									1.68	8	508
1.64	10	322	1.64	5.8			1.64	7.12	1.64	6.59			
1.61	8	313	1.61	3.3									
1.59	4	501									1.60	6	339
1.54	6	240	1.54	3.6					1.54	11.17	1.55	9	1410
1.53	6	331	1.53	2.7							1.54	7	3216
1.50	10	124	1.50	6.4					1.50	7.16			
1.47	12	502			1.47	8.06			1.47	9.46			
1.46	4	510											
1.452	13	304			1.45	10.3			1.45	12.32			

сталлическим образцом ГАП, (кривые 2, 3 рис. 1). Оценка величины кристаллитов полученного материала была произведена по уширению рентгенодифракционных линий в сравнении с микрокристаллическим образцом. Анализ проводился по рефлексу (002) в соответствии с формулой Шеррера:

$$L = k \lambda / \beta \cos \theta, \quad (4)$$

где L — средняя величина кристаллитов, k — константа, близкая к единице, λ — длина волны рентгеновского излучения ($\text{Co } K_{\alpha 1,2}$; 1,7903 Å), β — уширение рентгеновского рефлекса $\beta = (B^2 - b^2)^{1/2}$, где B — полуширина дифракционной линии (002); b — полуширина дифракционной линии (002)

эталонного поликристаллического образца, θ — брегговский угол дифракционной линии (002).

Оценка средней величины кристаллитов синтезированного нами ГАП в соответствии с (4) составила 35 нм, что вполне согласуется с результатами для ГАП, синтезированного аналогичным способом в работе [20] ~30 нм, а также для ГАП костной ткани ~15 нм [24, 25].

ВЛИЯНИЕ pH РАСТВОРА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ГАП, ОТОЖЖЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

На рис. 2 приведены данные РД для образцов, синтезированных при значениях pH в пределах от 9 до 7, отожженных после синтеза при 400 °С.

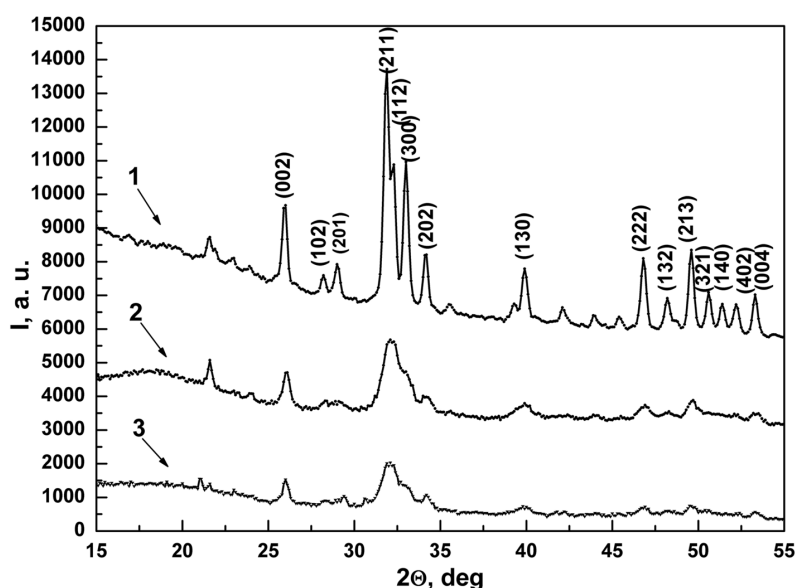


Рис. 1. Дифрактограммы поликристаллического ГАП (1) и синтезированного ГАП (2, 3). (Cu Kα-излучение)

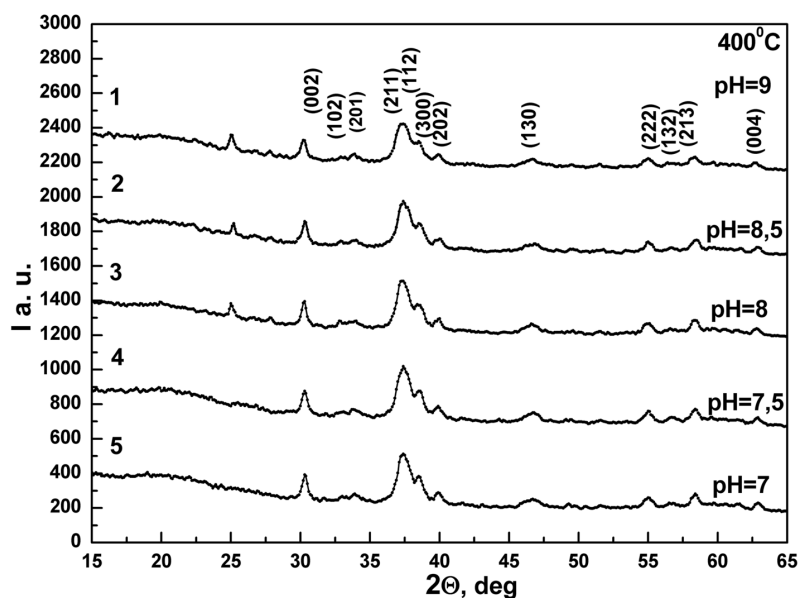


Рис. 2. Дифрактограммы синтезированных ГАП с pH=9, 8.5, 8, 7.5, 7, отожженных при 400 °С

Сравнение дифрактограмм не обнаруживает никаких различий, что свидетельствует об одинаковом фазовом составе материалов нанокристаллического ГАП.

Отличия в характеристиках материалов, синтезированных при конечных значениях pH растворов 9, 8.5, 8, 7.5, 7, начинают проявляться при отжиге 700 °С. Представленные на рис. 3 дифрактограммы показывают следующую закономерность: в порошковых материалах, полученных из преципитатов с меньшим pH — 7,5 и 7, т.е. с более высокой концентрацией кислоты (H_3PO_4), подаваемой в раствор при синтезе ГАП, начинается разложение гидроксиапатита с образованием витлокита. Об-

разцы, синтезированные при значениях pH 9; 8,5; 8 конечного раствора при температуре 700 °С, содержат единственную фазу — гидроксиапатит.

Сравнение материалов, полученных при разных значениях pH и отожженных при температуре 900 °С, подтвердило эту закономерность: образцы гидроксиапатита синтезированные с меньшим значением pH конечного преципитата (7,5 и 7) при данной температуре отжига полностью переходят в витлокит, а с большим pH (9, 8.5, 8) сохраняют фазу ГАП с одновременным присутствием фазы витлокита, которая в различной степени присутствует в отожженных при 900 °С образцах (рис. 4).

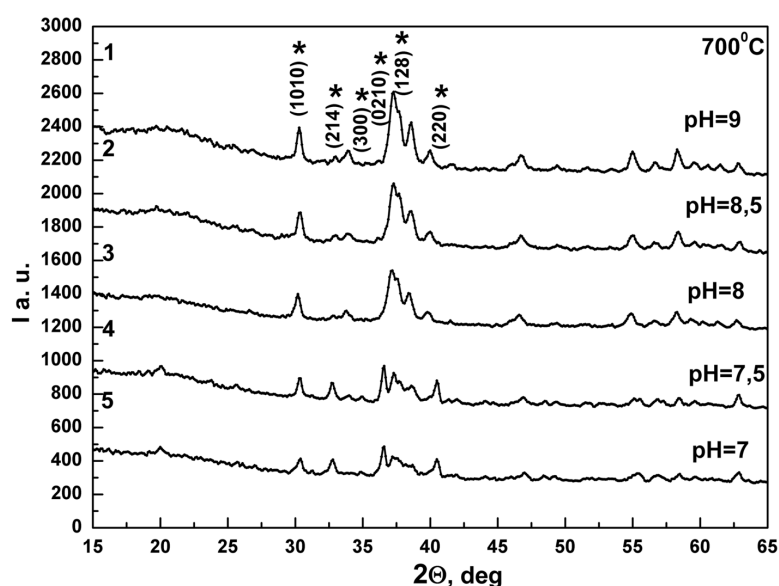


Рис. 3. Дифрактограммы синтезированных ГАП с pH=9, 8.5, 8, 7.5, 7, отожженных при 700 °С

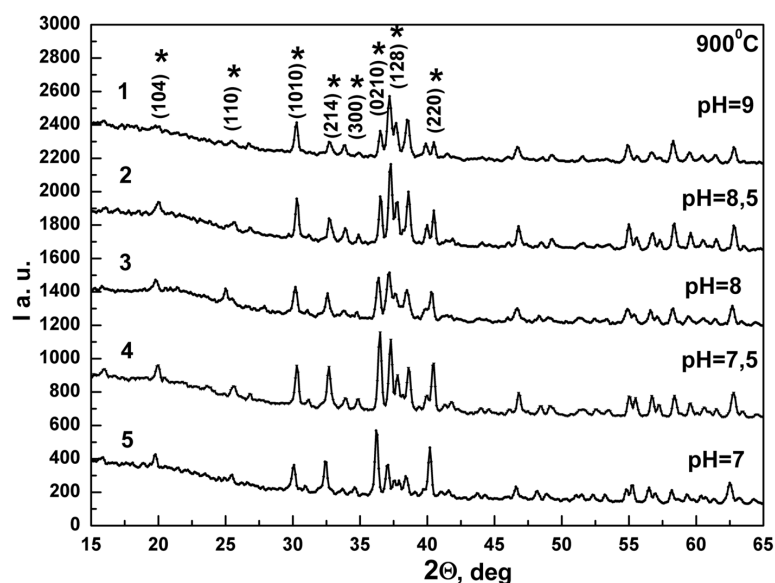


Рис. 4. Дифрактограммы синтезированных ГАП с pH=9, 8.5, 8, 7.5, 7, отожженных при 900 °С

Таким образом, рентгенофазовый анализ образцов ГАП, синтезированных, при различных значениях pH, позволяет сделать заключение о том, что наилучшей температурной стабильностью обладают образцы нанокристаллического ГАП, полученного из преципитата с конечным pH = 8,5.

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Для определения качественного состава синтезированного материала и изучения тонких решеточных свойств гидроксипатита использовалась инфракрасная (ИК) колебательная спектроскопия.

Обзор литературных источников позволил установить основные моды колебаний, характерные для ГАП, поэтому методом ИК спектроскопии было возможно определить наличие характерных групп синтезированного материала. Частоты колебательных связей образцов синтезированного гидроксипатита, подвергнутых отжигу при различных температурах, приведены в табл. 2 наряду с литературными данными.

Анализ экспериментальных и литературных данных показал, что основные колебательные моды, характерные для кристаллического ГАП, обнаруживаются в спектре синтезированного нами материала. Кроме того, в ИК спектрах порошков синтезированного ГАП присутствуют малоинтенсивные пики 879 см^{-1} и 1415 см^{-1} соотносимые с группой CO_3 (рис. 5). Их появление может быть обусловлено высокой активностью исходного компонента СаО и присутствием CO_2 в процессе синтеза.

На рис. 6—8 представлены ИК спектры образцов ГАП, синтезированных с различными значениями pH, изменяющимися в интервале от 7 до 9. На рис. 6 приведены спектры ГАП, полученных при различных значениях pH, с последующим отжигом при $400\text{ }^\circ\text{C}$, содержащих, по данным РД, единственную фазу — гидроксипатит. Как видно из рис. 6, ИК спектры этих образцов также не содержат никаких дополнительных мод колебаний, что свидетельствует об однофазности полученных образцов.

Таблица 2. Инфракрасные моды колебаний синтезированного гидроксипатита и литературные данные [24, 32, 33]

Характеристические частоты синтезированных образцов	Колебательные частоты $\nu\text{ см}^{-1}$					
	Экспериментальные данные			Литературные данные по ГАП		
	400 $^\circ\text{C}$	700 $^\circ\text{C}$	900 $^\circ\text{C}$	ГАП[32]	КГАП [33]	ГАП [24]
PO_4 изгиба ν^4	573	573	573	564	574	571
PO_4 изгиба ν^4	602	601	598	610	601	607
ОН структурная	627	630	630	650	631	635
CO_3 групповая (ν^3)	879	878	—	—	875	875
	—	—	949	—	—	—
PO_4 растяжения ν^1	963	963	962	962	962	961
	—	—	977	—	—	—
PO_4 изгиба ν^3	1022	1021	1017	1029	1040	1050
PO_4 изгиба ν^3	1090	1089	1087	1092	1090	1090
	—	—	1122	—	—	—
CO_3 групповая (ν^3)	1415	1460	—	—	1410	1429
CO_3 групповая	1451	1456	—	—	1450	1460
ОН структурная	3570	3571	3573	3567	3572	3572

Особенности, наблюдаемые в ИК спектрах материалов, отожженных при 700 °С, заключаются в появлении тонкой структуры мод колебаний, характерных для фосфорно-кислородной группы PO_4 у материалов ГАП, полученных из растворов с конечным значением pH 7 и 7,5. Как видно из рис. 7, в ИК спектрах этих образцов появляются дополнительные пики на 1114, 977 и 948 cm^{-1} , что, в соответствии с данными рентгеновской дифракции, соответствует появлению второй фазы — витлокита. Появление витлокита в составе синтезированных материалов, отожженных при 700 °С, свидетельствует о меньшей температурной стабильности

данных образцов ГАП по сравнению с материалами, синтезированными при pH=8; 8,5; 9.

Что касается образцов, отожженных при 900 °С (рис. 8), то, как показали результаты ИК спектроскопии, тонкая структура колебательной линии фосфорно-кислородной группы в виде дополнительных максимумов при 1114, 977 и 948 cm^{-1} , свидетельствующая о присутствии фазы витлокита, проявляется во всех образцах. Эти данные согласуются и с результатами РФА. Следует отметить, что в ИК спектрах пропускания большинства образцов ГАП (рис. 9) присутствуют моды колебаний, локализованные около 1450 cm^{-1} и 1429 cm^{-1} , кото-

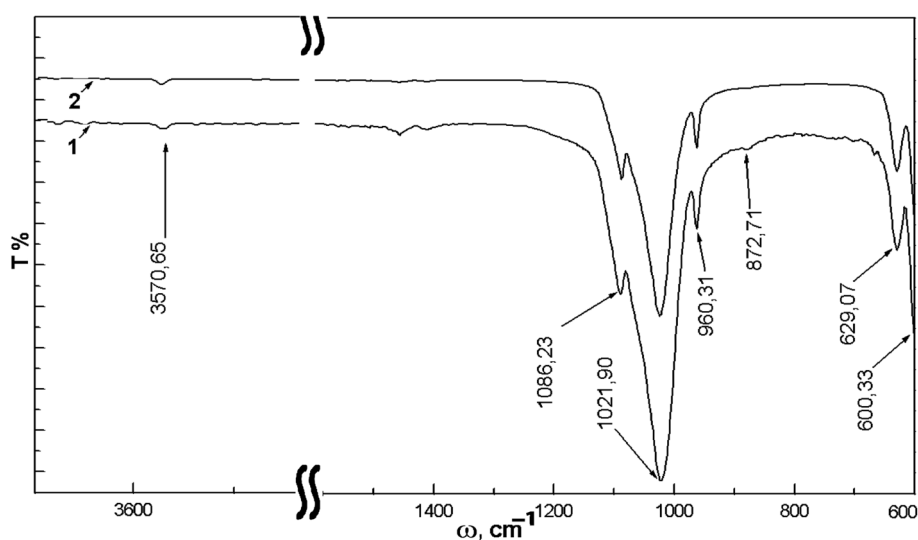


Рис. 5. Сравнение ИК спектров пропускания поликристаллического ГАП и синтезированного образца (pH=8.5, 400 °С)

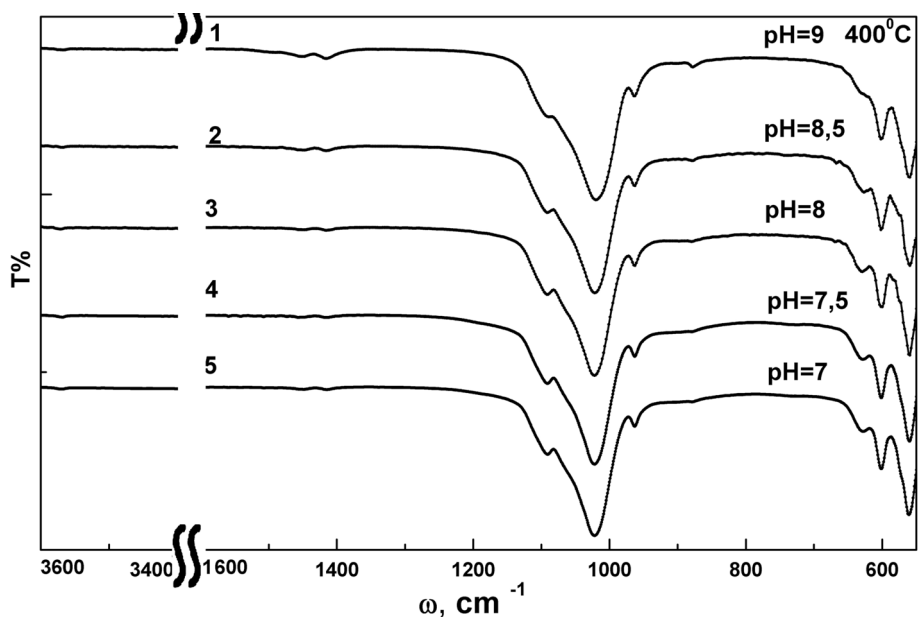


Рис. 6. ИК-спектры образцов ГАП, отожженных при 400 °С

рые можно соотнести с группой CO_3^{2-} . Подобное замещение, происходящее в анионной подрешетке, характерно для гидроксиапатита, получаемого на воздухе, методом преципитации.

Высокая активность исходного компонента CaO и присутствие CO_2 в процессе синтеза объясняет наличие небольших пиков на 879 , 1429 и 1450 cm^{-1} , характерных для группы CO_3^{2-} . Данные моды колебаний характеризуют образование карбонатзамещенного гидроксиапатита В-типа, что совпадает с известными литературными данными [34]. Также известно, что в результате фазовых превращений ГАП при высокой температуре происходит исклю-

чение CO_3^{2-} из структуры гидроксиапатита. Подтверждение данного факта хорошо заметно по ИК спектрам отожженных образцов (рис. 9б). Помимо этого, наличие карбонат-ионов зависит от величины рН при синтезе [35], и с понижением рН уменьшается, что хорошо иллюстрирует рис. 9а.

Следует отметить, что включение карбонат-аниона в структуру ГАП не изменяет фазового состава гидроксиапатита и не проявляется на дифрактограммах. В то же время ИК спектроскопия является наиболее эффективным методом обнаружения подобных примесей в гидроксиапатитах, полученных в различных условиях.

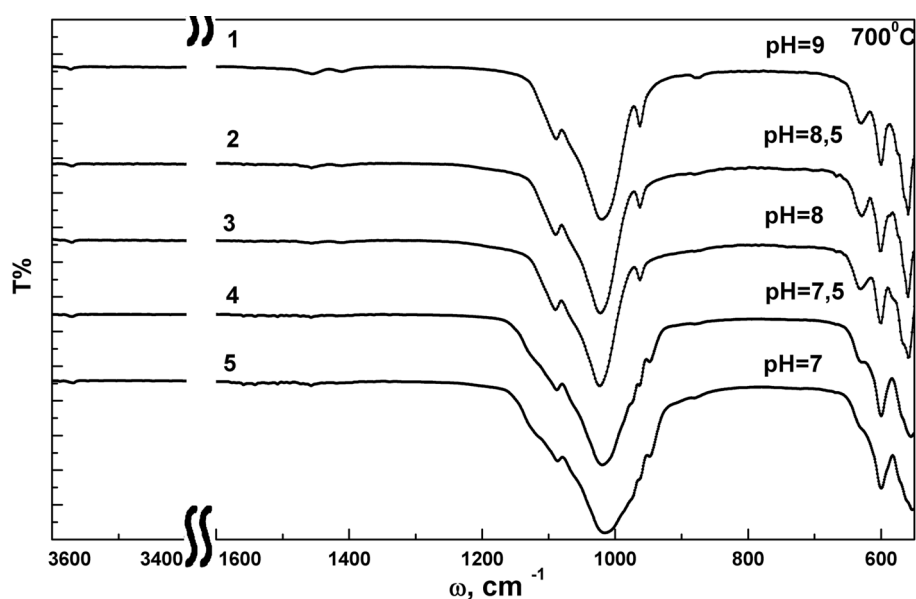


Рис. 7. ИК-спектры образцов ГАП, отожженных при $700 \text{ }^\circ\text{C}$

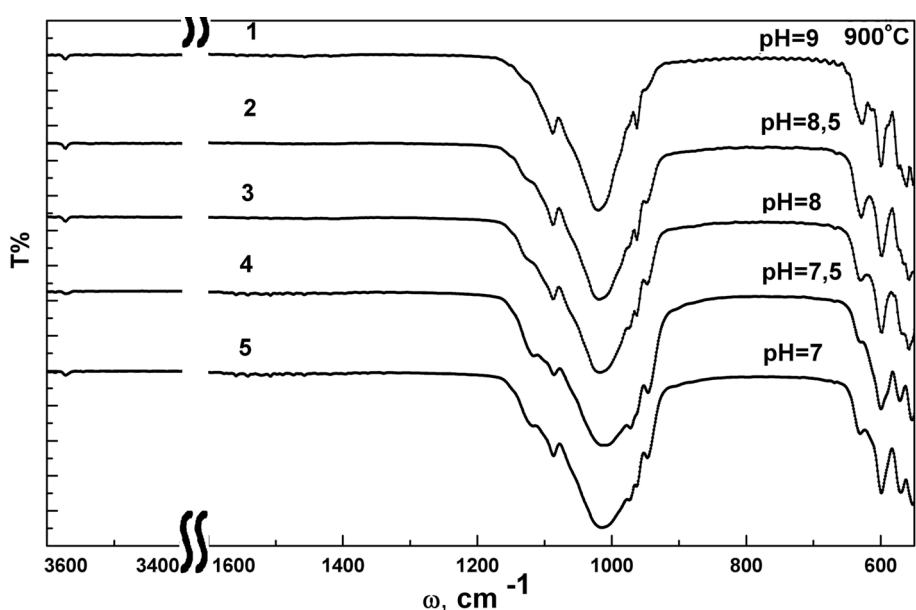


Рис. 8. ИК-спектры образцов ГАП, отожженных при $900 \text{ }^\circ\text{C}$

ТЕПЛОВАЯ ДЕСОРБЦИЯ АЗОТА

По результатам измерений объема газа, сорбируемого на исследуемом образце при четырех различных значениях парциального давления (рис. 10), с использованием программного обеспечения UniSorbi для прибора СОРБИ-MS по теории Брунауера — Эммета — Теллера (БЭТ) были рассчитаны удельные площади поверхности порошков ГАП и определены размеры частиц, составляющих порошок. Оценки произведены в приближении, что данные частицы одинаковы по размеру, имеют сферическую форму и не имеют пор (табл. 3). При этом образцы 2,3,4 были получены из растворов с конечным значением pH 8,5; а в образце 1 — с pH=9.

На рис. 10 представлены кривые тепловой десорбции азота, полученные от материалов, синтезированных при следующих условиях: 1 — pH=9, 400 °C, 2 — pH=8,5 400 °C, 3 — pH=8,5 900 °C и 4 — pH=8,5 800 °C. Полученные данные по тепловой десорбции азота и связанные с ними результаты расчетов по теории БЭТ приведены в табл. 3.

Расчет удельной поверхности порошков ГАП по данным тепловой десорбции показал, что образцы 1 и 2, полученные из растворов с конечным pH преципитата равным 9 и 8,5, соответственно,

имеют одинаковую площадь удельной поверхности и одинаковый размер частиц. Удельная площадь поверхности образцов 3 и 4, полученных при значительно большей (900 °C) и меньшей (80 °C) температурах отжига, снижается по сравнению с образцами 1 и 2, что говорит об увеличении размеров составляющих порошок частиц.

Исследования устойчивости порошков ГАП к нагреванию с использованием станции подготовки образцов SorbiPrep показали, что тепловое воздействие на образцы при 150 °C в течение 20 минут не отражается на удельной поверхности материалов.

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Метод электронной растровой микроскопии был использован для изучения морфологии синтезированных материалов и оценки размеров частиц образцов до и после отжига. Снимки РЭМ неотожженных и отожженных образцов поликристаллического и синтезированного гидроксиапатита приведены на рис. 11.

Данные РЭМ показывают, что средний размер конгломератов частиц ГАП в синтезированных и не подвергнутых отжигу образцах составляет в среднем 5 мкм (рис. 11b), тогда как у поликристаллического образца частицы имеют средний размер

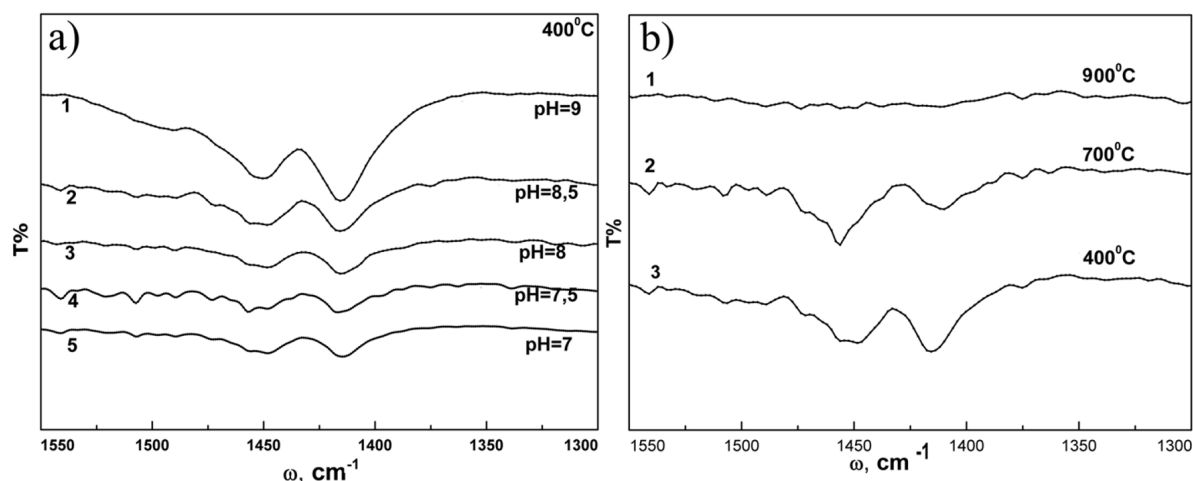


Рис. 9. ИК-спектры ГАП в области 1300—1550 см⁻¹: а — образцов, полученных из растворов с различным pH=9, 8,5, 8, 7,5, 7, при температуре отжига 400 °C; б — с различной температурой 400, 700 и 900 °C и pH=8,5

Таблица 3. Рассчитанные на основании данных тепловой десорбции параметры порошков ГАП

	pH=9 (1) 400 °C	pH=8,5 (2) 400 °C	pH=8,5 (3) 900 °C	pH=8,5 (4) 80 °C
$S_{уд.}, м^2/г$ (БЭТ)	55,4 ± 0,9	55,7 ± 1.1	16,8 ± 1,2	40,2 ± 1,0
Размер частиц, нм (при $\rho \approx 2.6 г/см^3$)	50	50	138	60

20—30 мкм (рис. 11а). На снимках отожженных материалов (рис. 11с, d) видно, что в поликристаллическом образце крупные частицы с размером 400 мкм приобретают правильную огранку (рис. 11с).

В синтезированном ГАП (рис. 11d) нанокристаллы при отжиге агломерируют в более крупные частицы произвольных форм. Исследование мор-

фологии синтезированных материалов при увеличении в 150.000 раз показало, что образцы имеют однородную структуру (рис. 12а, b).

Результаты РЭМ для образцов, отожженных при 400 °С (рис. 12а, b), 700 °С (рис. 12с, d) и 900 °С (рис. 12f, g), представленные на рис. 12, показывают, что заметная агломерация частиц ГАП происходит при 700 °С (рис. 12с, d), с образованием

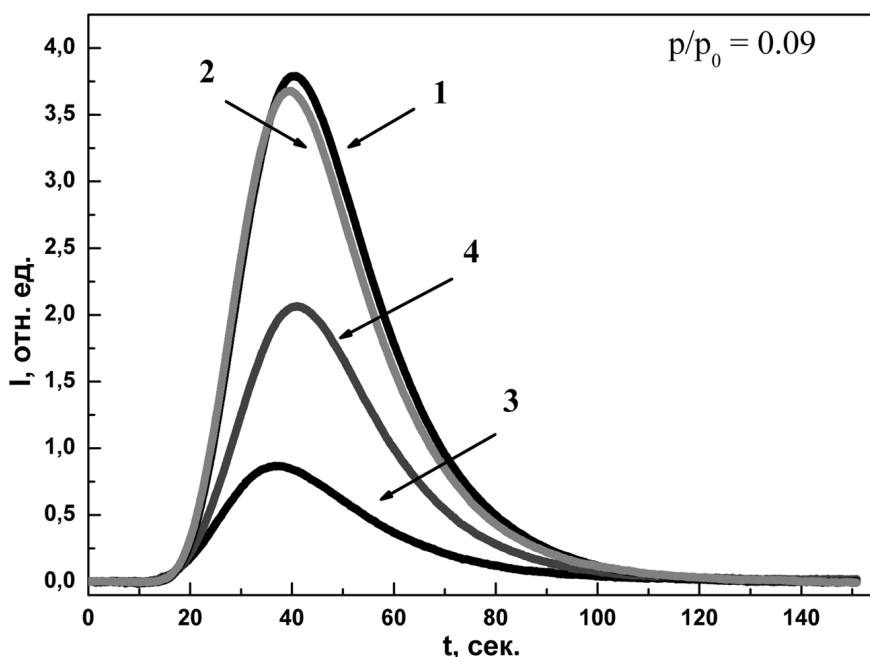


Рис. 10. Кривые тепловой десорбции азота в порошках нанокристаллического гидроксиапатита при парциальном давлении азота 0.09

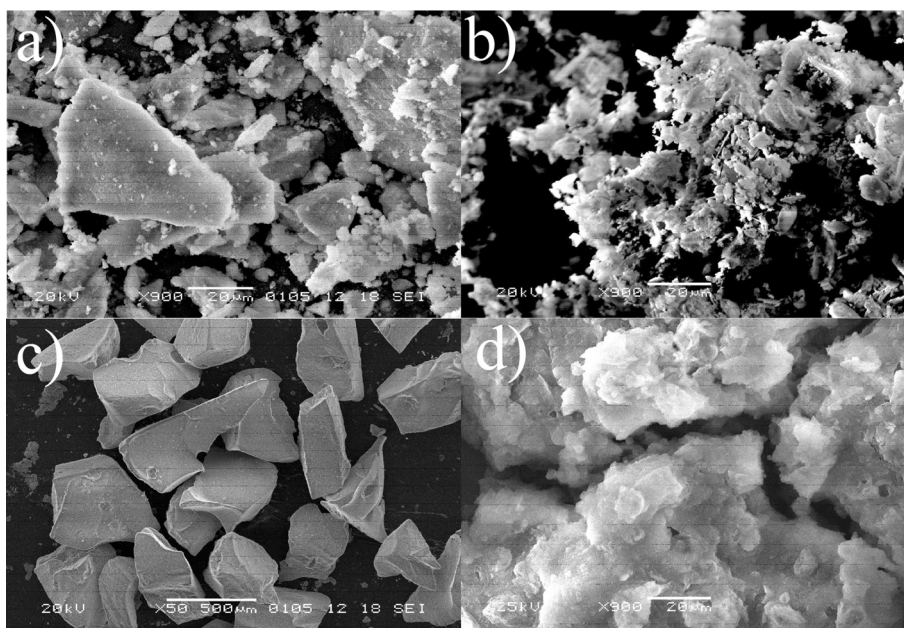


Рис. 11. РЭМ поликристаллического и синтезированного ГАП (рН=8.5, 400 °С): а, b — отожженных при 400 °С; с, d — отожженных при 900 °С

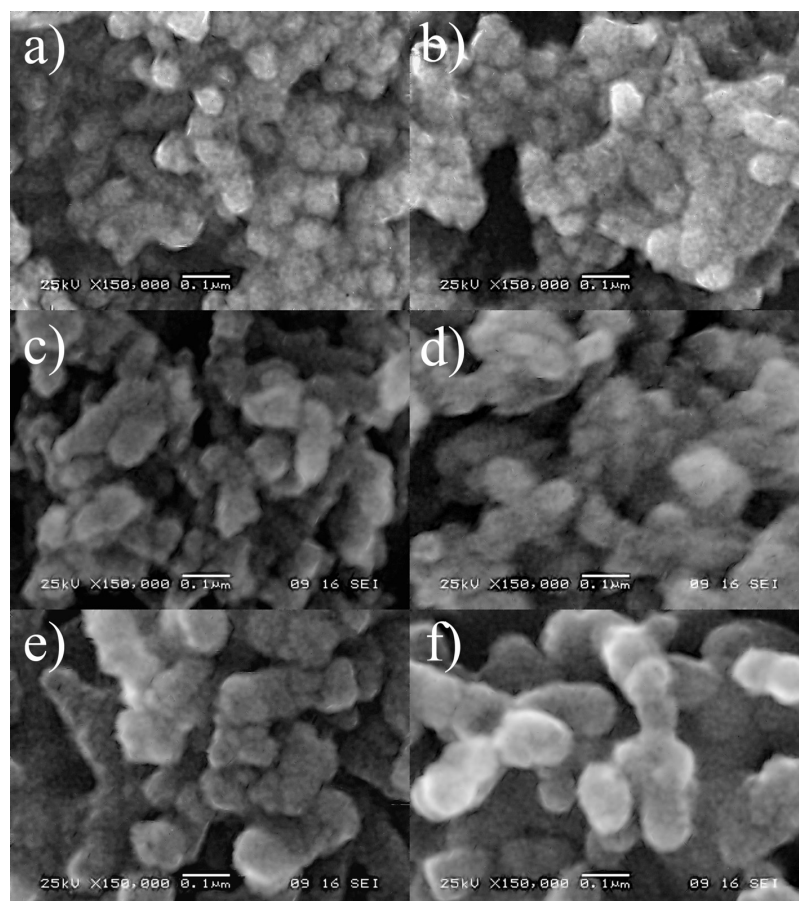


Рис. 12. РЭМ $\times 150.000$ двух синтезированных ($\text{pH}=8.5$, $400\text{ }^\circ\text{C}$) образцов, отожженных при температурах: *a, b* — $400\text{ }^\circ\text{C}$; *c, d* — $700\text{ }^\circ\text{C}$; *f, g* — $900\text{ }^\circ\text{C}$

глобул с размерами порядка 100 нм . При дальнейшем увеличении температуры до $900\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 12*f, g*), частицы достигают размеров свыше 150 нм .

С использованием энерго-дисперсионной приставки Inca-250 к электронному микроскопу производился элементный анализ образцов ГАП. Данные МА позволили установить, что разработанный метод синтеза ГАП дает возможность получать образцы гидроксиапатита с различным заданным соотношением кальция и фосфора (Ca/P) (табл. 4).

Регистрируемые значения pH в ходе реакции позволяет сделать заключение о том, что при уменьшении значения pH раствора, содержащего ГАП, соотношение Ca/P также уменьшается, приближаясь к стехиометрическому значению $1,67$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований методами рентгеновской дифракции и ИК спектроскопии показали, что синтезированные материалы являются однофазными и представляют собой гидроксиапатит. Сравне-

ние ГАП, синтезированного с использованием яичной скорлупы, с микрокристаллическим образцом гидроксиапатита, получаемого по стандартной методике, выявило значительное уширение дифракционных линий первого. Расчеты на основе формулы Шеррера показывают, что гранулы по-

Таблица 4. Элементный состав (ат%) синтезированных при различных значениях pH образцов, отожженных при $400\text{ }^\circ\text{C}$

pH	9	8,5	8	7,5	7,05
Ca	37,64	29,74	27,57	26,74	33,03
P	15,28	16,34	14,84	15,11	17,26
O	35,67	47,37	50,17	49,72	41,96
C	10,81	6,22	7,01	8,13	7,48
Mg	0,2	0,32	0,42	0,31	0,27
Ca/P	2,16	1,82	1,85	1,77	1,71

рошка синтезированного ГАП состоят из нанокристаллов со средним размером ~30 нм.

Термический отжиг образцов, полученных при различных рН, показал, что порошки ГАП, синтезированные из растворов с конечным значением рН=7, 7,5, обладают меньшей температурной стабильностью, так как в этих образцах при 700 °С появляются дифракционные пики второй фазы — витлокита. В образцах ГАП, полученных с рН=8, 8,5 и 9, вторая фаза проявляется только при 900 °С.

Применение методов ИК спектроскопии позволило обнаружить примесь карбонат-анионов в нанокристаллическом гидроксипатите, полученном с использованием яичной скорлупы в качестве источника кальция.

Сопоставление данных всех методов анализа показало, что с увеличением температуры отжига происходит не только изменение фазового состава, но и увеличение размеров кристаллов порошка ГАП.

Результаты тепловой десорбции азота и ртвровой электронной микроскопии показали, что с возрастанием температуры отжига происходит существенная агломерация частиц и увеличение их размеров от ~30 до ~150 нм.

Результаты микроанализа и измерение рН в ходе реакции позволили обнаружить, что при уменьшении значения рН раствора, содержащего ГАП, соотношение Са/Р также уменьшается от 2.1 до 1.7, приближаясь к стехиометрическому, что не способствует, однако, повышению температурной стабильности указанных образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matsumoto T., Tamine K., Kagawa R., et al.* // J. Ceramic Society of Japan. 2006. № 114. P. 760—762.
2. *Melvin* // J. Glimcher. 1959. V. 31 № 2. P. 359—420.
3. *Toshiro Sakae* // J. Oral Science 2006. V. 48(2). P. 85—93.
4. *Lilley K. J., Gbureck U., Wright A. J., et al.* // J. of materials science: materials in medicine 2005. V. 16. P. 1185—1190.
5. *Данильченко С. Н.* // Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка. 2007. № 2. С. 33—59.
6. *Murugan R., Ramakrishna S.* // American Journal of Biochemistry and Biotechnology. 2007. V. 3. № 3. С. 118—124.
7. *Rey C., Combes C., Drouet C., et al.* // Material science and engineering. 2006. P. 1—8.
8. *Prodana M., Bojin D., Ionita D.* // U. P. B. Sci. Bull. 2009. V. 71. № 4. P. 1454—2331.
9. *Eichert D., Sfihi H., Banu M., et al.* // Cimtec. 2002. P. 14—18.
10. *Cao J. M., Feng J., Deng S. G., et al.* // J. of materials science. 2005. V. 40. P. 6311—6313.
11. *Чайкина М. В., Пичугин В. Ф., Сурменева М. А. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. Т. 17. С. 513—520.
12. *Guzm'an V'azquez C., Pina Barba C., Mungu'ia N.* // Revista mexicana de f'isica. 2005. V. 51 (3) P. 284—293.
13. *Sopyan I., Singh R., Hamdi M.* // Indian Journal of Chemistry. 2008. V. 47 A. P. 1626—1631.
14. *Du X., Chu Y., Xing S., et al.* // J. Mater Science. 2009. V. 44. P. 6273—6279.
15. *Luong N. D., Nam J.-D.* // Sungkyunkwan University. 2001. 4 p.
16. *Thamaraiselvi T. V., Prabakaran K. Rajeswari S.* // Trends Biomater. Artif. Organs. 2006. V. 19(2). P. 81—83.
17. *Gomez-Morales, J. Torrent-Burgues J., Boix T., et al.* // Cryst. Res. Technol. 2001 V. 36(1) P. 15—26.
18. *Benzerara K., Yoon T. H., Tylliszczak T., et al.* // J. of Geobiology. 2004. № 2. P. 249—259.
19. *Eslami H., Solati-Hashjin M., Tahriri M.* // Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences. 2008. V. 4. № 2. P. 27—134.
20. *Kim D. W., Cho I.-S., Kim J. Y., et al.* // Langmuir. 2009. V. 26(1) P. 384—388.
21. *Liao J, Zhang L, Zuo Y, et al.* // Biomaterials applications 2009. №. 4. P. 31—43.
22. *Deepak K, Pattanayak RD, Prasad RC, et al.* // Materials Science and Engineering C. 2007. V. 27(4). P. 684—690.
23. *Siddharthan A., Seshadri S. K., Sampath Kumar T. S.* // Trends Biomater. Artif. Organs, 2005. V. 18 (2). P. 110—113.
24. *Prabakaran K., Balamurugan A., Rajeswari S.* // Bulletin of Materials Science. 2005 V. 28(2). P. 115—119.
25. *Raihana M. F., Sopyan I., Hamdi M., et al.* // Biomed. 2008. №. 21. P. 333—336.
26. *Gadaleta SJ, Paschalis EP, Betts F, et al.* // Calcif Tissue Int. 1996. №. 58. P. 9—16.
27. *Pleshko N., Boskey A., Mendelsohn R.* // Biophysical Journal. 1991. V. 60. P. 786—793.
28. *Ramesh S., Tanb C. Y., Hamdib M., et al.* // International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering. 2007. V. 6423. 64233A. P. 1—6.
29. *Карнаухов А. П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. С. 470.
30. JCPDS -ICDD 1995 Card № 9—432.
31. *Шнак А. П., Карбовский В. Л., Трачевский В. В.* Апатиты. Академперіодика, 2002. С. 414.
32. *Anunziata O. A., Maria L., Beltramone M. R., et al.* // J. Materials. 2009. V. 2. P. 1508—1519.
33. *Gibson I. R., Bonfield W.* John Wiley & Sons, Inc. 2001. P. 697—707.
34. *Jonas K., Vassanyi I., Ungvari I.* // Phys. Chem. Minerals 1980. V. 6. P. 55—60.
35. *Yusufoglu Y., Akinw. M.* // J. of the American Ceramic Society. 2008. V. 91(1) P. 77—82.

Голощачов Дмитрий Леонидович — аспирант, кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8363, e-mail: fft@phys.vsu.ru

Каешкаров Владимир Михайлович — к.ф.-м.н., доцент, кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8363, e-mail: fft@phys.vsu.ru

Румянцева Нина Анатольевна — ведущий электроник, кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8363, e-mail: fft@phys.vsu.ru

Середин Павел Владимирович — к.ф.-м.н., с.н.с. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8363, e-mail: paul@phys.vsu.ru

Леньшин Александр Сергеевич — к.ф.-м.н., н.с. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8363, e-mail: fft@phys.vsu.ru

Агапов Борис Львович — к.ф.-м.н., кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8363, e-mail: fft@phys.vsu.ru

Домашевская Эвелина Павловна — д.ф.-м.н., профессор, заведующая кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8363, e-mail: fft@phys.vsu.ru

Goloshchapov Dmitriy L. — the post graduate student, solid state physic and nanostructures chair, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8363, e-mail: fft@phys.vsu.ru

Kashkarov Vladimir M. — PhD (physical and mathematical sciences), associate professor, solid state physic and nanostructures chair, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8363, e-mail: fft@phys.vsu.ru

Rumantseva Nina A. — leading electronics engineer, solid state physic and nanostructures chair, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8363, e-mail: fft@phys.vsu.ru

Seredin Pavel V. — PhD (physical and mathematical sciences), senior staff scientist of solid state physic and nanostructures chair, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8363, e-mail: paul@phys.vsu.ru

Lenshin Aleksandr S. — PhD (physical and mathematical sciences), scientific employee of solid state physic and nanostructures chair, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8363, e-mail: fft@phys.vsu.ru

Agapov Boris L. — PhD (physical and mathematical sciences), solid state physic and nanostructures chair, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8363, e-mail: fft@phys.vsu.ru

Domashevskaya Evelina P. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, head of solid state physic and nanostructures chair, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8363, e-mail: fft@phys.vsu.ru

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДАТОМОВ Ag НА ПОВЕРХНОСТИ КЛАСТЕРА Ag₁₆Cl₁₆

© 2011 А. Б. Даринский

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

Поступила в редакцию 22.03.2011 г.

Аннотация. С использованием программы GaussView 3.07 проведены расчеты энергетических характеристик адатома серебра на плоском квадратном кластере Ag₈Cl₈, важных для определения механизма тепловой и фотоиндуцированной диффузии. Указаны равновесные позиции и маршруты диффундирующих адатомов и положительно заряженных ионов серебра. Показано, что в результате поглощения кванта света адатомом на поверхности ионного кристалла последний может приобретать энергию, большую по величине, чем энергия активации поверхностной диффузии, что приводит к существенному возрастанию скорости миграции.

Ключевые слова: поверхность, ионный кристалл, диффузия.

ВВЕДЕНИЕ

Галогениды серебра по сравнению с другими ионно-ковалентными кристаллами обладают исключительно высокой светочувствительностью, что позволило их использование в фотографии. Детальные исследования [1, 2] показали, что этот эффект обусловлен поверхностными атомами серебра и адсорбированными серебряными кластерами атомно-молекулярной дисперсности. Это свидетельствовало о том, что в этих процессах серебряные атомы могут мигрировать по поверхности и объединяться в атомные кластеры. Эти же центры реагируют на приложенное электрическое поле, явно указывая на то, что в их образовании участвуют ионы серебра [3]. Обработка образцов атомами хлора убедительно доказала природу этих центров [4]. Позже [5] прямым напылением на поверхность монокристалла AgCl ионов серебра было подтверждено, что эти центры являются адсорбированными атомами серебра, а энергия их десорбции оказалась равной 0,34 эВ. Таким образом, в настоящее время можно считать доказанным, что по поверхности кристаллов галогенидов серебра при воздействии световых потоков мигрируют атомы серебра с энергиями активации 0,01 эВ, при этом энергия десорбции атомов более чем на порядок выше. В работе [6] предложен механизм миграции, который заключался в последовательной перезарядке адсорбированных серебряных частиц в процессе их перехода из одного положения в другое на поверхности кристалла галогенида серебра. Для выяснения альтер-

нативы о равновесных положениях адатома серебра на поверхности кристалла были проведены расчеты в рамках полуэмпирических физико-математических модели [7,8], которые, будучи физически наглядными, остаются приближенными, что оставляет различные сомнения об адекватности при описании различных явлений. Это стимулирует продолжение исследования проблемы другими методами, развитыми после выхода работ [7, 8].

