

STRUCTURE AND PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF SnO₂ NANOWIRES SYNTHESIZED FROM SnO POWDER

© 2009 E. P. Domashevskaya¹, N. M. A. Hadia^{1,2}, S. V. Ryabtsev¹, P. V. Seredin¹

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

² Department of physics, Faculty of Science, Sohag University, 82524-Sohag, Egypt

Received to editor 22.11.2008

Abstract. One-dimensional (1D) SnO₂ nanowires were synthesized from SnO powder by heat treatment of SnO powder under Ar gas flow at atmospheric pressure, with the next annealing on the air at 1000° C. The morphology and microstructure of the single crystalline SnO₂ nanowires are characterized by means of the X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The band gaps of the products are ~ (3.42—3.78 eV) determined from UV/visible absorption spectral results. The SnO₂ nanowires show stable photoluminescence (PL) with one emission peak centred at around ~ 2.00 eV.

Keywords: Nanowires, SnO, SnO₂, structure, photoluminescence and optical.

INTRODUCTION

During recent decades, nanostructured materials have received considerable attention from the scientific and engineering communities [1]. These structures exhibit distinct properties from those of bulk materials due to their small size and large surface-to-volume ratios, and accordingly, nanostructured materials have emerged as promising candidates for realizing nanoscale electronic, optical, and mechanical devices with enhanced performance. Among them, one-dimensional (1D) nanomaterials, such as nanowires, nanotubes and nanobelts can function as both nanoscale device elements and interconnects while keeping unique properties due to size confinement in the radial direction [2]. Therefore, 1D nanostructures, in particular, semiconductor 1D nanostructures have been successfully synthesized by various methods such as thermal evaporation [3], chemical vapor deposition [4], laser ablation [5], template [6], and sol-gel [7] techniques. Their optical, electronic, and magnetic properties as well as their potential use in various applications have also been extensively investigated.

Nanocrystals emerged earlier than 1D nanostructures, partly due to the fact that they are readily generated via various experimental methods. These manufacturing methods include: melt crystallization, chemical vapor deposition (CVD), laser, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), hydrothermal processes and others [8]. Nanocrystals have wide

application in the electronic, optical, mechanical, magnetic, and sensing materials fields [9].

SnO₂, an *n*-type wide band gap ($E_g = 3.6$ eV, at 300 K) semiconductor with appreciable degree of ionicity, is attractive for potential applications in gas sensors [10], catalyst supports [11], and transparent conducting electrodes [12]. Recently, a series of SnO₂ nanobelts, nanowires, and nanocrystals have been synthesized and investigated [13]. However, systematic comparisons and investigations of the relationship between microstructures and properties of the above different morphologies and optical properties are of 1D SnO₂ nanostructures are still unclear [14].

Optical measurements such as optical band gap and photoluminescence (PL) are very useful for the determination of the structure, defects, and impurities in these nanostructures, and there have been several reports on the optical band gap and luminescence of 1D SnO₂ nanostructures at room temperature [15] showing emission in the range 2.00—3.10 eV. The luminescence is generally believed to stem from defects such as tin interstitials, dangling bonds, or oxygen vacancies. However, direct proof that such defects are incorporated in the luminescence centre has not yet been given.

In this paper, the morphological, structural, optical properties and photoluminescence (PL) of quasi-one-dimensional (1D) SnO₂ nanowires were synthesized from SnO powder by heat treatment of SnO powder under Ar gas flow at atmospheric pressure, with the

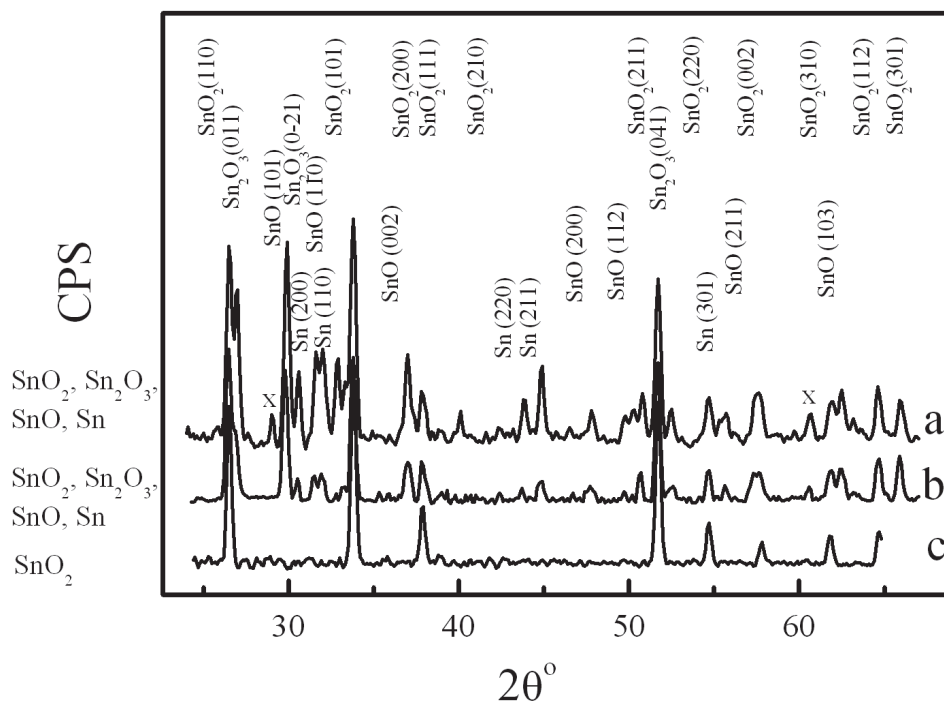


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the (sample *a* with the “gray color”), (sample *b* with the “white color”) and (sample *c* is the *b*, annealed at 1000°C).

next annealing on the air at 1000°C are presented as a function of the preparation samples and the temperature of annealing. The experimental details have already been described by [16].

EXPERIMENTAL TECHNIQUE

In our materials synthesis, a 100 cm long horizontal quartz tube with an inner diameter of 50 mm open on one side was mounted inside a high-temperature quartz tube furnace. 99.99 % pure SnO powders were placed in an alumina boat positioned at the centre of the quartz tube. The temperature in the furnace was rapidly ramped up to 1050–1100°C kept for 90 min. During the process, a constant flow of Ar (99.99 %) at a rate of 50 sccm was maintained. The morphology and crystal structure of the synthesized nanostructures were characterized by x-ray diffraction (XRD) using a DRON 4 utilizing Cu K α radiation, scanning electron microscopy (SEM) employing a JSM-6380LV. UV/visible absorption measurements were carried out on the SnO₂ nanowires using a spectrophotometer (UV-210A, Shimadzu) in a range between 90 and 900 nm. The Photoluminescence (PL) spectra were using for excitation a 337 nm ILGI 503 N2 laser.