Целью настоящей работы явилось вычисление энергий адатома и иона серебра в различных равновесных положениях вблизи плоского квадратного кластера Ag₁₆Cl₁₆, важных для определения механизма тепловой и фотоиндуцированной диффузии

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Расчеты проводились по программе GaussView 3.07 полуэмпирическим методом ВЗЛР в базе 3-21G. Предполагается, что результаты, полученные для принятого кластера, могут быть качественно перенесены на макроскопический кристалл AgCl.

Результаты расчета представлены в табл. 1.

В верхней строке таблицы обозначены атомы плоского кластера, над которыми располагался адатом серебра. Расчет энергий проводился для адатома, над атомом серебра, хлора и центром атомного кластера, результаты представлены в электронвольтах. В столбцах «Положение» указаны высоты в ангстремах минимальных значений энергии адатома. При этом энергии адатома отсчитыв-

Таблица 1. Положения и энергии адатомов на поверхности хлорида серебра

	Ag		Cl		Середина ячейки	
	Положение	Энергия	Положение	Энергия	Положение	Энергия
Ag ⁰	3.4	1.2	2.4	0.0	2.3	0.4
Ag ⁻	4.5	0.026	2.7	0.0	2.4	0.2

вались от их минимальных значений. Расчеты показали, нейтральный атом серебра имеет минимальную энергию в позиции над атомом хлора, поэтому в клетке энергии Ag⁰Cl таблицы стоит цифра ноль. Для адсорбированного иона серебра максимальное значение энергии достигается в позиции над атомом серебра. Для обоих зарядовых состояний адатома серебра середина ячейки является седловой позицией. Поэтому тепловая диффузия адатомов серебра в обоих зарядовых состояниях происходит путем термофлуктуационного преодоления потенциального барьера, расположенного в центре ячейки.

В ячейках таблицы «Положение» указаны высоты в ангстремах, на которых достигаются минимальные значения энергии адатомов и адсорбированных ионов.

Для качественной оценки точности поведенных расчетов были вычислены энергии и атомные элект-

рические заряды для кластера Ag₁₆Cl₁₆ без присоединенного адатома серебра. Были найдены эти характеристики для основного и первого возбужденного состояния. Результаты представлены на рис. 1.

На первом рисунке изображен кластер Ag₁₆Cl₁₆ в основном состоянии с указанием заряда, сосредоточенного на соответствующем атоме. На втором рисунке представлено распределение зарядов для кластера в первом возбужденном состоянии. Энергия возбуждения получилась равной 5,2 эв. Как видно из рисунка прирост энергии кластера связан с некоторым перераспределением заряда. Если энергию возбуждения сопоставить с шириной запрещенной зоны бесконечного кристалла, составляющую величину 3,2 эВ, то, учитывая эффект размерного квантования, можно полагать, что проведенные расчеты дают правильную адекватную картину в качественном плане.

Атомный кластер Ag₁₆Cl₁₆ с адатомом серебра в основном состоянии изображен на рис. 2. Интересно отметить, что адсорбированный атом серебра имеет отрицательный дробный заряд, отрицательный заряд контактирующего атома хлора оказывается меньше заряда других атомов, что свидетельствует о ковалентной связи между этим атомом и подложкой.

В случае заряженного кластера в основном состоянии лишний электрон располагается на адато-

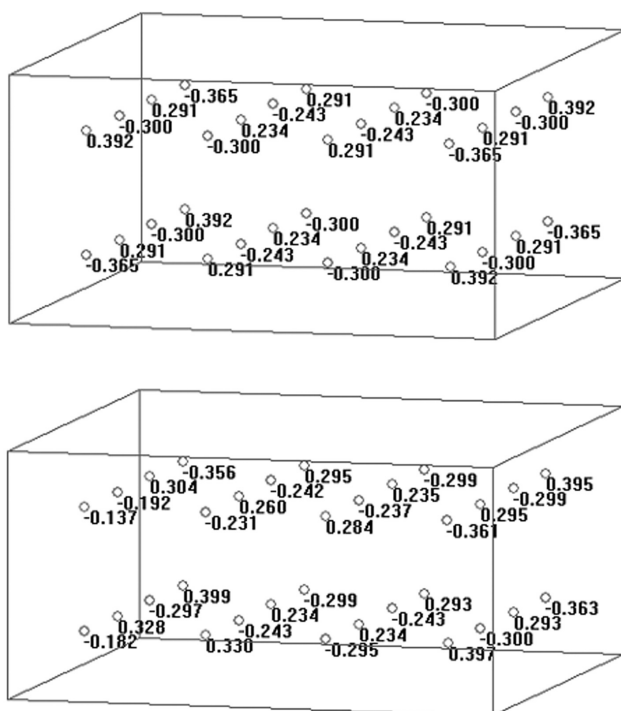


Рис. 1. Распределения зарядов по атомам в основном и первом возбужденном состояниях кластера Ag₁₆Cl₁₆

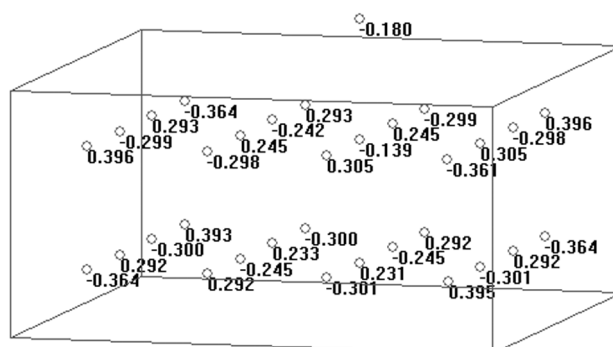


Рис. 2. Атомные заряды электронейтрального кластера Ag₁₆Cl₁₆ с адатомом серебра над хлором

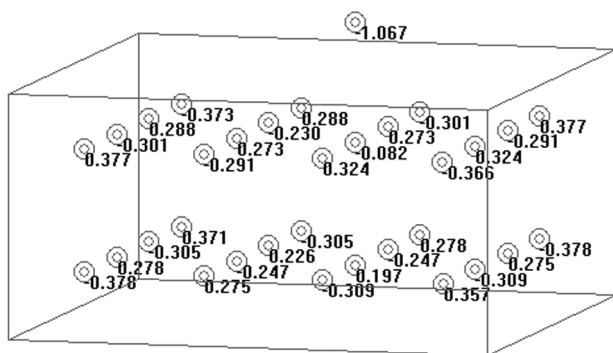


Рис. 3. Атомные заряды кластера $\text{Ag}_{16}\text{Cl}_{16}^-$ с адатомом серебра над хлором

ме и может срываться в кластер при возбуждении электронной системы (рис. 3)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При облучении светом происходит возбуждение зарядового состояния адатомов серебра. В результате возникает увеличение его кинетической энергии. Из результатов проведенных расчетов можно указать следующий механизм этого процесса. В соответствии с принципом Фрака-Кондона после поглощения фотона, скачком меняется волновая функция электрона, в то время как положение атомного ядра остается прежним. Поэтому при смене положения минимума энергии происходит преобразование потенциальной энергии в кинетическую, величина которой может существенно превосходить тепловую энергию и, возможно, потенциальную энергию барьера. Расчеты показали, что изменение потенциальной энергии при возбуждении адатома может достигать 0,1 эв. В этой ситуации адатом двигается, почти как свободная частица в периодическом поле подложки, и за время релаксации, как показывают оценки [9], про-

ходит траекторию длиной порядка 10^3 Å. Этот механизм существенно ускоряет диффузию и, по-видимому, играет важную роль в процессе образования атомных кластеров на поверхности хлористого серебра, происходящем при создании изображения в результате фотографирования. В заключение отметим, что другим важным механизмом ускорения миграции адатомов выявляются безызлучательные переходы в электронной подсистеме, при которых происходит прямая передача энергии электронного возбуждения в энергию движения ядер. Этот механизм предполагается исследовать в будущем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кушир М. А., Латышев А. Н., Чибисов К. В., Ефимова М. А. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 2. С. 364—366.
2. Латышев А. Н., Бокарев В. В., Волошина Т. В. и др. // Журнал прикладной спектроскопии. 1982. Т. 37. № 4. С. 580—585.
3. Джафаров Т. Д. Фотостимулированные атомные процессы вполупроводниках. М: Энергоатомиздат, 1984. С. 134.
4. Экитайн В. Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела. Москва, Мир, 1995. С. 321.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Том VII. Теория упругости. 1987. М. Наука, С. 248.
6. Латышев А. Н., Чибисов К. В. // Журнал научной и прикладной фотогр. и кинематогр. 1983. Т. 28. № 3. С. 209—212.
7. Молоцкий М. И., Латышев А. Н., Чибисов К. В. Квазимолекулярная модель атомов, адсорбированных на поверхности ионного кристалла // Докл. АН СССР. 1970. Т. 190. № 2. С. 383—386.
8. Молоцкий М. И., Латышев А. Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1971. Т. 35. № 2. С. 359—360.
9. Даринский А. Б. // Известия РАН. Серия физическая. 2011. Т. 75. № 10. С. 25—29.

Даринский Александр Борисович — аспирант кафедры оптики и спектроскопии Воронежского государственного университета; тел.: (473) 277-2727, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Darinskii Alexandr B. — the postgraduate student, department of optics and spectrography, Voronezh State University; tel.: (473) 277-2727, e-mail: opt@phys.vsu.ru

АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В РЯДУ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ NaF — NaГ — Na₂CrO₄ (Г — Cl, Br, I)

© 2011 Е. О. Игнатъева, Е. М. Дворянова, И. К. Гаркушин

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

Поступила в редакцию 22.02.2011 г.

Аннотация. Проведено прогнозирование фазового комплекса системы NaF — NaBr — Na₂CrO₄ на основе анализа ликвидусов в ряду трехкомпонентных систем NaF — NaГ — Na₂CrO₄ (Г — Cl, Br, I). Предложена методика прогнозирования характеристик тройной эвтектики на основании изучения рядов однотипных двух- и трехкомпонентных систем, сравнительном анализе их характера ликвидуса, а также построении ряда зависимостей. Методом дифференциально-термического анализа исследована трехкомпонентная система NaF — NaBr — Na₂CrO₄, определены температура плавления, состав тройной эвтектической смеси, описаны фазовые равновесия.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, фазовые равновесия, *T-x*-диаграмма, эвтектика.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение многокомпонентных солевых систем позволяет получить спектр электролитов, необходимых для практического применения и создания новых технологических процессов, основанных на использовании ионных расплавов [1, 2]. Соли щелочных металлов, содержащие сложные ионы, являются малоизученными и поэтому перспективны в плане получения новых солевых композиций. Изучение таких солевых систем является на сегодняшний день актуальным. Построение *T-x*-диаграмм оптимально выбранных разрезов позволяет выявлять составы, отвечающие точкам невариантных равновесий, с минимумом избыточной информации.

АНАЛИЗ ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе проведен сравнительный анализ рядов однотипных двухкомпонентных (NaГ — Na₂CrO₄ (Г — Cl, Br, I)) и трехкомпонентных (NaF — NaГ — Na₂CrO₄ (Г — Cl, Br, I)) систем, образованных заменой галогенид-иона в последовательности, соответствующей увеличению порядкового номера галогена. В ряду двухкомпонентных систем наблюдается понижение температуры плавления галогенида от NaCl до NaI, что приводит к понижению температуры плавления двойной эвтектики: e_2 572 °C > e_5 556 °C > e_6 536 °C (рис. 1) [3—5].

Трехкомпонентные системы были образованы добавлением NaF к описанным выше двухкомпонентным системам. Изменение характеристик двухкомпонентных эвтектик в ограняющих системах не меняет качественную картину поверхности ликвидуса систем ряда NaF — NaГ — Na₂CrO₄ (Г — Cl, Br, I), однако, влияет на расположение и температуры плавления трехкомпонентных эвтектических точек. При этом добавление третьего компонента NaF снижает температуру плавления тройной эвтектики на 40—46 °C.

Таким образом, на основании последовательной оценки типа *T-x*-диаграмм систем рассматриваемого ряда NaF — NaCl — Na₂CrO₄ и NaF — NaI — Na₂CrO₄ сделан качественный прогноз характера ликвидуса неисследованной системы NaF — NaBr — Na₂CrO₄, в которой также предполагается образование тройной эвтектической точки (прогноз на рис. 1 нанесен пунктиром).

Помимо качественного прогноза характера ликвидуса в работе предлагается методика прогнозирования температуры плавления трехкомпонентных эвтектик, основанная на построении зависимости температуры плавления тройной эвтектики от ионного радиуса [6, 7] галогена (Cl, Br, I). Эффективность использования в качестве параметра — величины ионного радиуса показана в ранних работах [8]. Для двухкомпонентных систем

NaГ — Na₂CrO₄ (Г — Cl, Br, I) была построена зависимость «температура плавления эвтектики — ионный радиус галогена», которая представлена на рис. 2 и в табл. 1. Как видно из рис. 2, зависимость близка к прямолинейной (величина достоверности аппроксимации $R^2=0,9953$). Вследствие этого было сделано предположение, что при переходе к трехкомпонентным системам характер зависимости сохранится. На основании этого построена прямолинейная зависимость «температура плавления трехкомпонентной эвтектики — ионный радиус галогена», представленная на рис. 3, табл.1. Данные по системе NaF — NaCl — Na₂CrO₄ взяты из [9], система NaF — NaI — Na₂CrO₄ изучена ранее авторами данной статьи. В результате интерполяции для трехкомпонентной системы NaF — NaBr — Na₂CrO₄ получено значение температуры плавления тройной эвтектики $t_{пл}(E^*)=514$ °С.

Аналогично были построены зависимости «состав двухкомпонентной эвтектики — ионный радиус галогена» и «состав трехкомпонентной эвтектики — ионный радиус галогена», полученные уравнения приведены в табл. 1.

Подставляя значения ионного радиуса бромида в уравнения приведенные в таблице, получаем следующий состав трехкомпонентной эвтектики: 38% NaBr, 42% Na₂CrO₄ и соответственно 19% NaF.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью подтверждения результатов прогноза и нахождения характеристик точек невариантного равновесия экспериментально исследована трехкомпонентная система NaF — NaBr — Na₂CrO₄, треугольник составов которой представлен на рис. 4.

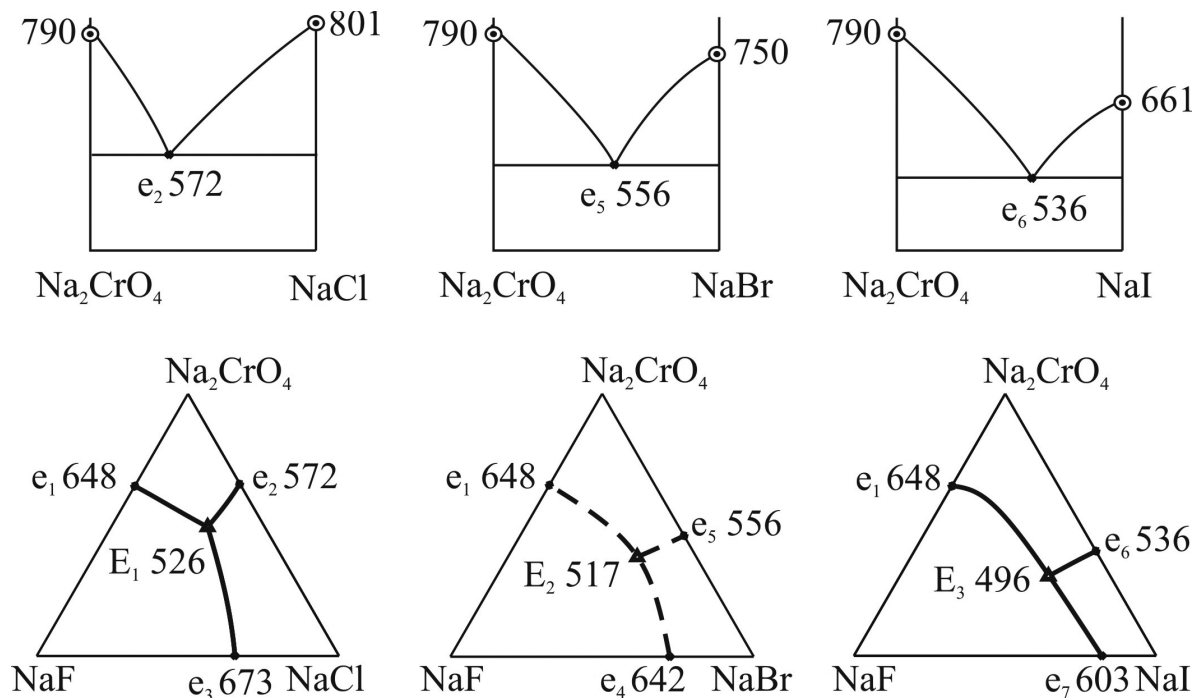


Рис. 1. Ряды систем: NaГ — Na₂CrO₄ и NaF — NaГ — Na₂CrO₄ (Г — Cl, Br, I)

Таблица 1. Прогнозирование температуры плавления и состава трехкомпонентной эвтектики в системе NaF — NaBr — Na₂CrO₄, с использованием значений ионных радиусов

Вид зависимости	Двухкомпонентные системы	Трехкомпонентные системы
Температура плавления эвтектики — ионный радиус галогена	$t(e) = -91,473r(\Gamma) + 736,7$	$t(E) = -76,923 r(\Gamma) + 665,23$
Состав эвтектики — ионный радиус галогена	$X(e) = -0,6783 r(\Gamma) + 425,89$	$X(E) = 43,59 r(\Gamma) - 46,897$ (состав NaBr) $X(E) = -46,154 r(\Gamma) + 132,54$ (состав Na ₂ CrO ₄)

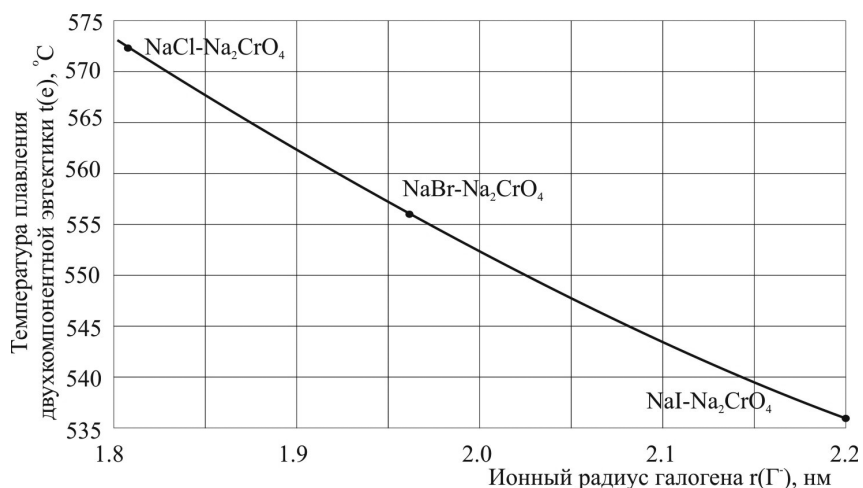


Рис. 2. Зависимость «температура плавления двухкомпонентной эвтектики — ионный радиус галогена»

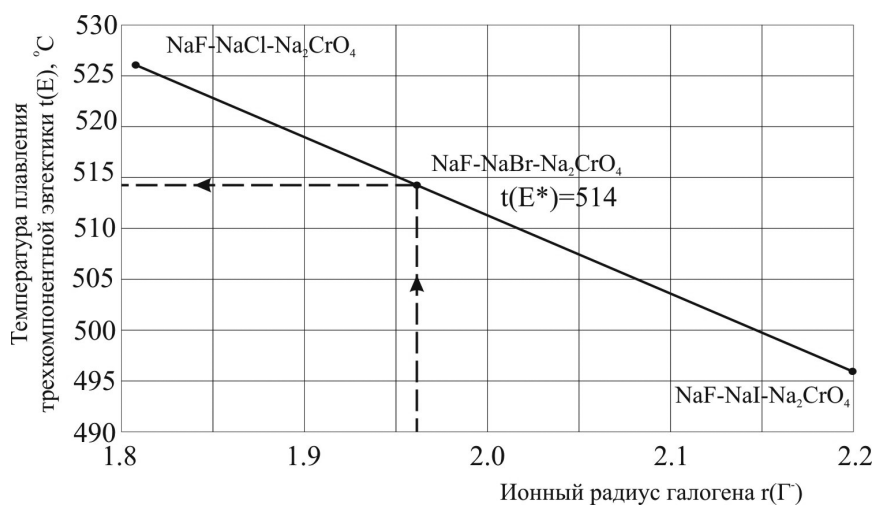


Рис. 3. Зависимость «температура плавления трехкомпонентной эвтектики — ионный радиус галогена»

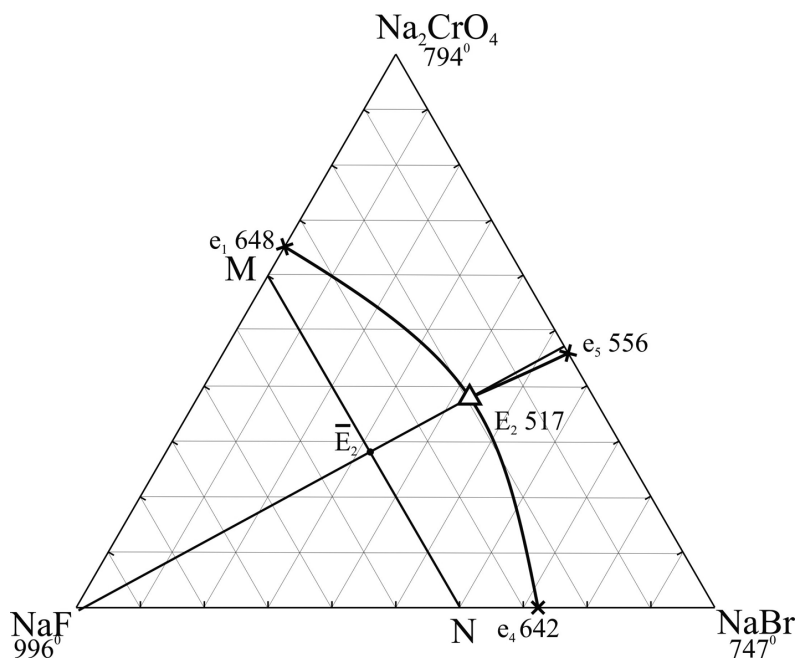


Рис. 4. Треугольник составов системы NaF — NaBr — Na₂CrO₄ и расположение политермического разреза MN

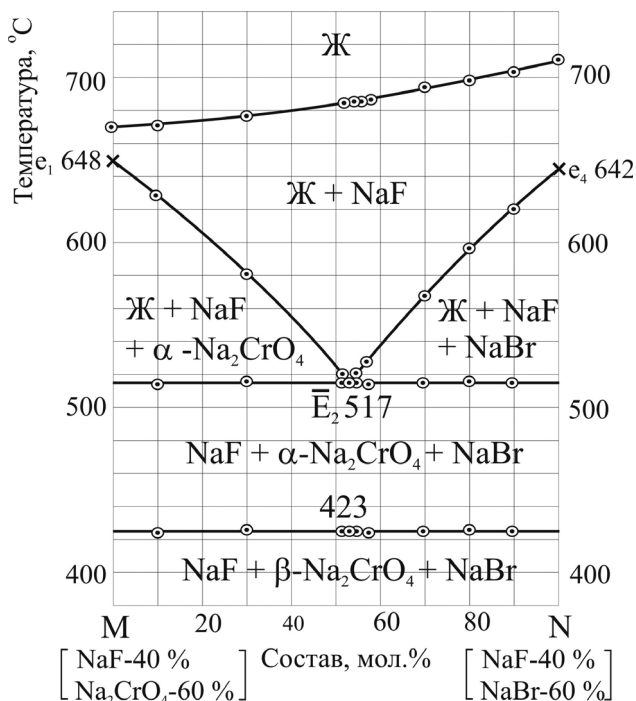


Рис. 5. T-x-диаграмма политермического разреза MN системы NaF — NaBr — Na₂CrO₄

Элементами ограничения тройной системы являются три двухкомпонентные системы (рис. 4). Проведенный обзор литературы показал, что двухкомпонентные системы NaF — NaBr, NaF — Na₂CrO₄, NaBr — Na₂CrO₄ эвтектического типа [4, 5]. Следовательно, можно предположить по анализу ограничивающих двухкомпонентных систем и тройных систем NaF — NaCl — Na₂CrO₄ и Na||F,I,CrO₄, что в трехкомпонентной системе NaF — NaBr — Na₂CrO₄ образуется тройная эвтектика.

Экспериментальное исследование проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке в стандартном исполнении [10]. Исходные реактивы квалификации «чда» (NaF, Na₂CrO₄), «хч» (NaBr) были предварительно обезвожены. Температуры плавления веществ и полиморфных превращений соответствовали справочным данным [11]. Исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях. Составы выражены в мол. %.

Для нахождения точки невариантного равновесия в трехкомпонентной системе NaF — NaBr — Na₂CrO₄ в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [12] выбран политермический разрез М [NaF — 40%; Na₂CrO₄ — 60%] — N [NaF — 40%; NaBr — 60%]. Экспериментальное исследование разреза MN (рис. 5) позволило определить направление на трехкомпо-

нентную эвтектическую точку \bar{E}_2 и ее температуру плавления 517 °С (рис. 6).

Изучением разреза, выходящего из вершины NaF и проходящих через точку \bar{E}_2 пересечения ветвей вторичной кристаллизации NaF + α -Na₂CrO₄ и NaF + NaBr на разрезе MN, определены характеристики трехкомпонентной эвтектики (рис. 4): E_2 517 °С при содержании компонентов: 43 % NaBr, 38 % Na₂CrO₄, 19 % NaF. Для каждого элемента ликвидуса системы NaF — NaBr — Na₂CrO₄ выявлены фазовые реакции (табл. 2).

Максимальное поле кристаллизации принадлежит наиболее тугоплавкому компоненту — фториду натрия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе проведено прогнозирование характера ликвидуса ранее неизученной трехкомпонентной системы NaF — NaBr — Na₂CrO₄. На первом

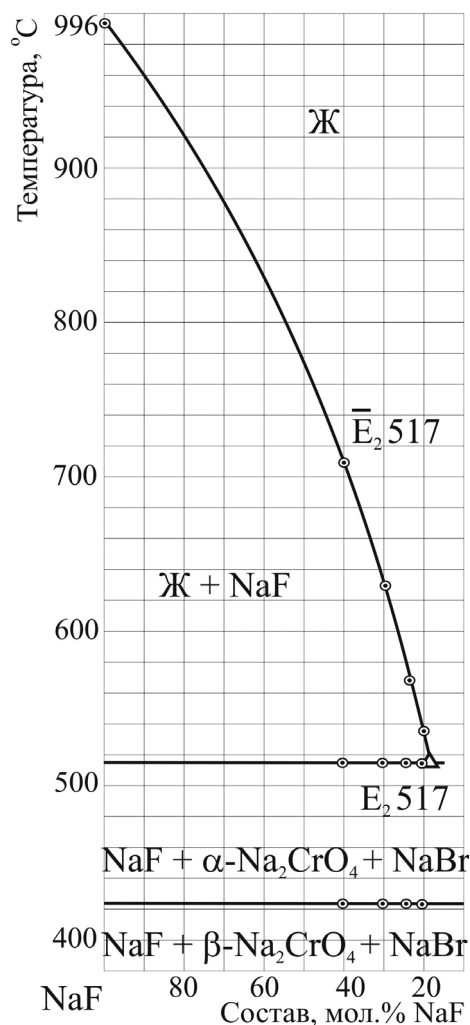


Рис. 6. T-x-диаграмма политермического разреза NaF — \bar{E}_2 — E_2 системы NaF — NaBr — Na₂CrO₄

Таблица 2. Фазовые равновесия в системе NaF — NaBr — Na₂CrO₄

Элемент диаграммы	Фазовое равновесие	Характер равновесного состояния
Эвтектика E ₂	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \alpha\text{-Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr}$	инвариантное
Кривая e ₁ E ₂	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \alpha\text{-Na}_2\text{CrO}_4$	моновариантное
Кривая e ₄ E ₂	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{NaBr}$	моновариантное
Кривая e ₃ E ₂	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaBr} + \alpha\text{-Na}_2\text{CrO}_4$	моновариантное
Поле e ₁ E ₂ e ₄ NaFe ₁	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF}$	дивариантное
Поле e ₁ E ₂ e ₃ Na ₂ CrO ₄ e ₁	$\text{Ж} \rightleftharpoons \alpha\text{-Na}_2\text{CrO}_4$	дивариантное
Поле e ₄ E ₂ e ₃ NaBre ₄	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaBr}$	дивариантное

этапе, был проведен анализ ряда однотипных систем Na|F,Г,CrO₄, (Г — Cl, Br, I) и на его основании сделано предположение об образовании в системе NaF — NaBr — Na₂CrO₄ тройной эвтектики, что в дальнейшем было подтверждено экспериментальными исследованиями. Рассматривая системы NaF — NaCl — Na₂CrO₄, NaF — NaBr — Na₂CrO₄, NaF — NaI — Na₂CrO₄, отмечено, что замена одного галогенид-иона не меняет качественной картины ликвидуса в системах, и во всех системах образуется тройная эвтектическая точка. При этом температура плавления эвтектик понижается от 526 °С до 496 °С. Прогнозирование температуры плавления эвтектики в системе NaF — NaBr — Na₂CrO₄ проведено с использованием величин ионных радиусов. В результате получена величина

$t_{\text{пл}}(E^*)=514$ °С. Помимо ионных радиусов температура плавления тройной эвтектики зависит от температуры плавления двойной эвтектики в элементах ограничения, что показано на рис. 7 и в табл. 3. На основании данной взаимосвязи получена вторая прогнозная величина температуры тройной эвтектики, которая составила $t_{\text{пл}}(E^{**})=513$ °С. Также была построена зависимость «состав трехкомпонентной эвтектики — температура плавления трехкомпонентной эвтектики» (рис. 8) и составлено уравнение данной зависимости (табл. 3). При расчете состава трехкомпонентной эвтектики по уравнениям (табл. 3) с использованием расчетной величины температуры ($t_{\text{пл}}(E^{**})=513$ °С) состав эвтектики следующий: 39 % NaBr, 41 % Na₂CrO₄ и соответственно 20 % NaF.

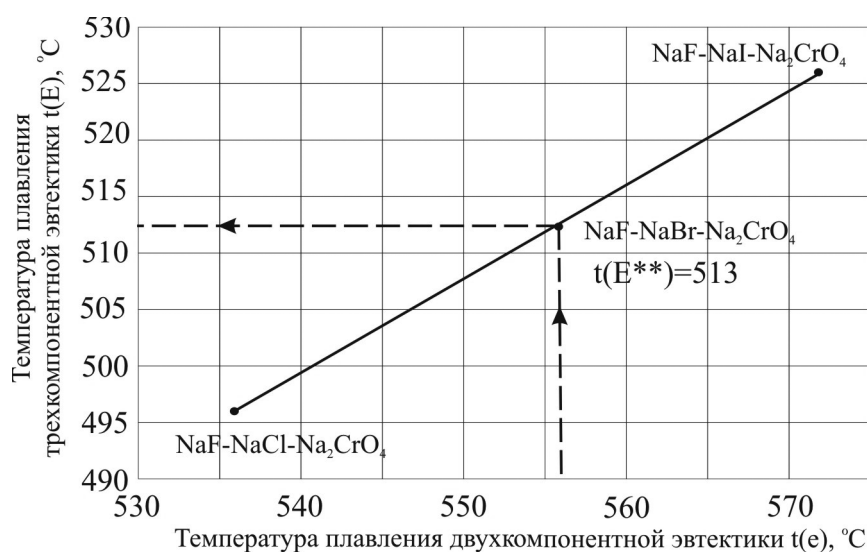


Рис. 7. Зависимость «температура плавления трехкомпонентной эвтектики — температура плавления двухкомпонентной эвтектики»

Расхождения данных проведенных прогнозов и экспериментально полученных данных составили всего 3—4 °С и 1—5 % по каждому из трех компонентов, т. е. в пределах погрешности определения температур методами ДТА[10]. Таким образом, при прогнозировании характеристик эвтектик использование зависимостей от ионного радиуса и от температуры плавления эвтектик эле-

ментов ограничения в равной степени показывают высокую сходимость с результатами эксперимента (табл. 4).

Данный подход к анализу объекта исследования, заключающийся в последовательном сравнении характера ликвидуса в рядах однотипных систем и построении зависимостей характеристик эвтектик от различных параметров, является ра-

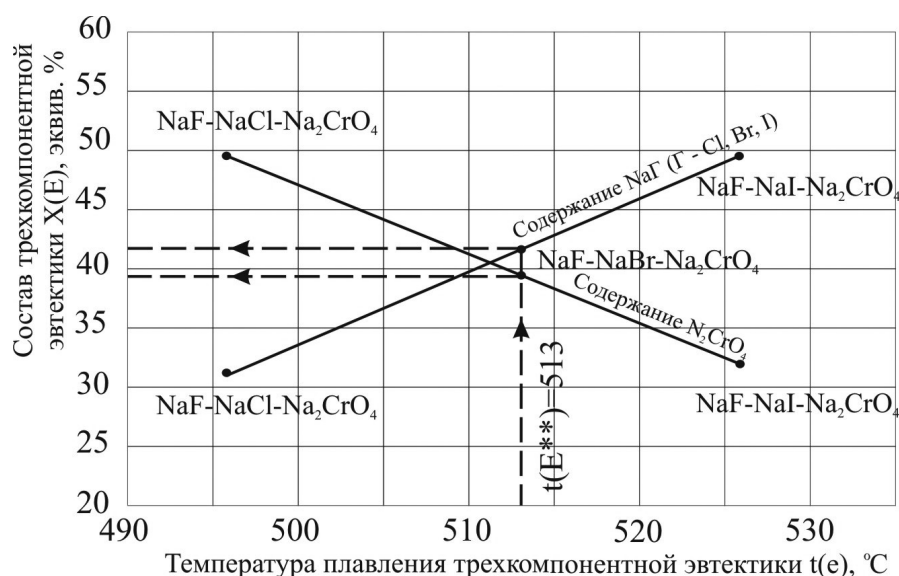


Рис. 8. Зависимость «состав трехкомпонентной эвтектики — температура плавления трехкомпонентной эвтектики»

Таблица 3. Прогнозирование температуры плавления и состава трехкомпонентной эвтектики в системе NaF — NaBr — Na₂CrO₄, с использованием значений температуры плавления двойных эвтектик

Вид зависимости	Вид уравнения
Температура плавления трехкомпонентной эвтектики — температура плавления двухкомпонентной эвтектики	$t(E) = 0,8333 t(e) + 49,333$
Состав трехкомпонентной эвтектики — температура плавления трехкомпонентной эвтектики	$X(\text{NaBr}) = -0,5667 t(E) + 330,07$ $X(\text{Na}_2\text{CrO}_4) = 0,6 t(E) - 266,6$

Таблица 4. Характеристики эвтектики, полученные в результате прогноза и экспериментального исследования NaF — NaBr — Na₂CrO₄

		Зависимость от ионного радиуса	Зависимость от температуры плавления двойной эвтектики	Экспериментальные данные
Температура плавления эвтектики, °С		514	513	517
Состав эвтектики, %	NaBr	38	39	43
	Na ₂ CrO ₄	42	41	38
	NaF	19	20	19

циональным при выборе систем, перспективных для получения ценных в прикладном значении составов, из большого массива систем.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коровин Н. В.* Электрохимическая энергетика. М.: Энергоатомиздат, 1991. 264 с.
2. *Варыпаев Н. Н.* Химические источники тока: учебное пособие для химико-технологических специальностей вузов. М.: Высшая школа, 1990. 240 с.
3. *Воскресенская Н. К., Евсеева Н. Н., Беруль С. И. и др.* Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР. 1961. Т. 1. 845 с.
4. *Посыпайко В. И., Алексеева Е. А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: «Металлургия», 1979. 204 с.
5. *Игнатьева Е. О., Дворянова Е. М., Гаркушин И. К.* // Неорганические соединения и функциональные материалы : сб. материалов Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи; Федер.

агентство по образованию, Казан. гос. технол. ун-т. — Казань: КГТУ, 2010. С. 15.

6. *Карпетьянц М. Х., Дракин С. И.* Строение вещества. Учебное пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1978. 84 с.

7. *Гаркушин И. К., Замалдинова Г. И., Мифтахов Р. Т.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 9. С. 28—31.

8. *Гаркушин И. К., Кондратюк И. М., Дворянова Е. М. и др.* // Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 148 с.

9. *Воскресенская Н. К., Евсеева Н. Н., Беруль С. И. и др.* Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР. 1961. Т. 2. 585 с.

10. *Егунов В. П.* Введение в термический анализ. Самара: ПО «СамВен», 1996. 270 с.

11. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. Глушко В. П. М.: ВИНТИ, Вып. X. Ч 2. 1981. 300 с.

12. *Трунин А. С., Космынин А. С.* Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах // Куйбышев, 1977. 68с. — Деп. в ВИНИТ. 12.04.77. № 1372—77.

Игнатьева Елена Олеговна — аспирант кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (927) 608-8452, e-mail: windy22@mail.ru

Дворянова Екатерина Михайловна — к.х.н., старший преподаватель кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (846) 242-3692, e-mail: dvoryanova_kat@mail.ru

Гаркушин Иван Кириллович — д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (846) 278-4477, e-mail: baschem@samgtu.ru

Ignatieva Elena O. — the post-graduate student, general and inorganic chemistry chair, Samara State Technical University; tel.: (927) 608-8452, e-mail: windy22@mail.ru

Dvoryanova Ekaterina M. — PhD (chemistry sciences), senior teacher, general and inorganic chemistry chair, Samara State Technical University; tel.: (846) 242-3692, e-mail: dvoryanova_kat@mail.ru

Garkusnin Ivan K. — grand PhD (chemistry sciences), professor, head of general and inorganic chemistry chair, Samara State Technical University; tel.: (846) 278-4477, e-mail: baschem@samgtu.ru

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ СЕЛЕКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ БИНАРНОГО ГОМОГЕННОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА В УСЛОВИЯХ ТВЕРДОФАЗНО-ЖИДКОФАЗНОГО МАССОПЕРЕНОСА

© 2011 О. А. Козадеров, А. В. Введенский

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

Поступила в редакцию 09.03.2011 г.

Аннотация. Решена задача анодного, кинетически обратимого, селективного растворения гомогенного металлического А,В-сплава при сопоставимых скоростях массопереноса ионов растворяющегося металла (в жидкой фазе) и атомов А (в твердой фазе) и найдены условия реализации сугубо твердофазного диффузионного транспорта при потенциодинамической ионизации. С применением численного моделирования вольтамперометрического процесса установлена роль скорости сканирования потенциала, состава граничащих фаз и подвижности диффузанта в смешанной кинетике процесса.

Ключевые слова: селективное растворение сплавов, вольтамперометрия, диффузия, сопряженный массоперенос.

ВВЕДЕНИЕ

Селективное растворение (СР) гомогенных металлических сплавных А,В-систем (твердые растворы, интерметаллиды) при анодной поляризации, как и их избирательная коррозия в агрессивных средах, обусловлены ионизацией и переходом в раствор электролита только электроотрицательного компонента А. Процесс приводит к постепенному обогащению поверхностного слоя твердой фазы электрохимически стабильным металлом В и его насыщению вакансиями, концентрация которых существенно превышает равновесную [1—4]. Очевидно, при замедленном отводе ионов растворяющегося компонента вглубь жидкой фазы вблизи границы раздела возникает градиент ионной концентрации. В итоге в обеих фазах формируются сопряженные диффузионные зоны, и при достаточно высоких токах обмена разряда/ионизации контроль СР быстро переходит к стадии массопереноса.

Нестационарность массопотоков в сплаве и растворе обуславливает использование релаксационных электрохимических методов [5] для изучения диффузионной кинетики избирательного анодного или коррозионного растворения. Действительно, линейаризация экспериментальных хронограмм в соответствующих критериальных координатах позволяет сделать вывод о локализации контролирующего массопереноса и временном интервале, в котором процесс СР лимитируется

диффузией в сплаве или растворе. Кроме того, по тангенсу угла наклона спрямленной нестационарной кинетической кривой нетрудно рассчитать численные значения параметров формирующейся диффузионной зоны, например, коэффициента диффузии D и толщины диффузионной зоны δ .

В то же время применение базовых уравнений электрохимических хроно-методов (хроноамперо-, хронопотенцио- и хроновольтамперометрии), полученных решением простейших задач нестационарной линейной полубесконечной диффузии, не позволяет учесть специфики кинетической ситуации, реализуемой в ходе СР гомогенного сплава. Так, хорошо известные уравнения диффузионной кинетики Коттреля, Санда и Рендлса-Шевчика [5] найдены в предположении, что контролирующая стадия массопереноса локализована в одной из граничащих фаз (сплаве или растворе), а также не принимают во внимание целый ряд особенностей селективного растворения: исходную шероховатость электрода, смещение межфазной границы, твердофазную сегрегацию компонентов сплава и релаксацию неравновесной вакансионной подсистемы. Учет этих факторов процесса наряду с возможностью реализации сопряженного твердофазно-жидкофазного транспорта осуществлен в рамках модифицированных диффузионных задач пока лишь для потенцио- и гальваностатического СР [1, 4, 6, 7].

В то же время теоретическая база потенциодинамического метода, в отличие от хроноамперометрии и хронопотенциометрии, в приложении к процессам избирательного травления гомогенных сплавных систем развита далеко не в полной мере, а потому при установлении кинетических особенностей анодного селективного растворения мощный инструмент вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала практически не используется.

В рамках подхода поэтапного введения в рассмотрение того или иного фактора СР нами получено [8] аналитическое решение нестационарной двумерной задачи твердофазной диффузии при анодном селективном растворении сплава в потенциодинамическом режиме поляризации. Оно учитывает шероховатость поверхности электрода и равновесную твердофазную адсорбцию компонентов. Показано, что вне зависимости от формы микронеровностей и характера их распределения по поверхности, электродная микрошероховатость приводит к дополнительному росту тока на $I, \eta(t)$ -кривых диффузионно-контролируемого процесса СР. Зависимость тока, регистрируемого в момент $t_{\text{макс}}$ достижения пика хроновольтамперограммы $I_{\text{макс}}$, от квадратного корня из скорости развертки потенциала $v^{1/2}$ в общем случае является нелинейной, спрямляясь лишь в случаях, когда $t_{\text{макс}} \leq t_1$ и $t_{\text{макс}} \geq t_2$. Характеристичные времена t_1 и t_2 , отвечающие границам зоны появления искажений на критериальной $I_{\text{макс}}, v^{1/2}$ -зависимости, определяются соотношением между фактором шероховатости f_s , коэффициентом диффузии, средним расстоянием между микронеровностями λ и скоростью развертки потенциала. Показано [8], что низкие значения D , характерные для СР сплавов системы Ag-Au, обеспечивают настолько малое смещение диффузионного фронта в твердой фазе за время получения $I, \eta(t)$ -зависимостей, что он фактически повторяет микрорельеф электродной поверхности, а потому ток в максимуме хроновольтамперограммы прямо пропорционален f_s .

Применимость полученных в [8] результатов, а также оценка кинетической ситуации в целом с применением вольтамперометрического метода ограничиваются отсутствием четких критериев реализации сугубо твердофазного диффузионного режима селективного растворения. Требуется решение задачи сопряженного диффузионного транспорта при СР гомогенного А,В-сплава в потенциодинамических условиях анодной поляризации, что и составляет **цель настоящей работы**.

РЕШЕНИЕ ДИФFUЗИОННОЙ ЗАДАЧИ

Предположим, что кинетически обратимая ионизация электроотрицательного компонента А из бинарного гомогенного А,В-сплава сопровождается диффузионным массопереносом его атомов из объема твердой фазы к плоской, идеально гладкой межфазной границе сплав/раствор, который осуществляется, как и отвод ионов A^{z+} вглубь жидкой фазы, путем линейной полубесконечной диффузии. Схематично такой процесс можно представить следующим образом:



Пространственно-временной концентрационный профиль атомов А в сплаве $c_A(x; t)$ и ионов в растворе $c_{A^{z+}}(x; t)$ описывается системой дифференциальных уравнений нестационарного диффузионного массопереноса:

$$\frac{\partial c_A(x; t)}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 c_A(x; t)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_{A^{z+}}(x; t)}{\partial t} = D_{A^{z+}} \frac{\partial^2 c_{A^{z+}}(x; t)}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Здесь D_A и $D_{A^{z+}}$ — коэффициенты жидкофазной и твердофазной диффузии соответственно. Примем, что смещением межфазной границы в результате избирательного вытравливания электроотрицательного металла из сплава можно пренебречь, а концентрация вакансий, определяющих значение диффузионной подвижности атомов в сплаве, не меняется во времени. Следовательно, можно положить $D_A = \text{const}$ и $D_{A^{z+}} = \text{const}$.

Согласно начальным условиям

$$c_A(x; t)|_{t=0} = c_A, \quad (3)$$

$$c_{A^{z+}}(x; t)|_{t=0} = c_{A^{z+}} \quad (4)$$

концентрации атомов и ионов в любой точке твердой или жидкой фазы в начальный момент времени $t=0$ принимают соответствующие исходные объемные значения c_A и $c_{A^{z+}}$. С другой стороны, в любой момент времени, но уже при значительном удалении от межфазной границы концентрация диффузанта также равна объемной, что отвечает первому граничному условию задачи:

$$c_A(x; t)|_{x \rightarrow \infty} = c_A, \quad (5)$$

$$c_{A^{z+}}(x; t)|_{x \rightarrow \infty} = c_{A^{z+}}. \quad (6)$$

Второе граничное условие связывает поверхностные концентрации диффузانتов в граничащих фазах и с учетом обратимости стадии переноса заряда представляет собой уравнение Нернста:

$$\frac{c_{A^{z+}}(x;t)|_{x=0}}{c_A(x;t)|_{x=0}} = \frac{c_{A^{z+}}}{c_A} \exp\left(\frac{z_A F}{RT} v\right). \quad (7)$$

Здесь $vt = \eta$ — перенапряжение или поляризация процесса. Полагали, что коэффициенты активности диффузантов при поляризации и в обессточенном состоянии близки, а потому активности $a_{A^{z+}}$ и a_A могут быть заменены концентрациями.

Наконец, примем во внимание условие непрерывности массопотока на межфазной границе:

$$D_A \frac{\partial c_A(x;t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = -D_{A^{z+}} \frac{\partial c_{A^{z+}}(x;t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{I(\eta)}{z_A F S_g}, \quad (8)$$

в котором $I(\eta)$ — сила внешнего анодного тока, при избирательном растворении А,В-сплава совпадающая с током ионизации электроотрицательного компонента; S_g — геометрическая площадь электрода.

Систему уравнений (1)—(8) решали методом интегрального преобразования Лапласа-Карсона [9], согласно которому вводится так называемое изображение концентрации:

$$\bar{c}_i(x;p) = p \int_0^\infty c_i(x;t) e^{-pt} dt, \quad (9)$$

где p — комплексный параметр интегрального преобразования. Общему решению диффузионной задачи в пространстве изображений удовлетворяют следующие выражения:

$$\bar{c}_A(x;p) = c_A + A_1 \exp\left(-x \frac{p^{1/2}}{D_A^{1/2}}\right) + A_2 \exp\left(x \frac{p^{1/2}}{D_A^{1/2}}\right), \quad (10)$$

$$\bar{c}_{A^{z+}}(x;p) = c_{A^{z+}} + B_1 \exp\left(-x \frac{p^{1/2}}{D_{A^{z+}}^{1/2}}\right) + B_2 \exp\left(x \frac{p^{1/2}}{D_{A^{z+}}^{1/2}}\right). \quad (11)$$

Принимая во внимание первые граничные условия (5) и (6), необходимо положить $A_2 = 0$ и $B_2 = 0$, тогда согласно условию непрерывности массопотока (8) будем иметь $B_1 = -\frac{D_A^{1/2}}{D_{A^{z+}}^{1/2}} A_1$. Поиск коэффициента A_1 вели, учитывая второе граничное

условие (7) и используя правило свертки при обратном преобразовании Лапласа-Карсона [9]. В итоге получили уравнения для расчета концентрационных профилей атомов А в сплаве и ионов A^{z+} в растворе при потенциодинамическом анодном селективном растворении А,В-сплава в условиях кинетически обратимой ионизации металла и сопоставимых скоростях диффузионного массопереноса в твердой и жидкой фазах:

$$c_A(x;p) = c_A \left\{ 1 - \frac{c_{A^{z+}} D_{A^{z+}}^{1/2}}{c_A D_A^{1/2}} \cdot \frac{z_A F v}{RT} \left(1 + \frac{c_{A^{z+}} D_{A^{z+}}^{1/2}}{c_A D_A^{1/2}} \right) \times \int_0^t \frac{\exp\left(\frac{z_A F}{RT} v\tau\right) \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2D_A^{1/2}(t-\tau)^{1/2}}\right] d\tau}{\left[1 + \frac{c_{A^{z+}} D_{A^{z+}}^{1/2}}{c_A D_A^{1/2}} \exp\left(\frac{z_A F}{RT} v\tau\right) \right]^2} \right\}, \quad (12)$$

$$c_{A^{z+}}(x;p) = c_{A^{z+}} \left\{ 1 + \frac{z_A F v}{RT} \left(1 + \frac{c_{A^{z+}} D_{A^{z+}}^{1/2}}{c_A D_A^{1/2}} \right) \times \int_0^t \frac{\exp\left(\frac{z_A F}{RT} v\tau\right) \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2D_A^{1/2}(t-\tau)^{1/2}}\right] d\tau}{\left[1 + \frac{c_{A^{z+}} D_{A^{z+}}^{1/2}}{c_A D_A^{1/2}} \exp\left(\frac{z_A F}{RT} v\tau\right) \right]^2} \right\}. \quad (13)$$

Зависимость тока от перенапряжения, т.е. уравнение вольтамперограммы получили, используя условие (8) непрерывности массопотока на границе раздела сплав/раствор:

$$I_A(\eta) = \frac{(z_A F)^{3/2}}{RT} c_A D_A^{1/2} v^{1/2} S_g \left\{ \left(1 + \frac{c_{A^{z+}} D_{A^{z+}}^{1/2}}{c_A D_A^{1/2}} \right) \frac{c_{A^{z+}} D_{A^{z+}}^{1/2}}{c_A D_A^{1/2}} \frac{1}{\pi^{1/2}} \times \int_0^{\frac{z_A F}{RT} \eta} \frac{\exp\left(\frac{z_A F}{RT} v\tau\right) d\left(\frac{z_A F}{RT} v\tau\right)}{\left(\frac{z_A F}{RT} \eta - \frac{z_A F}{RT} v\tau\right)^{1/2} \left[1 + \frac{c_{A^{z+}} D_{A^{z+}}^{1/2}}{c_A D_A^{1/2}} \exp\left(\frac{z_A F}{RT} v\tau\right) \right]^2} \right\}. \quad (14)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Асимптотический анализ показывает, что при условии $\frac{c_{A^{z+}} D_{A^{z+}}^{1/2}}{c_A D_A^{1/2}} \rightarrow 0$ вольтамперограмма (14) принимает вид, отвечающий растворению чистого металла А в жидкофазном диффузионном режиме [5]:

$$I_A(\eta) = \frac{(z_A F)^{3/2}}{(RT)^{1/2}} c_{A^{z+}} D_{A^{z+}}^{1/2} v^{1/2} \times S_g \exp\left(\frac{z_A F}{RT} \eta\right) \operatorname{erf}\left[\left(\frac{z_A F}{RT} \eta\right)^{1/2}\right]. \quad (15)$$

Напротив, если $\frac{c_{A^{z+}} D_{A^{z+}}^{1/2}}{c_A D_A^{1/2}} \gg 1$, то (14) упроща-

ется до выражения, найденного нами ранее [8] для потенциодинамического СР А,В-сплава, контролируемого диффузионным массопереносом в твердой фазе:

$$I_A(\eta) = \frac{(z_A F)^{3/2}}{(RT)^{1/2}} c_A D_A v^{1/2} S_g \times \exp\left(-\frac{z_A F}{RT} \eta\right) (-i) \operatorname{erf}\left[i\left(\frac{z_A F}{RT} \eta\right)^{1/2}\right], \quad (16)$$

в котором $i = \sqrt{-1}$ — мнимая единица. Очевидно, параметр $\gamma = \frac{c_{A^{z+}} D_{A^{z+}}^{1/2}}{c_A D_A^{1/2}}$ следует считать критерием

реализации кинетической ситуации, когда лимитирующей стадией селективного растворения в условиях обратимости переноса заряда становится диффузионный массоперенос атомов А в сплаве. Ясно, что переходу кинетического контроля процесса к твердофазной диффузии способствует увеличение γ , причиной которого может быть снижение диффузионной подвижности атомов в твердой фазе сплава (например, за счет уменьшения вакансионной дефектности поверхностного слоя) либо существенный рост коэффициента диффузии ионов в растворе, а также повышение ионной концентрации в жидкой фазе или снижение атомной доли металла А в сплаве. Отметим, что аналогичные критерии найдены в [4] при решении диффузионных задач хроноамперо- и хронопотенциометрии селективного растворения гомогенных бинарных сплавов.

Компьютерное моделирование вольтамперометрического СР, базирующееся на уравнении (14), подтверждает результаты асимптотического анализа. В качестве модельной электродной системы выбран металлический твердый раствор А-В разного состава, контактирующий с водным раствором электролита, содержащим ионы электроотрицательного компонента в концентрации $c_{A^{z+}}$ от 10^{-6} до 10^{-2} моль/дм³. Таким условиям удовлетворяет широкий ряд морфологически устойчивых сплавных систем (например, Ag-Au, Cu-Au, Ag-Pd, Cu-Pd [10]), селективно растворяющихся в растворах соответствующих солей. Коэффициент твердофазной диффузии варьировали в широком интервале 10^{-20} — 10^{-13} см²/с, в то время как диффузионную подвижность ионов в жидкой фазе считали неизменной и равной 10^{-5} см²/с.

Обнаружено, что при относительно низкой концентрации ионов A^{z+} в растворе I, η — кривые, рассчитанные для случаев селективного растворения А,В- сплава и анодного растворения чистого металла в режиме жидкофазной диффузии, совпадают (рис. 1, кривые 1 и 2); максимум тока на них, как и следует из уравнения (15), отсутствует. По мере добавления ионов A^{z+} ток, найденный при $\eta = \text{const}$, увеличивается, однако вольтамперометрический пик выявляется лишь при условии $\gamma > 1$ (рис. 2, кривые 5—8). Отметим, что при варьировании ионной концентрации меняется и перенапряжение $\eta_{\text{макс}}$, отвечающее максимуму тока на I, η -кривой. Действительно, при $1 < \gamma < 100$ снижение $c_{A^{z+}}$ приводит к росту $\eta_{\text{макс}}$, удовлетворяющему, согласно результатам численного регрессионного анализа, уравнению $\frac{z_A F}{RT} \eta_{\text{макс}} = 0,865 + \frac{0,724}{\gamma}$. С другой стороны, повышение $c_{A^{z+}}$ до значений, отвечающих условию $\gamma \geq 100$, обеспечивает уже совпадение кривых, рассчитанных для А,В-сплавов по уравнениям смешанной кинетики (14) и сугубо твердофазной диффузионной кинетики (16) (рис. 1,

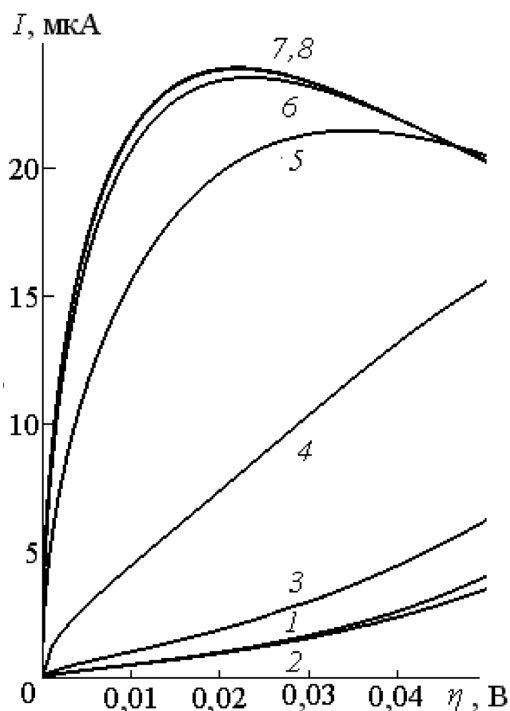


Рис. 1. Анодные вольтамперограммы ионизации чистого металла А (*I*) и селективного растворения А,В-сплава (2—8), рассчитанные: (1) — по уравнению (15); (2—7) — по уравнению (14); (8) — по уравнению (16) при разных ионных концентрациях $c_{A^{z+}} = 10^{-6}$ (1, 2); $2 \cdot 10^{-6}$ (3); 10^{-5} (4); 10^{-4} (5); 10^{-3} (6); 10^{-2} (7) моль/дм³ для $z_A = 1$; $T = 298$ К; $v = 0,1$ В/с; $D_{A^{z+}} = 10^{-5}$ см²/с; $D_A = 10^{-17}$ см²/с; $c_A = 65$ моль/дм³

кривые 7 и 8). При этом перенапряжение максимума не зависит от концентрации ионов и равно значению $\eta_{\text{макс}} = 0,865 \frac{RT}{z_A F}$, характерному для контроля со стороны стадии массопереноса.

Таким образом, наличие на вольтамперограмме максимума тока однозначно свидетельствует о значительном вкладе твердофазного массопереноса в кинетику СР А,В-сплава. Если $\gamma < 1$, то такой вклад практически отсутствует; при $1 < \gamma < 100$ он сопоставим с вкладом жидкофазной диффузии; наконец, при $\gamma > 100$ он составляет 100%. Ясно, что величина такого вклада зависит не только от концентрации ионов в растворе, но и от диффузионной подвижности атомов в сплаве и ионов в растворе. Так, если D_A относительно велик, то при $D_{A^{z+}} = \text{const}$ кривые для чистого металла А и А,В — сплава близки (рис. 2, кривые 1—3). Следовательно, при прочих равных условиях легкоплавкие сплавы, характеризующиеся высокими значениями коэффициентов диффузии компонентов, более склонны к СР в режиме замедленного жидкофазного массопереноса. При переходе к тугоплавким сплавам с низкими значениями D_A на расчетной I, η — кривой должен выявляться максимум тока, высота и перенапряжение которого постепенно

уменьшаются по мере снижения D_A (рис. 2, кривые 4 и 5). Очевидно, как и в случае роста $c_{A^{z+}}$, это связано с увеличением параметра γ . По достижении настолько низких D_A , когда $\gamma \geq 100$, контроль полностью переходит к диффузии в твердой фазе сплава, при этом снова $\eta_{\text{макс}} = \text{const}$ (рис. 2, кривые 6 и 7).

Несмотря на то, что критериальный параметр γ зависит и от атомной доли металла А в твердой фазе, состав сплава влияет на кинетическую ситуацию в значительно меньшей степени, нежели $c_{A^{z+}}$ и D_A (рис. 3). Дело в том, что переход кинетического контроля от диффузии в растворе к диффузии в сплаве должен сопровождаться изменением c_A не менее чем в 1000 раз (при постоянстве $c_{A^{z+}}$, $D_{A^{z+}}$ и D_A), так как лишь в таком случае условие $\gamma < 1$ меняется на $\gamma \geq 100$. В принципе, такого значительного изменения c_A можно достичь, используя сплавы на основе А, с одной стороны, и богатые компонентом В — с другой (например, системы А0,1В и А99,9В). Однако очевидно, что такие системы будут представлять собой почти чистые компоненты А и В, и выявить специфику кинетики СР на них вряд ли удастся.

Влияние параметров $c_{A^{z+}}$, D_A и c_A на форму I, η — кривой, максимум тока $I_{\text{макс}}$, перенапряжение максимума $\eta_{\text{макс}}$ и на кинетическую ситуацию в целом

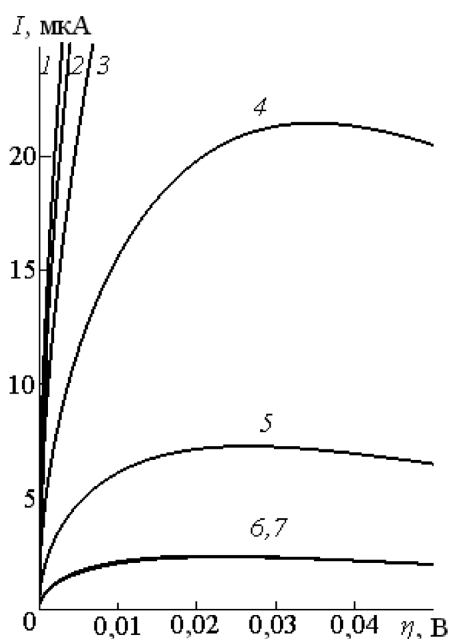


Рис. 2. Анодные вольтамперограммы чистого металла А (1) и А,В-сплава (2—7), рассчитанные: (1) — по уравнению (15); (2—6) — по уравнению (14); (7) — по уравнению (16) при разных подвижностях атомов в твердой фазе сплава $D_A = 10^{-15}$ (2); 10^{-16} (3); 10^{-17} (4); 10^{-18} (5); 10^{-19} (6, 7) $\text{см}^2/\text{с}$ для $z_A = 1$; $T = 298 \text{ К}$; $\nu = 0,1 \text{ В/с}$; $D_{A^{z+}} = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$; $c_A = 65 \text{ моль/дм}^3$; $c_{A^{z+}} = 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$

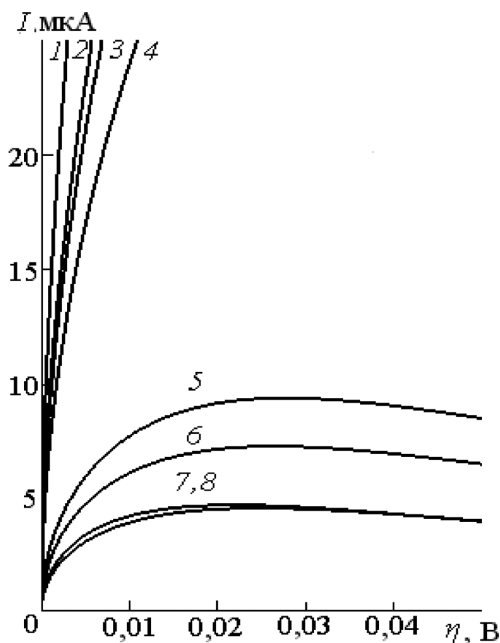


Рис. 3. Анодные вольтамперограммы чистого металла А (1) и А,В-сплава (2—8), рассчитанные: (1) — по уравнению (15); (2—7) — по уравнению (14); (8) — по уравнению (16) для легкоплавких ($D_A = 10^{-16}$ (2—4) $\text{см}^2/\text{с}$) и тугоплавких ($D_A = 10^{-18}$ $\text{см}^2/\text{с}$ (5—8)) сплавов разного состава $c_A = 85$ (2, 5); 65 (3, 6); 40 (4, 7, 8) моль/дм^3 для $z_A = 1$; $T = 298 \text{ К}$; $\nu = 0,1 \text{ В/с}$; $D_{A^{z+}} = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$; $c_{A^{z+}} = 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$

рассмотрено выше при условии постоянства скорости развертки потенциала $v = \text{const}$. В то же время именно $I_{\text{макс}} v^{1/2}$ — зависимость Рендлса-Шевчика является характеристической для потенциодинамического метода. На рис. 4 приведены вольтамперограммы, рассчитанные для случаев $\gamma < 1$, $\gamma \sim 1$ и $\gamma > 1$ при разных скоростях развертки. Видно, что если параметр γ меньше единицы, то пик на I, η -кривой не наблюдается (рис. 4а). Как отмечалось выше, это связано с реализацией жидкофазного диффузионного режима, для которого

характерно отсутствие максимума на вольтамперограмме. При этом сила тока, найденная при $\eta = \text{const}$, увеличивается с ростом скорости развертки. При условии $\gamma \sim 1$, реализуемом при сопоставимых скоростях диффузионного транспорта в растворе и сплаве (рис. 4б), так же, как и при $\gamma \gg 1$ (рис. 4в) на вольтамперограмме А,В-сплава появляется максимум, высота которого увеличивается, а перенапряжение не изменяется с ростом v .

Характеристический параметр $dI_{\text{макс}}/dv^{1/2}$, постоянство которого вкупе с условием $\eta_{\text{макс}} = \text{const}$

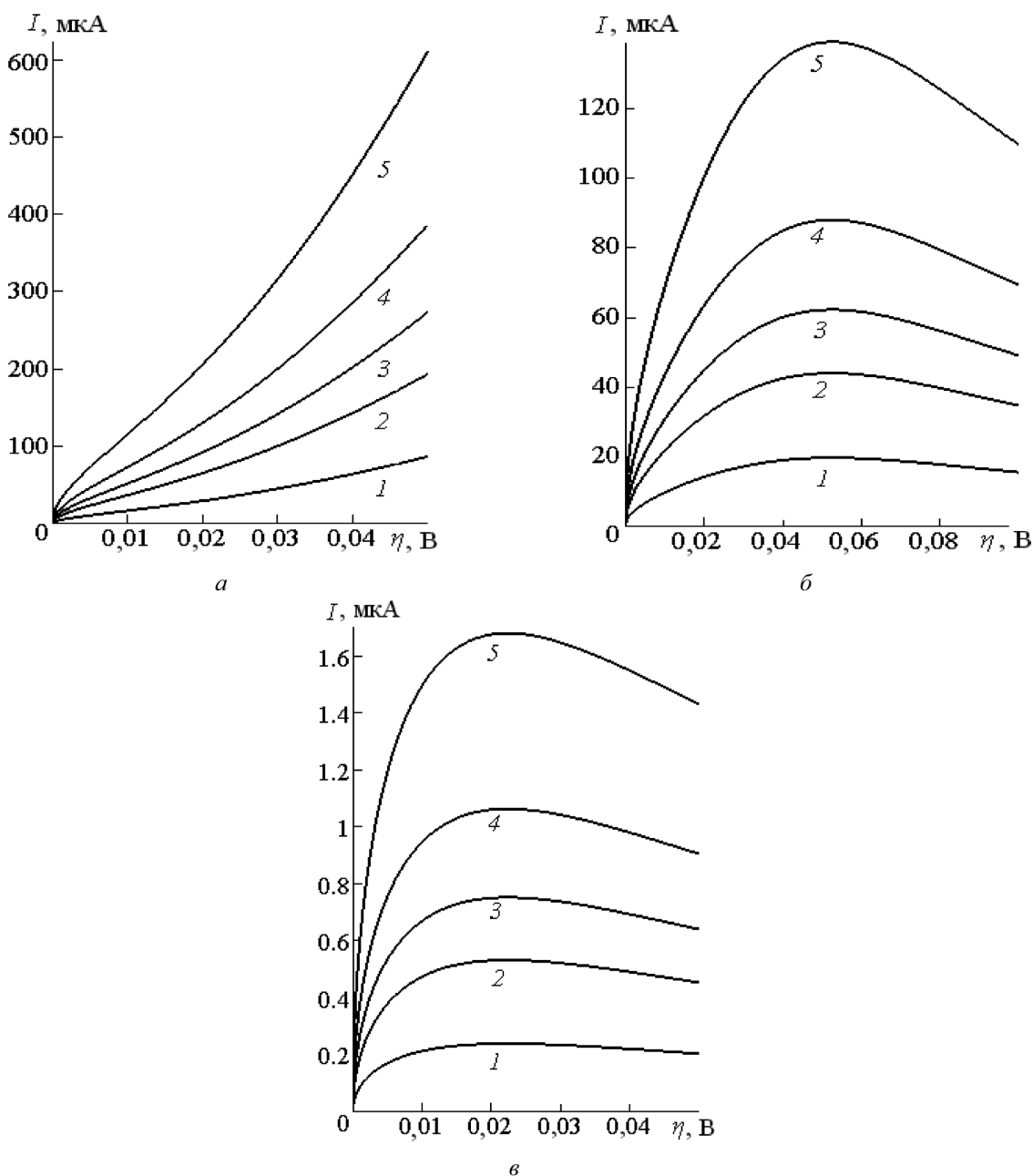


Рис. 4. Анодные вольтамперограммы селективного растворения А,В-сплава, рассчитанные по (14) при разных скоростях сканирования потенциала $v = 0,01$ (1); $0,05$ (2); $0,1$ (3); $0,2$ (4); $0,5$ (5) В/с при $z_A = 1$; $T = 298$ К; $D_{A^{z+}} = 10^{-5}$ см²/с; $c_A = 65$ моль/дм³; $c_{A^{z+}} = 10^{-4}$ моль/дм³; а — $D_A = 10^{-14}$ см²/с; б — $D_A = 10^{-16}$ см²/с; в — $D_A = 10^{-20}$ см²/с

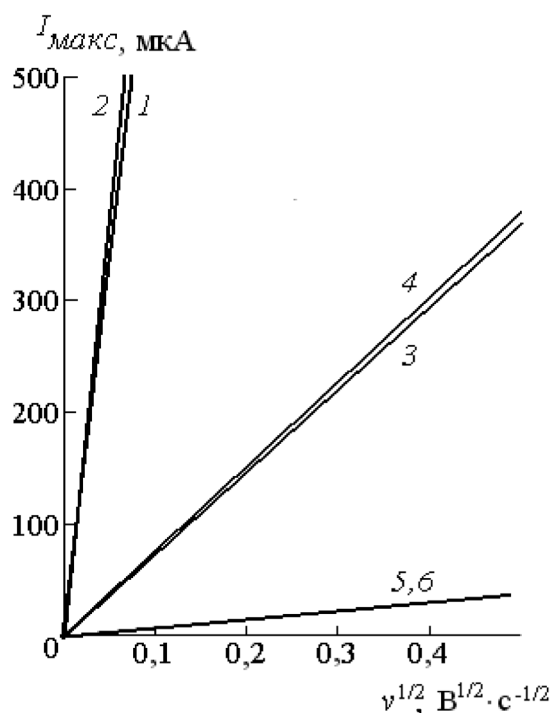


Рис. 5. Зависимость Рендлса — Шевчика для селективного растворения бинарного сплава, рассчитанная по уравнению (17) (1, 3, 5) и по уравнению (18) (2, 4, 6) при разных значениях коэффициента твердофазной диффузии $D_A = 10^{-13}$ (1, 2); 10^{-15} (3, 4); 10^{-17} (5, 6) cm^2/c для $z_A = 1$; $T = 298 \text{ K}$; $D_{A^{z+}} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{c}$; $c_A = 65 \text{ моль/дм}^3$; $c_{A^{z+}} = 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$

свидетельствует о диффузионной природе лимитирующей стадии процесса, после регрессионного анализа для $\gamma > 1$ выражается формулой:

$$\frac{dI_{\text{макс}}}{dv^{1/2}} = 0,611 \frac{(z_A F)^{3/2}}{(RT)^{1/2}} c_A D_A^{1/2} S_g \frac{1 + \gamma}{1,322 + \gamma}. \quad (17)$$

Как и следовало ожидать, при $\gamma \gg 1$ получаем формулу Рендлса-Шевчика, справедливую в случае, когда лимитирующей стадией процесса СР А,В-сплава является твердофазный диффузионный массоперенос [5]:

$$\frac{dI_{\text{макс}}}{dv^{1/2}} = 0,611 \frac{(z_A F)^{3/2}}{(RT)^{1/2}} c_A D_A^{1/2} S_g. \quad (18)$$

Действительно, $I_{\text{макс}}, v$ -зависимость, рассчитанная по (17) для $\gamma = 154$ (рис. 5, кривая 5) линейна и в точности совпадает с кривой, найденной по (18) при тех же значениях c_A и D_A . Важно отметить, что уменьшение параметра γ (например, за счет увеличения коэффициента диффузии D_A), означающее рост вклада жидкофазной диффузии в кинетику СР, приводит к росту наклона $I_{\text{макс}}, v^{1/2}$ -зависимости (рис. 5). Очевидно, при смене лимитирующей ста-

дии, которая сопровождается резким изменением γ , это должно привести к искривлению критериальной зависимости Рендлса — Шевчика.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аналитическим решением диффузионной задачи и компьютерным моделированием анодного селективного растворения А,В-сплава при сопоставимых скоростях массопереноса ионов A^{z+} — в жидкой и атомов А — в твердой фазах установлена роль скорости развертки потенциала, состава коррозионной среды и сплавной системы, а также подвижности диффузанта в смешанной диффузионной кинетике процесса. Найдено, что о степени контроля со стороны стадии твердофазной диффузии можно судить по следующим критериям: на анодной вольтамперограмме выявляется максимум тока, высота которого прямо пропорциональна квадратному корню из скорости развертки потенциала; наклон $I_{\text{макс}}, v^{1/2}$ -зависимости уменьшается с ростом концентрации ионов в растворе и при снижении атомной доли компонента А в сплаве, при этом возрастает и относительный вклад твердофазного массопереноса в кинетику процесса СР; перенапряжение максимума на I, η -кривой сдвигается в положительную сторону при добавлении ионов A^{z+} в раствор, при этом усиливается контроль со стороны жидкофазной диффузии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pickering H. W., Wagner C.J. // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. № 7. P. 698.
2. Holliday J. E., Pickering H. W. // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. № 4. P. 470.
3. Gniewek J., Pezy J., Baker B. G., Bockris J. O'M. // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. № 1. P. 17.
4. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю. и др. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1988. 208 с.
5. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
6. Введенский А. В., Маршаков И. К., Стороженко В. Н. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 459.
7. Козадеров О. А., Введенский А. В. // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 3. С. 234.
8. Козадеров О. А., Лозовский В. В., Введенский А. В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 4. С. 359.
9. Диткин В. А., Прудников А. П. Справочник по операционному исчислению. М.: Высш. шк., 1965. 466 с.
10. Стороженко В. Н. Роль неравновесной вакансионной подсистемы при анодном растворении сплавов систем Cu-Pd, Cu-Au, Ag-Pd и Ag-Au: дисс. канд. хим. наук. Воронеж, 1993. 242 с.

Козадеров Олег Александрович — к.х.н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: ok@chem.vsu.ru

Введенский Александр Викторович — д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Kozaderov Oleg A. — PhD (chemistry sciences), lecturer of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: ok@chem.vsu.ru

Vvedenskii Alexander V. — grand PhD (chemistry sciences), professor, head of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

СТАБИЛЬНЫЕ ТРЕУГОЛЬНИКИ $KCl - KVO_3 - LiKMoO_4$, $KCl - LiVO_3 - LiKMoO_4 (Li_2MoO_4)$ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ ИЗ ХЛОРИДОВ, МЕТАВАНАДАТОВ И МОЛИБДАТОВ ЛИТИЯ И КАЛИЯ

© 2011 Е. И. Малышева, И. К. Гаркушин, Т. В. Губанова, Е. И. Фролов

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

Поступила в редакцию 21.02.2011 г.

Аннотация. Методом дифференциального термического анализа изучены фазовые равновесия в трех трехкомпонентных системах $KCl - KVO_3 - LiKMoO_4$, $KCl - LiVO_3 - LiKMoO_4 (Li_2MoO_4)$, являющихся стабильными секущими треугольниками четырехкомпонентной взаимной системы $Li, K || Cl, VO_3, MoO_4$. Экспериментальным методом ДТА выявлены характеристики трех тройных эвтектических точек, описаны фазовые реакции для каждого элемента диаграммы состояния.

Ключевые слова: термический анализ, фазовые равновесия, эвтектика, T - x диаграмма.

ВВЕДЕНИЕ

Получение новых веществ и материалов, обладающих практически важными физическими свойствами, — одна из актуальных задач химии. Для ее решения большое значение имеет построение фазовых диаграмм, которые помогают в поиске и подборе электролитов с оптимальными термическими и физико-химическими свойствами. Несмотря на значительный интерес к перспективным солевым композициям на основе галогенидов щелочных металлов, используемых в качестве электролитов для химических источников тока, оставался неясным характер взаимодействия компонентов в системе $Li, K || Cl, VO_3, MoO_4$.

Разбиение многокомпонентных систем на единичные составляющие является первым этапом их изучения. Поэтому целью нашей работы является проведение теоретических и экспериментальных исследований в четырехкомпонентной взаимной системе $Li, K || Cl, VO_3, MoO_4$ с разбиением ее на симплексы с применением теории графов [1], описание химического взаимодействия и фазовых равновесий в стабильных треугольниках $KCl - KVO_3 - LiKMoO_4$, $KCl - LiVO_3 - LiKMoO_4 (Li_2MoO_4)$.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ВЕЩЕСТВА

Исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) в стандарт-

ном исполнении [2]. Термоаналитические исследования проводили в платиновых микротиглях с использованием комбинированной Pt-Pt/Rh-термопары в интервале температур 300...900 °С. Холодные спаи термопар термостатировали при 0 °С в сосуде Дьюара с тающим льдом. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 10—15 К/мин и регулировалась терморегулятором. Масса навесок составляла 0.3 г. Исходные соли, предварительно обезвоженные, были следующих квалификаций: $LiCl, LiVO_3$ и K_2MoO_4 — «хч», KCl и Li_2MoO_4 — «чда», KVO_3 — «ч», индифферентное вещество — свежeproкаленный оксид алюминия — «чда». Все составы выражены в мольных процентах, температура — в °С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 приведена развертка граневых элементов четырехкомпонентной взаимной системы $Li, K || Cl, VO_3, MoO_4$. Данная система включает в себя следующие подсистемы: девять двухкомпонентных, две трехкомпонентные и три трехкомпонентные взаимные системы. Данные по двойным и тройным системам взяты из [3], тройные взаимные системы $Li, K || Cl, MoO_4$ и $Li, K || VO_3, MoO_4$ изучены нами ранее.

Наличие соединения $LiKMoO_4$ на бинарной стороне $Li_2MoO_4 - K_2MoO_4$ усложняет фазовый комплекс системы $Li, K || Cl, VO_3, MoO_4$, поскольку

ку, также, как и другие компоненты, соединения является вершиной стабильного элемента.

Данные из рис. 1 позволяют записать матрицу смежности, представленную в табл. 1. Считаем призму состава системы графом, т. е. множеством вершин и множеством ребер, между которыми определена инцидентность (смежность). Составляется и решается логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$\prod_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^n (x_i + x_j), \quad (1)$$

где n — общее число компонентов системы, включая все образующиеся двойные и тройные соеди-

нения; i, j — номера вершин; $x_{i,j}$ — индексы вершин.

Вершина x_1 связана со всеми последующими вершинами, поэтому в произведении (1) она отсутствует.

Вершина x_2 не связана с последующими вершинами x_4, x_5, x_6 , поэтому для нее произведение (1) имеет вид:

$$(x_2 + x_4)(x_2 + x_5)(x_2 + x_6)$$

Вершина x_3 не имеет связи с вершинами x_4 и x_5 и произведение сумм для нее:

$$(x_3 + x_4)(x_3 + x_5)$$

Вершина x_4 не имеет связи с вершинами x_2, x_3 и x_7 и произведение для нее имеет вид:

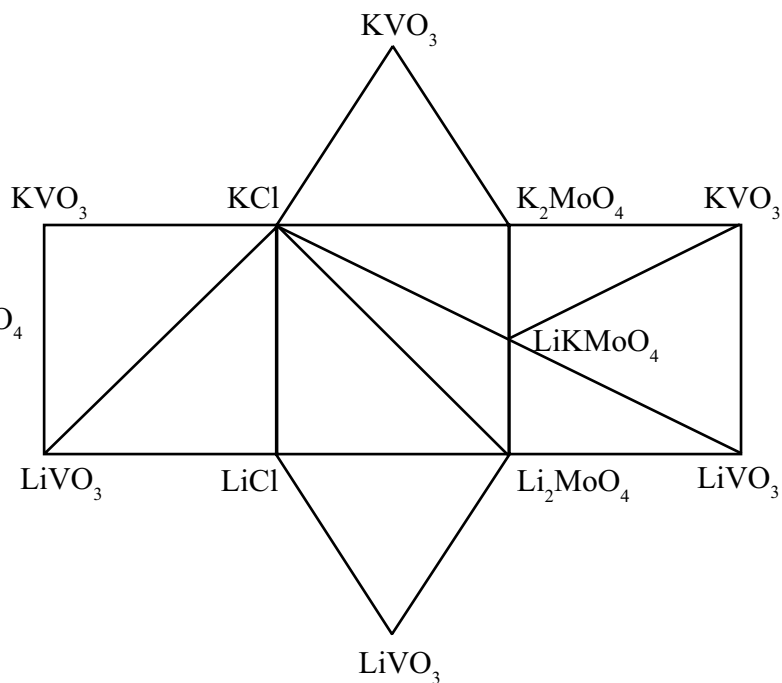
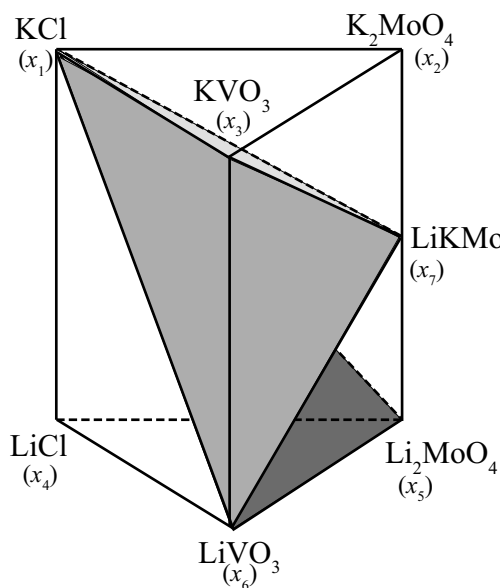


Рис. 1. Схема призмы составов четырехкомпонентной взаимной системы $Li, K \parallel Cl, VO_3, MoO_4$

Таблица 1. Матрица смежности системы $Li, K \parallel Cl, VO_3, MoO_4$

	Индексы	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7
KCl	X ₁	1	1	1	1	1	1	1
K ₂ MoO ₄	X ₂		1	1	0	0	0	1
KVO ₃	X ₃			1	0	0	1	1
LiCl	X ₄				1	1	1	0
Li ₂ MoO ₄	X ₅					1	1	1
LiVO ₃	X ₆						1	1
D	X ₇							1

$$(x_4 + x_2)(x_4 + x_3)(x_4 + x_7)$$

Рассуждая аналогичным образом, получим логическое выражение следующего вида:

$$(x_2 + x_4)(x_2 + x_5)(x_2 + x_6)(x_3 + x_4)(x_3 + x_5)(x_4 + x_7) \quad (2)$$

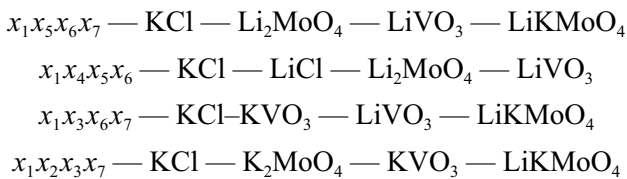
Перемножаем суммы в произведении, учитывая закон поглощения, т. е. если из двух полученных произведений одно полностью входит во второе, то произведение с большим числом символов (вершин) исключается и в дальнейших расчетах не участвует. В результате преобразований выражение (2) примет вид:

$$(x_2 + x_4x_5x_6)(x_3 + x_4x_5)(x_4 + x_7)$$

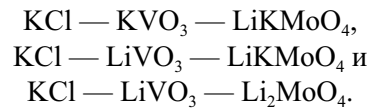
Перемножая, имеем

$$\begin{aligned} &(x_2x_3 + x_2x_4x_5 + x_3x_4x_5x_6 + x_4x_5x_6)(x_4 + x_7) = \\ &= (x_2x_3x_4 + x_2x_3x_7 + x_2x_4x_5 + x_2x_4x_5x_7 + \\ &+ x_3x_4x_5x_6 + x_3x_4x_5x_6x_7 + x_4x_5x_6 + x_4x_5x_6x_7) = \\ &= x_2x_3x_4 + x_2x_3x_7 + x_2x_4x_5 + x_4x_5x_6 \end{aligned} \quad (3)$$

Для каждого произведения (3) выпишем не входящие в него символы (вершины) из общего числа вершин политопа; в результате получим произведения символов вершин, отвечающих стабильным тетраэдрам:

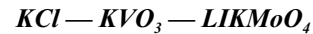


Общие грани каждой пары смежных стабильных тетраэдров определяют три стабильных секущих треугольника:



Дерево фаз системы Li, K || Cl, VO₃, MoO₄ линейное, состоит из четырех стабильных тетраэдров, связанных между собой секущими треугольниками. Оно представлено на рис. 2.

СТАБИЛЬНЫЙ ТРЕУГОЛЬНИК



Проекция фазового комплекса на треугольник составов представлена на рис. 3. Треугольник образован двойной системой KCl --- KVO₃ и двумя стабильными диагоналями KCl --- LiKMoO₄ и KVO₃ --- LiKMoO₄ трехкомпонентных взаимных систем: Li, K || Cl, MoO₄ и Li, K || VO₃, MoO₄ изученных в [3]. Все системы --- эвтектические.

В целях установления характера взаимодействия компонентов и нахождения точек невариантного равновесия внутри стабильного треугольника было выбрано политермическое сечение FL в поле кристаллизации фторида лития (F --- 60.0% KVO₃ + 40.0% KCl; L --- 60.0% LiKMoO₄ + 40% KCl). По пересечению линий вторичной и третичной кристаллизации в точке \bar{E} , являющейся центральной проекцией направления на тройную эвтектику из полюса хлорида калия, можно опреде-

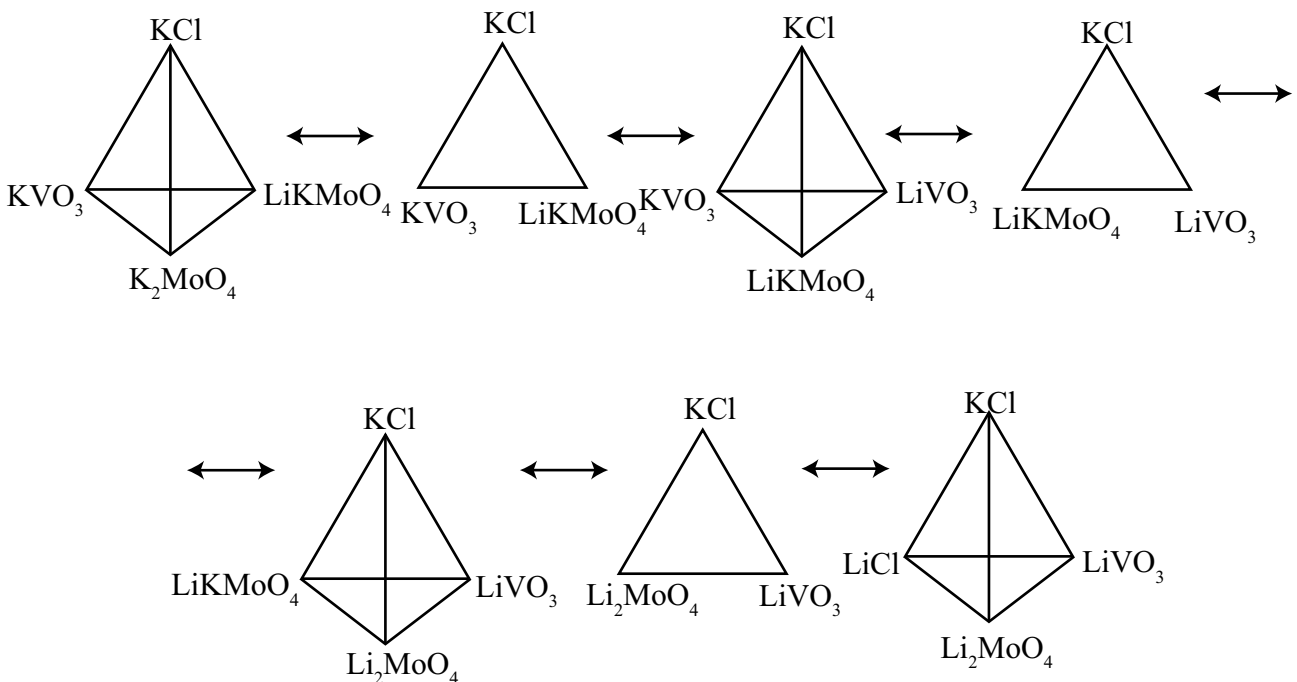


Рис. 2. Дерево фаз системы Li, K || Cl, VO₃, MoO₄

лить соотношение компонентов в квазитройной эвтектике и ее температуру плавления. Исследованием политермического разреза $KCl - \bar{E} - E$, определен состав квазитройной эвтектической точки E 388 °С: 17.0% KCl + 72.2% KVO_3 + 5.4% Li_2MoO_4 + 5.4% K_2MoO_4 ; Максимальное поле кристаллизации представлено хлоридом калия — наиболее тугоплавким компонентом.

СТАБИЛЬНЫЙ ТРЕУГОЛЬНИК
 $KCl - LiVO_3 - LiKMoO_4$

Огранивающими элементами сечения $KCl - LiVO_3 - LiKMoO_4$ являются три стабильные диагонали (квазидвойные системы) $KCl - LiVO_3$, $LiVO_3 - LiKMoO_4$ и $KCl - LiKMoO_4$ трехкомпонентных взаимных систем $Li, K || Cl, VO_3$ (изучена в [3]), $Li, K || VO_3, MoO_4$ и $Li, K || Cl, MoO_4$, изученных нами. Все системы — эвтектические.

Проекция фазового комплекса квазитройной системы на треугольник составов показана на рис. 4.

Для экспериментального исследования выбрано политермическое сечение BC ($B - 60.0\% LiKMoO_4 + 40.0\% KCl$; $C - 60.0\% LiVO_3 + 40\% KCl$), параллельное квазибинарной стороне $LiKMoO_4 - LiVO_3$.

Точка пересечения разреза с эвтектической прямой определяет центральное направление \bar{E} на

квазидвойную эвтектическую точку E . Исследованием политермического разреза $KCl - \bar{E} - E$, определен состав квазитройной эвтектической точки E 406 °С: 36.0% KCl + 62.1% $LiVO_3$ + 0.95% Li_2MoO_4 + 0.95% K_2MoO_4 ; Максимальное поле кристаллизации представлено хлоридом калия — наиболее тугоплавким компонентом.

СТАБИЛЬНЫЙ ТРЕУГОЛЬНИК
 $KCl - LiVO_3 - Li_2MoO_4$

Проекция фазового комплекса на треугольник составов представлена на рис. 5. Огранивающими элементами сечения $KCl - LiVO_3 - Li_2MoO_4$ являются две стабильные диагонали $KCl - Li_2MoO_4$ и $KCl - LiVO_3$ трехкомпонентных взаимных систем: $Li, K || Cl, MoO_4$ (изучена нами) и $Li, K || Cl, VO_3$ (изучена в [3]) и двойной системой $Li_2MoO_4 - LiVO_3$, также изученной в [3]. Все системы — эвтектические.