RESULTS AND DISCUSSION

In beginning must be observed that, Samples prepared in gas-transport synthesis, had various color. In

the sample (a) of “gray color” are present the larger drops (droplets) of metal tin on the ends of crystals. These drops will lend gray color to sample. Diffractogram acknowledge it. In the sample (b) of the “white color” of such metal drops on the ends of crystals few or they item much less size. “Gray” and “white” samples were received in the various conditions of synthesis, but the sample (c) is the same the sample (b) of the “white color” but heat treatment at the temperature 1000°C.

The structure and phase of the three samples as revealed by XRD are depicted in figure 1. Both samples (a and b) possess the same structure that can be indexed to a pure rutile phases SnO₂, Sn₂O₃, SnO and Sn but sample (c) possess the structure that can be indexed to a pure rutile phase SnO₂ with lattice constants of $a = 4.738 \text{ \AA}$ and $c = 3.189 \text{ \AA}$. Figure 2 show typical scanning electron microscopy (SEM) images of the synthesized product. It indicated that the SnO₂ nanowires are long and straight, and the surface is pure enough. The cross-section size crystallite $\sim 100 \text{ nm}$, the attitude cross-section to the longitudinal size $\sim 1000 \text{ Micro}$ drops of tin on the ends crystallite testify to the mechanism of their growth of pairs-metals-crystals.

It is well known that SnO₂ is a degenerate semiconductor with band gap energy (E_g) in the range of 3.4–4.6 eV [17]. This scatter in band gap energy (E_g) of SnO₂ may be due to varied extent of non-stoichi-

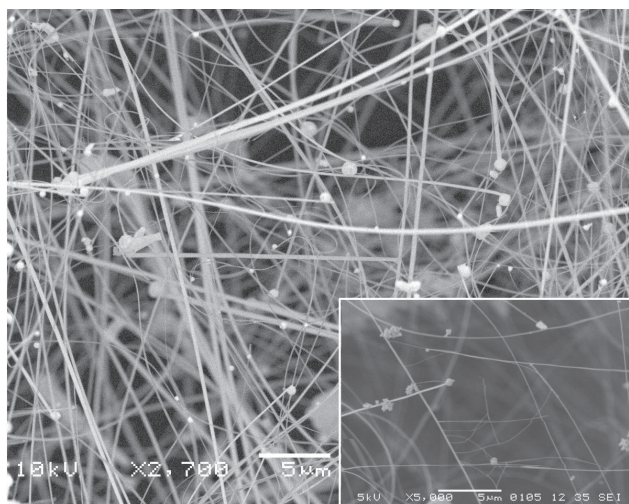


Fig. 2. Scanning electron microscopy (SEM) image of the synthesized SnO₂ nanowires.

ometry of the deposited layers. The dependency of the band gap energy on the carrier concentration has been explicitly given in the literature [18]. It has been

apprehended that band gap energy increases linearly with the increase in carrier concentration to the power 2/3. High-energy shift of an absorption edge is generally expected for nanocrystalline materials. In order to confirm this, absorption spectra were acquired from the SnO₂ nanowires, and the results are depicted in figure 3 (a) and 3 (b). The optical transition of SnO₂ crystals is known to be a direct type [18]. In this case, the absorption coefficient α is expressed as $\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_g)^{1/2}/h\nu$ [19]. Plots of $(\alpha(h\nu))^2$ versus $h\nu$ can be derived from the data in figure 3. The intercept of the tangent to the plot gives a good approximation of the band gap energy of the direct band gap materials. This is ~3.42 eV for the sample (a) and ~3.78 eV for the samples (b) and (c), as shown in the inset of figure 3(b); both of which are larger than the value of 3.62 eV for bulk SnO₂ due to the quantum size effect [20]. In addition, the larger band gap of the samples (b) and (c) than that of the sample (a) also agrees well with their observed from X-ray examinations.

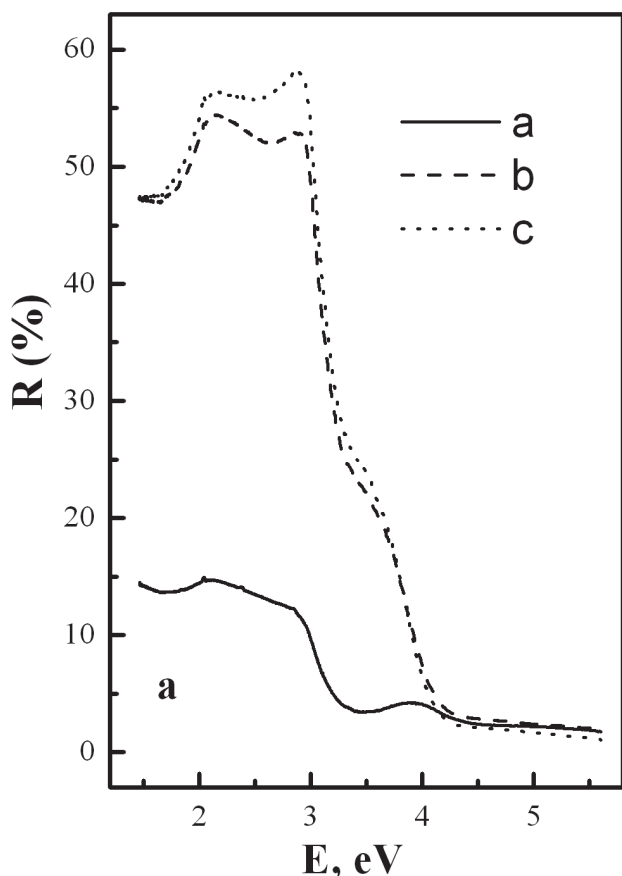


Fig. 3a. Spectral variations of Reflectance (R) for SnO₂ nanowires for the (sample a with the “gray color”), (sample b with the “white color”) and (sample c annealed at 1000° C).

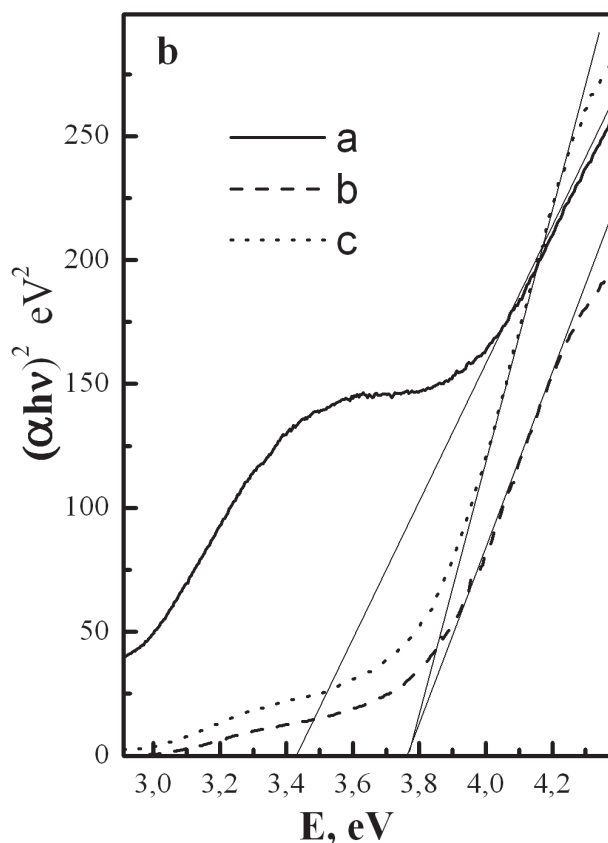


Fig. 3b. $(\alpha(h\nu))^2$ versus photon energy curve for SnO₂ nanowires for the (sample a with the “gray color”), (sample b with the “white color”) and (sample c annealed at 1000° C).