В целях установления характера взаимодействия компонентов и нахождения точек неинвариантного равновесия внутри стабильного треугольника было выбрано политермическое сечение MN в поле кристаллизации фторида лития ($M - 60.0\% LiVO_3 + 40.0\% Li_2MoO_4$; $N - 60.0\% KCl + 40\% Li_2MoO_4$). По пересечению линий вторичной и третичной кристаллизации в точке \bar{E} , являющейся центральной проекцией направления на тройную эвтектику из

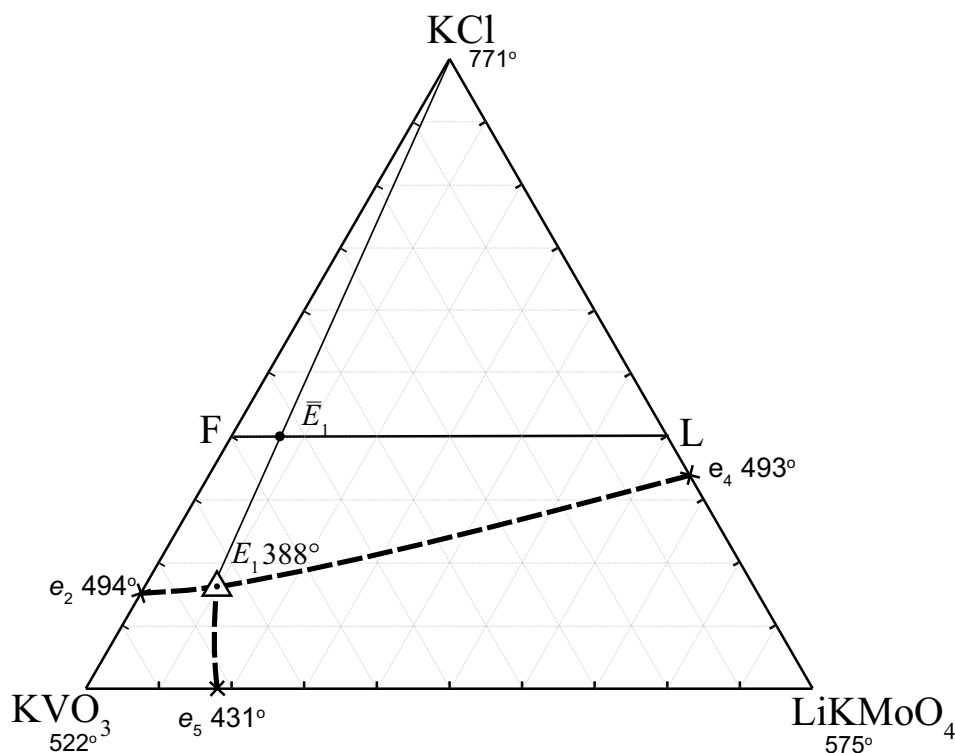


Рис. 3. Проекция фазового комплекса на треугольник составов сечения $KCl - KVO_3 - LiKMoO_4$

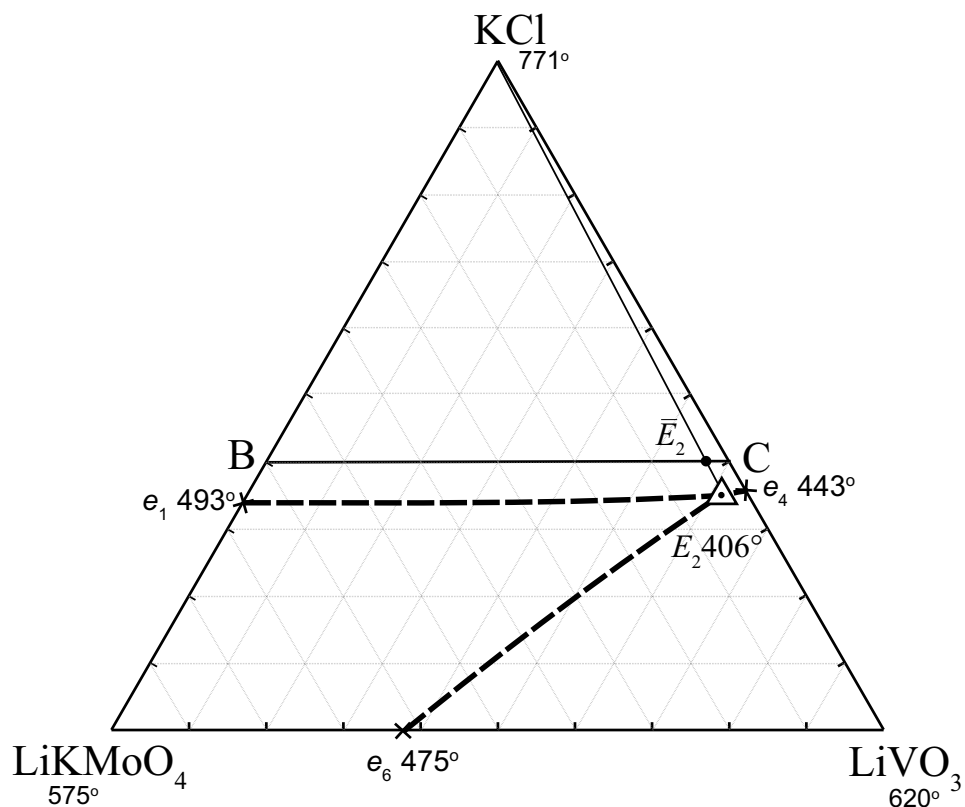


Рис. 4. Проекция фазового комплекса на треугольник составов сечения $\text{KCl} - \text{LiVO}_3 - \text{LiKMoO}_4$

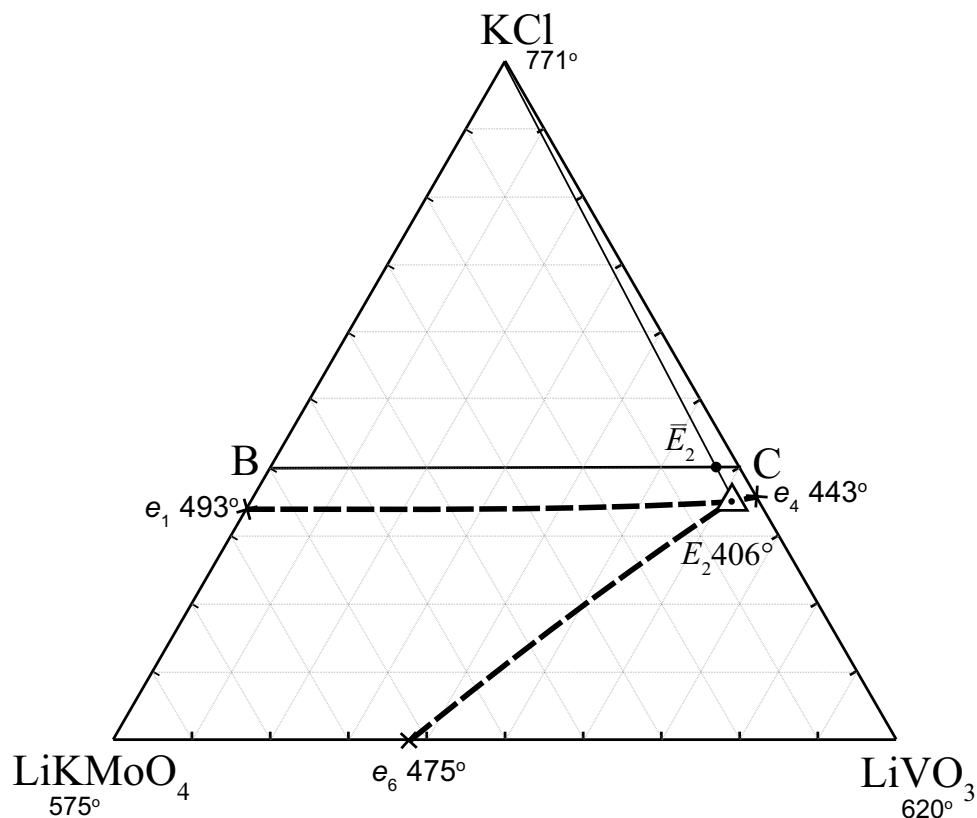


Рис. 5. Проекция фазового комплекса на треугольник составов сечения $\text{KCl} - \text{LiVO}_3 - \text{Li}_2\text{MoO}_4$

полюса хлорида калия, можно определить соотношение компонентов в квазитройной эвтектике и ее температуру плавления. Исследованием политермического разреза $\text{KCl} - \bar{E} - E$, определен состав квазитройной эвтектической точки E 376 °С: 34.8% KCl + 52.2% LiVO_3 + 13.0% Li_2MoO_4 . Максимальное поле кристаллизации представлено хлоридом калия — наиболее тугоплавким компонентом.

Фазовые реакции в эвтектиках для моновариантных кривых и дивариантных поверхностей всех квазитройных систем приведены в табл. 2.

ВЫВОДЫ

В работе экспериментально определены состав и температура плавления сплавов, отвечающих трем тройным эвтектикам в квазитройных системах $\text{KCl} - \text{KVO}_3 - \text{LiKMoO}_4$, $\text{KCl} - \text{LiVO}_3 - \text{LiKMoO}_4$ (Li_2MoO_4), являющихся стабильными секущими треугольниками четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{MoO}_4$, описаны фазовые реакции для моновариантных кривых и дивариантных поверхностей всех квазитройных систем. Составы, отвечающие минимальным тем-

Таблица 2. Характеристики фазовых равновесий в квазитройных системах

Элемент диаграммы	Характер равновесия	Фазовые равновесия
$\text{KCl} - \text{KVO}_3 - \text{LiKMoO}_4$		
E	Нонвариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{KVO}_3 + \text{LiKMoO}_4$
e_2E	Моновариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{KVO}_3$
e_4E	Моновариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{LiKMoO}_4$
e_3E	Моновариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KVO}_3 + \text{LiKMoO}_4$
$e_2Ee_4e_2$	Дивариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl}$
$e_4Ee_3e_4$	Дивариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiKMoO}_4$
$e_2Ee_3e_2$	Дивариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KVO}_3$
$\text{KCl} - \text{LiVO}_3 - \text{LiKMoO}_4$		
E	Нонвариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{LiVO}_3 + \text{LiKMoO}_4$
e_1E	Моновариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{LiKMoO}_4$
e_4E	Моновариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{LiVO}_3$
e_6E	Моновариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{LiKMoO}_4$
$e_1Ee_4e_1$	Дивариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl}$
$e_1Ee_6e_1$	Дивариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiKMoO}_4$
$e_4Ee_6e_4$	Дивариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3$
$\text{KCl} - \text{LiVO}_3 - \text{Li}_2\text{MoO}_4$		
E	Нонвариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$
e_1E	Моновариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{Li}_2\text{MoO}_4$
e_4E	Моновариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{LiVO}_3$
e_6E	Моновариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$
$e_1Ee_4e_1$	Дивариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl}$
$e_1Ee_6e_1$	Дивариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4$
$e_4Ee_6e_4$	Дивариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3$

пературам плавления, могут быть использованы как электролиты для химических источников тока и как растворители неорганических веществ.

Статья написана в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы, номер контракта П985 от 27 мая 2010 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Оре О.* Теория графов. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1980. 336 с.
2. *Егунов В. П.* Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.
3. *Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Петров А. С. и др.* Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов некоторых щелочных металлов. М.: «Машиностроение-1», 2005. 118 с.

Малышева Елена Игоревна — аспирант кафедры общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет; e-mail: malle-na_05@mail.ru

Гаркушин Иван Кириллович — д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет; тел.: (846) 2784477, e-mail: baschem@samgtu.ru

Губанова Татьяна Валерьевна — к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета.

Фролов Евгений Игоревич — младший научный сотрудник кафедры общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет

Malysheva Elena I. — the post-graduate student of the general and inorganic chemistry chair, Samara State Technical University; e-mail: baschem@sstu.samara.ru

Garkusnin Ivan K. — grand PhD (chemistry sciences), professor, head of general and inorganic chemistry chair, Samara State Technical University; tel.: (846) 2784477, e-mail: baschem@samgtu.ru

Gubanova Tatyana V. — PhD (chemistry sciences), associate professor of general and inorganic chemistry chair, Samara State Technical University

Frolov Evgenie I. — the younger scientific employee, assistant of general and inorganic chemistry chair, Samara State Technical University

О НЕКОТОРЫХ ПРОЦЕССАХ ПРИ ПРОНИКНОВЕНИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ В ТЕКСТУРИРОВАННЫЕ ИТТРИЕВЫЕ ВТСП

© 2011 В. Е. Милошенко, И. М. Шушлебин, О. В. Калядин, М. А. Авдеев

Воронежский государственный технический университет, Московский пр-т 14, 394026 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 20.09.2010 г.

Аннотация. Индуктивным методом изучалось проникновение и распространение магнитного поля в текстурированных высокотемпературных сверхпроводниках на основе иттрия, различающихся фазовым составом и геометрическими размерами. Обнаружен рост величины поля проникновения как с уменьшением площади поперечного сечения образца, так и с уменьшением содержания в нем сверхпроводящей фазы. Отмечены сложный характер изменения индукции сверхпроводника в области от поля проникновения до поля перегрева и влияние содержания сверхпроводящей на скорость роста индукции в полях выше поля перегрева, предложены возможные объяснения.

Ключевые слова: текстурированные ВТСП, поле проникновения, поле перегрева, нормальная фаза, фактор размагничивания, энергетический барьер, связки вихрей.

ВВЕДЕНИЕ

Текстурированные высокотемпературные сверхпроводники, ввиду их структурных особенностей и перспектив практического использования, представляют определенный интерес для исследователей. Их слабо развитая джозефсоновская среда обуславливает принципиальное отличие от обычных ВТСП металлоксидов. Зарождение вихрей Абрикосова происходит здесь в условиях, подобных существующим в классических сверхпроводниках, где отсутствует возможность трансформации одной формы вихрей (джозефсоновских) в другую (абрикосовские) [1].

В этой связи представляется необходимым изучить влияние энергетического барьера, фазового состава и фактора размагничивания на физические процессы, протекающие в таких ВТСП. Наиболее информативными с точки зрения решения этой задачи являются магнитомеханические [2] и индуктивные [3] методы, позволяющие изучить отклик сверхпроводника на воздействие внешних постоянного и переменного магнитных полей и их суперпозиции.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбраны иттриевые металлоксиды, по-

лученные по методике текстурирования в расплаве (MTG) [4]. Предварительно синтезированные порошки фаз $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y-123) и Y_2BaCuO_5 (Y-211) смешивались в соотношении 1: (0,1÷0,3). Спрессованные из этой смеси таблетки помещались в печь и выдерживались при 1050 °С в течение 15 мин., при этом происходило частичное плавление образца. Затем образцы быстро охлаждались (100 град./ч) до 1000 °С, после чего проводилась кристаллизация расплава путем медленного охлаждения (со скоростью 1 град./ч) до 850 °С. На заключительной стадии таблетки охлаждались до комнатной температуры со скоростью 20 град./ч.

В работе исследовались 4 партии металлокерамик (Y-I-01 — Y-I-04), которые различались содержанием нормальной (несверхпроводящей) фазы Y_2BaCuO_5 (Y-211). Результаты изучения состава ВТСП посредством рентгенофазного анализа представлены в табл. 1 (столбцы 2, 3). Также в столбцах 4 и 5 табл. 1 приведены характеристики сверхпроводящих резистивных переходов изучаемых металлоксидов.

Кроме того изучалось влияние еще и фактора размагничивания на характер проникновения магнитного поля и оно проводилось на образцах металлокерамик партии Y-I-01, подвергавшихся механической обработке.

Исследования выполнялись индуктивным методом, на установке, описанной в [5]. Чувствитель-

Таблица 1. Данные о фазовом составе и электрофизических параметрах исследуемых ВТС

Партия №	Сверхпроводящая фаза (Y-123), доля (1 - x)	Нормальная фаза (Y-211), доля (x)	Температура N-S перехода, К	Ширина N-S перехода, К
1	2	3	4	5
Y-I-01	~0,68	~0,32	90,7	0,55
Y-I-02	~0,73	~0,27	90,9	0,50
Y-I-03	~0,80	~0,20	90,5	0,60
Y-I-04	~0,92	~0,08	91,0	0,60

ным элементом служила измерительная катушка из 110—150 витков тонкого (0,07 мм) медного провода, плотно намотанная на образец. Магнитный поток Φ в сверхпроводнике в зависимости от внешнего постоянного однородного магнитного поля B_e , создаваемого катушкой, измерялся с помощью электронного микроверметра Ф-191, обеспечивающего разрешение по потоку до 10^{-8} Вб. Выбор индуктивной методики определялся и необходимостью изменения сечения образца на порядок. При этих исследованиях магнитный поток Φ пересчитывался на один виток измерительной катушки, а изменение величины этого потока вследствие появления в объеме сверхпроводника вихрей Абрикосова $\Delta\Phi(B_e)$ было найдено графическим вычитанием из экспериментальной зависимости вклада

измерительной катушки. Кривые $B_i(B_e)$ получены нормированием $\Delta\Phi$ на площадь поперечного сечения образца. Все измерения проводились при температуре жидкого азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты измерения магнитного потока для партий с различным содержанием фазы Y-211 приведены на рис. 1, где на кривых $B_i(B_e)$ заметны три участка: на участке I при изменении B_e от 0 до B' (поле проникновения, т.е. поля, при достижении которого в сверхпроводнике начинается зарождение вихрей Абрикосова) зависимость $B_i(B_e)$ совмещается с осью абсцисс; далее на участке II от B' до $B_{к1}^*$ (поле перегрева) происходит проникновение магнитного поля, и кривая имеет более сложный

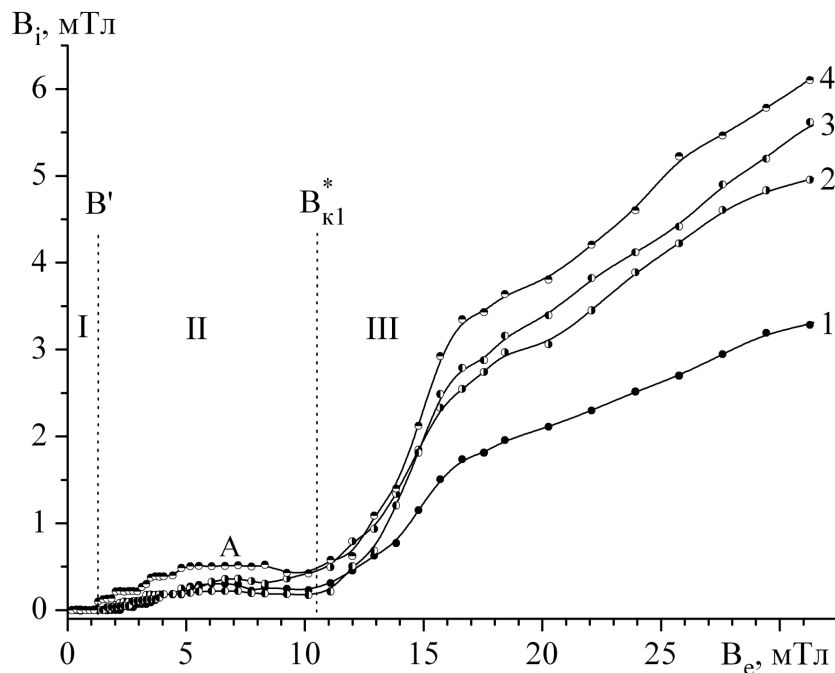


Рис. 1. Зависимости индукции сверхпроводника от внешнего магнитного поля: кривая 1 — доля нормальной фазы $x=0,32$; 2 — 0,27; 3 — 0,20; 4 — 0,08

характер; и наконец, на участке III в полях $B_e > B_{k1}^*$ индукция в сверхпроводнике монотонно возрастает.

Обнаружено, что величина поля проникновения B' (окончание участка I) оказалась зависящей от содержания нормальной фазы (см. рис. 2), и как видно, увеличение ее доли в пределах от 0,08 до 0,32 приводит к возрастанию B' почти в два раза с 1,11 мТл до 2,21 мТл. Зависимость $B'(x)$ хорошо аппроксимируется полиномом второй степени.

В области полей от B' до B_{k1}^* (участок II) наблюдаются сначала ступенчатый рост зависимости $B_i(B_e)$, а затем плавное снижение, ранее не наблюдавшееся в текстурированных ВТСП [1]. Область полей от B' до B_{k1}^* довольно велика, она почти в два раза больше, чем в гранулированных [6] и не содержащих нормальную фазу текстурированных ВТСП [1].

Рассматривая процесс распространения магнитного потока в полях выше B_{k1}^* , видно, что кривая $B_i(B_e)$ идет круче при уменьшении доли нормальной фазы (сравните кривые 1 и 4 рис. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что в сверхпроводящих металлосидах иттрия глубина проникновения изменяется не только с температурой, но и по объему за счет разных факторов (определяемых кристаллической решеткой, содержанием нормальных включений и др.), что приводит к возникновению областей с ослабленной сверхпроводимостью. Этим объясняется уменьшение величины B_i на зависимости $B_i(B_e)$ и ее связь с содержанием нормальной фазы, как видно из рис. 1. Тогда отмеченное в полях $B_e > B_{k1}^*$ уменьшение роста $B_i(B_e)$ с уменьшением доли

сверхпроводящей фазы объясняется подавлением сверхпроводимости в таких областях уже в малых магнитных полях $B_e \ll B'$.

Наиболее интересным фактором было уменьшение величины B_i на участке II после точки А на кривых $B_i(B_e)$, которое осуществляется при некотором росте внешнего магнитного поля, и оно происходит в ходе эксперимента практически в квазистатических условиях, т.е. $B_e \approx \text{const}$. Такое изменение индукции при постоянстве или малом увеличении внешнего магнитного поля свидетельствует о том, что после преодоления связками вихрей барьера, созданного дефектным приповерхностным слоем, происходит их распределение по объему сверхпроводника, ранее им недоступному, а значит, происходит и рост площади, пронизываемой магнитным потоком.

Изучение же проникновения магнитного поля в образцы, различающиеся размерами поперечного сечения, выявило заметное влияние фактора размагничивания на величину поля проникновения. Последовательное уменьшение поперечного сечения образца от эксперимента к эксперименту вызывало рост величины B' даже при минимальном содержании сверхпроводящей фазы. Уменьшение площади сечения образца в 9 раз (т.е. уменьшения фактора размагничивания) приводило к росту величины поля проникновения примерно на 1/3 (см. рис. 3), хотя общий вид зависимости оставался прежним. Таким образом, текстурированный ВТСП с минимальным содержанием сверхпроводящей фазы (0,68) по своему поведению в магнитном поле подобен классическим сверхпроводникам и текстурированным иттриевым ВТСП, не содержащим фазы Y-211 [1].

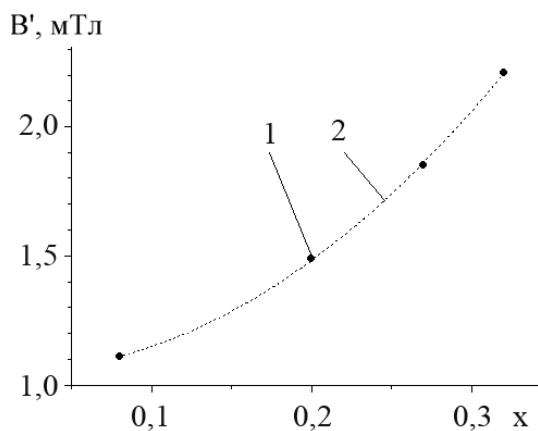


Рис. 2. Зависимость величины поля проникновения от содержания нормальной фазы: 1 — экспериментальные значения; 2 — аппроксимация полиномом второй степени

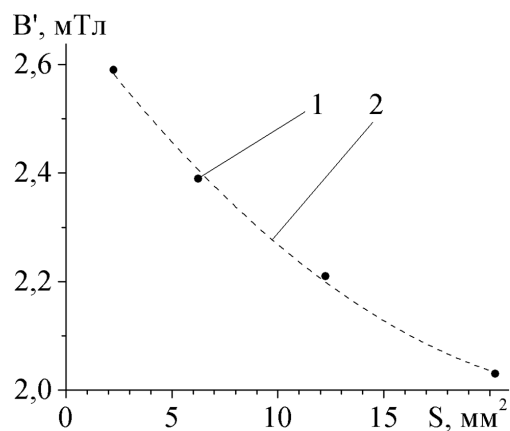


Рис. 3. Влияние размеров поперечного сечения сверхпроводника на величину поля проникновения: 1 — экспериментальные значения; 2 — аппроксимация полиномом второй степени

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты важны для практического использования текстурированных сверхпроводников. Они говорят о существенном влиянии фазового состава и фактора размагничивания на проникновение и распространение магнитного поля в таких ВТСП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шушлебин И. М., Калядин О. В. // Вестник ВГТУ. 2007. Т. 3. № 8. С. 78.

2. Милошенко В. Е., Калядин О. В. // Деформация и разрушение материалов. 2008. № 5. С. 12.

3. Роуз-Инс А., Родерик Е. Введение в физику сверхпроводимости. М.: Мир, 1972. С. 70.

4. Паринов И. А. Микроструктура и свойства высокотемпературных сверхпроводников. Т. 1. Ростов-на-Дону: РГУ, 2004. 784 с.

5. Милошенко В. Е., Шушлебин И. М., Калядин О. В. // ФТТ. 2006. Т. 48. № 3. С. 403.

6. Милошенко В. Е., Шушлебин И. М. // СФХТ. 1992. Т. 5. № 8. С. 1447.

Милошенко Владимир Евдокимович — д. ф.-м. н., профессор, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2462239, e-mail: conocedor14@yandex.ru

Miloshenko Vladimir E. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2462239, e-mail: conocedor14@yandex.ru

Шушлебин Игорь Михайлович — к. ф.-м. н., доцент, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2466647, e-mail: leggus@rambler.ru

Sushlebin Igor M. — PhD (physical and mathematical sciences), associate professor Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2466647, e-mail: leggus@rambler.ru

Калядин Олег Витальевич — к. ф.-м. н., доцент, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2466647, e-mail: kaljadin@gmail.com

Kalyadin Oleg V. — PhD (physical and mathematical sciences), associate professor, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2466647, e-mail: kaljadin@gmail.com

Авдеев Михаил Александрович — аспирант, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2462239, e-mail: miguel14@mail.ru

Avdeyev Mikhail A. — the post graduate student, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2462239, e-mail: miguel14@mail.ru

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА ПЛЕНКАМИ ИНТЕРПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА С ВКЛЮЧЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ

© 2011 О. В. Мочалова, В. А. Кузнецов, Н. В. Соцкая, О. В. Долгих, В. Н. Вережников

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

Поступила в редакцию 28.03.2011 г.

Аннотация. Синтезирован интерполимерный комплекс на основе поли-N-винилимидазола и поли-N-винилпирролидона. Показана принципиальная возможность создания Ni-полимерных композитов методом электрохимического восстановления металла в полимерную матрицу. Установлено, что модифицированный композитом никелевый электрод обладает более высокой каталитической активностью в реакции анодного окисления гипофосфит-иона, чем немодифицированный.

Ключевые слова: поли-N-винилимидазол, поли-N-винилпирролидон, интерполимерный комплекс, электроосаждение, нанокompозит, каталитическая активность.

ВВЕДЕНИЕ

Синтез кластеров и наночастиц металлов в растворах полимеров и полимерных матрицах является одним из интенсивно развивающихся направлений получения наноструктурированных металлосодержащих систем [1]. Макромолекулы могут не только стабилизировать дисперсные системы, но и принимать непосредственное участие в их формировании [2—4]. В последнее время значительный интерес вызывают свойства каталитически активных поверхностей, получаемых путем электроосаждения частиц металла на модифицированные полимерными пленками электроды [5, 6]. Среди полимеров, используемых в электрохимических системах, выделяют ионообменные и электропроводящие [7]. Особое место среди них занимают полиэлектролиты, способные образовывать комплексы с ионами металлов, а также с атомами поверхностных наночастиц, обеспечивая их стабильность [8, 9]. В подобных комплексных самоорганизующихся системах ионы металла кооперативно взаимодействуют с макромолекулами, образуя устойчивые комплексы с максимальным координационным числом. Это дает возможность контролировать размеры и морфологию наночастиц металлов при последующем восстановлении комплексных ионов [9]. Особенность получаемых таким образом полимер-металлических систем заключается в том, что полимерная матрица определяет условия развития металлической фазы.

Целью данной работы являлся синтез никель-полимерного композита на основе интерполимерного комплекса (ИПК) поли-N-винилимидазола с поли-N-винилпирролидоном и оценка его каталитической активности в реакции анодного окисления гипофосфит-иона.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза пленок интерполимерного комплекса использовали поли-N-винилимидазол (ПВИ) и поли-N-винилпирролидон (ПВП). Поли-N-винилимидазол получали методом радикальной полимеризации. Полимеризацию проводили в запаянных ампулах, предварительно дегазированных с помощью жидкого азота при 70 °С в течение 6 часов. В качестве растворителя использовали этиловый спирт, инициатора — динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК, $T_{пл} = 102—104$ °С), предварительно очищенный перекристаллизацией из этанола. Концентрация инициатора составляла $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, концентрация мономера — 5 моль/л. Полученные полимеры выделяли осаждением, очищали переосаждением из гексана, а затем сушили в вакуумном сушильном шкафу в течение 6 часов. Характеристическую вязкость определяли с помощью вискозиметра Уббелюде с висязим уровнем. Средневязкостную молекулярную массу рассчитывали по уравнению Марка — Куна — Хаувинка:

$$[\eta] = KM^{\alpha}. \quad (1)$$

Для спиртового раствора ПВИ при $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ уравнение (1) имеет вид [10]:

$$[\eta] = 2,45 \cdot 10^{-4} M^{0,69}. \quad (2)$$

Молекулярная масса полученного полимера составила $M_n = 30000$. В работе использовали поли-N-винилпирролидон, синтезированный ООО «Оргполимерсинтез СПб», ТУ 9365-002-462700704-2001, изв №4. Номер партии: 76-10/11с-20,12,06 г. Санкт-Петербург, M_n (ПВП) = 500000.

Интерполимерные комплексы поли-N-винилимидазола с поли-N-винилпирролидоном получали смешением соответствующих объемов 0,1 М водных растворов полимеров. Подбор необходимых соотношений компонентов ИПК осуществляли при помощи УФ-спектроскопии. Спектры веществ регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu» (Япония) в диапазоне длин волн 190—300 нм. Параметры регистрации: ширина щели: 0,5 нм, режим «medium», интервал регистрации 0,5 нм.

Электрохимические исследования проводили при помощи потенциостатического комплекса РС-Сомракт (производитель ИФХ и ЭХ РАН) в стандартной трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода была использована никелевая пластина (99,9% Ni), площадь рабочей поверхности электрода составляла 0,64 см². Электрод сравнения — хлоридсеребряный, вспомогательный — платина большой площади. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

Модификацию электрода проводили, нанося на его поверхность пленку интерполимерного комплекса методом капельного испарения. Затем в высушенную пленку электрохимически осаждали никель из электролита, содержащего (моль/л): NiCl₂·6H₂O — 0,08; NH₂CH₂COOH — 0,20; NaCl — 1,8. Осаждение вели в потенциодинамическом режиме от стационарного потенциала до -1.2 В со скоростью развертки потенциала $v = 50$ мВ/с. О морфологии модифицированной поверхности судили на основании изображений, полученных методом атомно-силовой микроскопии (сканирующий зондовый микроскоп Solver P 47 Pro корпорация NT-MDT; режим ACM — контактный и полуконтактный, кантилеверы CSG 10S, NSG-11).

Электрокаталитические свойства модифицированного электрода изучали, регистрируя анодные потенциодинамические кривые в растворе 0,25 М NaH₂PO₂ ($v = 50$ мВ/с). Мерой скорости процесса служила плотность тока максимума поляризационной кривой i_{\max}^a .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

СИНТЕЗ ИПК НА ОСНОВЕ ПОЛИ-N-ВИНИЛАЗОЛОВ И ПОЛИ-N-ВИНИЛАМИДОВ

Интерполимерные комплексы продолжают оставаться предметом пристального внимания многих исследователей благодаря важности этих систем для ряда производственных процессов, создания новых медицинских препаратов, а также для моделирования сложных биохимических реакций. Водорастворимые поли-N-винилазолы интересны как компоненты ИПК, т.к. являются представителями немногочисленного класса полимеров с «промежуточной» основностью, которая выше, чем у полимерных амидов и простых эфиров, но существенно ниже основности полиэтиленimina, поливинилпиридинов. Так, для поли-N-винилимидазола (ПВИ) pK_a составляет 6,5 [11]. В этой связи можно ожидать расширения области существования комплексов, стабилизированных водородными связями. Кроме того, для макромолекул поливинилазолов, в частности ПВИ, характерны явления внутри- и межмолекулярной ассоциации за счет электронодонорных атомов кислорода поли-N-винилпирролидона (ПВП) и акцепторных π -систем ПВИ, которые могут проявиться при полимер-полимерных взаимодействиях. Помимо этого, существенную роль в образовании ИПК играют гидрофобные взаимодействия.

В случае ПВИ+ПВП комплекс стабилизируется за счет кооперативных взаимодействий, включающих гидрофобное и взаимодействие неподеленной электронной пары атома кислорода лактамного цикла и π -ненасыщенного азольного кольца. Полученный интерполимерный комплекс может быть представлен схемой, изображенной на рис. 1.

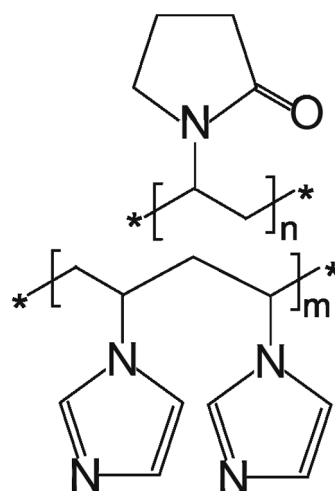


Рис. 1. Схема интерполимерного комплекса ПВИ+ПВП

Установлено, что структура и состав образующегося интерполимерного комплекса существенно зависят от молекулярных масс полимеров, участвующих во взаимодействии, а также от мольных соотношений компонентов. Для нахождения оптимального мольного соотношения было проведено УФ-спектрометрическое исследование мольных соотношений растворов ПВИ и ПВП (рис. 2).

В состав данных полимеров не входят группы, между которыми могли бы образовываться химические связи, приводящие к появлению новых явно выраженных пиков. Факт образования ИПК доказывается изменением интенсивности пика ПВИ. Из рисунка видно, что при увеличении количества ПВП пик, характерный для ПВИ ($\lambda = 215$ нм), становится менее выраженным, а при объемных соотношениях 1:1 спектр не имеет никаких характерных пиков. Таким образом, опираясь на данные УФ, можно утверждать, что интерполимерный комплекс стабилизируется при мольных соотношениях 1:1, и при дальнейшем увеличении количества ПВП вид спектра практически не изменяется.

СИНТЕЗ Ni-ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА

Разработаны различные химические методы включения металлических частиц в полимерные матрицы, однако наиболее удобным, особенно в случае пленок, является электроосаждение [7].

Варьируя потенциал, ток или время осаждения, можно контролировать скорость накопления и количество осаждаемого металла.

Первоначально на никелевый электрод методом капельного испарения наносили полимерную пленку. Несмотря на то, что пленка ПВИ+ПВП приготовлена на водной основе, растворения ее не происходит. Это объясняется способностью интерполимерного комплекса к образованию координационных связей не только с ионами никеля в растворе, но и с металлической поверхностью электрода. Электрод, модифицированный пленкой, помещали в электролит, содержащий ионы никеля, и катодно поляризовали в потенциодинамическом режиме. В пленке из ПВП-ПВИ хорошими комплексообразующими свойствами характеризуются оба компонента ИПК, которые способны удерживать частицы металла на поверхности. Полимер имеет форму клубка, и для взаимодействия доступны только те его звенья, которые находятся на поверхности клубка. Однако при набухании полимер «раскрывается» и получает возможность сорбировать новые порции металла, поэтому электроосаждение можно повторять многократно. Нами были получены образцы с одной и двумя посадками никеля.

На рис. 3 приведены катодные кривые электроосаждения никеля в полимерную матрицу и, для

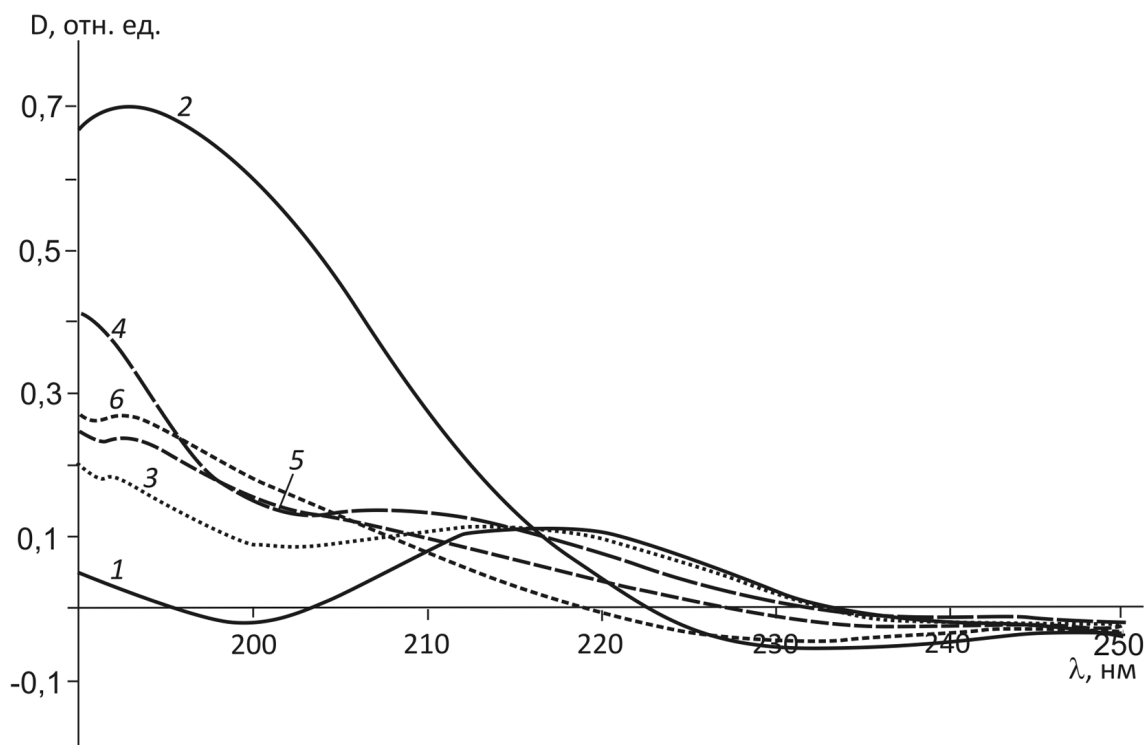


Рис. 2. УФ-спектры растворов чистых компонентов ($C = 0,785 \cdot 10^{-4}$ М): 1 — ПВИ; 2 — ПВП и композиций: 3 — ПВИ+ПВП (1:0,11); 4 — ПВИ+ПВП (1:0,43); 5 — ПВИ+ПВП (1:1); 6 — ПВИ+ПВП (1:2,3)

сравнения, на металлический электрод. Видно, что процесс электроосаждения никеля в пленку протекает с большим перенапряжением, чем на металл. При повторном осаждении скорость процесса увеличивается, а перенапряжение процесса снижается. Масса никеля, содержащегося в полимерной пленке после двух посадок, была рассчитана по закону Фарадея и составила $4,24 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2$. Для сравнения, за один цикл на металлический электрод удается осадить $7,30 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2$ металла.

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Применение таких современных методов, как сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия, дает возможность оценить размеры частиц. Однако использование этих методов для характеристики частиц, находящихся внутри полимерной пленки, связано с большими экспериментальными затруднениями.

На рис. 4 представлены АСМ-изображения поверхности полимерной пленки ПВИ+ПВП, нанесенной методом капельного испарения на никелевый электрод.

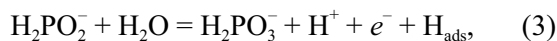
Из рис. 4 видно, что пленка при высыхании имеет пористую структуру, причем поры можно разделить на крупные (глубина 50—60 нм, диаметр 0,7—1,0 мкм) и мелкие (глубина 30—40 нм, диаметр 100—120 нм). Образование пор, вероятно, обусловлено точечным взаимодействием ИПК с металлической поверхностью электрода при испарении растворителя. Важно отметить, что круп-

ные поры образуются из-за скопления в одном месте мелких пор, т.е. они представляют собой впадины с неравномерной поверхностью дна, глубина которых на 10—20 нм больше, чем глубина мелких пор. На основании этого можно предположить, что основную функциональную нагрузку несут мелкие поры, возможно, именно в них при электроосаждении будет размещаться металл.

На рис. 5 показаны АСМ-изображения электрода, модифицированного полимерной пленкой на основе ИПК, после осаждения в пленку частиц никеля. Во время осаждения никеля пленка набухла, поэтому ее поверхность состоит из мельчайших фрагментов сферической формы рис. 5б. На поверхности пленки после осаждения в нее металла можно увидеть объемные кольца, в центре которых находятся впадины. Данные впадины представляют скопление пор. Можно предположить, что размеры частиц осажденного никеля соизмеримы размерам пор (глубина 30—40 нм, диаметр 100—120 нм).