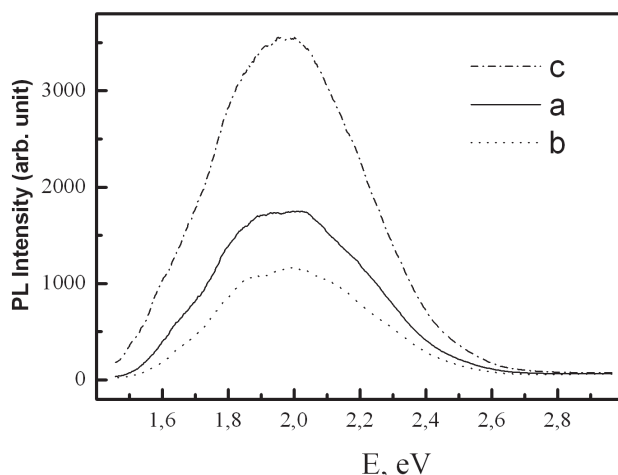


Fig. 4. Photoluminescence (PL) spectra of the SnO₂ nanowires for the (sample a with the “gray color”), (sample b with the “white color”) and (sample c annealed at 1000° C).

Figure. 4 shows the variation of photoluminescence emission intensity of tin oxide nanowires as a function of samples preparations and the temperature. In all the cases, a strong green emission band was observed around ~ 591 nm with an energy gap of 2.00 eV. This emission is attributed to the crystal defects or the electron transition mediated by defect levels such as oxygen vacancies, tin interstitials and so on in the band gap during the growth. Generally, oxygen vacancies are known to be the most common defects and usually act as radiative centres in luminescence processes. The oxygen vacancies present in three different charge states V_o^0 , V_o^+ and V_o^{++} in the semiconductor oxides [21]. As V_o^0 is a very shallow donor, the most oxygen vacancies will be in their paramagnetic V_o^+ state under flat-band conditions. Hence, the origin of the green emission band in the PL spectrum of SnO₂ nanowires is assigned to the recombination of electrons in the singly occupied oxygen vacancies with photoexcited holes in the valence band [22]. A similar observation was made earlier in the PL spectrum of SnO₂ nanostructural material by Hu et al. [23]. As the calcinations temperature increases to 1000° C, the particle size of tin oxide in nanowires becomes larger and hence a increase in the PL intensity 2.00 in the luminescence spectra can occur resulting from the reductions of both the surface area and concentration of oxygen vacancies.

All this emission peaks can be attributed to the trap emission. It is usually thought that point defects such as oxygen vacancies are in existence [24, 25]. It is suggested that the emission peaks to electron transition

is mediated by defect levels in the band gap, such as oxygen vacancies. In the present SnO₂ nanostructure, the intrinsic defects, such as oxygen vacancies, which act as luminescent centers, can form defect levels located highly in the gap, trapping electrons from the valence band to make a contribution to the luminescence. Generally, oxygen vacancies are known to be the most common defects and usually act as radiative centers in luminescence processes.

SUMMARY

In summary, One-dimensional (1D) SnO₂ nanowires were synthesized from SnO powder by heat treatment of SnO powder under Ar gas flow at atmospheric pressure. The temperature in the furnace was rapidly ramped up to 1050—1100° C kept for 90 min. The optical direct band gap lies in range between 3.42 and 3.78 eV. The microstructures of the SnO₂ nanowires were characterized. The morphology of the products depends on the methods preparations and reaction temperature. The room temperature PL spectra of the SnO₂ nanowires showed a strong green band emission at ~ 591 nm with a band gap of ~ 2.10 eV, which is associated with oxygen vacancies or surface defect states. It is therefore highly promising for use in optoelectronic devices.

REFERENCES

1. Dai H. J., Wong E. W., Lieber C. M. et. al. // Science. 1996. V. 272. P. 523—526.
2. Huang M. H., Mao S., Feick H., Yan H. Q., Wu Y., Kind H. et. al. // Science. 2002. V. 292. P. 183107—1—3.
3. Li Y., Qian L. H., Li W. F., Yang C. N., Ma X. L. et. al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 1897—1899.
4. Li Y., Ma X. L. et. al. // Physica Status Solidi A. 2005. V. 202. P. 2079—2084.
5. Morales A. M., Lieber C. M. et. al. // Science. 1998. V. 279. P. 208—211.
6. Wang W., Li N., Li X. T., Geng W.C., Qiu S. L. et. al. // Mat. Res. Bull. 2006. V. 41. P. 1417—1427.
7. Lei Y., Zhang L. D., Meng G. W., Li G. H., Zhang X. Y., Liang C. H., Chen W., Wang S. X. et. al. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. P. 1125—1127.
8. Wu M. M., Lin G., Chen D. H., Wang G. G., He D., Feng S.H., Xu R. R. et. al. // Chemistry of Materials 2002. V. 14. P. 1974—1980.
9. Liu Z. T., Lee C., Narayanan V., Pei G., Kan E. C. et. al. // IEEE Transaction on electron devices 2002. V. 49. P. 1606—1611.
10. Comini E., Faglia G., Sberveglieri G., Z. W. Pan, Wang Z. L. et. al. // Appl. Phys. Lett. 2002 V. 81. P. 1869—1871.
11. Dazhi W., Shulin W., Jun C., Suyuan Z., Fangqing L. et. al. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 282—287.

12. He Y. S., Campbell J. C., Murphy R. C., Arendt M. F., Swinnea J. S. et. al. // J. Mater. Res. 1993. V. 8. P. 3131—3134.
13. Chen Y. J., Li Q. H., Liang Y. X., Wang T. H., Zhao Q., Yu D. P. et. al. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 5682—5684.
14. Hu J. Q., Ma X. L., Shang N. G., Xie Z. Y., Wong N. B., Lee C. S., Lee S. T. et. al. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 3823—3826.
15. Faglia G., Baratto C., Sberveglieri G., Zha M., Zappettini A., et. al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 11923—11925.
16. C. Zhao Xu, X., Liu S., Wang G. et. al. // Solid State Commun. 2003. V. 125. P. 301—304.
17. Rakshani A. E., Makdisi Y., Ramazanyan H. A. et. al. // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. P. 1049—1055.
18. Frohlich D., Kenkies R. et. al. // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 41. P. 1750—1751.
19. Mills G., Li Z. G., Meisel D. et. al. // J. Phys., Chem. 1988. V. 92. P. 822—830.
20. Brus L., Chem J. et. al. // Phys. 1983. V. 79. P. 5566—5571.
21. Zhzng W. F., Zhang M. S., Yin Z., Chen Q. et. al. // Appl. Phys. B. 2000. V. 70. P. 261—265.
22. Vanheusden K., Warren W. L., Seager C. H., Tallant D. R., Voigt J. A., Gnade B. E. et. al. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 7983—7990.
23. Hu J. Q., Y. Bando, Golberg D. et. al. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 372. P. 758—762.
24. Chiodini N., Paleari A., DiMartino D., Spinolo G. et. al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 1702—1704.
25. Gu F., Wang S. F., Song C. F., Lv M. K., Qi Y. X., Zhou G. J., D. Xu, Yuan D. R. et. al. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 372. P. 451—454.

Домашевская Эвелина Павловна — д.ф.м.н., профессор, Воронежский государственный университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Хадиа Н.М.А. — аспирант, Воронежский государственный университет; e-mail: nomery_abass@yahoo.com

Рябцев Станислав Викторович — к.х.н., Воронежский государственный университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Середин Павел Владимирович — к.ф.-м.н., Воронежский государственный университет; e-mail: paul@phys.vsu.ru

Domashevskaya Evelina. P. — the doctor of physical and mathematical sciences, the professor, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Hadia N. M. A. — post graduate student of Department of physics, Faculty of Science, Sohag University; e-mail: nomery_abass@yahoo.com

Ryabtsev Stanislav V. — candidate of chemical sciences, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Seredin Pavel V. — candidate of physical and mathematical sciences, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF POWDER TIN OXIDE (SnO_x) ANNEALED IN AIR

© 2009 N. M. A. Hadia^{1,2}, S. V. Ryabtsev², E. P. Domashevskaya², P. V. Seredin²

¹ Department of physics, Faculty of Science, Sohag University, 82524-Sohag, Egypt

² Voronezh State University, Universitetskaya pl. 1, 394006, Voronezh, Russia

Received to editors 25.12.2008

Abstract. A series of composite SnO_x materials were prepared by SnO powder heating at different temperatures in air for 2 hr. It was found that SnO with its tetragonal structure could transform into the Sn phase or tetragonal SnO and tetragonal SnO_2 depending on treatment conditions. The influence of heating at different temperatures on properties of the SnO_x has been studied. The dependences of structural and optical properties of SnO_x from temperatures of annealing in air have been investigated. Correlations between the structural and optical properties of the products were found.

Keywords: SnO powder, SnO_2 , temperatures, structural and optical.

1. INTRODUCTION

Tin oxide is of great technological interest as transparent conducting electrodes, IR reflecting heat mirrors, and SnO/Si solar cell devices with high conversion efficiency [1]. Moreover, SnO_2 -based sensor devices have been used as a prototype for detecting reducing and inflammable gases [2]. Tin oxide thin films have been successfully demonstrated as transparent conductors (TC), optical windows for the solar spectrum, stability resistors, touch-sensitive switches, digital displays, light emitting diodes (LEDs), electrochromic displays (ECDs), and many more [3], mainly due to their outstanding properties.

The consensus of the researchers is that for TC, high transmittance ($T\%$) and relatively low electrical resistivity (ρ) is desirable while for applications such as display devices and LEDs, low electrical resistivity is desirable and not high transmittance [4]. These applications rely on itinerant electrons that stem from the ionization of the dopants and enter the conduction band. For ECDs, which hinges on the ability of the material to sustain mixed conduction of ions and electrons, low electrical resistivity is more desirable than high transmittance [5], additionally it is useful to have some water content in the resultant film [4], which plays key role in inducing electrochromic (EC) effect.

It is noticed from the literature survey that the variety of methods of preparation will lead to the layers having different optical and electrical properties, which evokes critical influence of oxygen vacancies, serving as donor in tin oxide films [5]. In principle

physical methods viz. sputtering [3], and thermal evaporation [6], lead to weakly non-stoichiometric tin oxide with co-existence of other insulating phases like SnO, resulting into relatively high resistive films. The range of resistivity in asdeposited SnO_x films typically varies from $6.6 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ to $2.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ [3]. On the other hand chemical methods especially spray pyrolysis technique, lead to strongly non-stoichiometric tin oxide films without co-existence of insulating phases, resulting into comparatively low resistive films [7]. The electrical resistivity in asdeposited SnO_x films typically varies from $1.45 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ to $0.45 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, which is several times less than the films deposited by physical methods. Therefore, it can be concluded that the SnO_x films deposited by spray pyrolysis technique are more susceptible to oxygen deficiencies [8].

We are interested in SnO_x films in connection with the electrochromism. Electrochromic tin oxide films were described recently by Orel et al. [9] and Olivi et al. [10] who prepared their samples by dip-coating and Isidorosson et al. [11] by sputtering and emphasize the importance of various properties that SnO_x should exhibit for attaining pronounced electrochromism. In this investigation, we have employed spray pyrolysis technique for SnO_x thin film deposition and discussed their structural, electrical and optical properties. The deposition has been carried out from aqueous stannic chloride solution, with a postulation that the resultant films may have some water content [11], which would be in turn beneficial for better electrochromic effect.

Several experiments on electrochromism in SnO_x thin films are underway and results will be disseminated elsewhere.

SnO_2 is an n-type semiconductor with an optical band gap of about 3.6 eV. SnO_2 crystallizes in the rutile structure D_{4h}^{14} [12]. In rutile SnO_2 , each atom is surrounded by a distorted octahedron of O atoms with all Sn distances equal to 2.05 Å. In comparison with SnO_2 , the structure and physical properties of SnO have not been extensively investigated. The structure of SnO is layered, similar to that of PbO, with tetragonal structure D_{4h}^7 [12]. In this structure the Sn^{2+} is situated at the apex of a square pyramid with Sn-O distances equal to 2.224 Å and O-Sn-O angles 11.73°. Also, SnO exists in an orthorhombic phase depending on the preparation procedures. The optical band gap is in the range 2.5–3 eV.

The oxidation of tin and in particular the mechanism of the oxidation process from SnO to SnO_2 have been extensively studied using various kinds of preparation techniques [13]. In general, when tin oxide films were deposited on a high temperature substrate by several deposition techniques, since it dissociates in the gaseous SnO and forms oxygen-deficient SnO_x ($x < 2$) films, post-annealing in an O_2 environment should be given. Geurts et al. [14] and Reddy et al. [13] found that the films when annealed reach the final oxidation state either through simple oxidation of SnO (direct transition) or through intermediate oxidation states (indirect transition), namely Sn_2O_3 or Sn_3O_4 , depending on the deposition parameters.

According to most former studies [13], the oxidation from SnO and SnO_2 was carried out without knowledge of the initial oxygen content in as-deposited films and it was reported that the perfect SnO_2 formation could only be attained after above 600° C annealing in O_2 exposure. Therefore the influences of initial composition which intimately depends on deposition parameters, on the oxidation process and crystallization from SnO and SnO_2 were not yet systematically clarified as annealing temperature is increased.