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

В качестве модельной реакции для оценки каталитической активности Ni-полимерного композита была выбрана реакция анодного окисления гипофосфит-иона:



так как скорость данной реакции зависит от состояния поверхности осадка в результате наличия

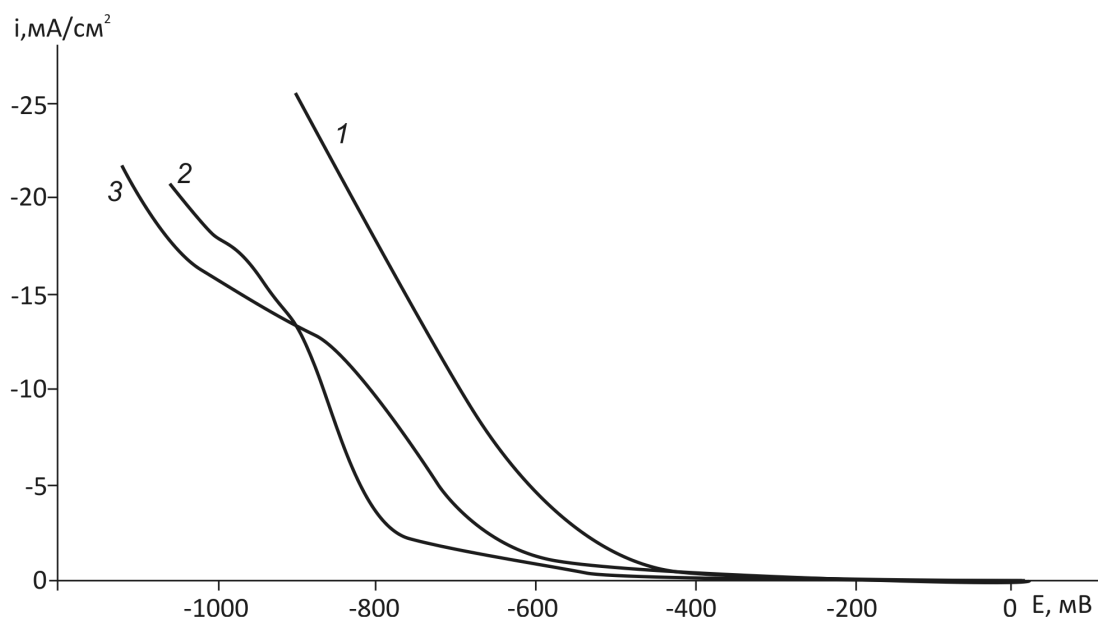


Рис. 3. Катодные поляризационные кривые электроосаждения никеля на чистый электрод (1) и в пленку ПВИ+ПВП: 2 — первая посадка; 3 — вторая посадка

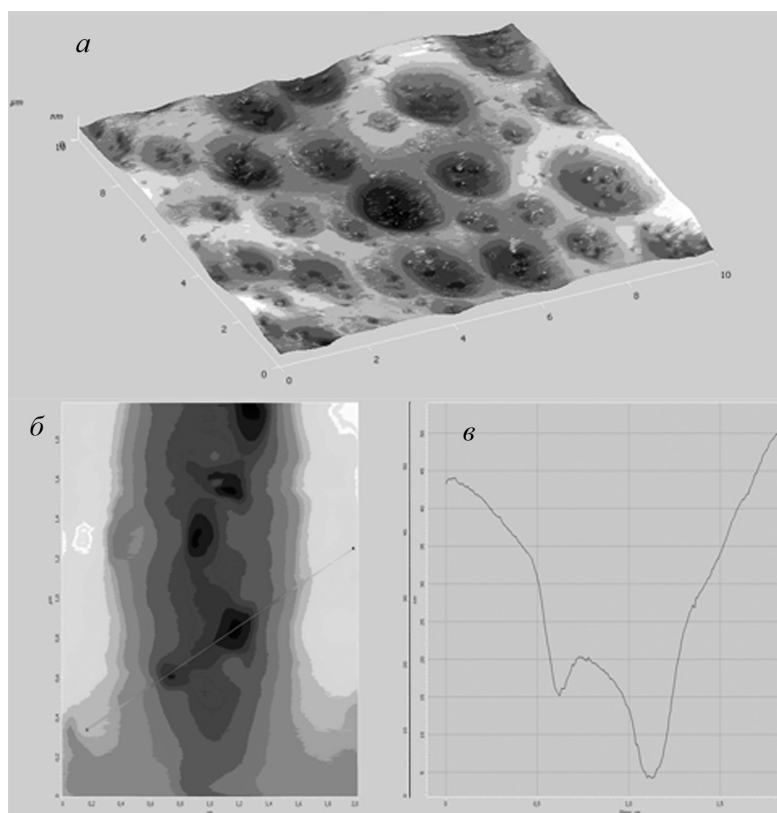


Рис. 4. АСМ-изображения (*а, б*) и профиль сечения (*в*) полимерной пленки ПВИ+ПВП. Участок сканируемой поверхности: *а* — 10 мкм; *б, в* — 2 мкм

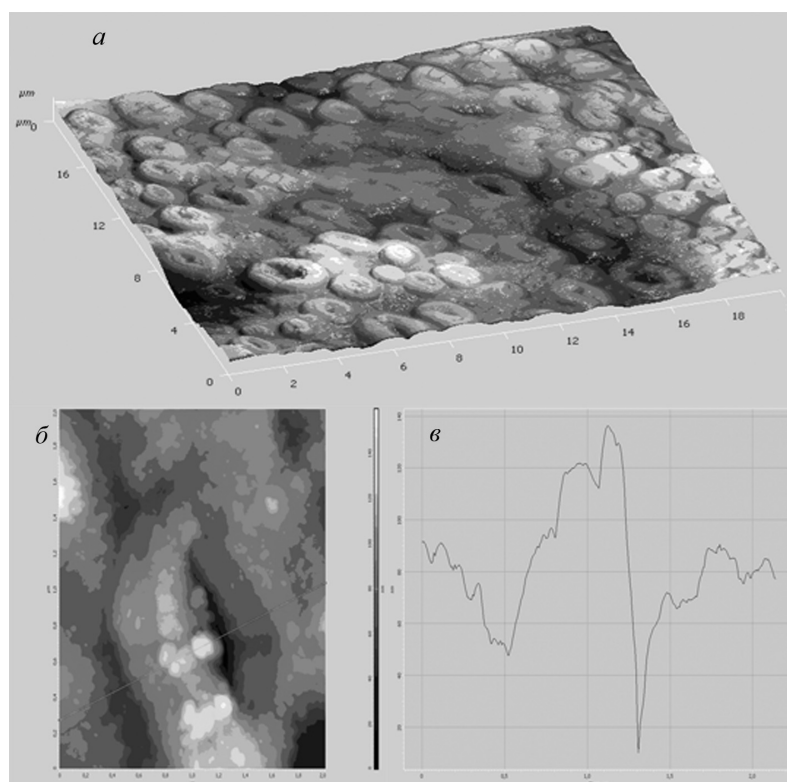


Рис. 5. АСМ-изображения (*а, б*) и профиль сечения (*в*) Ni-полимерного композита. Участок сканируемой поверхности: *а* — 20 мкм; *б, в* — 2 мкм

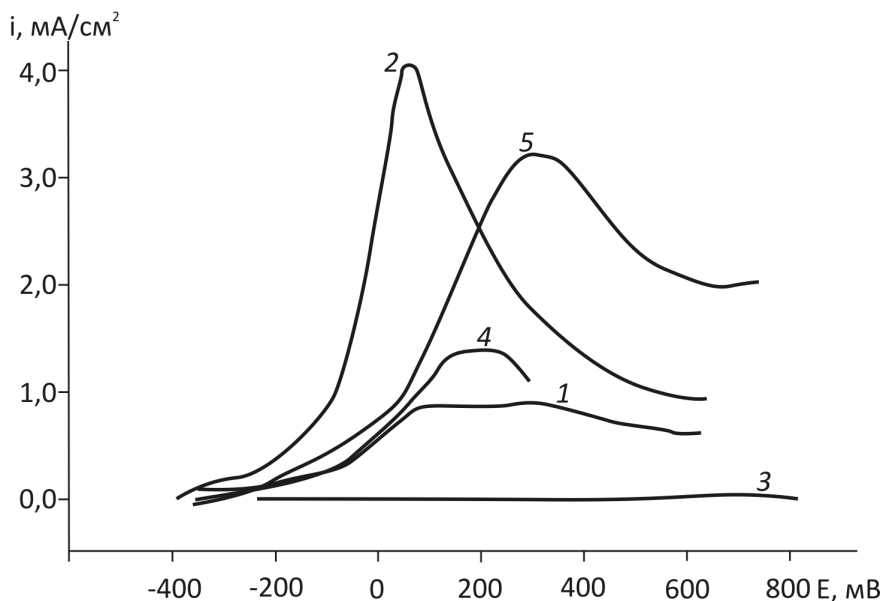
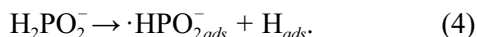


Рис. 6. Анодные поляризационные кривые, снятые в 0,25 М растворе NaH_2PO_2 на Ni-электроде (1); электроосажденном Ni-покрытии (2); полимерной пленке ПВИ+ПВП (3) и Ni-полимерном композите с одной (4) и двумя (5) посадками никеля

в механизме процесса гетерогенной химической реакции лимитирующего характера [12]:



Данный процесс изучался на Ni-электрод, модифицированном пленкой интерполимерного комплекса, а также Ni-полимерными композитами с одной и двумя посадками никеля. На рис. 6 приведены анодные поляризационные кривые, полученные в растворе гипофосфита натрия на исследуемых электродах. Они характеризуются наличием максимума, отвечающего окислению иона H_2PO_2^- , плотность тока которого i_{max}^a является мерой каталитических свойств поверхности. Было установлено, что исходные полимерные пленки не активны в реакции анодного окисления гипофосфит-иона (рис. 6, кр. 3). При их модифицировании никелем после каждого цикла осаждения наблюдается последовательное ускорение реакции и некоторое смещение потенциала анодного максимума в катодном направлении, т.е., облегчение процесса. Это связано, вероятно, с накоплением никеля на поверхности пленки (кр. 4,5). Тем не менее, перенапряжение процесса остается выше, а его скорость ниже по сравнению с Ni-покрытием, нанесенным на исходный электрод (кр. 2)

Для ответа на вопрос, связаны ли полученные эффекты с количеством металла в композите, были рассчитаны удельные скорости окисления гипофосфит-иона, которые составили $0,54 \cdot 10^{-5}$ мА/г и

$0,75 \cdot 10^{-5}$ мА/г для электрода с никелевым покрытием и никель-полимерным композитом с двумя посадками соответственно. Таким образом, Ni-полимерный композит обеспечивает более высокую удельную скорость анодного процесса, чем никелевое покрытие, т.е. является более каталитически активным, вероятно, за счет особого структурного состояния никеля в полимерной матрице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований осуществлено получение интерполимерного комплекса на основе поли-N-винилимидазола и поли-N-винилпирролидона. Показано, что полимерные пленки на основе ИПК позволяют получать никель-полимерные композиты с многократной посадкой металла в матрицу, обладающие каталитической активностью в реакции анодного окисления гипофосфит-иона.

Исследование выполнено при частичной поддержке РФФИ (грант № 09-03-00554а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. У. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. Селиванова А. В., Тарасенко А. Е., Тюрин В. С. и др. // Тезисы конференции молодых ученых секции Ученого совета ИФХЭ РАН «Физикохимия нано — и супрамолекулярных систем-2008», Москва, 11—12 ноября 2008 г. С. 43.

3. Анненков В. В., Филина Е. А., Даниловцева Е. Н. и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2002. Т. 44. № 10. С. 1819—1825.
4. Изаак Т. И., Бабкина О. В., Лямина В. и др. // Журнал физической химии. 2008. Т. 82. № 12. С. 2341—2347.
5. Жан Л. П., Гон В. Ж., Пан Я. И др. // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 1366—1375.
6. Максимов Ю. М., Афанасьева О. В., Подловченко Б. И. // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 2. С. 149—153.
7. Подловченко Б. И., Андреев В. Н. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 10. С. 950—965.
8. Литманович О. Е., Литманович А. А., Паписов И. М. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2005. Т. 42. № 9. С. 1602—1603.
9. Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Валуева С. П., и др. // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1—2. www.nanorf.ru.
10. Эскин В. Е., Магарик С. Я., Журавлев У. Б. // Высокомолекулярные соединения. 1978. № 10. С. 2219—2221.
11. Анненков В. В., Круглова В. А. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2050—2055.
12. Соцкая Н. В., Долгих О. В. // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 8. С. 972—980.

Мочалова Ольга Владимировна — аспирантка кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидов, Воронежский государственный университет; тел.: (980) 5406584, e-mail: olga-mot@mail.ru

Motchalova Olga V. — the post graduate student, Voronezh State University; tel.: (980) 5406584, e-mail: olga-mot@mail.ru

Кузнецов Вячеслав Алексеевич — д.х.н., доцент кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидов, Воронежский государственный университет; тел.: (903) 6542874, e-mail: kuznets@comch.ru

Kuznetsov Vyacheslav A. — grand PhD (chemistry), associative professor, Voronezh State University; tel.: (903) 6542874, e-mail: kuznets@comch.ru

Соцкая Надежда Васильевна — к.х.н., доцент кафедры физической химии. Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8538, e-mail: NVS@chem.vsu.ru

Sotskaya Nadezhda V. — PhD (chemistry), associative professor of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8538, e-mail: NVS@chem.vsu.ru

Долгих Ольга Валериевна — к.х.н., ассистент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8538, e-mail: dov@chem.vsu.ru

Dolgikh Olga V. - PhD (chemistry), assistant of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel: (473) 220-8538, e-mail: dov@chem.vsu.ru

Вережников Виктор Николаевич — д.х.н., профессор, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8956, e-mail: vvn@chen.vhen.vsu.ru

Verezhnikov Viktor N. — grand PhD (chemistry), professor, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8956; e-mail: vvn@chen.vhen.vsu.ru

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ $\text{Sn}_4\text{P}_3 - \text{Sn}_4\text{As}_3$

© 2011 Г. В. Семенова, Е. Ю. Кононова, Т. П. Сушкова, Э. А. Долгополова

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

Поступила в редакцию 18.03.2011 г.

Аннотация. Методом рентгенофазового анализа установлено существование непрерывного ряда твердых растворов в системе $\text{Sn}_4\text{P}_3 - \text{Sn}_4\text{As}_3$. Расчет температурно-концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса показал, что эти твердые растворы термодинамически устойчивы, критическая температура возможного распада составляет всего 367 К и соответствует составу 0,48 мол.д. Sn_4As_3 .

Ключевые слова: фосфид олова, арсенид олова, твердый раствор, рентгенофазовый анализ, устойчивость твердого раствора, критическая температура распада.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые соединения $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}$ характеризуются ярко выраженной анизотропией свойств, являющейся результатом их низкосимметричного кристаллохимического строения [1]. Вследствие этого соединения данного класса обладают интересными электрофизическими и оптическими свойствами, что делает их весьма перспективными материалами, например, при создании детекторов инфракрасного излучения.

Слоистая структура, различие межатомных расстояний внутри слоев и между слоями приводит к возможности интеркаляции как собственных, так и чужеродных атомов. Это позволяет использовать фосфиды в качестве функциональных катализаторов, отрицательных электродных материалов для ионно-литиевых аккумуляторов [2—4]. Полупроводниковый Sn_3P_4 является перспективным для создания термоэлектрических материалов, солнечных элементов [5].

Анализ имеющихся в литературе сведений показывает, что данные о фазовых диаграммах бинарных систем $\text{Sn} - \text{As}$ и $\text{Sn} - \text{P}$ достаточно многообразны и в ряде случаев требуют уточнения. В обзорной работе [6] показано, что в двойной системе олово — фосфор существует два синтетических равновесия: $\text{L}_1 + \text{L}_2 \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3$ и $\text{L}_2 + \text{L}_3 \leftrightarrow \text{SnP}_3$; еще одна промежуточная фаза Sn_3P_4 плавится конгруэнтно. В системе олово — мышьяк установлено существование двух соединений: Sn_4As_3 разлагается по перитектической схеме, SnAs плавится конгруэнтно [7].

Сведения о характере равновесий в тройной системе $\text{Sn} - \text{P} - \text{As}$ в литературе практически отсутствуют. В то же время большой интерес представляет установление пределов растворимости в твердом состоянии между обладающими одинаковой структурой соединениями Sn_4P_3 и Sn_4As_3 . Возможность непрерывного изменения свойств системы при изменении состава открывает широкие перспективы при создании материалов с варьируемыми свойствами.

Соединения Sn_4P_3 и Sn_4As_3 характеризуются однотипным характером связи и кристаллохимическим строением, благоприятным является и «размерный» фактор, поскольку разница радиусов фосфора и мышьяка составляет 9%. Таким образом, между этими соединениями в принципе возможно формирование непрерывного ряда твердых растворов.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании методом рентгенофазового анализа твердофазной растворимости в системе $\text{Sn}_4\text{P}_3 - \text{Sn}_4\text{As}_3$ и термодинамической оценке устойчивости твердого раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов осуществляли одностепенным методом в два этапа: предварительно синтезировали фазы Sn_4P_3 и Sn_4As_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 (очи-

щенный вакуумной сублимацией), фосфор ОСЧ-9-5. Кварцевые ампулы с навесками вакуумировали до остаточного давления 5×10^{-4} гПа. Взвешивание осуществляли на весах AR2140 с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ г.

При синтезе арсенида олова Sn_4As_3 нагрев муфельной печи осуществляли следующим образом: поднимали температуру со скоростью 120—150 К/ч до 520 К (температура плавления Sn 505 К), после чего делали изотермическую выдержку в течение 30 мин для взаимодействия жидкого олова с мышьяком. Далее печь нагревали до температуры ~ 1120 К, что на 30 К превышает температуру плавления мышьяка. Расплав подвергали изотермической выдержке (3 ч.), затем печь медленно охлаждали. Аналогичным способом проводили синтез фосфида олова Sn_4P_3 , производя нагрев до температуры 863 К.

Полученные бинарные сплавы измельчали, а затем рассчитанные навески сплавляли между собой в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 900 К (температура инконгруэнтного разложения Sn_4As_3 — 861 К, температура синтетического распада фазы Sn_4P_3 — 832 К). Образцы подвергали гомогенизирующему отжигу в течение 150 ч при температуре 800—820 К, не достигая эффекта расплавления.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН 4-07 с фильтрованным Cu K_α излучением ($\lambda = 0.154059$ нм). Для индентирования полученных дифрактограмм использовали таблицы JCPDS [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 в виде штрих — диаграмм представлены результаты рентгенофазового анализа отожженных сплавов системы $\text{Sn}_4\text{As}_3 - \text{Sn}_4\text{P}_3$. Особого внимания заслуживало исследование возможности присутствия в этих сплавах моноарсенида олова, поскольку Sn_4As_3 образуется по перитектической схеме $\text{L} + \text{SnAs} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3$. Сопоставление данных для исследуемых образцов и моноарсенида олова (рис. 1) указывает, что на дифрактограммах фиксируются только рефлексы, характерные для арсенида или фосфида олова состава Sn_4B_3 , каких-либо других фаз не обнаруживается.

С ростом молярной доли фосфида олова наблюдается закономерное смещение наиболее характерных линий в сторону больших углов. При этом в анионной подрешетке меньший по размеру атом фосфора замещает атом мышьяка, что приводит к уменьшению межплоскостных расстояний.

Как следует из приведенных на рис. 1 данных, в системе $\text{Sn}_4\text{As}_3 - \text{Sn}_4\text{P}_3$ образуется непрерывный ряд твердых растворов. Известно, что при температурах ниже солидуса возможен распад твердых растворов, приводящий к изменению эксплуатационных характеристик материала, в связи с чем актуальна оценка стабильности применяемых твердых растворов.

Представление о субсолидусной области фазовой диаграммы можно получить из рассмотрения температурно — концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала с помощью методов геометрической термодинамики. В случае распада твердого раствора определение составов равновесных фаз при фиксированной температуре сводится к построению общей касательной к кривой концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала, что является графическим выполнением условия термодинамического равновесия гетерогенной системы в форме равенства химических потенциалов данного компонента в каждой из сосуществующих фаз [9].

Критерий устойчивости псевдобинарных сплавов можно записать в форме $\partial^2 G^S / \partial x^2 = \partial^2 G^M / \partial x^2 > 0$, где G^S — молярная свободная энергия Гиббса твердого раствора, G^M — свободная энергия смешения (учет химических потенциалов μ^0 чистых компонентов, входящих в $G^S = G^M + x_1 \mu_1^0 + x_2 \mu_2^0$, не приводит к изменению формы G -кривой).

В рамках теории регулярных растворов свободная энергия смешения может быть рассчитана по формуле:

$$G^M = x(1-x)W + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)], \quad (1)$$

где W — параметр взаимодействия (энергия взаимодействия) в твердой фазе.

Поскольку для исследуемой системы в литературе отсутствуют какие-либо сведения о величине W , определение параметра взаимодействия возможно лишь на основе экспериментального исследования или оценки с использованием модельных приближений. Произведение $x(1-x)W$ в формуле (1) представляет собой энтальпию смешения H^M твердого раствора. Эту величину можно оценить на основе кристаллохимической теории изоморфных смесей, предложенной В. В. Урусовым [10]. Для энтальпии смешения в [10] получена обобщенная (кристаллохимическая) формула:

$$H^M = x(1-x)cmnz_M z_X (\Delta R/R)^2, \quad (2)$$

где x — состав твердого раствора, $m = k + 1$ — число атомов в формуле соединения $M_k X_l$, z — условный заряд, n — координационное число замещаемого

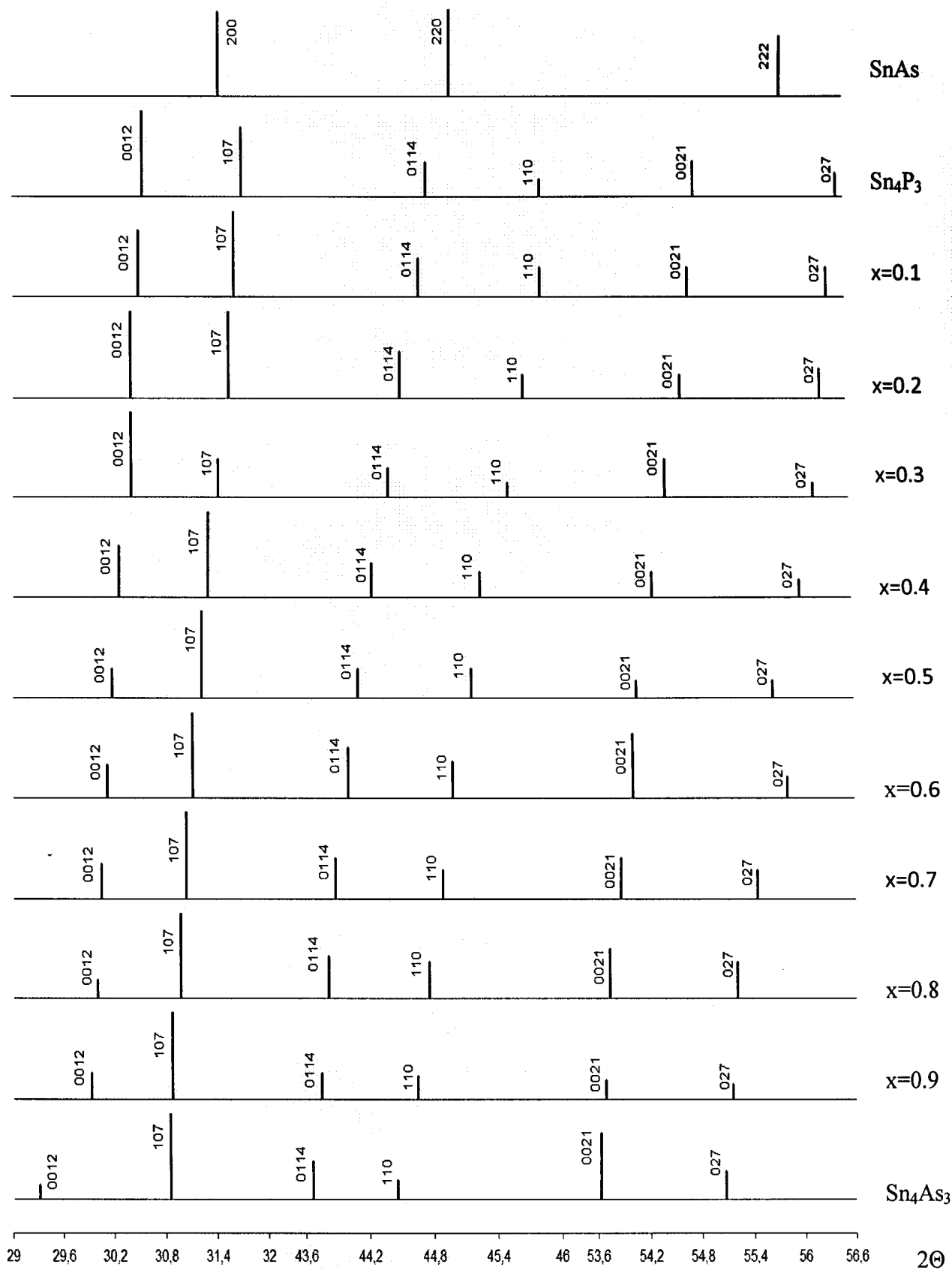


Рис. 1. Штрих-диаграммы сплавов политермического разреза Sn_4As_3 — Sn_4P_3 , где x — молярная доля Sn_4As_3 в сплаве

Таблица 1. Значения межатомных расстояний R в соединениях Sn_4B_3 [11]

Типы связей	Межатомные расстояния (R), нм	
	Sn_4P_3	Sn_4As_3
Sn — Sn	0,3242	0,3245
$\text{Sn}_1 - \text{B}_1$	0,2655	0,2753
$\text{Sn}_2 - \text{B}_2$	0,2946	0,3018
$\text{Sn}_3 - \text{B}_3$	0,2762	0,2853

атома, c — эмпирическая константа, связанная с ионностью соединений, $\Delta R = R_2 - R_1$ ($R_2 > R_1$) — разность межатомных расстояний в соединениях, образующих твердый раствор, $R = x_1 R_1 + x_2 R_2$ — среднее межатомное расстояние в твердом растворе.

При вычислении энтальпии смешения по уравнению (2) нами были использованы следующие параметры: $m = 7$, эмпирическая константа $c = 29307.6$ Дж/моль для соединений данного типа [10]. Поскольку для кристаллической структуры изоморфных арсенида и фосфида олова характерно октаэдрическое окружение атомов, координацион-

ное число $n = 6$. Условные заряды принимали равными $z_M = 2, z_X = 2,66$. При этом считали, что фосфор или мышьяк образуют 6 связей с атомами олова, а у олова половина атомов имеет 6 связей с элементом пятой группы, а другая половина — только 3, или формально на олово приходится 4,5 связей. Соотношение $4,5 : 6 = 2 : 2,66$, принимая для олова степень окисления +2. Поскольку замещение атомов фосфора атомами мышьяка происходит статистически, межатомные расстояния R рассчитывали как среднее арифметическое длин связей между атомом олова и атомами мышьяка (фосфора) в неэквивалентных положениях [11] (табл. 1).

Так как величина $(\Delta R / R)$ зависит от молярности твердого раствора, то и величина энтальпии смешения будет зависеть от состава, что в конечном итоге приводит к асимметрии $G^M - x$ кривых. Энтропия смешения при образовании твердого раствора в рамках этой модели считается равной конфигурационной энтропии идеального раствора.

По уравнению (1) с учетом (2) была рассчитана концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения твердой фазы ($G^M - x$ кривые) для различных значений температуры (рис. 2). Появление на $G^M - x$ кривых участков с отрицательной кривизной при температуре ниже 370 К указывает на

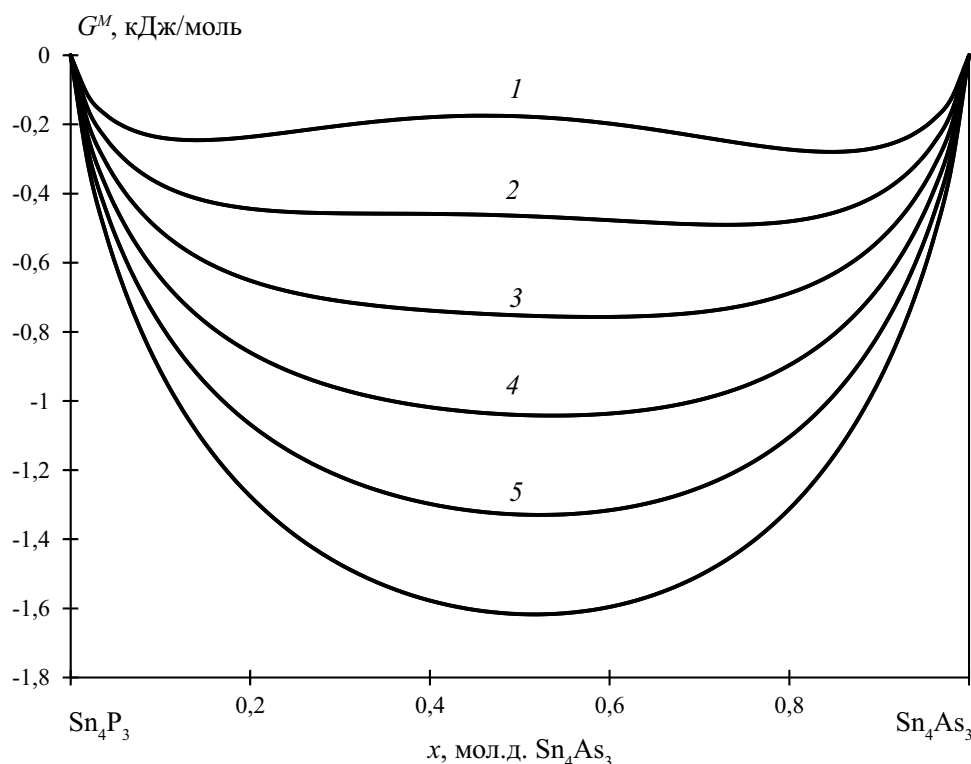


Рис. 2. Концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения в системе $\text{Sn}_4\text{P}_3 - \text{Sn}_4\text{As}_3$ при температуре (К): 1 — 300, 2 — 350, 3 — 400, 4 — 450, 5 — 500, 6 — 550

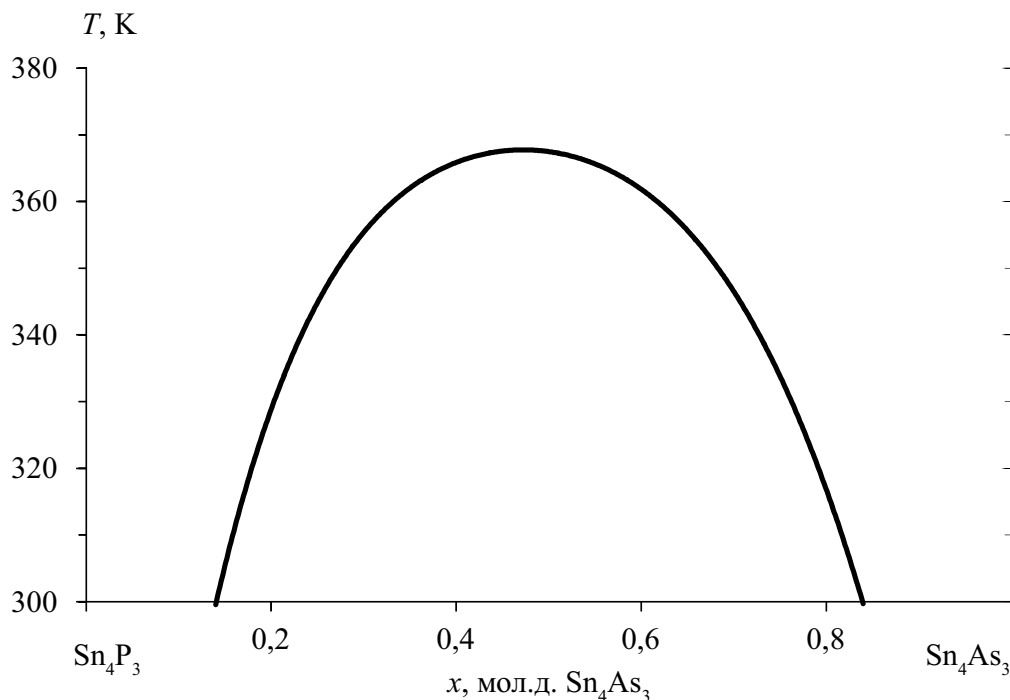


Рис. 3. Область возможного распада твердого раствора в системе Sn_4P_3 — Sn_4As_3

термодинамическую нестабильность твердого раствора при этих температурах. На рис.3 представлена область возможного распада твердого раствора. Она немного асимметрична: при комнатной температуре протяженность гомогенного твердого раствора со стороны Sn_4As_3 чуть больше, чем со стороны Sn_4P_3 (16 и 14 мол. % соответственно). Это, видимо, связано с большей легкостью вхождения меньшего по размеру атома фосфора в решетку Sn_4As_3 . Критическая температура распада достаточно низкая, она составляет 367 К и соответствует составу 0,48 мол.д. Sn_4As_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода рентгенофазового анализа установлено существование непрерывного ряда твердых растворов в системе Sn_4As_3 — Sn_4P_3 . Термодинамический анализ позволяет сделать вывод об устойчивости твердых растворов $(\text{Sn}_4\text{As}_3)_x(\text{Sn}_4\text{P}_3)_{1-x}$, поскольку при столь низкой критической температуре (367 К) распад мало вероятен из-за малой скорости диффузии атомов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гончаров Е. Г. Полупроводниковые фосфиды и арсениды кремния и германия. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 208 с.
2. Kovnir K. A., et al. // Journal of Solid State Chemistry. 2006. V. 179. № 7. С. 3756—3762.
3. Kovnir K. A., et al. // Journal of Solid State Chemistry. 2009. V. 182. № 5. P. 630—639.
4. Kim Y., et al. // Adv. Mater. 2007. № 19. P. 92—96.
5. Zaikina V., et al. // J. Chem. Mater. 2008. V. 20. № 7. P. 2476—2483.
6. Okamoto H. // J. 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. JCPDS (Powder Diffraktion File, Swarthmore: Joint Committee of Powder Diffraktion Standards). 1989.
9. Глазов В. М. Основы физической химии. М.: Высш. шк., 1981. 456 с.
10. Урусов В. С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. 251 с.
11. Olofsson O. X-ray investigation of the tin-phosphorus system // Acta Chem. Scand. 1967. V. 21. P. 1659—1660.

Семенова Галина Владимировна — д.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Semenova Galina V. — grand PhD (chemistry), professor, general and inorganic chemistry department, Voronezh State University; e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Кононова Е.Ю. — студентка 5 курса химического факультета, Воронежский государственный университет

Сушкова Татьяна Павловн — к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208610

Долгополова Эмма Александровна — к.х.н., зам. директора по учебной работе, Корпоративный университет «ЭФКО»; тел.: (910) 2470931, e-mail: emma@phys.vsu.ru

Kononova E.Y. — a 5 course student of chemistry Faculty, Voronezh State University

Sushkova Tatyana P. — PhD (chemistry), assistant professor, general and inorganic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208610

Dolgopolova Emma A. — PhD (chemistry), deputy director of education, Corporate University «ЭФКО»; tel.: (910) 2470931, e-mail: emma@phys.vsu.ru

УСИЛЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ

© 2011 Т. И. Суворова¹, А. Н. Балбекова¹, А. Н. Латышев¹, В. Г. Клюев¹,
О. В. Овчинников¹, М. С. Смирнов¹, А. М. Рыбалко¹, С. А. Солдатенко²

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

² Воронежский государственный технический университет, Московский пр-т 14, 394026 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 11.03.2011 г.

Аннотация. Получены результаты, подтверждающие увеличение возбуждения молекул органических красителей за счет нелинейной концентрации светового поля в волновой зоне по отношению к металлическим наночастицам, приводящее к усилению интенсивности люминесценции. Показана возможность создания протяженных сред, усиливающих люминесценцию молекул в несколько раз. Получены конкретные данные для молекул акридинового желтого и метиленового голубого в присутствии наночастиц серебра диаметром от 10 до 100 нм.

Ключевые слова: усиление люминесценции, серебряные наночастицы, спектры поглощения, спектры люминесценции.

ВВЕДЕНИЕ

Давно известно, что органические молекулы вблизи металлической поверхности и, в частности, около микро- и наночастиц серебра и золота значительно меняют свои характеристики [1—5]. При этом интенсивность их люминесценции в одних случаях ослабевает, а в других, наоборот, увеличивается. Наиболее ярко проявляется этот эффект в гигантском комбинационном рассеянии молекул, адсорбированных на шероховатой поверхности благородных металлов (ГКР) [6—8]. Эти изменения свойств молекул связывались с резонансом электронного перехода s , так называемыми, локализованными плазмонами в металлических частицах, то есть с коллективными колебаниями свободных электронов, возбуждаемыми электромагнитной волной. Ранее было известно, что зависимость коэффициента ослабления света от частоты при дифракции на малых частицах с действительным показателем преломления имеет резонансный характер [9]. Это явление называлось оптическим резонансом. Для сферических частиц с комплексным показателем преломления с малой действительной частью в рамках теории Ми [9, 10] также был обнаружен резонанс [11—13]. Он возникает на множестве различных частот, соответствующих всем мультиполям. Однако, как правило, локализованный плазмон рассматривается лишь в диполь-

ном приближении. Энергия плазменных колебаний в резонансе значительно выше по сравнению с его отсутствием. Поэтому в резонируемой частице и в ближнеполевой части пространства создается поле высокой напряженности. Это означает, что молекулы, попадающие в это поле, будут сильно либо возмущены (при рассеянии света), либо возбуждены (в случае люминесценции). Следствием этого будет усиление интенсивности рассеянного или излученного света.

Первый (дипольный) член разложения коэффициента ослабления состоит из двух слагаемых, соответствующих рассеянию и поглощению света частицей [10]. Поглощение представляет собой потерю энергии электромагнитной волны и превращение ее в тепловую энергию. Рассеиваемая волна, складываясь с падающей, увеличивает локальное поле в местах расположения окружающих частицу молекул, что может приводить к дополнительному усилению интенсивности рассеянного света и люминесценции [4, 7].

Сказанное объясняет явление изменения свойств молекул вблизи металлических частиц с точки зрения волновых процессов. Но существует и другое объяснение этому. Оно опирается на работу [15], в которой Парселл впервые показал, что вероятность спонтанного перехода атома в резонаторе с большой добротностью, настроенного на его

частоту излучения, должна существенно возрастать. Увеличение вероятности квантовых переходов атома или молекулы, находящихся внутри резонатора или вблизи него приводит к увеличению числа электронных переходов в молекуле и, следовательно, к росту поглощения и испускания ею электромагнитного излучения. Позже [16—18] выяснилось, что вероятность спонтанного перехода может уменьшаться при расстройке резонанса и даже полностью подавляться, если частота квантового перехода меньше основной (низшей) моды резонатора.

Если металлическая частица имеет очень малые размеры (меньше одного нанометра) и состоит из сравнительно малого количества атомов, описанные представления о взаимодействии ее с электромагнитной волной нельзя считать вполне приемлемыми. В этом случае существенную роль начинают играть квантовые эффекты.

В работах [19—23] было показано, что время жизни в возбужденном состоянии атомов и молекул существенно зависит от радиуса наночастиц и расстояния до их поверхности. По мере сближения излучающих атомов и молекул с наночастицей вероятность перехода из возбужденного состояния, начиная с расстояний порядка размера этой частицы, увеличивается. Однако это увеличение происходит не только за счет увеличения скорости радиационных переходов, но и благодаря тому, что при взаимодействии атомов и молекул с металлической наночастицей энергия их возбуждения частично расходуется на нерадиационные (тепловые) потери. Нерадиационные потери приводят к уменьшению квантового выхода оптического перехода. Они сначала невелики, а затем начинают расти быстрее радиационных потерь и, начиная с некоторого расстояния, становятся больше их. В непосредственной близости от наночастицы остаются в основном только нерадиационные потери. Интенсивность люминесценции молекул на расстояниях меньше 2 нм резко падает до нуля [20]. Это сильнее всего сказывается для наночастиц очень малого размера. Скорость радиационного распада пропорциональна четвертой степени их радиуса [19]. Следует отметить, что эффект влияния нанотел зависит от их формы.

Несмотря на то, что рассматриваемый вопрос достиг достаточно глубокого понимания на уровне отдельных молекул и атомов, остаются нерешенные проблемы для неоднородных сред, содержащих как молекулы, так и наночастицы. Интерес к ним обусловлен тем, что такие среды могут быть

применены как источники люминесцентного излучения или ГКР [24—27], как среды, в которых может эффективно проходить фотохимический катализ при повышенной фотостабильности адсорбированных молекул [28, 29], а также как активные среды для усиления излучения [30]. В данной работе проведены исследования усиления люминесценции молекул некоторых органических красителей в таких неоднородных средах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения одинаковых по размеру наночастиц (НЧ) серебра, распределенных равномерно в желатине синтезировалась мелкозернистая фотографическая эмульсия микрокристаллов хлористого серебра с небольшой примесью иода. После поливки эмульсии на стеклянную подложку она сушилась и подвергалась облучению при комнатных температурах излучением лампы накаливания мощностью 500 Вт на расстоянии 60 см при разных экспозициях. Для получения серебряных частиц разного размера засвечивание проводилось в течение разного времени — 30 с, 1,5 мин и 20 часов. Оставшийся галогенид серебра удалялся с помощью раствора гипосульфита. После этого слой желатины с диспергированными НЧ тщательно промывался в дистиллированной воде и снимался с подложки. Одна часть полученной массы использовалась для контроля размера и формы НЧ с помощью электронного микроскопа ЭМВ-100БР. Другая часть разбавлялась всегда одним и тем же количеством раствора чистой желатины или желатины с растворенными в ней молекулами красителей. Весовая доля желатины по отношению к воде была равна 5%. Далее 5 мл раствора поливались на стеклянную пластину $9 \times 6 \text{ см}^2$, после чего образцы высушивались в стандартных условиях. Толщина слоев получалась всегда равной $37 \pm 2 \text{ мкм}$. Размер НЧ, их форма и расстояния между ними вновь контролировались с помощью электронного микроскопа. Выяснилось, что в результате описанных процедур серебряные частицы имели близкую к сферической форму, оставались изолированными, а их размер не изменялся. Были получены НЧ серебра размером $10 \pm 3 \text{ нм}$ (Н1), $45 \pm 5 \text{ нм}$ (Н2) и $70\text{—}100 \text{ нм}$ (Н3). В первых двух случаях образцы получились достаточно однородными. При больших временах засветки (в образцах Н3) кроме крупных частиц с диаметром $70\text{—}100 \text{ нм}$ наблюдался весь набор мелких, начиная от частиц диаметром 10 нм, крупных частиц оказалось 10%. Среднее расстояние между наночастицами во всех

случаях составило 270—290 нм. Это соответствует концентрации серебряных частиц одного и того же порядка величины — 10^{14} см⁻³.

Поскольку ослабление света серебряными частицами при таких концентрациях было очень большим, изучались также образцы, изготовленные из эмульсий, разбавленных в десять раз. Концентрации НЧ уменьшались соответственно тоже в десять раз. В этом случае обозначим образцы так — Н1/10, Н2/10 и Н3/10.

В работе использовались молекулы органических красителей — акридинового желтого (АЖ) и метиленового голубого (МГ). Молекулы АЖ поглощают в той же области, что и НЧ-1 серебра, а молекулы МГ имеют максимум поглощения, не совпадающий с максимумами поглощения наночастиц серебра, но полоса поглощения этой молекулы значительно перекрывается с полосой для Н3.

Концентрации молекул красителей после сливания с дисперсией НЧ и высушивании образцов были разные и составляли $1,2 \times 10^{17}$, $1,2 \times 10^{18}$ и $1,2 \times 10^{19}$ см⁻³. Обозначим образцы с этими концентрациями соответственно АЖ1, АЖ2, АЖ3 и МГ1, МГ2, МГ3. Среднее расстояние между молекулами в разных образцах было 20, 10 и 4,4 нм. Отсюда следует, что в пределах расстояний, на которых эффект усиления люминесценции превышает шумовой порог (поданным [20] это 25—30 нм для золотых наночастиц) для образцов, содержащих Н1, попадает только около 2%, а для Н3 более 20% всех молекул. Поэтому для наших образцов усиление люминесценции не может достичь предельной величины, наблюдаемой в работах [20, 22, 23] для одиночных молекул.

Спектры поглощения слоев измерялись на приборе Shimadzu UV-mini-1240. Возбуждение люминесценции осуществлялось излучением лазера (длина волны 635 нм) в случае МГ и светом ртутной лампы (длина волны 436 нм) в случае АЖ. Источник возбуждения выбирался так, чтобы длина волны возбуждения попадала в максимум поглощения красителя. Измерение интенсивности люминесценции проводилось методом счета фотонов.

В работе проводился учет эффектов реабсорбции и экранировки, так как они существенно скрывают усиление [31]. Для образцов, полученных из разбавленных в десять раз эмульсий, поправки на реабсорбцию и экранировку составляли менее 10% от наблюдаемого эффекта усиления.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования эффекта усиления люминесценции молекул органических красителей в присутствии наночастиц серебра сводились к измерениям спектров поглощения и люминесценции желатиновых слоев, содержащих разные концентрации молекул акридинового желтого (АЖ1, АЖ2, АЖ3) и метиленового голубого (МГ1, МГ2, МГ3), желатиновых слоев, содержащих наночастицы серебра разного размера в концентрации 10^{14} см⁻³ (Н1, Н2, Н3) и те же частицы, но с концентрацией в десять раз меньше (Н1/10, Н2/10, Н3/10), а также слои смешанного состава: для акридинового желтого — АЖ_{*i*} + Н2 и АЖ_{*i*} + Н2/10, где *i* = 1, 2, 3; для метиленового голубого — МГ_{*i*} + Н_{*k*} и МГ_{*i*} + Н_{*k*}/10, где *i*, *k* = 1, 2, 3. На рис. 1 представлены спектры поглощения образцов, содержащих только наночастицы серебра (Н1, Н2, Н3), спектры поглощения образцов, содержащих только молекулы красителей в максимальных концентрациях (АЖ3 и МГ3). На этом же рисунке показаны спектры люминесценции образцов АЖ2 и МГ3 и наиболее показательные спектры образцов смешанных составов — АЖ2 + Н3/10 и МГ3 + Н3/10. В верхней части рисунка приведены электронные фотографии образцов Н1, Н2 и Н3.

Видно, что положение максимумов спектров поглощения различно для частиц разного размера. Так для мелких Н1 максимум лежит в области 382 нм, для средних Н2 — в области 403 нм, для крупных Н3 — в области 440 нм. Кроме того, для Н3 наблюдается уширение полосы в длинноволновой области соответственно тому, что они содержат значительное количество НЧ размером в 100 нм.

Из рисунка следует также, что для молекул акридинового желтого максимум спектра поглощения совпадает с максимумом ослабления для частиц серебра Н2. В то же время для молекул метиленового голубого такое совпадение отсутствует. Можно лишь отметить, что полосы поглощения МГ3 и Н3 значительно перекрываются, а максимум спектра МГ3, как будет показано ниже, близок к максимумам для наиболее крупных частиц серебра (~ 100 нм), присутствующих в этих образцах. Видно, что спектры люминесценции, возбужденные в полосах поглощения каждого красителя, имеют обычный стоксов сдвиг. Для образцов АЖ2 + Н2/10 и МГ3 + Н3/10 кривые на этом рисунке не исправлены на эффекты экранировки и реабсорбции. Однако они проходят выше кривых для образцов

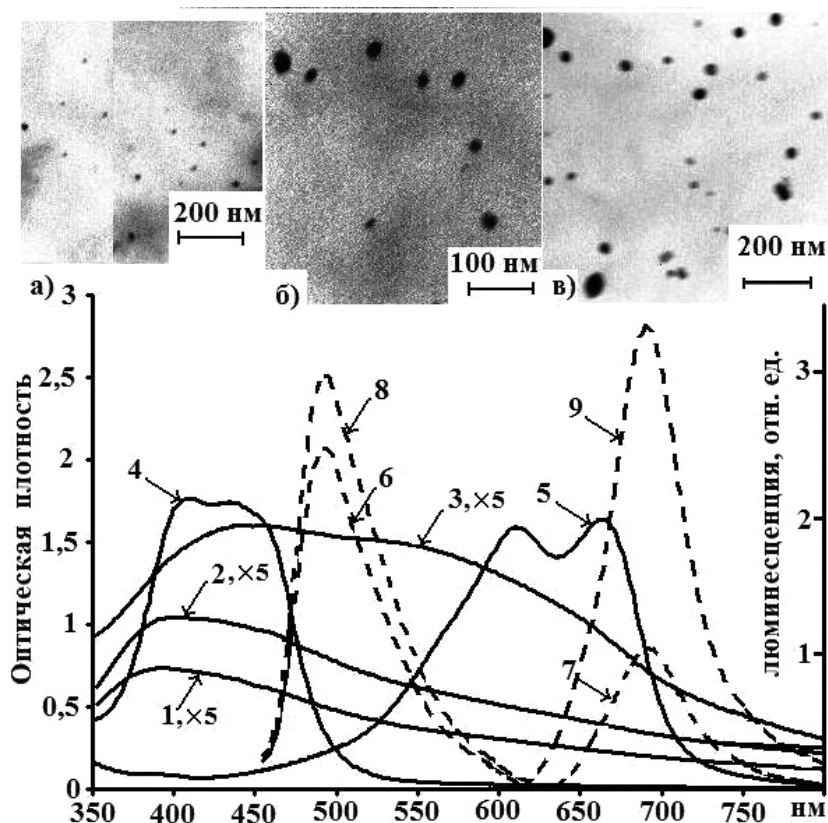


Рис. 1. Спектры поглощения желатиновых слоев, содержащих наночастицы N1 (1), N2 (2), N3 (3) и молекулы красителей АЖЗ (4), МГЗ (5). Спектры люминесценции молекул красителей АЖЗ (6), МГЗ (7). Спектры люминесценции образцов состава АЖ2+Н3/10 (8), МГЗ+Н3/10 (9). Для наглядности масштаб ординат кривых 1—3 увеличен в 5 раз. Вверху электронные фотографии: а — наночастицы N1, б — наночастицы N2, в — наночастицы N3

АЖ2 и МГ2, соответственно. Это указывает на наличие усиления люминесценции молекул в присутствии НЦ серебра. Следует обратить внимание на то, что это усиление для молекул метиленового голубого значительно больше по сравнению с этим эффектом для молекул акридинового желтого.