Moreover, many extensive investigations of the oxidation state of tin oxide have been carried out using Auger electron spectroscopy (AES), core-level and valence-band (VB) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ion scattering spectroscopy (ISS), and ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) [15], but quantitative analysis is complicated by the difficulty of preparing standard samples with an accurately known composition, and the modification of surface composition by an incident electron or ion beam.

Detailed analyses of the VB region led to the distinction between SnO and SnO_2 by UPS and VB XPS,

where the presence of the prominent leading peak of a tin 5s-derived origin for SnO and that of an O 2p-derived structure at the lower binding energy side of the VB in SnO_2 uses the characteristic peak to distinguish the SnO and SnO_2 phases [16]. Recently Themlin et al. [17] and Sanjinrs et al. [18] reported that a sizable chemical shift of 0.7 eV was observed between Sn^{2+} (SnO) and Sn^{4+} (SnO_2) by XPS. In a previous report [19], we also found that the chemical shift between Sn^{2+} and Sn^{4+} occurred as much as 1.0 ± 0.02 eV in XPS analyses and $2\sim 4 \pm 1$ eV in AES spectra. However, the chemical shift measured from AES spectra was not reliable because main doublet Auger transitions ($M_5 N_{4,5}, N_{4,5}, M_4 N_{4,5}, N_{4,5}$) in tin oxide were not well resolved.

Since, ultraviolet photoelectron spectroscopy (LIPS) experiments for surface electronic structure of tin oxide were performed only on single crystal SnO_2 (001) and SnO_2 (110) surfaces using synchrotron light and He I UV sources [20]. Cox et al. [21] found unusual band gap emission at the clean SnO_2 crystal surface after Ar^+ bombardment and Themlin et al. [35] also reported that the tin-derived character of the band gap defect states was found in the perturbed SnO_2 (110) surface by the ion bombardment.

In this present work, we thoroughly examine the oxidation processes and the variations of the structural properties of SnO_x that have undergone the transformation SnO to SnO_2 using SnO powder heating at different temperatures in air for 2 hr. The effect of the temperatures in the optical and structural properties of the products is discussed.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

99.99% pure SnO powders were placed in an alumina boat positioned at the centre of the quartz tube. The temperature in the furnace was rapidly ramped up to 250, 450, 650 and 850° C kept for 2 hr. During the process, a constant flow of air. The crystal structure of the SnO_x were characterized by x-ray diffraction (XRD) using a DRON 4 utilizing Cu K α radiation. UV/visible absorption measurements were carried out on the SnO_x using a spectrophotometer (UV-210A, Shimadzu) in a range between 90 and 900 nm. The IR studies were carried out using FIR -spectrometer Vertex 70 (Bruker) at room temperature

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. X-ray diffraction studies

Crystal structure and phase of the powder samples were determined from the XRD patterns. Fig. 1 shows

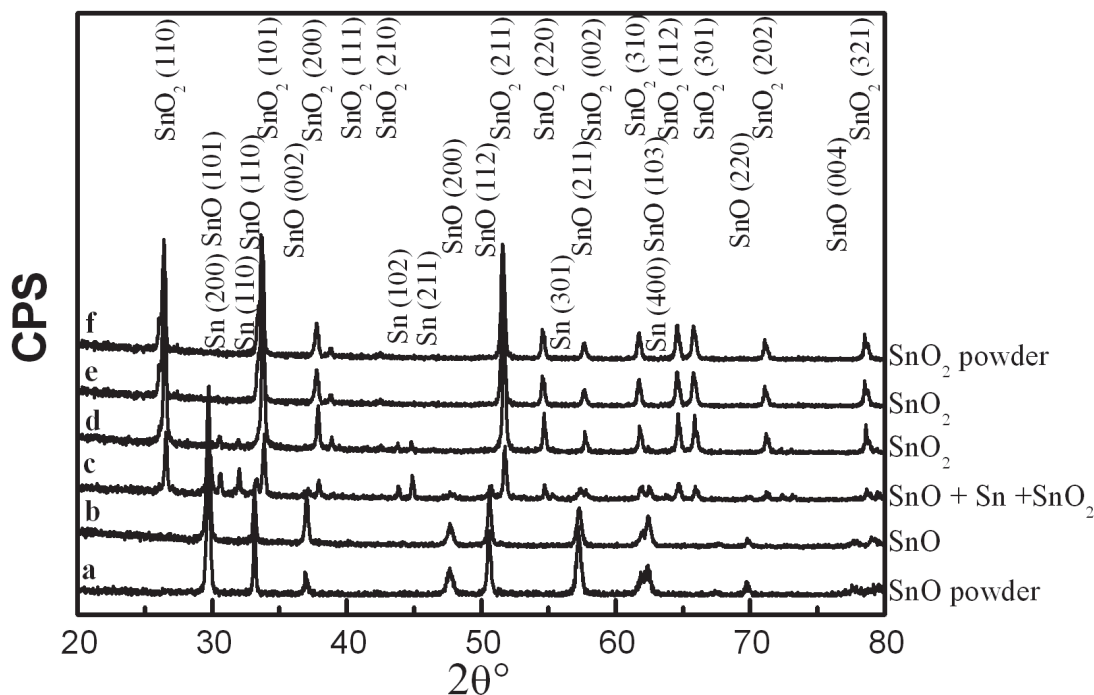


Fig. 1. XRD spectra of source material SnO powders annealing at different temperatures 250, 450, 650 and 850° C for 2 h in air and SnO_2 powder.

X-ray diffraction (XRD) patterns of the SnO powder heating at different temperatures (250, 450, 650 and 850° C) for 2 hr in air and SnO_2 powder. All the peaks in Fig. 1(a and b) can be readily indexed as tetragonal SnO with cell parameters $a = 3.80 \text{ \AA}$ and $c = 4.84 \text{ \AA}$, in good agreement with the values from the standard card (JCPDS, no. 06-0395). The XRD spectrum from the SnO powder heating at 450° C (Fig. 1c) shows a very strong feature of texture structure. When comparing this spectrum with the XRD spectrum acquired from standard tetragonal SnO powders fig. 1a, the stronger peaks shown in Figure 1c are indexed to be (200), (110), (102), (211), (301), (400) for Sn, (101), (110), (002), (200), (112), (211), (103), (220), (004) for SnO and (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202), (321) for SnO_2 . Therefore, Sn, SnO and SnO_2 are simultaneously present at the annealing temperature of 450° C, and the intergrowth mechanisms may occur at this thermal oxidizing temperature [22]. When the annealing temperature further increases to 650° C, we can observe the disappearance of these Sn and SnO diffraction peaks, demonstrating that complete SnO_2 powders have been formed with a tetragonal rutile structure. The thermal oxidation process of SnO into SnO_2 may be described as follows [23]: due to the existence of environmental oxygen, the oxidation begins at the surface of the Sn particles, and SnO and

SnO_2 phases are nucleated and formed as dispersed clusters on the surface of the Sn particles. The SnO_2 clusters keep on growing into nanoparticles when the temperature is high enough to allow oxygen to diffuse into the SnO particles. Fig. 1(d, e and f) represent only the characteristic SnO_2 peaks corresponding to (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202) and (321) planes and the SnO powder is believed to be perfectly oxidized into SnO_2 . As increases of the temperatures from 650 to 850° C, no changes in position and intensity of the XRD peaks were found compared with this temperature.

From this observation it was proved that an annealing temperature 450° C was not high enough completely to form the highest oxidation state SnO_2 . It was reported in [24] that the annealed of polycrystalline SnO could completely reach pure polycrystalline SnO_2 after post-annealing at temperatures higher than 600° C in an O_2 atmosphere. In consequence, the oxidation from SnO to SnO_2 intimately depends on the initial content of oxygen and the annealing temperature.

3.2. Optical properties for SnO_x

It is well known that SnO_2 is a degenerate semiconductor with band gap energy (E_g) in the range of 3.4–4.6 eV [25]. This scatter in band gap energy (E_g) of SnO_2 may be due to varied extent of non-stoichiom-

etry of the deposited layers. The dependency of the band gap energy on the carrier concentration has been explicitly given in the literature [25]. It has been apprehended that band gap energy increases linearly with the increase in carrier concentration to the power 2/3.

Fig. 2(a and b) shows the reflectance and the variation of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ for SnO powder annealing at different temperatures (450, 550, 650 and 850° C) and SnO₂ powder. The nature of the plots indicates the existence of direct optical transitions. The band gap (E_g) is determined by extrapolating the straight-line portion of the plot to the energy axis. The intercept on energy axis gives the value of band gap energy E_g for all the samples and the values lie in the range of 3.58—3.73 eV. It is noticed that band gap energy value is minimum (3.58 eV) for samples SnO annealed at 450° C and annealed at 550 and 650° C, amongst all other samples, owing to lower carrier concentration. It increases gradually and attains maximum (3.72 eV) for samples annealed at 850° C and SnO₂, carrier concentration being higher for these samples. As carrier concentration is higher, absorption of the light by the

carriers also increase, leading to higher absorption coefficient (α) in the samples annealed at 850° C and SnO₂.

The constituents of valance and conduction band in SnO₂ have been described by Munnix and Schmeits [26]. The width of the valance band is about 9 eV, which has been segmented in three different regions resulting from, (i) coupling of Sn *s* orbitals and O *p* orbitals, (ii) mingling of O *p* orbitals with smaller fraction of Sn *p* orbitals and (iii) mainly O *p* lone pair orbitals. The Sn *s* states mainly contribute to the formation of bottom of conduction band and top of conduction band has dominated Sn *p* character. The above discussion is clear enough to understand *s* → *p* direct optical transition in SnO₂.

3.3. IR studies on SnO_x

The IR transmittance spectra of the SnO powder heating at different temperatures (250, 450, 650 and 850° C) for 2 hr in air and SnO₂ powder in the low frequency range 550—800 cm⁻¹ are shown in Fig. 3. Several bands due to fundamentals, overtones and

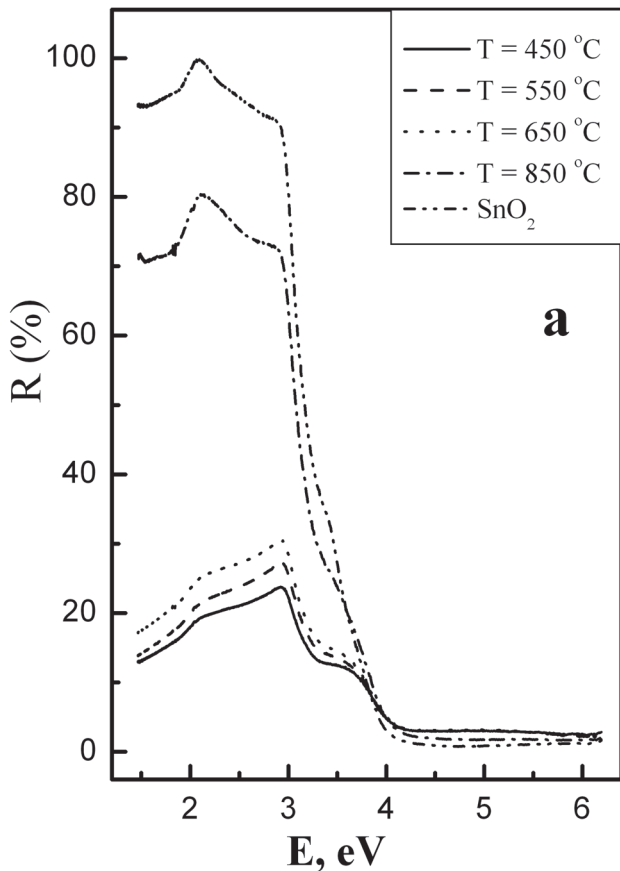


Fig. 2a. Spectral variation of reflectance (R) for all the samples SnO annealed at ($T = 450^\circ\text{C}$, 550°C , 650°C , 850°C for 2 h in air and SnO₂ powder).

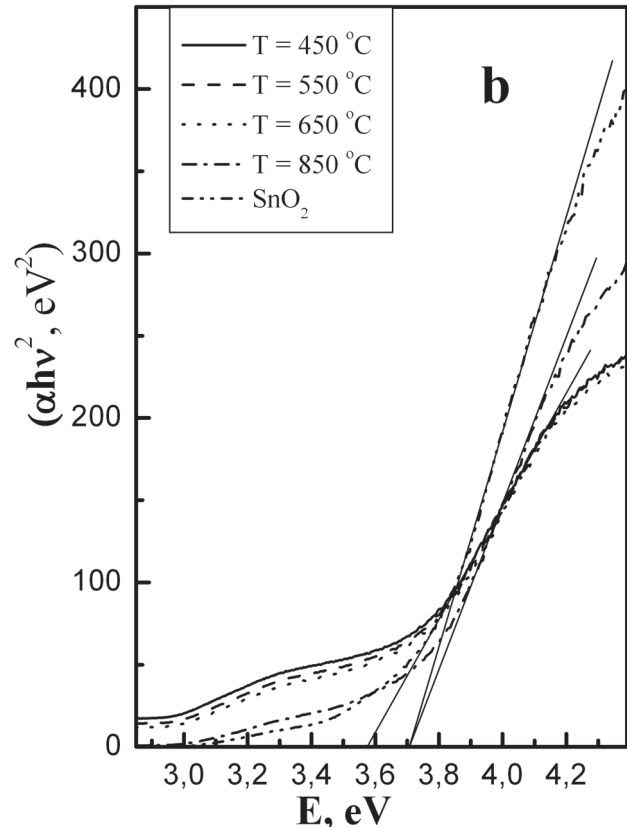


Fig. 2b. The variation of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ for all the samples, SnO annealed at ($T = 450^\circ\text{C}$, 550°C , 650°C , 850°C for 2 h in air and SnO₂ powder).