Эффект усиления определялся по коэффициенту К, представляющим собой отношение интенсивности полос в максимуме спектров люминесценции для образцов в присутствии и отсутствии НЦ. На рис. 2 показаны значения этого коэффициента для исследуемых образцов. Для наглядности экспериментальные точки, относящиеся к одной концентрации молекул, соединены кривыми линиями — сплошными без исправления экспериментальных данных, пунктирными после исправления на эффекты экранировки и реабсорбции. Видно, что для АЖ1 и АЖ3 коэффициент К при максимальной и разбавленной концентрациях НЦ меньше единицы. Он превышает единицу и достигает значения 1,2 лишь в одном случае — для АЖ2 + Н2/10. Это положение практически не ме-

няется и после исправления экспериментальных данных на эффекты экранировки и реабсорбции (пунктирные кривые). Это означает, что, несмотря на совпадение полос поглощения молекул и НЦ (резонанс) усиление невелико. Для молекул метиленового голубого, наоборот, коэффициент усиления даже для неразбавленных концентраций НЦ, приводящих к сильному эффекту экранировки, в большинстве случаев превышает единицу. После введение поправок он всегда выше единицы, достигая значения 2,5—4. Надо обратить внимание на то, что поправки экспериментальных значений для разбавленных концентраций НЦ не превышают 5—10%. В случае неразбавленных концентраций они существенно выше (~60%). Однако, при этом исправленные значения коэффициента усиления для неразбавленных концентраций выше его значений для образцов с разбавленной концентрацией, что соответствует физическому смыслу. Численные значения полученных после исправления коэффициента усиления во всех исследованных случаях сведены в табл. 1 и 2. Таким образом, для образцов

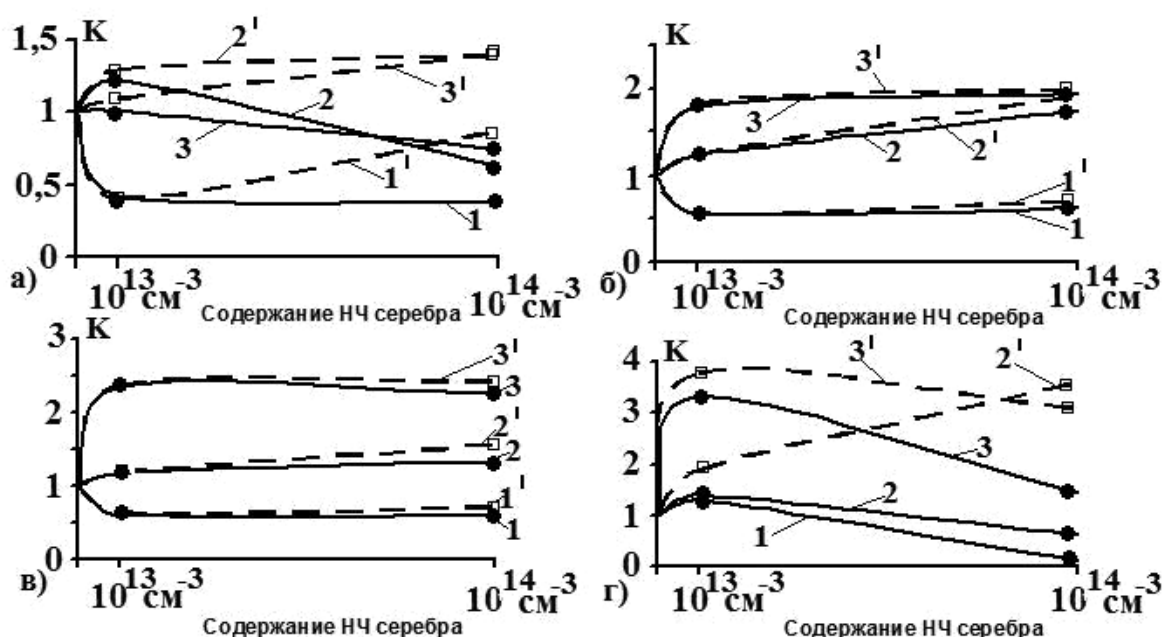


Рис. 2. Зависимость коэффициента K от концентрации серебряных наночастиц: *a* — для образцов с красителем АЖ и наночастицами Н2; *б* — для образцов с красителем МГ и наночастицами Н1; *в* — для образцов с красителем МГ и наночастицами Н2; *г* — для образцов с красителем МГ и наночастицами Н3. Кривые 1 соответствуют образцам с наименьшей концентрацией красителя АЖ1 и МГ1, кривые 2 соответствуют образцам со средней концентрацией красителей АЖ2 и МГ2, кривые 3 соответствуют образцам с наибольшей концентрацией красителя АЖ3 и МГ3. Кривые 1', 2', 3' получены из кривых 1, 2, 3 при учете эффектов экранировки и реабсорбции.

Таблица 1. Коэффициенты усиления для случая молекул акридинового желтого в присутствии наночастиц серебра в неразбавленной и разбавленной концентрации

	Н2	Н2/10
АЖ3 ($1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$)	1,4	1,1
АЖ2 ($1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$)	1,4	1,3
АЖ1 ($1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$)	0,9	0,4

с молекулами метиленового голубого обнаружено существенное усиление интенсивности люминесценции.

Исключительно важно отметить, что коэффициент усиления в случае метиленового голубого для концентраций НЦ, отличающихся в десять раз, отличается мало. Так, для образцов МГ3 коэффициент усиления для Н1 он равен 2, а для Н1/10 — 1,8; для Н2 и Н2/10 он одинаков и равен 2,4. Аналогичные соотношения имеются и в других случаях (см. рис. 2*в* и 2*г*, а также табл. 2). Это обстоятельство отражает тот факт, что увеличение количества молекул, непосредственно взаимодействующих

Таблица 2. Коэффициенты усиления для случая молекул метиленового голубого в присутствии наночастиц серебра в неразбавленной и разбавленной концентрации.

	Н1	Н1/10	Н2	Н2/10	Н3	Н3/10
МГ3 ($1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$)	2,0	1,8	2,4	2,4	3,2	3,8
МГ2 ($1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$)	1,9	1,2	1,6	1,2	3,7	1,9
МГ1 ($1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$)	0,7	0,6	0,7	0,6	—	1,8

щих с НЦ в слое толщиной около 25—30 нм в десять раз, практически не влияет на величину коэффициента усиления. Это указывает на механизм, наблюдаемого эффекта усиления в данной работе.

Для выявления причины различного влияния наночастиц серебра для изучаемых молекул были проведены расчеты коэффициентов ослабления, рассеяния и поглощения сферических НЦ серебра, находящихся в желатине, по теории Ми [10]. Учитывалась дисперсионная зависимость от длины волны комплексного показателя преломления серебра [32]. Показатель преломления желатины был взят равным 1,5. Расчет проведен для диаметров наночастиц 10 нм, 45 нм, 100 нм и для смеси частиц (30% — 10 нм, 30% — 45 нм, 30% — 70 нм и 10% — 100 нм), модулирующей образцы НЗ. Результаты представлены на рис. 3 а, б, в, г. На том же рисунке (рис. 3д) приведены и экспериментальные спектры ослабления наночастиц Н1, Н2 и Н3. Прежде всего, нужно обратить внимание на то, что значения коэффициентов ослабления для малых частиц (10 нм) на два порядка меньше значений для более крупных частиц. Далее, эти малые частицы в основном поглощают. Рассеивают они всего око-

ло 3% падающего света. В то же время более крупные частицы в основном рассеивают. Так, частицы диаметром 45 нм рассеивают около 70%. Частицы в 100 нм рассеянный свет приближается к 100%. Эти частицы имеют два максимума, один из которых при 550 нм в основном обязан только рассеянию. При этом второй также определяется рассеянием. Частицы смешанного состава также в основном рассеивают свет, слабо поглощая его. Качественно экспериментальные и теоретические кривые достаточно хорошо соответствуют друг другу. Количественное совпадение их ожидать нельзя в виду того, что для малых НЦ должно происходить размерное изменение комплексного показателя преломления, которое в расчетах не учитывалось.

Результаты расчета позволяют понять полученные экспериментальные результаты. Действительно, то обстоятельство, что малые частицы в основном поглощают, а не рассеивают (не излучают), объясняет слабое усиление молекул акридинового желтого, несмотря на наличие резонанса. Эти частицы имеют малое эффективное сечение ослабления. Это так же сказывается на коэффициенте

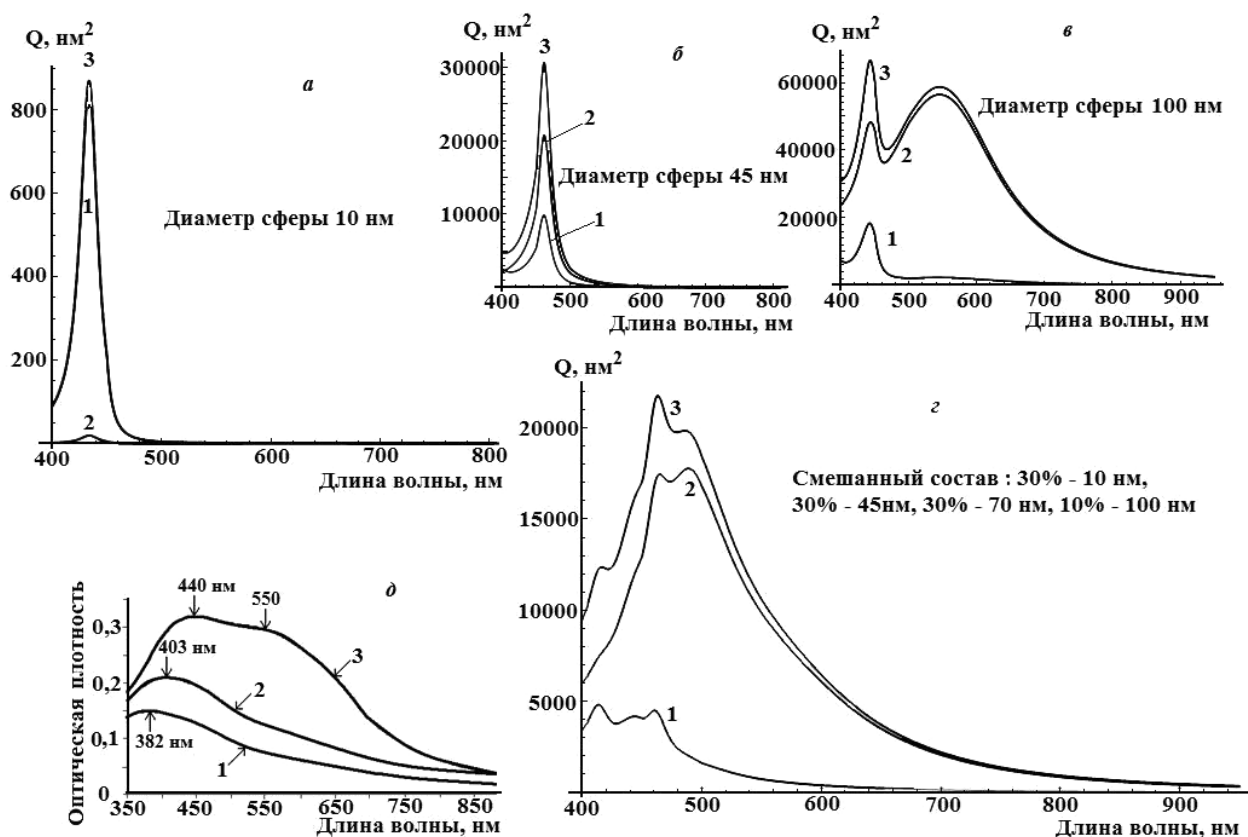


Рис. 3. а, б, в, г — спектры поглощения (1), рассеяния (2) и ослабления (3) наночастиц серебра, полученные расчётом по теории Ми; д — экспериментальные спектры поглощения наночастиц серебра Н1 (1), Н2 (2), Н3 (3)

усиления. Кроме того, как было указано ранее, число молекул, входящих в ближайшее окружение НЦ, для малых частиц составляет всего несколько процентов. Поэтому можно считать доказанным, что использование серебряных НЦ размером до 40 нм для усиления даже в случае наличия резонанса не имеет перспективу. В то же время при использовании более крупных НЦ даже в отсутствии совпадения максимумов поглощения молекул с максимумами ослабления наночастиц, наоборот, усиление достаточно сильное. Обнаружено существование оптимальных условий, заключающиеся в использовании для каждого размера НЦ серебра с диаметрами, превышающими 40—50 нм, определенных концентраций, при которых коэффициент усиления достигает значений, равных 2—3, без учета эффектов экранировки и реабсорбции.

Как было указано выше, коэффициент усиления для метиленового голубого мало зависит от концентрации НЦ серебра в образцах. Это трудно совместить с тем обстоятельством, что по данным работы [20] усиление происходит лишь в сферическом слое 25—30 нм, примыкающем непосредственно к каждой НЦ. Действительно, если бы усиление, наблюдаемое нами, определялось только молекулами, попадающими в этот слой, то увеличение концентрации наночастиц в десять раз привело бы к усилению в такое же число раз. Поскольку это не наблюдается, следует считать, что усиление, наблюдаемое нами, осуществляется не только для молекул, попадающих в ближайшее окружение НЦ. К этому следует добавить, что молекулы желатины, адсорбируясь на НЦ, создают достаточно толстый слой [33], препятствуя сближению с ними молекул метиленового голубого. Таким образом, можно считать, что нами показана возможность усиления люминесценции в дальней зоне по отношению к НЦ серебра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты не противоречат существующим представлениям о причинах усиления люминесценции молекул в присутствии металлических наночастиц как явления, заключающееся в изменении времени жизни возбужденных состояний таких молекул [15, 16, 19, 20]. В то же время показана возможность существования эффекта усиления люминесценции на расстояниях по отношению к НЦ серебра, превышающих обнаруженные другими авторами. Это усиление определяется нелинейной концентрации рассеянного светового поля в волновой зоне и сводится к повышению вероятности

возбуждения молекул в этой части образца. Следовательно, показана принципиальная возможность создания протяженных сред, усиливающих люминесценцию молекул. Получены конкретные данные для использования для этого серебряных НЦ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 08-02-00744.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Агранович В. М., Галанин М. Д.* Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978. 383 с.
2. *Glass A., Wohaun A., Horitage J. P.* // Phys. Rev. 1981. V. B 24. P. 4906.
3. *Ritchie G., Burstein E.* // Phys. Rev. 1981. V. B24. P. 4843—4846.
4. *Баранов А. В., Бобович Я. С., Петров В. И.* // Оптика и спектр. 1984. Т. 56. В. 1. С. 3—5.
5. *Дубков В. М., Акимов И. А.* // Оптика и спектр. 1984. Т. 56. В. 5. С. 779—781.
6. *Емельянов В. И., Коротеев Н. И.* // УФН. 1981. Т. 135. И. 2. С. 345—361.
7. *Баранов А. В., Бобович Я. С.* // Оптика и спектр. 1982. Т. 52. В. 2. С. 385.
8. *Хориа М., Шатц Дж., Ли Т. и др.* Гигантское комбинационное рассеяние /Под ред. Р. Ченга, Т. Фуртака. М.: Мир, 1984. 408 с.
9. *Van de Hulst G.* Рассеяние света малыми частицами. М.: Изд. ин. лит. 1961. 536 с.
10. *Шифрин К. С.* Рассеяние света в мутной среде. М.: Гос. изд. техн.-теор. лит. 1951. 288 с.
11. *Латышев А. Н., Сивков А. С., Теселкина Н. В.* // Оптика и спектр. 1968. Т. 25. В. 4. С. 565—567.
12. *Латышева С. Н., Латышев А. Н., Орехова Л. Л.* // Оптика и спектр. 1971. Т. 30. В. 2. С. 524—528.
13. *Латышева С. Н., Латышев А. Н.* Атмосферная оптика. М.: Наука. 1974. — С. 202—206.
14. *Акцетров О. А.* // Соровский образовательный журнал. 2001. Т. 7 № 7. С. 110—116.
15. *Pursell E. M.* // Phys. Rev. 1946. V. 69. P. 681.
16. *Бункин Ф. В., Ораевский А. Н.* // Изв. Вузов. Сер. Радиофизика. 1959. Т. 2. № 2. С. 181.
17. *Kleppner D.* // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47. P. 233—236.
18. *Ораевский А. Н.* // УФН. 1994. Т. 164. № 4. С. 415—427.
19. *Климов В. В., Дюкля М., Летохов В. С.* // Квантовая электроника. 2001. Т. 37. № 7. С. 569—586.
20. *Anger P., Bharadwaj P., Novotny L.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96(11). P. 113002 (1—4).
21. *Esteban R., Laroche M., Greffet J.-J.* // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 033107 (1—10).
22. *Tomas M., Greffet J.-J., Carminati* // Appl. Phys. Letts. 2004. V. 85. № 17. P. 3863—3865.
23. *Fu Yi, Lakowicz R.* // Laser & Photon. Rev. 2009. V. 3. № 1—2. P. 221—232.

24. *Khurgin J. B., Sun G., Soref R. A.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 021120(1—3).
25. *Khurgin J. B., Sun G., Soref R. A.* // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 071103(1—3).
26. *Sun G., Khurgin J. B., Soref R. A.* // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 101103(1—3).
27. *Зуев В. С.* Поверхностные поляритоны и плазмоны. Спонтанное излучение атома вблизи тела малого радиуса. Препринт ФИАН. М.: 2006. 15 с.
28. *Long Kuai, Baoyou Geng, Xiaoting Chen, et al.* // Lengmur. 2010. V. 26 (24). P. 18723—18727.
29. *Aslan K., Malyn S. N., Geddes Ch. D.* // J. Fluoresc. 2007. V. 17. P. 7—13.
30. *Noginov M. A., Zhu G., Bahoura M., et al.* // Phys. Rev. B. 2006. V.74. P. 184203 (1—8).
31. *Владимиров Ю. А., Потапенко А. Я.* Физико-химические основы фотобиологических процессов. М.: Высшая школа, 1989. С. 42—47.
32. *Розенберг Г. В.* Оптика тонкослойных покрытий. М.: Гос. изд. физ.-мат. лит, 1958. 570 с.
33. *Шатило Б. И.* Теоретические начала фотографического процесса. М.: Эдиториал УРСС. 2000. 288 с.

Латышев Анатолий Николаевич — д.ф.-м.н., профессор, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Клюев Виктор Григорьевич — д.ф.-м.н., профессор, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8780, e-mail: vgklyuev@rambler.ru

Смирнов Михаил Сергеевич — к.ф.-м.н., доцент, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Овчинников Олег Владимирович — д.ф.-м.н., заведующий кафедрой оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Суворова Татьяна Игоревна — аспирантка 3 года, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Балбекова Анна Николаевна — студентка 6 курса, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8780, e-mail: astra-22@mail.ru

Рыбалко Андрей Михайлович — студент 6 курса, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Солдатенко Сергей Анатольевич — к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Воронежский государственный технический университет, НИЛ ЭМиЭ; тел.: (437) 246-7637, e-mail: nmileme@mail.ru

Latyshev Anatoly N. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Klyuyev Viktor G. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8780, e-mail: vgklyuev@rambler.ru

Smirnov Mihail S. — PhD (physical and mathematical sciences), assistant professor, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Ovchinnikov Oleg V. — grand PhD (physical and mathematical sciences), head of optics and spectroscopy chair, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Suvorova Tatiana I. — the post-graduate, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Balbekova Anna N. — the student, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8780, e-mail: astra-22@mail.ru

Rybalko Andrey M. — the student, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Soldatenko Sergey A. — PhD (physical and mathematical sciences), senior scientific employee, Voronezh State Technical University; tel.: (437) 246-7637, e-mail: nmileme@mail.ru

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ С ВЫНУЖДЕННОЙ КОНВЕКЦИЕЙ

© 2011 А. М. Узденова, А. В. Коваленко, В. В. Никоненко, М. Х. Ургенов

*Кубанский государственный университет, Институт мембран,
ул. Ставропольская 149, 350040 Краснодар, Россия*

Поступила в редакцию 06.06.2011 г.

Аннотация. В статье предлагается математическая модель влияния электроконвекции на перенос ионов соли в диффузионном слое камеры обессоливания электродиализного аппарата. Выявлены основные закономерности процесса электроконвекции.

Ключевые слова: математическое моделирование, электроконвекция, электродиализный аппарат, электромембранные системы.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение электроконвекции в электромембранных системах (ЭМС) важно для лучшего понимания механизмов сверхпредельного тока и интенсификации массопереноса в электродиализных аппаратах [1, 2], а также для управления потоками жидкостей в электрокинетических микро- и наноустройствах [3—5].

Электрокинетические явления в электромембранных системах обусловлены существованием на границе раздела фаз двойного электрического слоя. Его строение определяет особенности электроконвекции и прохождения тока через электромембранную систему. Так, в зависимости от структуры двойного электрического слоя для электроосмотического скольжения у проводящей селективной границы выделяют два различных режима: электроосмос первого и второго родов.

Теория электроосмоса первого рода или квазиравновесного электроосмоса у селективной границы была разработана С. С. Духиным, Б. В. Дерягиным, Н. А. Мищук и другими [6, 7]. Скорость электроосмотического скольжения находилась из решения уравнения Навье — Стокса, в котором фигурировали две силы: первая из них обусловлена действием тангенциального поля на объемный заряд диффузионного слоя, вторая — изменением давления.

При сверхпредельных токах область пространственного заряда расширяется и выходит далеко за пределы равновесного двойного электрического слоя, занимая макроскопическую область, суще-

ственно меньшую, но уже сопоставимую с толщиной диффузионного слоя [8, 9]. Внешнее электрическое поле не только индуцирует неравновесный пространственный электрический заряд, но и вызывает движение (скольжение) жидкости относительно неподвижной поверхности. Этот конвективный перенос и называют электроосмосом второго рода. Плотность и толщина слоя индуцированного заряда быстро увеличиваются с ростом плотности тока, создавая скорости, превышающие скорости электроосмоса первого рода на порядок и более. Теория электроосмоса второго рода развита в работах И. Рубинштейна, Б. Зальцмана [9—14] и др.

В работе [12] рассматривается раствор, заключенный между двумя мембранами, в условиях отсутствия вынужденной конвекции. Решаются уравнения Навье — Стокса совместно с уравнениями Нернста — Планка и условием электронейтральности. Для учета воздействия внешнего электрического поля на расширенный пространственный заряд, индуцируемый в обедненном растворе на границе с одной из мембран, используется специальное граничное условие (условие скольжения):

$$V_y \Big|_{x=0} = -\frac{1}{8} (\Delta\phi)^2 \frac{\frac{\partial^2 c}{\partial x \partial y}}{\frac{\partial c}{\partial x}} \Big|_{x=0} = -\frac{1}{8} (\Delta\phi)^2 \frac{\partial}{\partial x} \ln \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0},$$

где $V_y \Big|_{x=0}$ — скорость тангенциального скольжения на границе рассматриваемой области ($x = 0$), в которой решаются уравнения Навье — Стокса —

Нернста — Планка; $\Delta\phi$ — скачок потенциала в системе (примерно равный скачку потенциала в расширенной области пространственного заряда).

Условие скольжения было выведено Рубинштейном и Зальцманом [13] с использованием асимптотической теории неравновесного ДЭС, развитой ранее Листовничим [15].

Авторы [12] теоретически вывели возможность существования трех различных режимов электроконвекции, которые были в дальнейшем экспериментально подтверждены в работе [16]. Режим 1 достигается после преодоления некоторого порогового значения скачка потенциала ($\Delta\phi_1$) и соответствует переходу от устойчивости к неустойчивости: при превышении $\Delta\phi_1$ любое малое возмущение скорости или концентрации приводит к формированию парных вихрей у поверхности мембраны. Эти вихри после некоторого количества осцилляций и реорганизации в форме и размере становятся стационарными. Со временем осцилляции скачка потенциала, вызванные колебаниями вихрей, затухают и $\Delta\phi$ более не меняется во времени. В режиме 2, который имеет место после превышения второго порогового значения скачка потенциала ($\Delta\phi_2$), скачок потенциала не становится постоянным, а испытывает регулярные колебания. В режиме 3, достигаемом при еще больших значениях $\Delta\phi_1 \geq \Delta\phi_3$, колебания скачка потенциала становятся хаотическими, а их амплитуда возрастает. Размер вихрей увеличивается с ростом плотности тока / скачка потенциала; они все более интенсивно перемешивают раствор вблизи границы с мембраной. Следствием такого перемешивания является более эффективная доставка раствора из ядра потока к поверхности мембраны, что можно интерпретировать как уменьшение эффективной толщины диффузионного слоя.

Однако в работах Рубинштейна и Зальцмана [12, 13] при математическом моделировании электроконвекции накладываются некоторые ограничения: отсутствует вынужденная конвекция, уравнение Пуассона используется лишь для одномерного случая, а в двумерном случае вместо него используется условие электронеutrальности в сочетании с условием скольжения (1) на межфазной границе. В данной работе предлагается моделирование и исследование электроконвекции без указанных выше ограничений.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Чтобы оценить влияние электроконвекции на процессы в электромембранной системе, рассмо-

трим двумерную задачу нестационарного переноса бинарного электролита в диффузионном слое, примыкающем к селективной катионообменной гомогенной мембране в камере обессоливания электродиализного аппарата.

Пусть H — ширина рассматриваемой области раствора (будем ассоциировать ее с полной толщиной диффузионного слоя); L — длина канала; V_0 — средняя линейная скорость вынужденного течения раствора; координата $x=0$ соответствует условной межфазной границе катионообменной мембрана/раствор; $x=H$ — внешней границе диффузионного слоя, $y=0$ — входу, а координата $y=L$ — выходу из камеры обессоливания.

Для моделирования электроконвекции в данных условиях будем использовать связанную систему электродиффузионных уравнений [17] и уравнений Навье — Стокса [18], с учетом пространственной силы. Векторная запись этой системы для бинарного электролита, в случае отсутствия химических реакций, имеет вид:

$$\vec{j}_i = \frac{F}{RT} z_i D_i C_i \vec{E} - D_i \text{grad } C_i + C_i \vec{V}, i=1,2 \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div } \vec{j}_i, \quad i=1,2 \quad (2)$$

$$\varepsilon_0 \Delta \phi = -F(z_1 C_1 + z_2 C_2) \quad (3)$$

$$\vec{I} = F(z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2) \quad (4)$$

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \nabla) \vec{V} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu \Delta \vec{V} + \frac{1}{\rho_0} \vec{f}, \quad (5)$$

$$\text{div}(\vec{V}) = 0, \quad (6)$$

где ∇ — градиент, Δ — оператор Лапласа, $\vec{f} = \varepsilon_0 \Delta \phi \nabla \phi$ — плотность силы электрического поля, \vec{V} — скорость течения раствора, ρ_0 — характерная плотность раствора, P — давление, C_1, C_2 — концентрации катионов и анионов в растворе, соответственно, z_1, z_2 — зарядовые числа катионов и анионов, D_1, D_2 — коэффициенты диффузии катионов и анионов, соответственно, ϕ — потенциал электрического поля, ε_0 — диэлектрическая проницаемость раствора электролита, F — постоянная Фарадея, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, t — время, ν — коэффициент кинематической вязкости. В данной задаче $P, \vec{V}, \phi, C_1, C_2$ — неизвестные функции, зависящие от времени t и координат x, y . В системе уравнений (1)—(6) уравнения (1)—(4) описывают поля концентраций и потенциала, а уравнения Навье — Стокса (5), (6) — поле скоростей, формируемое под действием

вынужденного течения и пространственной электрической силы.

В данной работе рассматривается потенциостатический режим, которому соответствует условие:

$$\phi(H, y, t) - \phi(0, y, t) = d_\phi = \text{const}, \quad (7)$$

означающее, что величина падения потенциала в диффузионном слое постоянна.

После ряда преобразований уравнения (1)—(6) запишутся в виде:

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \nabla) \vec{V} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu \Delta \vec{V} + \frac{1}{\rho_0} \varepsilon_0 \Delta \phi \nabla \phi, \quad (8)$$

$$\text{div}(\vec{V}) = 0, \quad (9)$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = -\text{div} \left(-\frac{F}{RT} z_1 D_1 C_1 \nabla \phi - D_1 \nabla C_1 + C_1 \vec{V} \right), \quad (10)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = -\text{div} \left(-\frac{F}{RT} z_2 D_2 C_2 \nabla \phi - D_2 \nabla C_2 + C_2 \vec{V} \right), \quad (11)$$

$$\Delta \phi = -\frac{F}{\varepsilon_0} (z_1 C_1 + z_2 C_2) \quad (12)$$

Наряду с условием (7) будем использовать следующие граничные условия:

1) На поверхности катионообменной мембраны, $x = 0, y \in [0, L], t \geq 0$, будем считать граничную концентрацию катионов равной фиксированному заряду внутри мембраны:

$$C_1(0, y, t) = C_m \quad (13)$$

Кроме того, предположим, что катионообменная мембрана идеально селективна, т.е. непроницаема для анионов:

$$\left(\frac{\partial C_2}{\partial x} + \frac{F}{RT} z_2 C_2 \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) (0, y, t) = 0. \quad (14)$$

Для скорости используем условие прилипания на границе мембрана/раствор:

$$V_i(0, y, t) = 0, i = 1, 2 \quad (15)$$

2) На внешней границе диффузионного слоя (в ядре потока), $x = H, y \in [0, L], t \geq 0$, будем считать концентрацию ионов постоянной:

$$C_i(H, y, t) = C_{i,0}, i = 1, 2 \quad (16)$$

Для скорости течения раствора будем использовать условие исчезновения нормальной скорости и вязкое напряжение на внешней границе диффузионного слоя:

$$V_1(H, y, t) = 0, \frac{\partial V_2(H, y, t)}{\partial x} = 0, \quad (17)$$

где V_2 — продольная составляющая скорости течения жидкости. Таким образом, условие (17) огра-

ничивает область развития вихрей областью $x < H, y \in [0, L]$.

3) На входе в рассматриваемую область, $y = 0, x \in [0, H], t \geq 0$, будем считать, что концентрации, потенциал и скорость течения раствора распределены линейно, причем их распределение соответствует предельной плотности тока и при $x \in (0, H]$ выполняется условие электронейтральности ($(z_1 C_1(x, 0, t) + z_2 C_2(x, 0, t)) = 0$):

$$C_i(x, 0, t) = \frac{C_{i,0} x}{H}, i = 1, 2; \phi(x, 0, t) = d_\phi \left(1 - \frac{x}{H} \right),$$

$$V_1(x, 0, t) = 0, V_2(x, 0, t) = V_0 \frac{x}{H}. \quad (18)$$

Как следует из (17) и (18), граничные условия в точке $x = 0, y = 0$ не согласованы. Однако при численном решении разрывы в распределении концентраций и потенциала достаточно быстро сглаживаются.

4) На выходе из рассматриваемой области $y = L, x \in [0, H], t \geq 0$ будем использовать условия:

$$\frac{\partial C_i(x, L, t)}{\partial y} = 0, i = 1, 2; \frac{\partial \phi(x, L, t)}{\partial y} = 0, \quad (19)$$

$$P(x, L, t) = P_0.$$

5) Начальные условия при $t = 0$ примем согласованными с остальными граничными условиями:

$$C_i(x, y, 0) = C_{i,0} x / H, i = 1, 2; \phi(x, y, 0) = d_\phi \left(1 - \frac{x}{H} \right),$$

$$V_1(x, y, 0) = 0, V_2(x, y, 0) = V_0, \quad (20)$$

Для решения задачи (8)—(20) применяется метод конечных элементов:

1) Физическая область задачи делится на подобласти (конечные элементы).

2) Зависимые переменные аппроксимируются функциями специального вида на каждом конечном элементе и, следовательно, во всей области. Параметры этих аппроксимаций в последующем становятся неизвестными параметрами задачи.

3) Подстановка аппроксимаций в определяющие уравнения (или эквивалентные им) дает систему множества уравнений с неизвестными параметрами. Решая эти уравнения, можно определить значения этих параметров и, следовательно, получить приближенное решение задачи [19].

Нами были проведены численные эксперименты для раствора NaCl в широком спектре таких параметров, как начальная концентрация, скорость вынужденного течения раствора, межмембранное расстояние, длина канала, скачок электрического потенциала, и определены основные закономер-

ности изменения электрохимических (концентрации анионов и катионов, напряженности и потенциала электрического поля, и т.д.) и гидродинамических полей. Ниже представлены некоторые результаты численных экспериментов при следующих входных параметрах: ширина рассматриваемой области $H = 0.5$ мм, длина канала $L = 0.3$ мм, средняя скорость вынужденного течения раствора $V_0 = 2 \cdot 10^{-6}$ м/с, начальная концентрация раствора $C_0 = 10$ моль/м³, температура раствора $T = 293$ К, начальная плотность раствора $\rho_0 = 1002.5$ кг/м³, коэффициент кинематической вязкости $\nu = 1.006 \cdot 10^{-6}$ м²/с, коэффициент диффузии катиона и аниона, соответственно, $D_1 = 1.33 \cdot 10^{-9}$ м²/с и $D_2 = 2.05 \cdot 10^{-9}$ м²/с, падение электрического потенциала в диффузионном слое: а) $d_\phi = -0.1$ В, б) $d_\phi = -0.3$ В, в) $d_\phi = -0.5$ В.

Заметим, что скачок потенциала d_ϕ представляет собой основной вклад (более 99% при сверхпредельных плотностях тока) в скачок потенциала $\Delta\phi_{tot}$ между точками, соответствующими внешним границам обедненного и обогащенного диффузионных слоев, в которых обычно устанавливаются кончики капилляров измерительных электродов. Связь между $\Delta\phi_{tot}$ и d_ϕ в стационарном состоянии определяется формулой, вытекающей из известных уравнений для расчета скачка потенциала [20, 21]:

$$\Delta\phi_{tot} = d_\phi - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_s^{II}}{C_m} - iR_m - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_s^{II}}{C_0}, \quad (21)$$

где второе слагаемое дает диффузионный (доннановский) скачок потенциала между точкой $x = 0$ и правой обогащенной границей мембраны (где предполагается выполнение условия электронейтральности), третье слагаемое дает омический скачок потенциала в объеме мембраны (R_m — омическое сопротивление мембраны в Ом см²), а четвертое — скачок потенциала в обогащенном диффузионном слое возле идеально селективной мембраны. Граничная концентрация электролита у обогащенной поверхности мембраны (C_s^{II}) в стационарном состоянии равна:

$$C_s^{II} = C_0 \left(1 + \frac{i}{i_{lim}^{II}} \right), \quad (22)$$

где i_{lim}^{II} — предельная плотность тока, рассчитанная для обогащенного диффузионного слоя толщиной δ^{II} .

Выбор величины C_m не является принципиальным. Как показано в [21], значение его практически не влияет на распределение концентраций и напряженности поля на расстояниях больше порядка дебаевской длины L_D от поверхности мембраны.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ

1. Закономерности изменения электрохимических и гидродинамических полей при увеличении абсолютной величины скачка потенциала d_ϕ .

При $d_\phi = -0.1$ В (рис. 1а) концентрация катионов практически линейно убывает почти до нуля и только в окрестности мембраны увеличивается и удовлетворяет граничному условию (13), при этом концентрация анионов линейно уменьшается практически до нуля. Расчеты показывают, что поле электрического потенциала (рис. 2а) и линии тока жидкости практически не возмущены, течение является безвихревым. Такое распределение концентраций качественно соответствуют допредельному и предельному режимам.

При $d_\phi = -0.3$ В (рис. 1б) профиль концентрации катионов, оставаясь близким к предыдущему случаю, уже слегка искривлен. Заметим, что при этом графики распределения концентрации анионов и потенциала электрического тока аналогичны предыдущему случаю (рис. 2а). При $d_\phi = -0.5$ В на графике потенциала видны периодические искривления (рис. 2б). Как видно из рис. 3а, при $d_\phi = -0.3$ В, на входе и выходе рассматриваемой области появляются два вихря, вызванные действием силы электрического поля на раствор электролита.

При $d_\phi = -0.5$ В в области диффузионного слоя образуется множество периодических парных вихрей, которые занимают всю область диффузионного слоя (рис. 3б), профили концентраций катионов (рис. 1в) и анионов (рис. 1г), а также электрического потенциала (рис. 2в) имеют периодические искривления, связанные с периодической структурой течения раствора.

Нами было проведено исследование динамики возникновения вихревого движения раствора при изменении времени при $d_\phi = -0.5$ В, которое показало, что вначале (приблизительно до 0.5 с) происходит накопление искривлений скорости течения раствора, которое в некоторый момент времени приводит к возникновению двух вихрей на входе и выходе в рассматриваемой области. Затем эти вихри увеличиваются в размерах, продолжая возмущать граничащий с мембраной раствор, и приблизительно при $t = 5.5$ с возникает большое количество парных вихрей, которые, однако, вдали от входа и выхода имеют небольшие размеры. В дальнейшем размер вихрей увеличивается, а затем течение раствора стабилизируется, и при $t = 8$ с выходит на стационарный режим, (рис. 3б), т. е. форма и размеры вихрей больше не меняются.

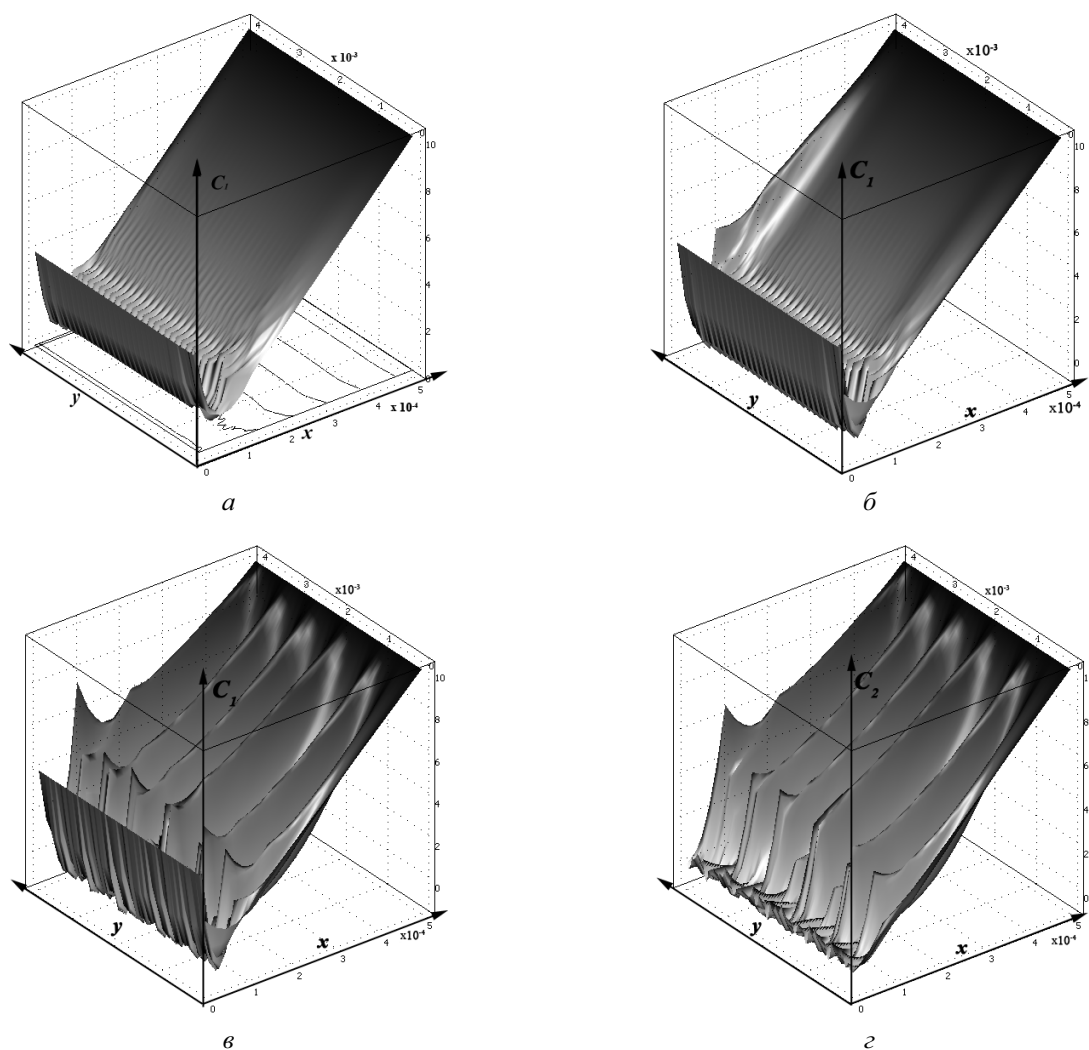


Рис. 1. Поля концентраций катионов в диффузионном слое, рассчитанные спустя 1000 секунд с момента включения электрического тока при линейной скорости вынужденного течения раствора $V_0 = 2 \cdot 10^{-6}$ м/с и скачке потенциала: $d_\phi = -0.1$ В (а); $d_\phi = -0.3$ В (б); $d_\phi = -0.5$ В (в); поле концентрации анионов при $d_\phi = -0.5$ В (г)

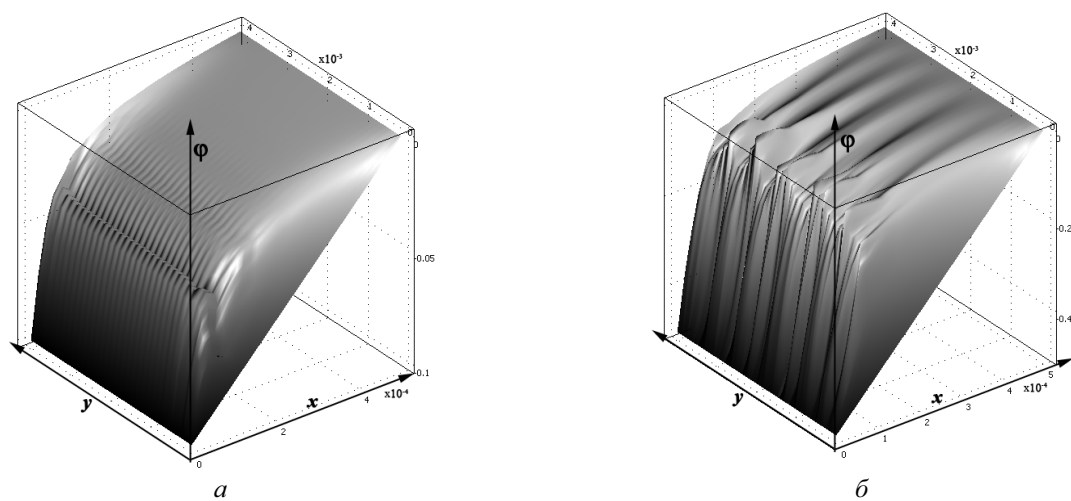


Рис. 2. Поля электрического потенциала в диффузионном слое, рассчитанные спустя 1000 секунд с момента включения электрического тока при скорости вынужденного течения раствора $V_0 = 2 \cdot 10^{-6}$ м/с и скачке потенциала: $d_\phi = -0.1$ В (а); $d_\phi = -0.5$ В (б)

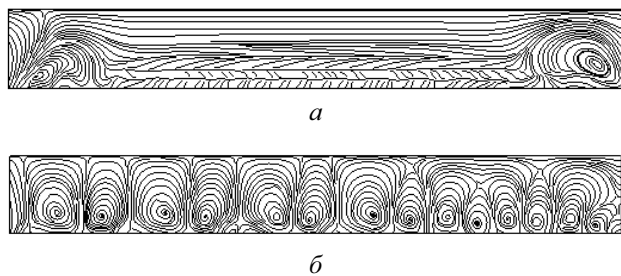


Рис. 3. Линии тока жидкости в рассматриваемой области при скорости вынужденного течения раствора $V_0 = 2 \cdot 10^{-6}$ м/с и значениях скачка потенциала: $d_\phi = -0.3$ В (а); $d_\phi = -0.5$ В (б)

2. Закономерности изменения электрохимических и гидродинамических полей при увеличении величины линейной скорости вынужденного течения раствора.

При скорости $V_0 = 10^{-2}$ м/с линии тока жидкости практически во всем диффузионном слое не искривлены, при $V_0 = 10^{-3}$ м/с вихревая область охватывает примерно 20% диффузионного слоя. При $V_0 = 10^{-4}$ м/с вихревая область охватывает примерно половину диффузионного слоя, при скорости вынужденного течения $V_0 = 10^{-5}$ м/с вихри заполняют весь диффузионный слой, а при скорости вынужденного течения меньше $V_0 = 10^{-6}$ м/с вихри, по-видимому, выходят далеко за его пределы.