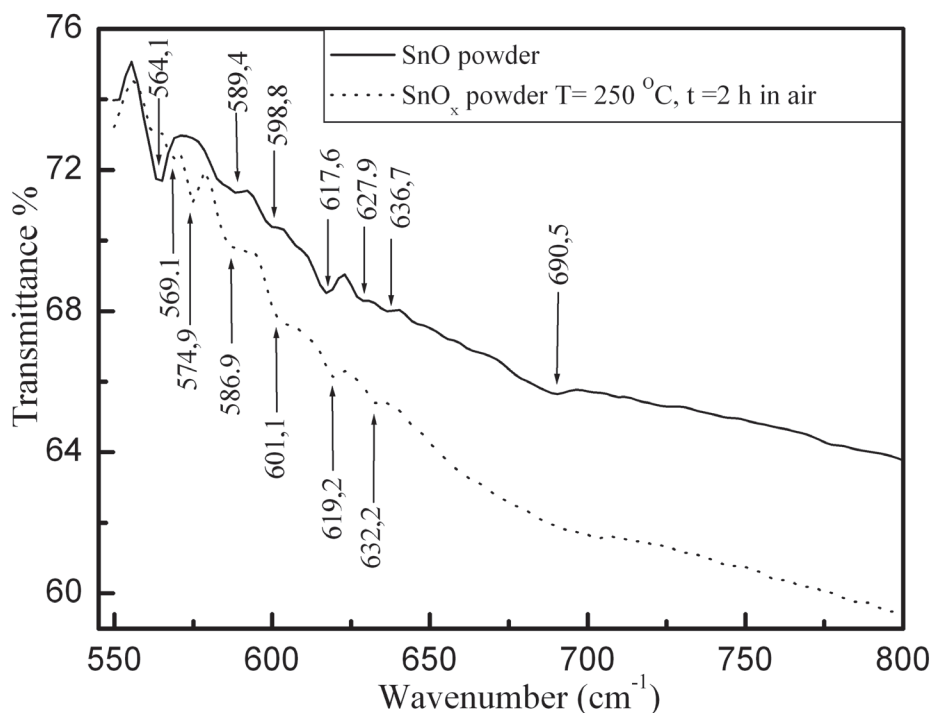


Fig. 3. IR spectra of source material SnO powder and annealing at 250°C for 2 h in air.

combinations of OH, Sn–O and Sn–O–Sn entities appear in the 4000–800 cm⁻¹ range; below 800 cm⁻¹ there occurs the cut-off arising from lattice vibrations.

The results and the proposed attributions are presented in Table 1 and compared with the data published in the literatures [27–31]. The discrepancies concerning these attributions are due to several factors: (i) the nature of the sample (monocrystal, powder, colloidal suspension) and the proportion of low-coordination sites [32]; (ii) the stoichiometry of the oxide, i.e. the presence of intrinsic defects; (iii) the presence of impurities, i.e. extrinsic defects; (iv) the size and shape of the particles [33]; (v) the hydroxyl groups concentration.

4. CONCLUSIONS

In conclusion, the oxidation from SnO to SnO₂ strongly depended on the preparation method, the initial oxygen content, and the annealing temperature, it started with internal disproportionation and was evolved through direct/indirect transformation. During the indirect phase transformation, intermediate phases were involved and the distorted -o-SnO phase was also observed. On the other hand, in the case of direct transformation, when SnO comprised a tin matrix similar to the SnO₂ plane it can be easily transformed into SnO₂ with preferred orientation along the axis similar in the atomic distance of the tin matrix.

Table 1. IR band positions and assignments for SnO powder annealing in air at different temperatures (250, 450, 650 and 850°C) for 2h and SnO₂ powder

| ν (cm ⁻¹) | Reference | Fundamental Vibrations ^a |
|--|----------------------|-------------------------------------|
| 540 [30]; 555.7*; 558.1*; 559.5*; 561 [31]; 562.2*; 564*; 565.3*; 569.7*; 574.9*; 579.7*; 580.1*; 586.8*; 596.2*; 599.6*; 601.1*; 604.1*; 605.5* | [30, 31], this work* | ν (Sn–O, T) |
| 610 [29]; 617.6*; 619.2*; 631.1*; 632.2*; 636.7*; 647.1* | [29], this work* | ν (Sn–O) |
| 650 [28]; | [28] | ν (Sn–O) |
| (665,667) [30]; 668.6*; 680 [31]; | [30,31], this work* | ν (Sn–O–Sn) |
| 690 [28]; 690.5* | [28], this work* | ν (Sn–O) |
| 703.7*; 728.9*; 742.2*; 757.1*; (737; 770) [27]; 774.3* | [27], this work* | ν_{as} (Sn–O–Sn) |

^a T: terminal; B: bridged

Optical properties of SnO_x were investigated in UV, VIS, and IR ranges. It was found that the optical bandgap lies between 3.58 and 3.72 eV and the IR transmission of SnO_x , n-type semiconductor, is sharply decreased by electron absorption and the quality of vibrational information concerning the surface species depends strongly on the nature of the treatment.