Сопоставление полученных нами результатов с результатами численных расчетов и экспериментов из работ [2, 16], показывает их совпадение на качественном уровне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в данной работе расчеты показывают, что скорость скольжения, рассчитанная по формуле Рубинштейна и Зальцмана, намного меньше скорости вынужденного течения раствора, реально применяемого на практике, и, соответственно, не оказывает существенного влияния на исследуемые процессы. Поэтому используемый этими авторами подход для моделирования электроконвекции, неприменим при наличии вынужденной конвекции. Тем не менее, и при наличии вынужденной конвекции действие электрического поля на пространственный заряд, образующийся при сверхпредельных токах в примыкающем к мембране диффузионном слое, приводит к образованию парных периодических вихрей, схожих по структуре с рассчитанным Рубинштейном и Зальцманом вихревым течением, т.е. к возникновению электроконвекции.

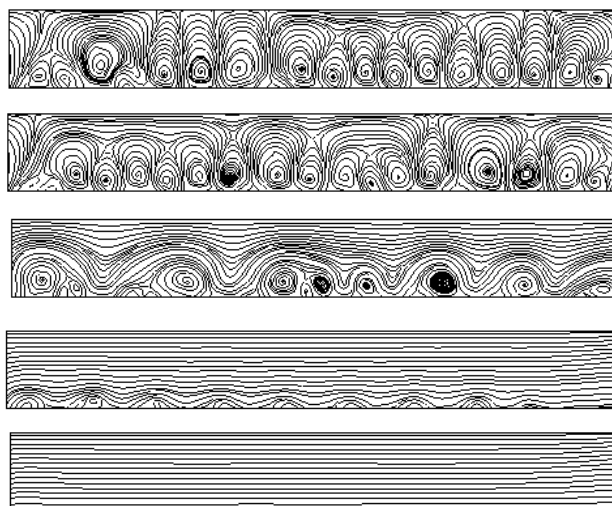


Рис. 4. Линии тока жидкости в рассматриваемой области при изменении скорости вынужденного течения раствора от $V_0 = 10^{-6}$ м/с до $V_0 = 10^{-2}$ м/с и значениях скачка потенциала $d_\phi = -0.5$ В

При наличии вынужденной конвекции электроконвекция характеризуется следующими свойствами:

- возникает в диффузионном слое, прилегающем к катионообменной мембране при истощении концентрации катионов соли при сверхпредельной плотности тока при некотором соотношении между падением потенциала и скорости вынужденного течения. При увеличении скорости вынужденного течения электроконвекция возникает при больших падениях потенциала (по абсолютной величине), и, наоборот, при уменьшении скорости вынужденного течения электроконвекция возникает при меньшем падении потенциала;

- процесс возникновения, развития и стабилизация структуры вихревого движения происходит достаточно быстро;

- несмотря на наличие вынужденного течения электроконвекция обеспечивает доставку раствора из ядра потока к границе мембрана/раствор, что приводит к дополнительному переносу ионов и интенсификации массопереноса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mishchuk N.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2010. V. 60. № 1—2. P. 16.
2. *Nikonenko V., Pismenskaya N., Belova E., et al.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2010. V. 160. P. 101.
3. *Kim S.-J., Ko S.-H., Kang K. H., et al.* // Nature Nanotech. 2010. V. 5. P. 297.
4. *Mishchuk N., Trond H., Tormod V., et al.* // J. of Microfluidics and Nanofluidics. 2011. V. 11. P. 675.

5. Tallarek U., Leinweber F., Nischang I. // *Electrophoresis*. 2005. V. 26. P. 39.
6. Духин С. С., Дерягин Б. В. *Электрофорез*. М.: Наука, 1976. 256 с.
7. Духин С. С., Мицук Н. А., Тахистов П. В. // *Коллоидный журнал*. 1989. Т. 51. № 3. С. 616.
8. Уртенев М. Х. Краевые задачи для системы уравнений Нернста — Планка — Пуассона (факторизация, декомпозиция, модели, численный анализ). Краснодар: Кубанский государственный университет, 1998. 140 с.
9. Rubinshtein I. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990. V. 86. № 10. P. 1857.
10. Рубинштейн И., Зальцман Б., Прец И., и др. // *Электрохимия*. 2002. Т. 38. № 8. С. 956.
11. Rubinshtein I., Maletzki F. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 1991. V. 87. № 13. P. 2079.
12. Rubinstein I., Zaltzman B. // *Phys. Rev. E*. 2000. V. 62. №. 2. P. 2238.
13. Rubinstein I., Zaltzman B. // *Math. Mod. Meth. Appl. Sci.* 2001. 11. P. 263.
14. Rubinstein I., Zaltzman B. // *J. Fluid Mech.* 2007. V. 579. P. 173.
15. Listovnichy A. V. // *Электрохимия*. 1989. V. 25. P. 1651.
16. Belova E., Lopatkova G., Pismenskaya N., et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 13458.
17. Ньюман Дж. *Электрохимические системы*. М.: Мир, 1977. 463 с.
18. Роуч П. *Вычислительная гидродинамика*. М.: Мир, 1980. 616 с.
19. Норри Д., де Фриз Ж. *Введение в метод конечных элементов*. / Пер. с англ. М.: Мир, 1981. 304 с.
20. Sizat Ph., Kozmai A., Pismenskaya N., et al. // *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. P. 6380.
21. Urtenov M. A.-Kh., Kirillova E. V., Seidova N. M., et al. // *J. of Physical Chemistry B*. 2007. V. 111. № 51. P. 14208.

Узденова Аминат Магомедовна — аспирантка, Кубанский государственный университет; тел.: 8918) 7123471, e-mail: kpm@fpm.kubsu.ru

Uzdenova Aminat M. — the post graduate student, Kuban State University; tel.: (918) 7123471, e-mail: kpm@fpm.kubsu.ru

Коваленко Анна Владимировна — доцент, Кубанский государственный университет; тел.: 8918) 4440042, e-mail: savanna-05@mail.ru

Kovalenko Anna V. — associate professor, Kuban State University; tel.: (918) 4440042, e-mail: savanna-05@mail.ru

Никоненко Виктор Васильевич — профессор, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: v_nikonenko@mail.ru

Nikonenko Victor V. — professor, Kuban State University; tel.: (861) 2199573, e-mail: v_nikonenko@mail.ru

Уртенев Махамет Хусеевич — профессор, Кубанский государственный университет; тел.: (918) 4659466, e-mail: urtenovmax@mail.ru

Urtenov Mahamet K. — professor, Kuban State University; tel.: (918) 4659466, e-mail: urtenovmax@mail.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ ПРИ ЗОНДОВЫХ ИЗМЕРЕНИЯХ В АНИЗОТРОПНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНКАХ

© 2011 В. В. Филиппов¹, А. Н. Власов¹, Е. Н. Бормонтов²

¹Липецкий государственный педагогический университет, ул. Ленина 42, 398020 Липецк, Россия

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

Поступила в редакцию 20.09.2011 г.

Аннотация. Выполнено исследование распределения потенциала электрического тока в случае зондовых измерений на анизотропных полупроводниковых пластинах и пленках. Получены выражения для распределений потенциала, позволяющие определять область локализации поля зонда сканирующего микроскопа в случае исследования анизотропной пленки. Показано влияние размеров и электропроводности на изменение сопротивления растекания зонда в ограниченных пленках.

Ключевые слова: анизотропный полупроводник, пленка, распределение потенциала, электропроводность, сопротивления растекания, зонд.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые пленки различной структуры в настоящее время все более широко применяются в производстве структур микро- и нанoeлектроники. Уменьшение толщин полупроводников до субмикронных вызывает различного рода неоднородности распределения свободных носителей заряда и анизотропии [1, 2]. Круг наблюдаемых явлений, связанных с переносом заряда в анизотропных полупроводниках, намного шире, чем в изотропных. В известной литературе описано изменение распределения электронов по долинам в кремнии и германии, изменение эффективных масс и других факторов приводящих к искусственной анизотропии пленок нанометровых толщин [1, 3]. Известно, что при исследовании электрических полей в области пленки, в том числе с помощью сканирующей зондовой микроскопии, необходимо учитывать изменение проводимости по различным направлениям [4, 5]. Для практических исследований экспериментатору и инженеру необходимо учитывать ряд факторов: конечные размеры и форму образцов, угол ориентации кристаллографических направлений относительно границ образцов, расположение и размеры токовых контактов и др. Проблема здесь, в первую очередь, заключается в сложном характере распределений электрического потенциала и плотности тока в образцах, обладаю-

щих анизотропией электрических параметров, что на данный момент в литературе освещено недостаточно.

В соответствии вышеуказанным, целью данной работы является анализ влияния анизотропии на распределение потенциала токового зонда в случае сканирования полупроводниковой пленки с тензорным характером проводимости. Основные задачи состоят в получении теоретических выражений для расчета распределений электрического поля с их последующим анализом, а также в исследовании влияния границ и электропроводности образца на величину сопротивления растекания зонда.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Рассмотрим распределение потенциала токового зонда к анизотропной полупроводниковой пленке (рис. 1а). Тензор удельной электропроводности в декартовой системе координат удобно представить в виде [6]:

$$\tilde{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\perp} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где σ_{\perp} — значение удельной электропроводности вдоль оси z ; σ_{\parallel} — удельная проводимость по осям x и y . Подобного рода анизотропия может быть

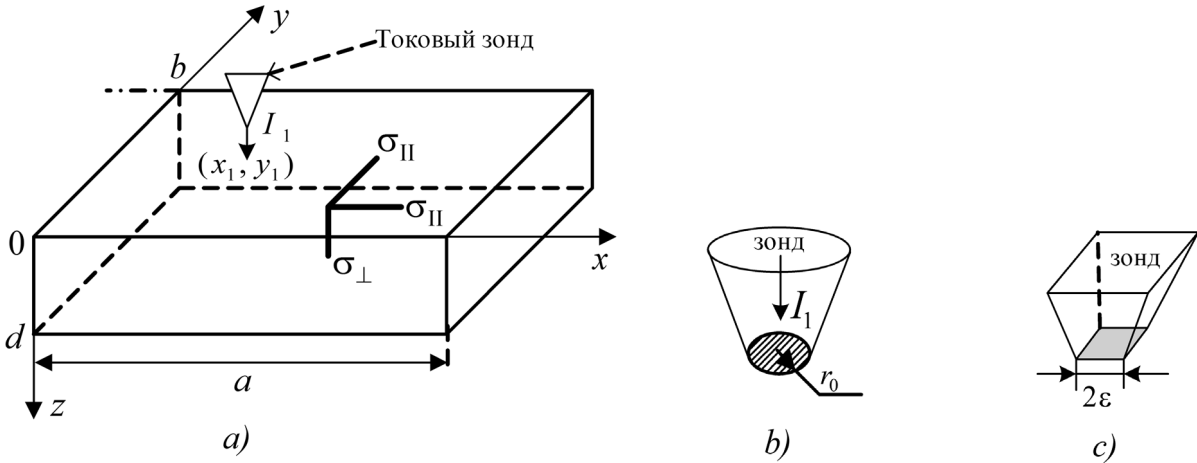


Рис. 1. Схема положения токового зонда к исследуемой пленке (а). I_1 — ток зонда; (x_1, y_1) — координаты центра токового зонда; a, b, d — геометрические размеры пленки; форма контакта в случае, когда влияние границ не учитывается (b); форма контакта в случае учета влияния границ (c)

вызвана структурой кристалла или влиянием деформаций [3, 6], а также возникать в квантово-размерных пленках [1, 2].

Уравнение для электрического потенциала запишется следующим образом [6, 7]:

$$\sigma_{||} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \sigma_{||} \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \sigma_{\perp} \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0. \quad (2)$$

Выполнив в (2) замену переменной имеем уравнение Лапласа:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi^2} = 0, \quad (3)$$

$$\xi = \gamma z, \quad \gamma = \sqrt{\sigma_{||} / \sigma_{\perp}}. \quad (4)$$

В случае неограниченной пленки удобно воспользоваться цилиндрической системой координат, в которой уравнение (3), согласно [6, 7] примет вид:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi^2} = 0. \quad (5)$$

Полагаем начало цилиндрической системы координат в центре токового зонда. Граничные условия для потенциала следуют из условия равенства нулю нормальной составляющей плотности тока на всей поверхности образца кроме точек под токовым электродом острия радиусом r_0 (рис. 1b), потенциал нижней грани принимаем равным нулю:

$$\begin{aligned} \phi|_{r \rightarrow \infty} = 0; \quad \phi|_{\xi = \gamma d} = 0; \\ \left. \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = \begin{cases} 0, & r_0 > r; \\ -\frac{I_1}{\gamma \sigma_{\perp} \pi r_0^2}, & r \leq r_0. \end{cases} \end{aligned} \quad (6)$$

Уравнение Лапласа с граничными условиями

(6) представимо в виде интеграла Фурье — Бесселя [7, 8] и имеет следующее решение:

$$\phi(r, \xi) = \int_0^{\infty} \Phi(t, \xi) J_0(t \cdot r) t dt, \quad (7)$$

где коэффициенты $\Phi(t, \xi)$ определяются равенством:

$$\Phi(t, \xi) = \int_0^{\infty} \phi(r, \xi) J_0(t \cdot r) r dr, \quad (8)$$

Если подставить выражение для потенциала (7) в уравнение (5), умножить его на $J_0(t \cdot r) r dr$, проинтегрировать по r от 0 до ∞ и учесть свойство ортогональности функций Бесселя [7, 8], то для $\Phi(t, \xi)$ будем иметь уравнение:

$$\frac{d^2 \Phi}{d \xi^2} - t^2 \cdot \Phi = 0. \quad (9)$$

Следовательно,

$$\Phi(t, \xi) = (A \cdot \text{sh}(t \cdot \xi) + B \cdot \text{ch}(t \cdot \xi)), \quad (10)$$

где постоянные A и B определяются из граничных условий (6).

В итоге, выражение для потенциала представимо в виде:

$$\begin{aligned} \phi(r, \xi) = -\frac{I_1}{\pi \gamma \sigma_{\perp} r_0} \int_0^{\infty} \frac{\text{sh}(t(\xi - \gamma d))}{t \cdot \text{ch}(t \cdot \gamma d)} \times \\ \times J_0(t \cdot r) J_1(t \cdot r_0) dt \end{aligned} \quad (11)$$

Возвращаясь к стандартным цилиндрическим координатам, получаем:

$$\begin{aligned} \phi(r, z) = -\frac{I_1}{\pi \gamma \sigma_{\perp} r_0} \int_0^{\infty} \frac{\text{sh}(t \cdot \gamma(z - d))}{t \cdot \text{ch}(t \cdot \gamma \cdot d)} \times \\ \times J_0(t \cdot r) J_1(t \cdot r_0) dt \end{aligned} \quad (12)$$

Определив среднее значение потенциала по площади круга контакта, находим сопротивление растекания:

$$R_0 = \frac{2}{\pi \sigma_{\perp} \gamma r_0^2} \int_0^{\infty} \frac{\text{sh}(t \cdot \gamma \cdot d)}{t^2 \cdot \text{ch}(t \cdot \gamma \cdot d)} (J_1(t \cdot r_0))^2 dt. \quad (13)$$

В соответствии с полученным выражением (13), величинами, характеризующими растекание тока в пленке, являются площадь контактной поверхности [8—10], толщина пленки и параметры анизотропии.

Для учета влияния границ пленки рассмотрим распределение потенциала токового зонда к прямоугольной анизотропной пленке (рис. 1а), острие токового зонда представим квадратом, со стороной 2ε (рис. 1с). Указанная форма контактной площадки позволяет получить аналитическое решение для потенциала в прямоугольном образце.

Граничные условия для потенциала в данном случае принимают вид:

$$\begin{aligned} \sigma_{\parallel} \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{x=0,a} &= \sigma_{\parallel} \frac{\partial \phi}{\partial y} \Big|_{y=0,b} = 0; \quad \phi|_{z=d} = 0; \\ \sigma_{\perp} \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=0} &= \begin{cases} -\frac{I_1}{4\varepsilon^2}, & x_1 - \varepsilon \leq x \leq x_1 + \varepsilon, \\ & y_1 - \varepsilon \leq y \leq y_1 + \varepsilon, \\ 0, & \text{в остальной области.} \end{cases} \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь x_1 и y_1 — координаты центра подвижного зонда, грани контактирующей поверхности параллельны граням образца (рис. 1).

Решение краевой задачи (2), (14) для распределения потенциала удобно представить в виде двойного ряда Фурье:

$$\begin{aligned} \phi(x, y, z) &= \frac{I_1}{ab\sigma_{\perp}} [d - z] - \\ &- \frac{4I_1}{ab\sigma_{\perp}} \sum_{n,k=0}^{\infty} \Theta_{nk} \frac{\text{sh}(\eta_{nk}(z-d))}{\eta_{nk} \text{ch}(\eta_{nk}d)} \frac{\sin(\alpha_n \varepsilon)}{\alpha_n \varepsilon} \frac{\sin(\beta_k \varepsilon)}{\beta_k \varepsilon} \times, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\times \cos(\alpha_n x_1) \cos(\beta_k y_1) \cos(\alpha_n x) \cos(\beta_k y)$$

$$\begin{aligned} \alpha_n &= \frac{\pi n}{a}; \quad \beta_k = \frac{\pi k}{b}; \quad \eta_{nk} = \sqrt{\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} (\alpha_n^2 + \beta_k^2)}; \\ \Theta_{nk} &= \begin{cases} 1, & n \neq 0 \wedge k \neq 0; \\ 1/2, & n = 0 \wedge k \neq 0 \vee n \neq 0 \wedge k = 0; \\ 0, & n = k = 0. \end{cases} \end{aligned} \quad (16)$$

Находим сопротивление растекания ограниченной анизотропной пленки:

$$\begin{aligned} R &= \frac{d}{ab\sigma_{\perp}} \left[1 + \frac{4}{d} \sum_{n,k=0}^{\infty} \Theta_{nk} \frac{\text{sh}(\eta_{nk}d)}{\eta_{nk} \text{ch}(\eta_{nk}d)} \times \right. \\ &\times \left. \left(\frac{\sin(\alpha_n \varepsilon)}{\alpha_n \varepsilon} \frac{\sin(\beta_k \varepsilon)}{\beta_k \varepsilon} \right)^2 \cos^2(\alpha_n x_1) \cos^2(\beta_k y_1) \right]. \end{aligned} \quad (17)$$

Одним из основных условий применимости выражений для потенциала (8), (15) является наличие гладкой границы на плоскости раздела контакта и металлической поверхности. Также не учтено влияние квантовых и зарядовых эффектов [1, 2, 11], которые наиболее ярко проявляются при низких температурах.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ ТОКОВОГО ЗОНДА

Смоделируем электрическое поле в сечении полупроводниковой пленки в плоскости $y = b/2$ с соотношением сторон: $a = b = 10d$, $2\varepsilon = d$ контакт находится по центру поверхности пленки

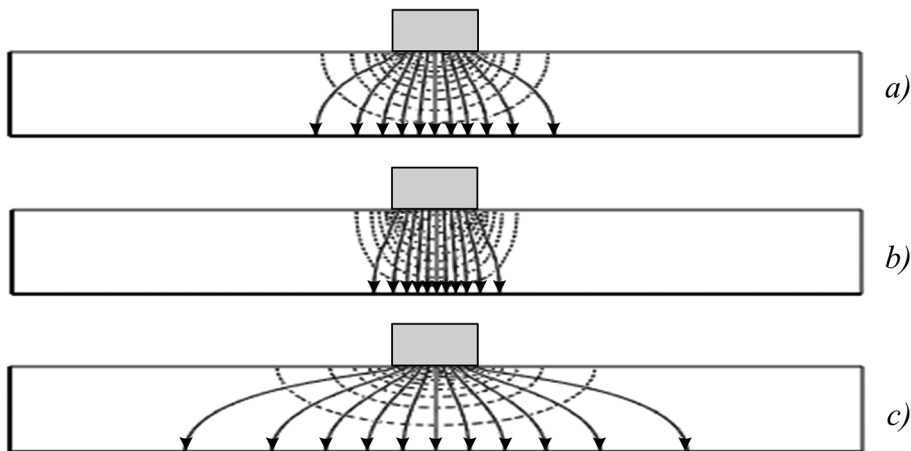


Рис. 2. Модель распределений электрического потенциала (пунктир) и тока (сплошные линии) в анизотропной пленке: $a - \sigma_{\parallel} = \sigma_{\perp}$; $b - \sigma_{\parallel} = \sigma_{\perp}/5$; $c - \sigma_{\parallel} = 5\sigma_{\perp}$

(рис. 2). Модели распределений потенциала и тока построены на основе выражения (15) при $x_1 = a/2$, $y_1 = b/2$. На приведенном рис. 2 общее число эквипотенциалей в сечении образца равно 20, линий тока — 10. Близкие к предложенным параметрам анизотропии на рис. 2 обладают диарсениды кадмия и цинка (естественная анизотропия) или могут иметь место при деформациях полупроводников.

Из построенных нами моделей распределения потенциала и токовых линий (рис. 2) видно, что увеличение параметра анизотропии $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$ приводит к значительному сгущению эквипотенциалей и токовых линий в области под контактом, а соответственно уменьшение параметра $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$ — к растеканию поля по объему пленки.

Построим графическую зависимость отношения сопротивления пленки, полученное согласно (17), к сопротивлению без учета границ (13). В рассмотренном случае полупроводниковая пленка имеет вид квадрата с параметрами $a = b$, $d = a/10$. Зонд с шириной контакта $2\varepsilon = d$ находится по центру поверхности пленки ($x_1 = a/2$, $y_1 = b/2$, $z = 0$) (рис. 3). Близкие к предложенным параметрам анизотропии на рис. 2 обладают диарсениды кадмия и цинка (естественная анизотропия) или могут иметь место при деформациях полупроводников. Видно (рис. 3), что величина параметра анизотропии $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$ оказывает значительное влияние на величину сопротивления растекания, наиболее ярко выражено влияние анизотропии и границ образца при размерах контакта зонда $2\varepsilon < 20a$.

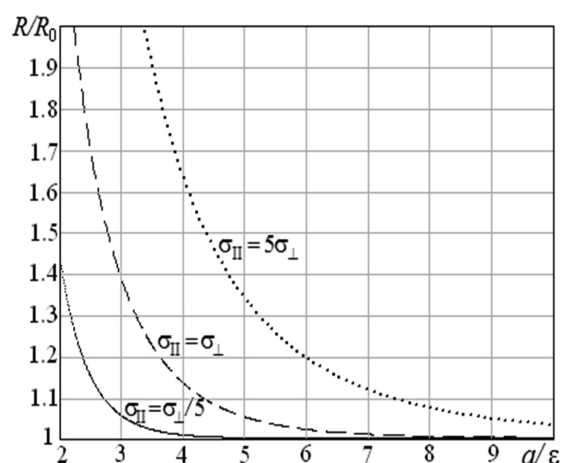


Рис. 3. Зависимости относительных сопротивлений от размеров квадратной пленки ($a = b$, $d = a/10$) при параметрах электропроводности $\sigma_{\parallel} = \sigma_{\perp}/5$, $\sigma_{\parallel} = \sigma_{\perp}$, $\sigma_{\parallel} = 5\sigma_{\perp}$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА

Экспериментальная проверка полученных распределений была выполнена на анизотропных монокристаллах диарсенидов кадмия (CdAs_2) и цинка (ZnAs_2), параметры которых представлены в работе [10]. В качестве токовых электродов использовались вольфрамовые прижимные зонды. В каждом случае значение потенциала определялось с помощью подвижного металлического зонда, относительно электрода, который был заземлен. Размер токового контакта и положение зонда контролировалось с помощью микроскопа. Через образец в каждом случае пропускался постоянный ток от стабилизированного источника питания, разность потенциалов определялась с помощью высокоомного вольтметра. Погрешность измерений не превышала 5%. После получения экспериментальных значений потенциала были построены графики соответствующих теоретических зависимостей $\varphi(x,y)$ при том же значении тока через образец. На рис. 4 приведен пример сопоставления теоретической кривой, построенной согласно распределению потенциала (15) для диарсенида кадмия ($\sigma_{\perp} = 8.76 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, $\sigma_{\parallel} = 40.96 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, $a = 8.65 \text{ мм}$, $b = 10.15 \text{ мм}$, $d = 2.65 \text{ мм}$, $2\varepsilon = 1.24 \text{ мм}$, $x_1 = a/2$, $y_1 = b/2$) на поверхности кристалла в плоскости контакта на прямой $y = b/2$. Получено хорошее соответствие экспериментальных данных и теоретических распределений потенциала электрического поля в пределах погрешности измерений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано при зондовых измерениях электрофизических параметров пленок субмикронных

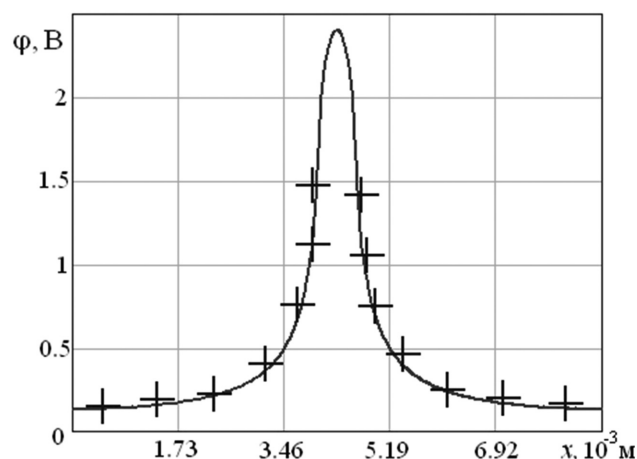


Рис. 4. Сравнение экспериментальных данных (+) и теоретической зависимости (сплошная линия) распределения потенциала на линии контакта в полупроводниковом образце.

толщин распределение потенциала существенным образом зависит от анизотропии, величина параметра анизотропии $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$ оказывает значительное влияние на величину сопротивления растекания токового зонда.

Полученные распределения потенциалов (12), (15) позволяют определять область локализации потенциала токового зонда в зависимости от размеров пленки, зонда и величин компонент тензора электропроводности, а также предлагать методики определения параметров анизотропии и неоднородности пленок и наноструктур по данным сканирующей зондовой микроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Драгунов В. П., Неизвестный И. Г., Гридчин В. А. Основы наноэлектроники. М.: Логос, 2006. 494 с.
2. Ando T., Fowler A. B., Stern F. // *Reviews of Modern Physics*. 1982. V. 54. №. 2. P. 437—672.
3. Филиппов В. В., Власов А. Н., Бормонтов Е. Н. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010. Т. 12. № 3. С. 282—287.
4. Неволин В. К. Зондовые нанотехнологии в электронике. М.: Техносфера, 2006. 160 с.
5. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М.: Техносфера, 2004. 384 с.
6. Най Дж. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц. М.: Мир, 1967. 386 с.
7. Джексон Дж. Классическая электродинамика. М.: Мир, 1965. 700 с.
8. Поляков Н. Н., Коньков В. Л. // *Известия вузов. Физика*. 1970. № 9. С. 100—105.
9. Батавин В. В., Концевой Ю. А., Федорович Ю. В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур. М.: Радио и связь, 1985. 263 с.
10. Филиппов В. В. // *Приборы и техника эксперимента*. 2007. № 4 С. 136—139.
11. Погосов В. В. Введение в физику зарядов и размерных эффектов. Поверхность, кластеры, наноразмерные системы. М.: Физматлит, 2006. 164 с.

Филиппов Владимир Владимирович — к.ф.-мат.н., доцент, Липецкий государственный педагогический университет; тел.: (4742) 328385, e-mail: wwfilippow@mail.ru

Власов Артур Николаевич — аспирант, Липецкий государственный педагогический университет; тел.: (4742) 328385, e-mail: wlasow4887@yandex.ru

Бормонтов Евгений Николаевич — д.ф.-мат.н., профессор, заведующий кафедрой физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8633, e-mail: PIPhys@main.vsu.ru

Filippov Vladimir V. — PhD (physical and mathematical sciences), associate professor, Lipetsk State Pedagogical University; tel.: (4742) 328385, e-mail: wwfilippow@mail.ru

Vlasov Arthur N. — the post graduate student, Lipetsk State Pedagogical University, tel.: (4742) 328385, e-mail: wlasow4887@yandex.ru

Bormontov Evgeniy N. — grand PhD (physical and mathematical science), professor, head of physic of semiconductor and microelectronics chair, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8633, e-mail: PIPhys@main.vsu.ru

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК CdS ИЗ ТИОМОЧЕВИННЫХ КОМПЛЕКСОВ

© 2011 Т. В. Самофалова, В. Н. Семенов, А. В. Наумов, А. М. Ховив,
А. Н. Харин, Т. С. Лебедева

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

Поступила в редакцию: 04.03.2011 г.

Аннотация. Представлены результаты исследования структуры, оптических и электрофизических свойств пленок CdS, полученных методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений $[\text{Cd}(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$. Установлена температурная граница формирования пленок в двух полиморфных модификациях сфалерита и вюртцита; приведены характеристики рельефа поверхности; определены ширина запрещенной зоны, электропроводность и область максимальной фотопроводимости.

Ключевые слова: метод пиролиза аэрозоля, тиомочевинные координационные соединения, тонкие пленки, сульфид кадмия, оптические спектры поглощения, фотопроводимость.

ВВЕДЕНИЕ

Сульфид кадмия является одним из перспективных материалов для создания тонкопленочных фотопреобразователей, сенсоров, датчиков, лазеров и других устройств [1–3]. Поэтому актуальной задачей является синтез пленок сульфида кадмия с контролируемой структурой и свойствами. Варьирование оптических, электрических и фотоэлектрических свойств, а также кристаллической структуры сульфида кадмия возможно с помощью метода пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС). Ранее нами были получены пленки системы CdS — ZnS с заданной структурой, оптическими, электрофизическими и люминесцентными свойствами методом пиролиза аэрозоля растворов ТКС $[\text{M}(\text{thio})_2\text{Br}_2]$, $[\text{M}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{M}(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, $[\text{M}(\text{thio})_2(\text{bi-SO}_4)]$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Zn}$; thio — $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$) [4, 5]. Цель данной работы — исследование структуры и свойств пленок CdS, синтезированных из растворов координационных соединений $[\text{Cd}(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ при различных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез пленок сульфида кадмия толщиной 500–660 нм проводили методом пиролиза аэрозоля водного раствора ТКС $[\text{Cd}(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, образующихся при взаимодействии ацетата кадмия (0,5 моль/л) и тиомочевины (2 моль/л). Раствор ТКС кадмия распыляли при помощи пневматической

форсунки на нагретую подложку, на которой происходила термическая деструкция ТКС с образованием сульфида металла. Температуру подложки (T_n) в процессе осаждения варьировали от 350 до 500 °С.

В качестве подложек были использованы пластины кварца КУ-1 и ситалла.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ARL XTRA Thermo Scientific (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$). Полученные значения межплоскостных расстояний сравнивали со справочными из базы данных [6]. Толщину пленок и морфологию поверхности определяли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Jeol JSM-6510LV и атомно-силовой микроскопии (АСМ) — SOLVER P47.

Спектры поглощения пленок снимали с помощью спектрофотометра СФ-2000-02 в диапазоне 190–1000 нм. Оптическую ширину запрещенной зоны (E_g) определяли по краю собственного поглощения из спектральной зависимости $D = f(h\nu)$ (D — оптическая плотность) в допущении прямых разрешенных переходов [7]. Для всех образцов наблюдается край поглощения, который может быть описан зависимостью:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}, \quad (1)$$

где α — показатель поглощения; α_0 — постоянная.

Удельную электропроводность определяли из темновых вольтамперных характеристик, снятых на постоянном токе двухзондовым методом. Спектры фототока пленок были зафиксированы при помощи монохроматора однолучевого спектрофотометра VSU2-P в области от 360 до 1100 нм при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы пленок CdS, нанесенных на кварце при температурах подложки 350 и 500 °С. Рентгенофазовый анализ показал, что в интервале T_n от 350 до 420 °С происходит формирование сульфида кадмия сфалеритной структуры (рис. 1а), а при более высоких температурах 420—500 °С — вюртцитной модификации (рис. 1б).

В проведенных ранее исследованиях было установлено, что структура тонких пленок CdS, синтезированных методом пиролиза аэрозоля растворов ТКС, определяется химическим строением координационных прекурсоров [4, 8]. При термическом разложении комплексов с объемными лигандами $[M(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ и $[M(\text{thio})_4]Y_2$ ($Y = F^-, \text{NO}_3^-$) создаются стерические затруднения во внутренней сфере, что способствует формированию термодинамически более устойчивой склоненной модификации сфалерита. При деструкции комплексов $[M(\text{thio})_2Y_2]$ ($Y = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) пространственно выгодной оказывается заслоненная модификация вюртцита.

На рис. 2 представлены электронно-микроскопические изображения, полученные методом РЭМ при исследовании скола пленок суль-

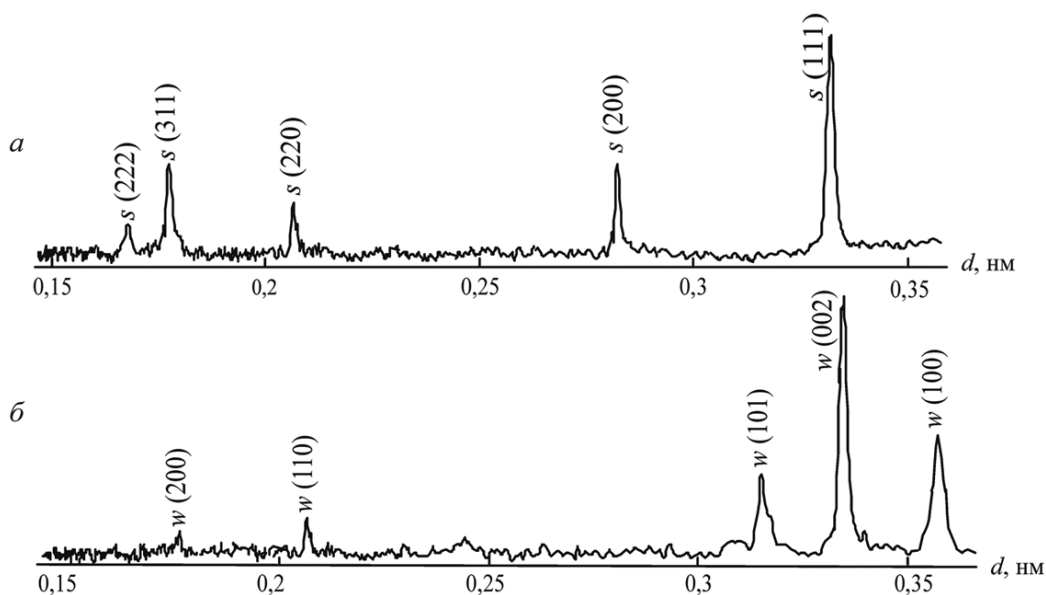


Рис. 1. Дифрактограммы пленок CdS, полученных при 350 (а) и 500 °С (б)

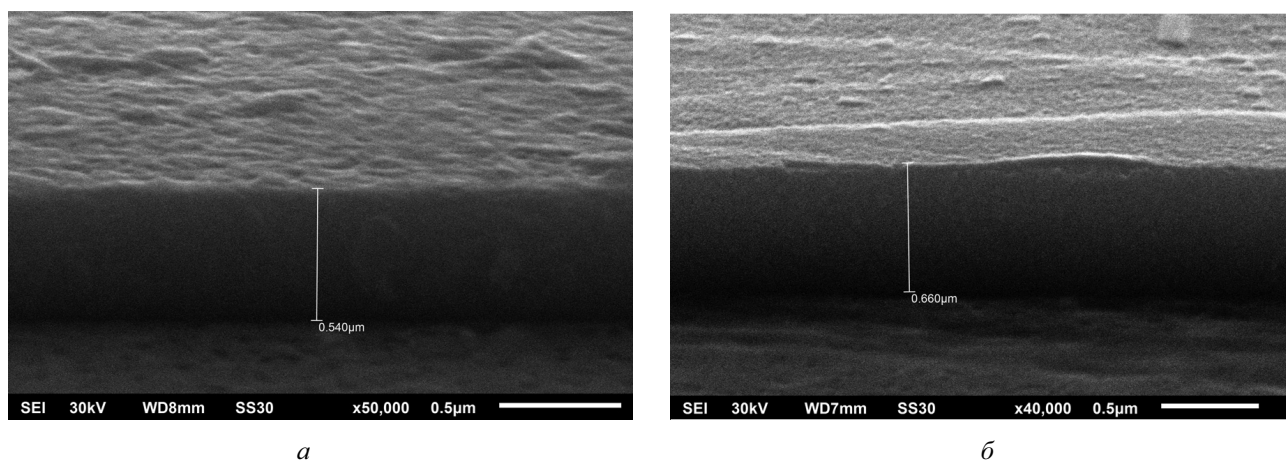


Рис. 2. Микрофотографии поверхности пленок CdS, полученных при 350 (а) и 500 °С (б) на ситалле

фида кадмия, синтезированных при 350 (рис. 2а) и 500 °С (рис. 2б) на поверхности ситалла. Аппаратными средствами прибора произведен замер толщины растущих слоев CdS, составляющей величины в диапазоне от 540 до 660 нм. Данные значения соответствуют заданным параметрам установки в процессе синтеза.

Из анализа РЭМ-изображений следует, что пленки являются сплошными и однородными по толщине. Средние латеральные размеры микро-неоднородностей рельефа, имеющих произвольную форму, не превышают 100 и 30 нм для пленок при 350 (рис. 2а) и 500 °С (рис. 2б) соответственно. На поверхности скола пленок при $T_n = 350$ °С, сформированного для проведения исследований непосредственно перед помещением в камеру микроскопа, присутствуют зерна, рост которых происходит практически на всю толщину пленки.

На рис. 3 приведены сканы поверхности (рис. 3а, в) и гистограммы плотности распределения высот в пределах сканируемого участка, полученные в режиме регистрации рельефа методом АСМ, иллюстрирующие морфологию поверхности пленок CdS, синтезированных на поверхности ситалла при T_n 350 и 500 °С.

Рост пленок при T_n 350 °С (рис. 3а, б) сопровождается развитием рельефа в виде блоков – латеральных элементов первого уровня, в пределах которых выделяются сонаправленные протяженные неровности — элементы второго уровня.

Форма блоков произвольная, средний размер 100 нм. Размер элементов второго уровня: ширина 30—50 нм, длина около 100 нм.

При повышении T_n до 500 К (рис. 3в, г) развитие рельефа поверхности пленок происходит без образования латеральных элементов первого уровня. Элементы второго уровня приобретают форму вытянутых зерен, расположенных в строгом упорядочении. Размер зерен в ширину составляет 20—30, в длину 100—150 нм.

Подобное развитие рельефа может быть объяснено наследованием растущих слоев CdS структуры зерен TiO₂ в модификации рутила, входящего в состав подложки ситалла.

Перепад высот в пределах сканируемого участка поверхности пленки уменьшается со 150 до 100 нм, что сопровождается формированием более гладких пленок с плотной упаковкой зерен в приповерхностных слоях, что подтверждается результатами исследований методом РЭМ (рис. 2).

Из анализа графиков распределения высот следует, что при повышении T_n с 350 до 500 °С значение шероховатости уменьшается в два раза с 30 до 15 нм (рис. 3б) и (рис. 3г) соответственно. Высота наибольшего количества зерен в пределах сканируемого участка составляет 45—50 и 20 нм для пленок при $T_n = 350$ и 500 °С соответственно.

Сканы поверхности пленок CdS, синтезированных на кварце, проиллюстрированы на рис. 4а и 4в. Анализ АСМ-сканов показал, что рост пленок

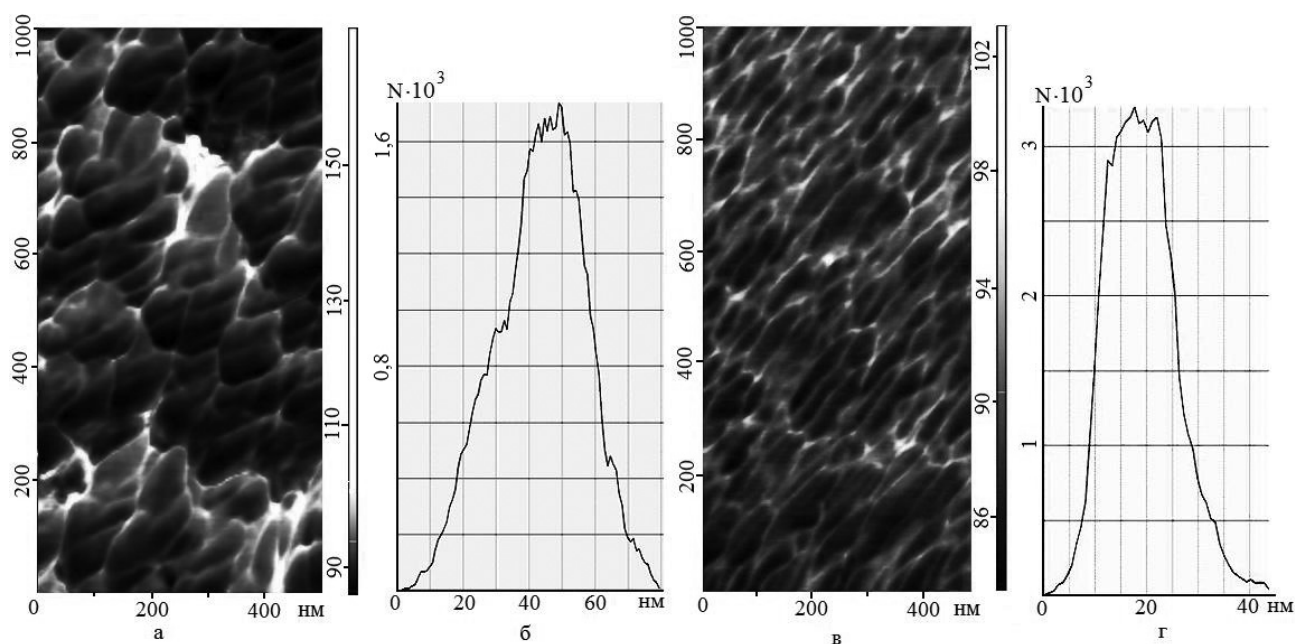


Рис. 3. АСМ-сканы поверхности (а, в) и гистограммы плотности распределения значений высоты (б, г) пленок CdS, синтезированных на поверхности ситалла при 350 (а, б) и 500 °С (в, г)

сопровождается формированием совершенно иной структуры поверхности. Рельеф поверхности сформирован зернами со средними размерами 30—50 и 70—100 нм при $T_n = 350$ и 500 °С соответственно.

Изменение характеристик рельефа поверхности пленок на кварце при увеличении T_n в интервале 350—500 °С характеризуют графики распределения высот (рис. 4б, з). Значения шероховатости поверхности изменяется с 22 до 15 нм, высота наибольшего количества зерен в пределах сканируемого участка уменьшается от 60 до 30 нм для пленок при $T_n = 350$ и 500 °С соответственно.

На рис. 5 представлены спектры поглощения, отражающие оптические свойства пленок CdS, осажденных на пластины кварца. Из анализа спектров следует, что формируется резкий край собственной полосы поглощения в области 2,3—2,45 эВ, линейаризующийся в координатах $(hvD)^2 = f(hv)$. Увеличение температуры осаждения от 350 до 500 °С сопровождается изменением оптической ширины запрещенной зоны E_g от 2,42 до 2,37 эВ, соответственно (табл. 1). Такое поведение E_g может быть связано с изменением дефектной структуры пленок. Полученные значения ширины запрещенной зоны хорошо согласуются с данными для пленок CdS, синтезированных химическим осаждением из водного раствора [9].

Следует отметить, что ширина запрещенной зоны пленок CdS, полученных из растворов ацетатных ТКС, ниже таковой для образцов, осажденных при участии галогенидных ТКС. Например,

Таблица 1. Оптическая ширина запрещенной зоны пленок CdS

$T_n, ^\circ\text{C}$	$E_g, \text{эВ}$
350	2,42
400	2,38
450	2,34
500	2,37

для пленок сульфида кадмия, полученного из растворов комплексов $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{Br}_2]$ при температуре 400 °С, значения E_g составляют 2,42 и 2,40 эВ соответственно [10].

Для сульфида кадмия, образующегося при использовании ацетатного прекурсора при той же температуре осаждения, характерна оптическая ширина запрещенной зоны 2,38 эВ, что связано с большей склонностью таких пленок к образованию твердых растворов замещения с кислородом (O_S^\times) вследствие термической деструкции ацетат-ионов в процессе синтеза. По этой же причине для исследуемых образцов характерна небольшая электропроводность порядка $10^{-10} \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$, которая практически не изменяется с ростом температуры осаждения. Напротив, пленки сульфида кадмия, образующиеся при термической деструкции хлоридного комплекса, обладают большей электропроводностью (порядка $10^{-4} \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$), что связано

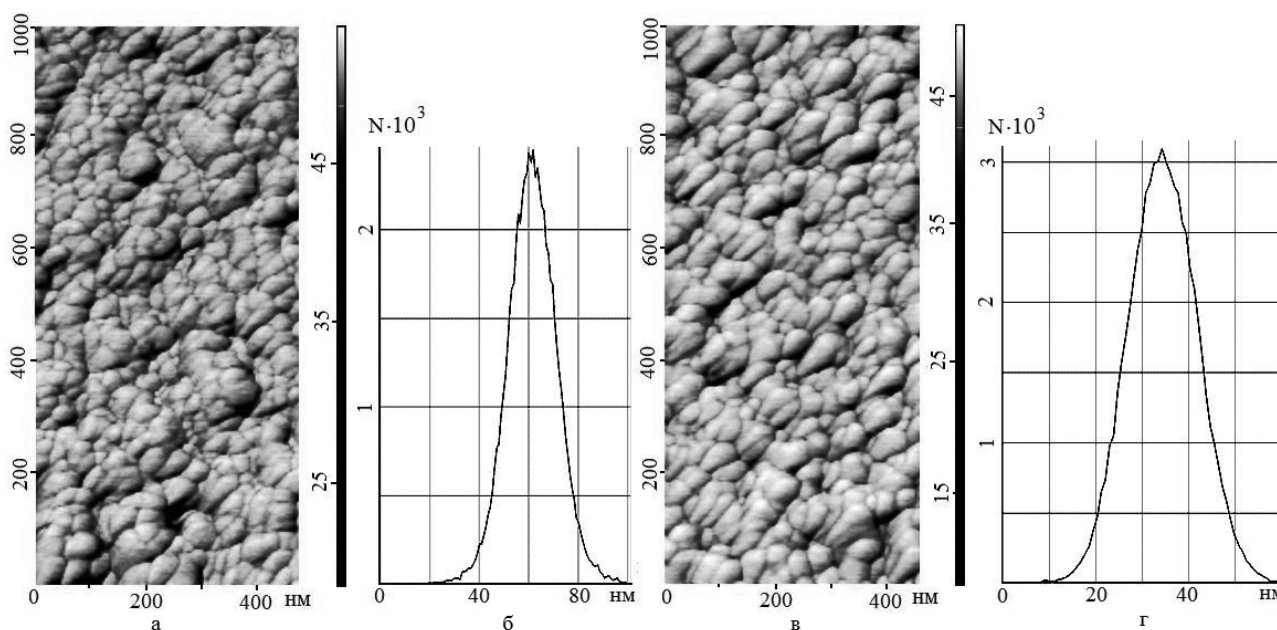


Рис. 4. АСМ-сканы поверхности (а, в) и гистограммы плотности распределения значений высоты (б, г) пленок CdS, синтезированных на поверхности кварца при 350 (а, б) и 500 °С (в, г)

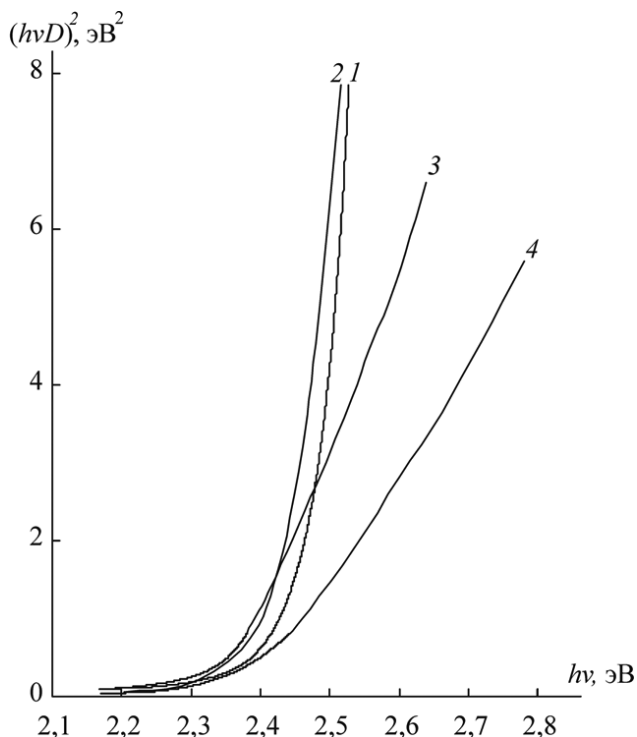


Рис. 5. Спектры поглощения пленок CdS, полученных при 350 (1), 400 (2), 450 (3) и 500 °C (4)

с присутствием врожденных электрически активных дефектов Cl_1^+ [8, 10].

Исследование фотоэлектрических свойств показало, что наибольшей фоточувствительностью обладают пленки CdS, осажденные при температуре 500 °C. Максимумы фотопроводимости зарегистрированы в области длин волн 540—580 нм (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений в диапазоне температур 350—500 °C получены пленки сульфида кадмия толщиной 500—660 нм. Установлено, что использование низких температур подложки в процессе осаждения (350—420 °C) способствует формированию CdS в структуре сфалерита, а при более высоких температурах (420—500 °C) – в структуре вюртцита. Тип структуры пленок, синтезированных методом пиролиза аэрозоля растворов ТКС, определяется химическим строением координационных прекурсоров.

Пленки, синтезированные при $T_n = 350$ °C, характеризуются более развитым рельефом поверхности по сравнению с пленками при $T_n = 500$ °C. Значение шероховатости поверхности уменьшается в 2 раза для образцов на ситалле и в 1,5 раза — на кварце, при этом высота наибольшего количества

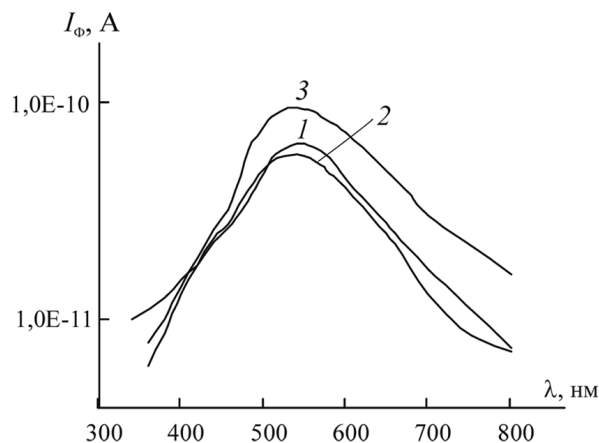


Рис. 6. Спектры фототока пленок CdS, полученных при 350 (1), 450 (2) и 500 °C (3)

зерен в пределах сканируемого участка уменьшается в два раза вне зависимости от типа подложки.

Применение методики, предусматривающей прямые разрешенные переходы в полупроводниковых соединениях, позволило определить величину оптической ширины запрещенной зоны синтезированных пленок. При увеличении температуры осаждения от 350 до 500 °C происходит изменение величины E_g от 2,42 до 2,37 эВ, соответственно. Полученные значения E_g хорошо согласуются с литературными данными для пленок CdS, синтезированных химическим осаждением из водного раствора.

Установлено, что максимальная фотопроводимость пленок CdS наблюдается в зелено-желтой области видимого диапазона.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 годы» (ГК № 16.513.11.3008) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы Федерального агентства по образованию (ГК № П1159).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаврилов С. А., Шерченков А. А., Апальков А. Б. и др. // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1—2. С. 228—232.
2. Павелец С. Ю., Бобренко Ю. Н., Комащенко А. В. и др. // ФТП. 2001. Т. 35. Вып. 5. С. 626—628.
3. Бланк Т. В., Гольдберг Ю. А. // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 9. С. 1025—1055.
4. Наумов А. В., Семенов В. Н., Гончаров Е. Г. // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 6. С. 647—652.
5. Самофалова Т. В., Наумов А. В., Семенов В. Н. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 3. С. 247—257.

6. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1996.

7. Физика и химия соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Пер. с англ. под ред. С. А. Медведева. М.: Мир, 1970. 624 с.

8. Наумов А. В., Самофалова Т. В., Семенов В. Н. и др. // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 46. № 4. С. 666—672.

9. Гаврилов С. А., Шерченков А. А., Апальков А. Б. и др. // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1—2. С. 228—232.

10. Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Наумов А. В. // XLVI Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии : тез докл. Секция химии. М., 2010. С. 71—72.

Самофалова Татьяна Владимировна — инженер кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8610, e-mail: statvlad@list.ru

Семенов Виктор Николаевич — д.х.н., профессор, декан химического факультета; Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8610

Наумов Александр Владимирович — к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; (473) 220-8610, e-mail: aither@bk.ru

Ховив Александр Михайлович — д. ф.-мат. н., д.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8445, e-mail: khoviv@vsu.ru

Харин Алексей Николаевич — к.ф.-м.н., директор Центра Коллективного пользования научным оборудованием, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-7548, e-mail: a_kharin@mail.ru

Лебедева Татьяна Сергеевна — аспирант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 235-8053, e-mail: tatanalebedeva@list.ru

Samofalova Tatyana V. — engineer of general and inorganic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8610, e-mail: statvlad@list.ru

Semenov Victor N. — grand PhD (chemistry), professor, dean of Chemical department Voronezh State University; tel.: (473) 220-8610

Naumov Aleksandr V. — PhD (chemistry), the senior lecturer of general and inorganic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8610, e-mail: aither@bk.ru.

Khoviv Alexandr M. — grand PhD, professor of general and inorganic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8445, e-mail: khoviv@vsu.ru

Kharin Alexey N. — PhD (physical and mathematical sciences), director of the Center of Collective using the scientific equipment, Voronezh State University; tel.: (473) 220-7548; email: a_kharin@mail.ru

Lebedeva Tatiana S. — the postgraduate student of the general and inorganic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (473) 235-8053, e-mail: tatanalebedeva@list.ru

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ В РЕЖИМЕ САМООРГАНИЗАЦИИ

© 2011 А. Н. Шебанов¹, Е. В. Богатиков^{1,2}

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

² ООО «Росбиоквант», пр. Труда 48, 394026 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 15.09.2011 г.

Аннотация. Разработана методика оптимизации параметров численной схемы при молекулярно-динамическом моделировании процессов самоорганизации, которая позволяет контролировать нелинейные режимы колебания атомов для обеспечения достоверности полученных результатов. При моделировании кристаллического аргона с потенциалом межчастичного взаимодействия Леннарда — Джонса обнаружено экспоненциальное разбегание траекторий колебания атомов при изменении начальных условий, установлен температурный диапазон максимального проявления нелинейных свойств в динамике кристаллической решетки, найдено оптимальное сочетание шага интегрирования и радиуса обрезки потенциала, обеспечивающее максимальную скорость расчета при сохранении значений параметров нелинейной динамики кристаллической решетки.

Ключевые слова: динамика кристаллической решетки, молекулярная динамика, детерминированный хаос, самоорганизация.

ВВЕДЕНИЕ

Метод молекулярной динамики позволяет исследовать процессы самоорганизации на наноуровне. Однако классические методики — молекулярно-динамическое моделирование микроканонического и канонического ансамблей — сталкиваются с рядом трудностей, обусловленных особенностями самоорганизации.

Процессы самоорганизации протекают в сильно неравновесных условиях, когда в межатомном взаимодействии особую роль играет ангармонизм колебания атомов. Динамика решетки становится нелинейной, реализуются условия возникновения детерминированного хаоса. В работах [1—4] установлено, что при этом возникают особые состояния согласованного движения атомов. Они приводят к формированию наноразмерных областей кристалла, обладающих повышенной температурой, а также гетерофазных флуктуаций. Как показано в работе [5], наблюдаемые при молекулярно-динамическом моделировании проявления нелинейных свойств в динамике решетки, в частности, ляпуновская неустойчивость траекторий колебания атомов, вызваны не артефактами моделирования, а физикой поведения реальных объектов.

Особенности реальной динамики колебания атомов в условиях самоорганизации не могут не отразиться на методике молекулярно-динамического моделирования. Результаты моделирования, отвечающие одинаковым (в пределах точности вычислительного эксперимента) начальным условиям, но при этом существенно отличающиеся по своим макроскопическим параметрам, в случае классических методик признаются недостоверными. В случае режима детерминированного хаоса такие результаты не свидетельствуют о недостоверности, поскольку для детерминированного хаоса характерна сильная чувствительность к начальным условиям, а также множественность сценариев поведения. С другой стороны, выбор параметров численной схемы моделирования, таких как способ численного интегрирования, шаг интегрирования, радиус обрезки потенциала межчастичного взаимодействия, способ термализации атомов, оказывает существенное влияние на результаты моделирования и может исказить их.

Цель работы — разработка методики идентификации и параметризации режима детерминированного хаоса в динамике кристаллической решетки при молекулярно-динамическом моделировании

процессов самоорганизации для оптимизации параметров и оценки достоверности результатов моделирования.

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Для введения параметров, способных идентифицировать режим детерминированного хаоса в динамике кристаллической решетки, моделировался трехмерный аргон в гранецентрированной решетке размером $10 \times 10 \times 10$ элементарных ячеек с периодическими граничными условиями. Использовался потенциал взаимодействия Леннарда — Джонса:

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где $\epsilon = 1.67 \cdot 10^{-21}$ Дж, $r_0 = 3.405$ Å.

Для интегрирования уравнений движения использовался алгоритм Верле в скоростной форме.

В начальный момент времени положения атомов задавались в узлах кристаллической решетки (состояние с минимальной потенциальной энергией). Необходимая температура достигалась методом выбора случайных скоростей с нулевым суммарным импульсом и средним значением по каждой координате $v_i = \sqrt{2 \frac{kT}{m}}$, учитывающим дальнейшее перераспределение между кинетической и потенциальной составляющими. Такой метод задания температуры позволяет обходиться без перенормировок скоростей атомов в процессе вычисления, которые искажают нелинейные эффекты в системе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения влияния погрешностей численной схемы на результаты молекулярно-

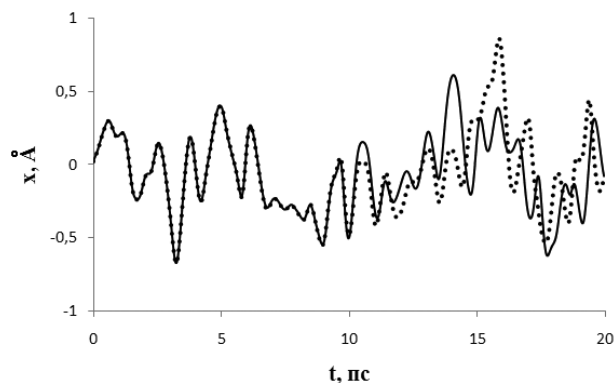


Рис. 1. Разбегание траекторий колебания атомов аргона при одинаковых начальных условиях моделирования и различных значениях шага интегрирования

динамического моделирования анализировались траектории движения атомов при значениях шага интегрирования 0.010 пс и 0.005 пс.

Как показано на рис.1 изначально траектории атомов совпадают с высокой точностью, но с течением времени разбегаются в среднем на величину:

$$\Delta r(t) = \frac{1}{N} \times \sqrt{\sum_{i=1}^N (x_{i1}(t) - x_{i2}(t))^2 + (y_{i1}(t) - y_{i2}(t))^2 + (z_{i1}(t) - z_{i2}(t))^2}, \quad (2)$$

где N — общее количество атомов в моделируемой системе; $x_{i1}(t), y_{i1}(t), z_{i1}(t)$ — координаты атома i в момент времени t , рассчитанные при шаге интегрирования Δt_1 ; $x_{i2}(t), y_{i2}(t), z_{i2}(t)$ — координаты атома i в момент времени t , рассчитанные при шаге интегрирования Δt_2 .

Величина Δr — среднее по системе разбегание траекторий, рассчитанных при различных значениях шага интегрирования, — имеет экспоненциальную зависимость от времени интегрирования (рис. 2). Это характерно для нелинейных систем в режиме детерминированного хаоса, который и характеризуется тем, что малое расхождение начальных условий приводит к экспоненциальному разбеганию траекторий. В данном случае расхождение начальных условий обеспечивается изменением погрешности численной схемы при изменении шага интегрирования.

Использование экспоненциальной зависимости:

$$\Delta r(t) = C \cdot \exp(\lambda t) \quad (3)$$

для параметризации процесса разбегания траекторий, рассчитанных при различных значениях Δt , позволяет ввести два параметра. Коэффициент C характеризует погрешность выбранной численной схемы. Показатель λ определяется степенью отклонения межчастичного взаимодействия от гар-

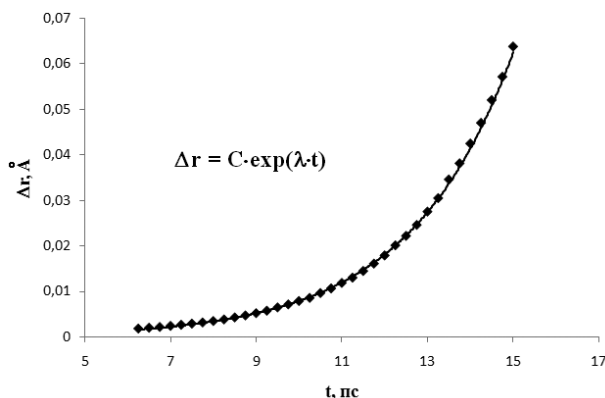


Рис. 2. Экспоненциальный характер разбегания траекторий колебания атомов аргона при молекулярно-динамическом моделировании

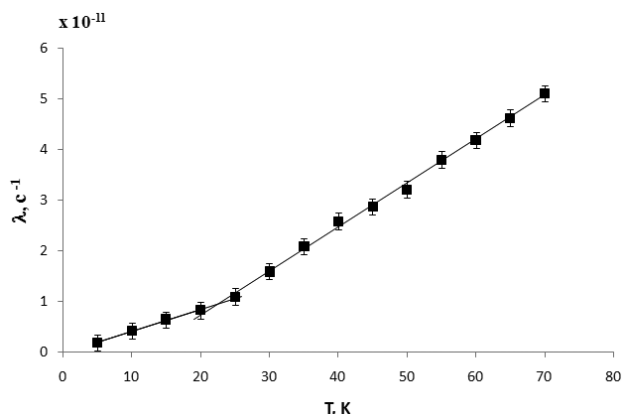


Рис. 3. Двухуровневый характер температурной зависимости показателя устойчивости динамики колебания атомов аргона

монического приближения и характеризует физические особенности моделируемой системы. При любых значениях параметров численной схемы, обеспечивающих достоверные результаты, величина показателя λ должна оставаться постоянной при постоянных физических параметрах системы. Таким образом, для оптимизации численной схемы может быть использован коэффициент C , а для контроля за достоверностью результатов моделирования — показатель λ .

При молекулярно-динамическом моделировании физические параметры системы подвержены сильным флуктуациям в силу конечного числа частиц в моделируемой системе. Поэтому для практического применения показателя λ необходимо сопоставить влияние, которое оказывает на величину λ изменение физических параметров системы (прежде всего, температуры), и влияние, которое оказывает выход параметров численной схемы из диапазона, обеспечивающего достоверные результаты.

Для того чтобы оценить влияние флуктуаций кинетической энергии в системе на величину показателя λ был проведен расчет температурной зависимости $\lambda(T)$. Расчет проводился при постоянном объеме, для каждой температуры выполнялось пять расчетов, по которым вычислялось среднее значение показателя λ (рис. 3). Экспоненциальный показатель с высокой точностью описывается линейной зависимостью с одной точкой перегиба при $T \sim 25$ К (при которой усиливается влияние на динамику системы той части потенциала (1), которая наиболее сильно отклоняется от гармонического приближения).

Относительно небольшая величина доверительного интервала, полученная для зависимости $\lambda(T)$, показывает, что изменение температуры в

системе в целом оказывает значительно большее влияние на показатель устойчивости, чем флуктуации, вызванные различием начальных условий системы. Это позволяет использовать показатель λ при оптимизации параметров молекулярно-динамического моделирования для контроля достоверности получаемых результатов.

Одним из основных параметров, определяющих скорость вычисления, является радиус обрезки потенциала r_c . Анализ влияния радиуса обрезки потенциала на показатель λ производился для значений $r_c = 2 \cdot r_0 \dots 12 \cdot r_0$ и контрольного расчета без обрезки потенциала. При каждом значении r_c производилось 5 численных экспериментов с различными начальными условиями.

Для зависимости $\lambda(r_c)$ характерно существование двух сценариев изменения показателя λ при переходе r_c в область значений, соответствующих недостоверным результатам моделирования. Один сценарий сопровождается уменьшением λ при $r_c < 4 \cdot r_0$, второй — ростом λ (рис. 4).

Зависимость $\lambda(r_c)$ может быть разделена на два участка. При $6 \cdot r_0 < r_c < \infty$ изменение λ пренебрежимо мало по сравнению с величиной доверительного интервала. На этом участке наблюдается заметное увеличение скорости изменения λ с уменьшением r_c при $r_c = 10 \cdot r_0$ (вставки на рис. 4). Именно это значение радиуса обрезки потенциала (1) можно рекомендовать как значение, которое не оказывает существенного влияния на режим существования нелинейной динамической системы. На участке $r_c < 6 \cdot r_0$ происходит сильное изменение параметра λ , поэтому значения $r_c < 6 \cdot r_0$ не обеспечивают достоверность результатов моделирования.

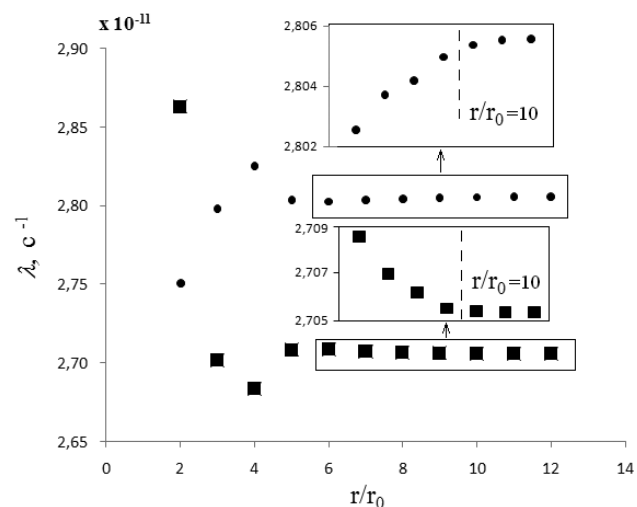


Рис. 4. Два сценария влияния радиуса обрезки потенциала на величину показателя устойчивости динамики колебания атомов аргона

Другой важный параметр, определяющий скорость расчета, — шаг интегрирования Δt . Зависимость $\lambda(\Delta t)$ имеет сложный характер: до $\Delta t_{кр} = 0.008$ пс λ растет с уменьшением Δt , после чего остается примерно на одном уровне (рис. 5а). Значительное изменение показателя λ свидетельствует о том, что изменение временного шага приводит к смене режима детерминированного хаоса в системе. Для получения стабильных результатов нужно выбирать временной шаг, при котором показатель устойчивости остается постоянным с высокой точностью.

Коэффициент C , определяющий погрешность численной схемы, имеет параболическую зависимость от шага интегрирования (рис. 5б). Для задач, в которых время разбегания траектории играет важную роль, зависимость $C(\Delta t)$ может быть использована для оценки необходимого значения Δt . В случае, когда время разбегания не играет существенной роли, можно выбрать любое удобное значение $\Delta t < \Delta t_{кр}$.

Таким образом, для оптимизации параметров численной схемы молекулярно-динамического моделирования и контроля достоверности полученных результатов предлагается следующая методика:

Проведение парных численных экспериментов с одинаковыми начальными условиями и различными значениями шага интегрирования для оценки параметров разбегания траекторий колебания атомов C и λ ;

Расчет зависимости $\lambda(T)(\lambda(P), \lambda(V))$ для определения допустимой величины погрешности показателя $\lambda(\Delta\lambda_{th})$, обусловленной физическими факторами — точностью задания начальных условий (температуры, давления, объема) и флуктуациями в моделируемой системе;

Поиск участков зависимостей $\lambda(\Delta t)$, $\lambda(r_c)$ и т.д., для которых изменение величины λ превышает $\Delta\lambda_{th}$. Найденные значения параметров соответствуют недостоверным результатам моделирования и считаются некорректными;

Среди параметров моделирования, которые принимаются корректными, выбираются оптимальные с использованием зависимостей $C(\Delta t)$, $C(r_c)$ и т.д.

Результаты работы важны для моделирования многих технологических процессов нанотехнологий — от наноструктурирования при пластической деформации до формирования наносистем в плазме газового разряда. Разработанная методика позволяет обеспечить максимальную скорость расчета и одновременно контролировать достоверность полученных результатов, даже когда моделируемая система находится в режиме самоорганизации.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 годы», ГК №16.513.11.3014 от 8 апреля 2011 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khait Y. L.* // Phys. Stat. Sol (b). 1985. V. 131. P. 17—22.
2. *Кацнельсон М. И., Трефилов А. В.* // ФММ. 1987. Т. 64. № 4. С. 629—642.
3. *Bityutskaya L. A., Mashkina E. S.* // Phase Transitions. 2000. V. 71. P. 317—330.
4. *Шебанов А. Н., Богатилов Е. В., Битюцкая Л. А. и др.* // Нелинейный мир. 2010. № 11. С. 703—708.
5. *Норман Г. Э., Стегайлов В. В.* // Вестник Харьковского университета. Серия Химия. 2009. № 870. С. 11—52.

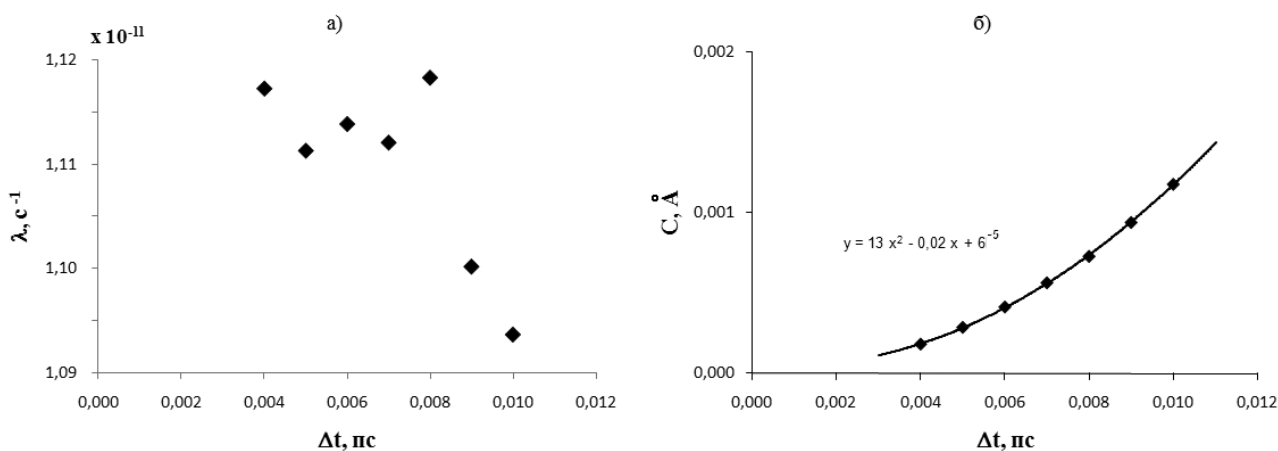


Рис. 5. Выбор шага интегрирования при молекулярно-динамическом моделировании на основе анализа разбегания траекторий колебания атомов: *а* — пороговый характер изменения показателя устойчивости при изменении шага интегрирования; *б* — параболический характер зависимости $C(\Delta t)$

Шебанов Александр Николаевич — ассистент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

Богатиков Евгений Васильевич — к.ф.-м.н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет, старший научный сотрудник, ООО «Росбиоквант»; тел.: (473) 220-8481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

Shebanov Alexander N. —the assistant of chair of physic of semiconductor and microelectronics, Voronezh State University; tel.: (4732) 208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

Bogatikov Eugenie V. — PhD (physical and mathematical sciences), assistant professor of the chair of physic of semiconductor and microelectronics, Voronezh State University, senior staff scientist, «Rosbiokvant» Ltd.; tel.: (473) 220-8481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

© 2011 Фам Тхи Хаи Мьен, В. Г. Ключев, Нгуен Тхи Ким Чунг

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

Поступила в редакцию 11.01.2011 г.

Аннотация. С помощью технологии, основанной на золь-гель методе, синтезированы нанокристаллы сульфида кадмия размером 4—6 нм. В спектрах поглощения и люминесценции четко проявляется квантоворазмерный эффект. С уменьшением размера нанокристаллов спектры люминесценции смещаются в коротковолновую область и их полуширина уменьшается от 160 нм до 120 нм. Спектры люминесценции представляют собой широкие полосы в области спектра от 450 нм до 800 нм. Применение водного раствора CdBr_2 позволило получить нанокристаллы сульфида кадмия, обладающие квантовым выходом люминесценции превышающим квантовый выход такого хорошо люминесцирующего вещества как хлорид серебра. Благодаря высокому квантовому выходу люминесценции удалось оценить распределение плотности электронных состояний в запрещенной зоне полученных нанокристаллов сульфида кадмия, которая по форме мало отличается от такого распределения для массивных кристаллов CdS .

Ключевые слова: нанокристаллы, сульфид кадмия, спектр поглощения, спектр люминесценции, плотность состояний, квантоворазмерный эффект.

ВВЕДЕНИЕ

Оптика наноразмерных кристаллических систем, имеющих интенсивную люминесценцию, — интенсивно развивающаяся область физики. Это обусловлено, с одной стороны, возможностью использования оптических и люминесцентных методов для исследования электронной структуры и свойств нанокристаллов, а, с другой, — перспективой применения их в различных излучающих устройствах, в системах антистоксового преобразования энергии излучения и т. д. Не менее важной задачей является совершенствование технологии получения нанокристаллов с высоким квантовым выходом люминесценции.

В данной работе представлены результаты применения золь-гель технологии для синтеза нанокристаллов сульфида кадмия с интенсивной люминесценцией размером 4—6 нм.

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ CdS

Нанокристаллы (НК) CdS получены по методу золь-гель технологии. С помощью двухканального насоса вливали водные растворы соли кадмия CdBr_2 и сульфида натрия Na_2S при эквимольном соотношении в водный желатиновый раствор. Синтез проводился при температуре 40 °С и скорости перемешивания равной 300 об/мин. После

синтеза готовый раствор охлаждали до комнатной температуры. Получившийся студень измельчали и промывали от остаточных продуктов реакции в холодной дистиллированной воде. Затем получившийся гель расплавляли при 40 °С и наносили на стеклянные пластинки.

При синтезе образцов НК CdS с различными концентрациями кристалла по желатине варьировалась концентрация реагентов, а следовательно, конечная масса НК CdS , диспергированных в желатиновой матрице. Получена серия из четырех образцов НК CdS с концентрациями сульфида кадмия относительно желатины 1,25 %, 2,5 %, 10 % и 20 %, которые для удобства мы обозначим № 1, № 2, № 3, № 4 соответственно.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Измерения спектров поглощения проводились с помощью спектрофотометра Shimadzu BioSpecmini, который позволяет измерять спектры поглощения в диапазоне от 190 до 1100 нм при комнатной температуре.

На рис. 1 представлены нормированные спектры поглощения образцов НК CdS (кривые 1—4) и монокристалла (МК) CdS (кривая 5). Видно, что край фундаментального поглощения всех образцов НК CdS сдвинут в коротковолновую область от-

носителем края поглощения МН CdS. Причем, при уменьшении концентрации сульфида кадмия относительно желатины от 20 % до 1,25 % край поглощения также сдвигается в коротковолновую сторону, т.е. в сторону большей энергии поглощения.

По спектру поглощения можно оценить ширину запрещенной зоны E_g кристалла CdS [2]. Такие оценки проведены на основе анализа зависимости квадрата оптической плотности от энергии поглощаемых квантов $D^2(E)$. Пересечения продолжений прямолинейных участков спектров поглощения, представленных на рис. 1, с осью E определяют величины запрещенных зон соответствующих НК CdS. В табл. 1 представлены значения E_g образцов НК CdS. Видно, что эти величины больше ширины запрещенной зоны массивного кристалла CdS равной 2,4 эВ [3]. В этом проявляется эффект размерного квантования для НК CdS.

Зависимость ширины запрещенной зоны от размера кристалла представлена на рис. 2.

Средний радиус частиц оценен из спектров поглощения в приближении сильного конфайнмента по формуле [4]:

$$E_g = E_{g0} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2},$$

где E_{g0} — ширина запрещенной зоны массивного кристалла CdS, E_g — ширина запрещенной зоны НК CdS, \hbar — постоянная Планка, R — радиус ча-

Таблица 1. Ширина запрещенной зоны и размер НК CdS

Образцы	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
E_g , эВ	3,02	2,98	2,77	2,66
d , нм	3,97	4,1	5,1	6,1

стицы CdS, $\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$, $m_e = 0,21 m$ и $m_h = 0,8 m$ — эффективные массы электронов и дырок в CdS [5], m — масса электрона.

Оценки радиусов НК CdS, проведенные по формулам, приведенным в работе [6], дают аналогичные величины.

В результате получены значения диаметров (размеров) НК CdS с различными концентрациями реагентов при синтезе, которые приведены в табл. 1.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НК CdS

Исследование фотолюминесценции НК CdS проводилось с помощью автоматического спектрометра — люминесцентного комплекса, описание которого представлено в работе [7]. Образцы возбуждались светодиодом с длиной волны 380 нм при температурах 77 К и 300 К.

В спектрах люминесценции исследуемых образцов наблюдались широкие полосы в области спектра от 450 нм до 800 нм (рис. 3).

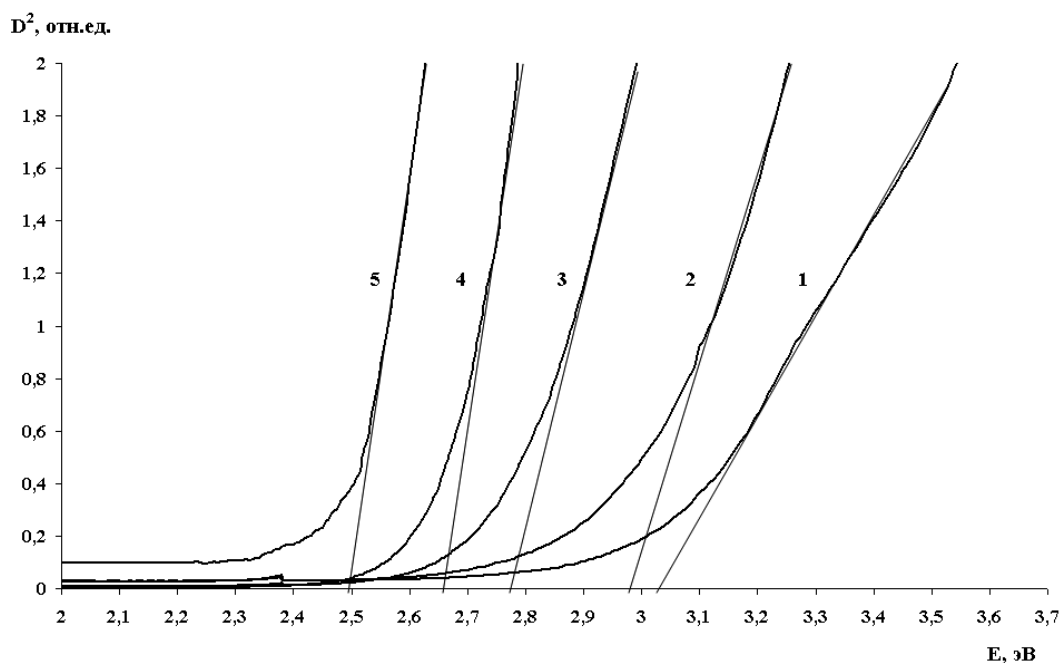


Рис. 1. Спектры поглощения CdS: образец № 1 (кривая 1), образец № 2 (2), образец № 3 (3), образец № 4 (4), монокристалл CdS (кривая 5) [1]

Из рис. 3 видно, что при уменьшении размера НК CdS от 6 нм (кривая 4) до 4 нм (кривая 1) спектры люминесценции сдвигаются в коротковолновую область. При этом полуширина спектров уменьшается со 160 нм до 120 нм. Экситонной полосы люминесценции, характерной для массивных кристаллов сульфида кадмия, для данных нанокристаллов не наблюдается.

При уменьшении температуры измерения от 300 К до 77 К как форма спектров, так и положение максимумов почти не меняются. При этом интен-

сивность люминесценции увеличивается в 5—20 раз в зависимости от размеров НК CdS.

ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ В ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЕ НК CdS

Для изучения глубоких локальных электронных состояний в запрещенной зоне кристаллов, имеющих интенсивную люминесценцию, применяется метод фотостимулированной вспышки люминесценции (ФСВЛ) [8]. В этом методе экспериментально измеряемой величиной являет-

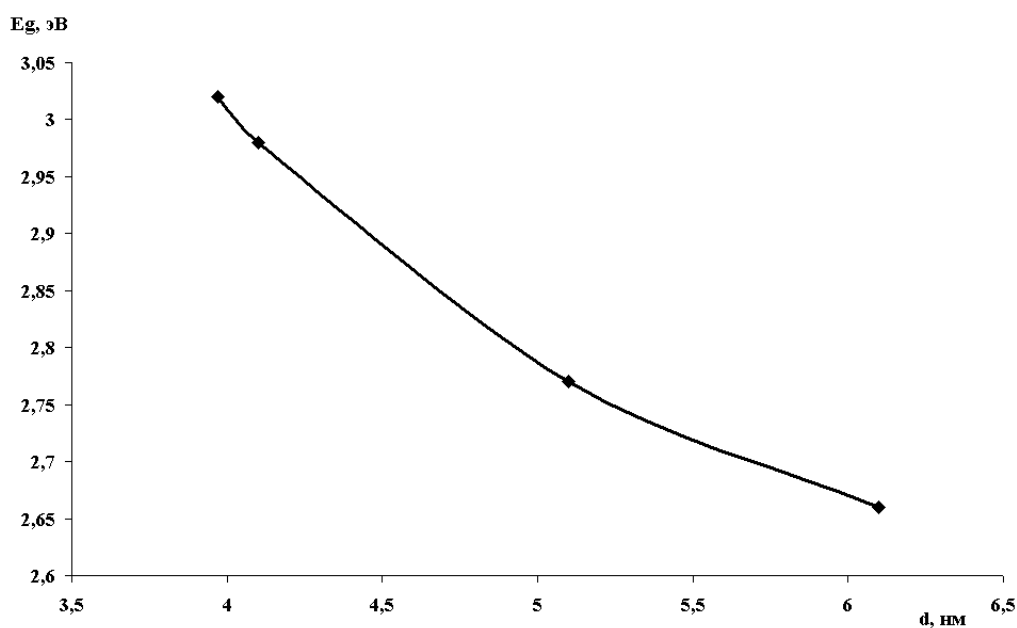


Рис. 2. Зависимость ширины запрещенной зоны НК CdS от их размера

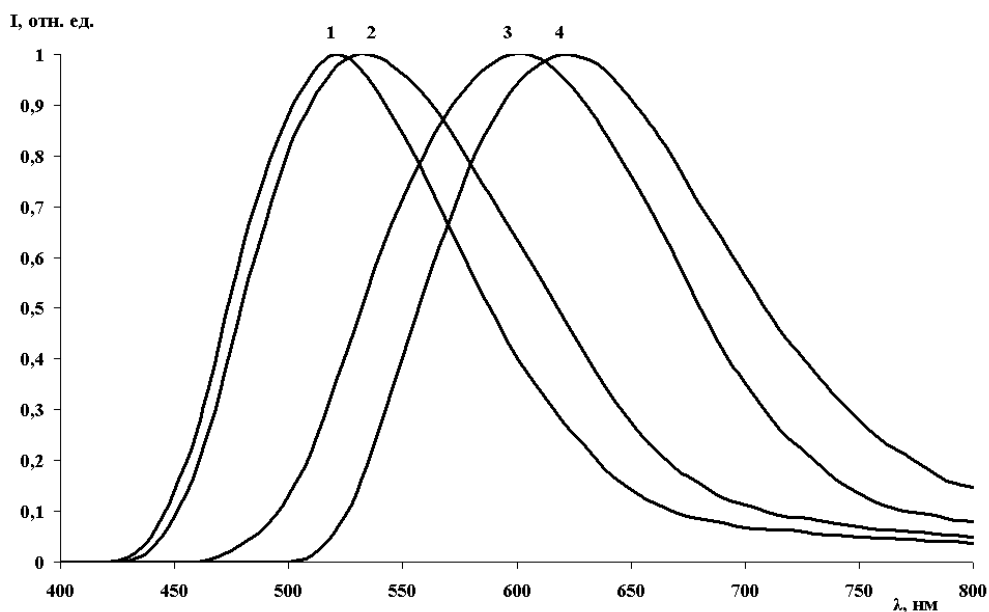


Рис. 3. Нормированные спектры люминесценции НК CdS при 77 К: образец № 1 (кривая 1), образец № 2 (2), образец № 3 (3), образец № 4 (4)

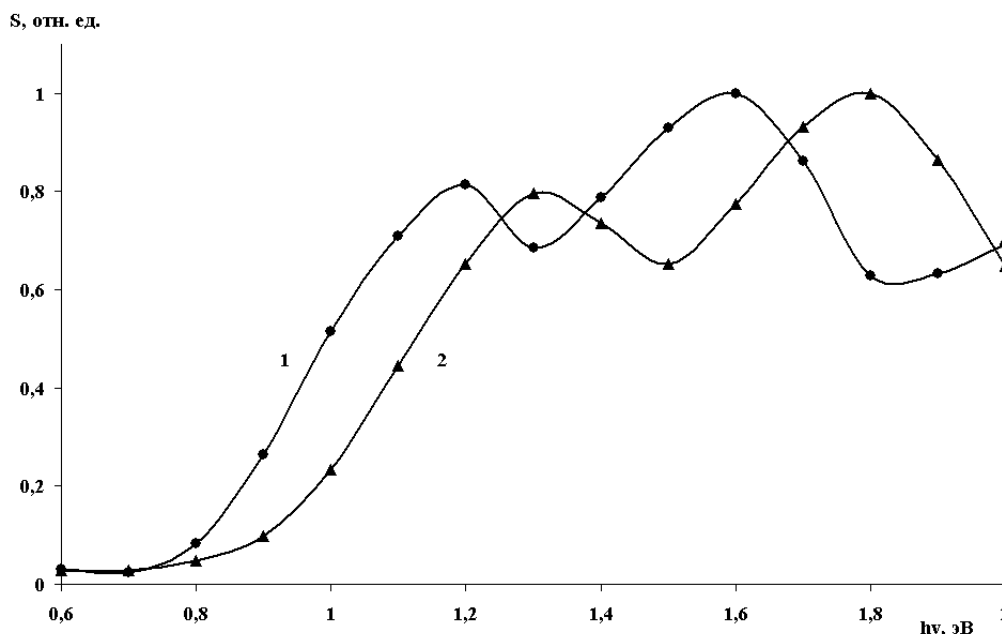


Рис. 4. Спектры стимуляции ФСВЛ для НК CdS образца № 3 (кривая 1) и для микрокристалла CdS (кривая 2) [9]

ся так называемая высвеченная светосумма вспышки люминесценции $S(h\nu)$. Здесь $h\nu$ — энергия квантов излучения, стимулирующего ФСВЛ. Зависимость $S(h\nu)$, называемая спектром стимуляции вспышки люминесценции, отражает распределение плотности электронных состояний в запрещенной зоне кристалла при отсчете энергетической глубины равной $h\nu$ от дна зоны проводимости.

В качестве примера на рис. 4 представлена зависимость светосуммы вспышки люминесценции от энергии квантов стимулирующих вспышку для образца № 3. Видно, что кривая $S(h\nu)$ имеет 2 максимума: для $h\nu = 1,2$ эВ и $h\nu = 1,6$ эВ.

Из рис. 4 видно, что характер распределения глубоких электронных состояний в запрещенной зоне нанокристаллов CdS аналогичен такому распределению для крупных кристаллов [9].

ВЫВОДЫ

С помощью технологии, основанной на золь-гель методе, синтезированы нанокристаллы сульфида кадмия размером 4—6 нм. В спектрах поглощения и люминесценции четко проявляется квантоворазмерный эффект. С уменьшением размера нанокристаллов спектры люминесценции смещаются в коротковолновую область и их полуширина уменьшается от 160 нм до 120 нм. Спектры люминесценции представляют собой широкие полосы в области спектра от 450 нм до 800 нм. Применение водного раствора CdBr_2 позволило

получить нанокристаллы сульфида кадмия, обладающие квантовым выходом люминесценции превышающим квантовый выход такого хорошо люминесцирующего вещества как хлорид серебра. Благодаря высокому квантовому выходу люминесценции удалось оценить распределение плотности электронных состояний в запрещенной зоне полученных нанокристаллов сульфида кадмия, которая по форме мало отличается от такого распределения для массивных кристаллов CdS.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parinda V., Praveen T., Pushan A., Singh B.P., Rajarshi B. // Journal Physics: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 281—286.
2. Куреев П. С. Физика полупроводников. М.: Высшая школа, 1969. 290 с.
3. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М.: Издат-во иностран. лит-ры, 1962. 558 с.
4. Эфрос Ал. Л., Эфрос А. Л. // Физика и техника полупроводников. 1982. Т. 16. № 7. С. 1209—1214.
5. Wang J., Herron N. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 2. P. 525—532.
6. Kirti Vishwakarma, O. P. Vishwakarma // Int. Journ. of Nanotechnology and Applications. 2010. V. 4. № 1. P. 13—19.
7. M. S. Smirnov, O. V. Ovchinnikov, E. A. Kosyakova [etc.] // Physica B. 2009. № 404. P. 5013.
8. Latyshev A. N. // J. Inf. Record. Material. 1996. V. 22. P. 339.
9. Клюев В. Г. Дисс. докт. физ.мат. наук. Воронеж: ВГУ, 1998. 323 с.

Клюев Виктор Григорьевич — профессор, физический факультет, Воронежский госуниверситет; тел.: (919) 232-0338, e-mail: vgklyuev@rambler.ru

Фам Тхи Хай Мьен — аспирант, физический факультет, Воронежский госуниверситет; e-mail: phamhaimien@yahoo.com

Нгуен Тхи Ким Чунг — аспирант, физический факультет, Воронежский госуниверситет; e-mail: kimchung142@yahoo.com

Klyuev Viktor G. — professor, Physical department, Voronezh State University, tel.: (919) 232-0338, e-mail: vgklyuev@rambler.ru

Pham Thi Hai Mien — post-graduate student, Physical department, Voronezh State University, e-mail: phamhaimien@yahoo.com

Nguyen Thi Kim Chung — post-graduate student, Physical department, Voronezh State University, e-mail: kimchung142@yahoo.com