REFERENCES

1. Coutts T. J., Liand X., Cessert T. A. et. al. // IEEE Electron. Lett. 1990. Vol. 26. P. 660—665.
2. Martinelli G., Carotta M.C. et. al. // Sensors Actuators. B. 1993. Vol. 15—16. P. 363—366.
3. Stjerna B., Olsson E., Granqvist C. G. et. al. // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76. P. 3797—3817.
4. Manifacier J. C., Fillard J. P. et. al. // Thin Solid Films. 1988. Vol. 77. P. 67—80.
5. Czaplá A., Kusior E., Bucko M., et. al. // Thin Solid Films. 1989. Vol. 182. P. 15—22.
6. Das D., Banerjee R. et. al. // Thin Solid Films. 1981. Vol. 147. P. 321—331.
7. Shanthi S., Subramaniam C., Ramasamy P. et. al. // Mater. Sci. Eng. B. 1999. Vol. 57. P. 127—131.
8. Rakshani A. E., Makdisi Y. H. A., Ramazanyan M. et. al. // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 83. P. 1049—1053.
9. Orel B., Lavrencic-Stanger D., Kalcher K. et. al. // J. Electrochem. Soc. 1994. Vol. 141L. P. 127—132.
10. Olive P., Pereira E. C., Longo E., Varela J. A., de L. O., Buthoes S. et. al. // J. Electrochem. Soc. 1993. Vol. 141L. P. 81—87.
11. Isidorsson J., Granqvist C. G. et. al. // Solar Energy Mater. Solar Cells. 1996. Vol. 44. P. 375—381.
12. Wyckhoff R. W. G. // Co, stal Structures, (Wiley, New York, 2nd edn., 1963) Vol. 1. P. 757—770.
13. Reddy M. H. M., Jawalekar S. R., Chandorkar A. N. et. al. // Thin Solid Films. 1989. Vol. 169. P. 117—122.
14. Geurts J., Rau S., Richter W., Schmitte F. J. et. al. // Thin Solid Fibns. 1984. Vol. 121. P. 217—125.
15. Munnix S., Schemeits M. et. al. // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 33. P. 4136—4144.
16. Sherwood P. M. A. // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 41. P. 1051—1068.
17. Themlin J. M., Chraib M., Henrard L., Lambin P., Darville J., Gilles J. M. et. al. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46. P. 2460—2465.
18. Sanjinés R., Cotuzza C., Rosenfeld D., Gozzo F., Alméras Ph., IAvy F. Margafitondo G., et. al. // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 73. P. 3997—3402.
19. Choi W. K., Jung H. J., Koh S. K., Vac J. et. al. // Sci. Technol. A. 1996. Vol. 14. P. 359—365.
20. Themlin J. M., Sporcken R., Darville J., Claudano R., Gilles J. M. et. al. // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 42. P. 11914—11925.
21. Cox D. F., Fryberger T. B., Semancik S. et. al. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 38. P. 2072—2083.
22. Sangaletti L., Depero L. E., Allieri B., Pioselli F., Comini E., Sberveglieri G., Zocchi M. et. al. // J. Mater. Res. 1998. Vol. 13. P. 2457—2466.
23. Diéguez A., Rodríguez A. R., Morante J. R., Nelli P., Sangaletti L., Sberveglieri G. J. et. al. // J. Electrochem. Soc. 1999. Vol. 146. P. 3527—3535.
24. Geuets J., Rau S., Richter W., Schmitte F. J. et. al. // ibid. 1984. Vol. 121. P. 217—219.
25. Rakshani A. E., Makdisi Y. H. A., Ramazanyan M. et. al. // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 83. P. 3323—3336.
26. Munnix S., Schemeits M. et. al. // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 27. P. 7624—7635.
27. Thornton E. W., Harrison P. G. et. al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1975. Vol. 71. P. 461—472.
28. Harrison P. G., Guest A. et. al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1989. Vol. 85. P. 1897—1906.
29. Centi G., Trifiro F. et. al. // Catal. Rev. 1986. Vol. 28. P. 165—172.
30. Amalric-Popescu D., Bozon-Verduraz F. et. al. // Catal. Lett. 2000. Vol. 64. P. 125—128.
31. Donaldson J., Fuller M. J., Inorg J. et. al. // Nucl. Chem. 1968. Vol. 30. P. 1083—1092.
32. Hollins P. // Surf. Sci. Rep. 1992. Vol. 16. P. 51—55.
33. Ocana M., Fornès V., Garcia Ramos J. V., Serna C. J. et. al. // J. Solid State Chem. 1988. Vol. 75. P. 364—372.

Хадиа Н.М.А. — аспирант, Воронежский государственный университет; e-mail: nomery_abass@yahoo.com

Рябцев Станислав Викторович — к.х.н., Воронежский государственный университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Домашевская Эвелина Павловна — д.ф.-м.н., профессор, Воронежский государственный университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Середин Павел Владимирович — к.ф.-м.н., Воронежский государственный университет; e-mail: paul@phys.vsu.ru

Hadia N. M. A. — post graduate student of Department of physics, Faculty of Science, Sohag University; e-mail: nomery_abass@yahoo.com

Ryabtsev Stanislav V. — candidate of chemical sciences, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Domashevskaya Evelina. P. — doctor of physical and mathematical sciences, the professor, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Seredin Pavel V. — candidate of physical and mathematical sciences, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ГИДРОДИНАМИКИ ПОТОКА РАСТВОРА В БАРОМЕМБРАННЫХ АППАРАТАХ РУЛОННОГО ТИПА

© 2009 О. А. Абоносимов, С. И. Лазарев, А. С. Лазарев

Тамбовский государственный технический университет, ул. Мичуринская 112а, 392000 Тамбов, Россия

Поступила в редакцию 17.12.2008 г.

Аннотация. Исследован коэффициент продольного перемешивания в промышленных баромембранных рулонных аппаратах для двух видов разделительных элементов в зависимости от скорости движения и давления потока в аппарате. Проанализированы и объяснены зависимости коэффициентов продольного перемешивания от гидродинамических характеристик баромембранных аппаратов.

Ключевые слова: продольное перемешивание, баромембранные аппараты.

ВВЕДЕНИЕ

При расчете кинетических коэффициентов, используемых при математическом описании массопереноса, необходимо учитывать гидродинамику потока раствора в баромембранном аппарате.

Задачей данной работы являлось исследование влияния гидродинамических характеристик промышленных баромембранных аппаратов с рулонными разделительными элементами на процессы переноса веществ через мембраны.

Гидродинамическая структура потока в мембранном модуле оказывает существенное влияние на процесс массопереноса при баромембранном разделении растворов. В этих модулях потоки жидкостей по своей структуре, как правило, занимают промежуточное положение между двумя предельными идеализированными случаями — полного вытеснения и полного перемешивания.

Для количественной оценки влияния продольного перемешивания на характеристики разделения баромембранного модуля необходимы данные о величинах коэффициентов продольного перемешивания. С этой целью было проведено экспериментальное определение коэффициента продольного перемешивания в баромембранных модулях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения коэффициента продольного перемешивания использовался известный метод нанесения возмущения в определенном сечении потока и фиксирования, вызванных им последствий (отклика системы) в другом сечении. В экспериментальных исследованиях использовался метод

импульсного ввода трассера (20 %-ного водного раствора NaCl) с последующей регистрацией кривой вымывания на выходе из мембранного модуля. Количество вводимого трассера изменялось в зависимости от режима работы модуля и выбиралось с таким расчетом, чтобы использовалось 60 % шкалы измерительного прибора (КСМ-4), т.к. в пределах этого диапазона изменение концентрации раствора в модуле невелико, и перемещение реохорда прибора пропорционально изменению концентрации.

Схема экспериментальной установки для определения коэффициента продольного перемешивания представлена на рис. 1.

Установка состояла из аппарата обратноосмотического разделения 7, емкости исходного раствора 14, насоса высокого давления 15, дросселя 8, ротаметров по ретентату 9 и пермеату 10, манометра 5, системы впрыска трассера, которая состояла из дозирующего цилиндра с поршнем 6, ресивера 4, насоса высокого давления 2, компрессора 3, магазина сопротивлений 13, емкости раствора 1, измерительной ячейки 11, автоматического моста 12, V_{p1-5} вентилях регулирующих.

Установка работала следующим образом. Раствор (водопроводная вода) подавался из исходной емкости насосом высокого давления в баромембранный модуль, в котором создавалось необходимое рабочее давление. В баромембранный модуль устанавливались либо 2 рулонных элемента типа ЭРО-Э-900А, либо 4 типа ЭРО-К-92-475. С помощью регулировки хода поршней насоса устанавливался необходимый расход раствора. До выхода на

стационарный режим установка работала в циркуляционном режиме, после чего пермеат и ретентат отводили в канализацию.

Вследствие достаточно высокого давления в модуле (до 4 МПа), при исследованиях возникла проблема быстрого и точного введения трассера в систему, которая была решена путем разработки для этой цели оригинальной конструкции.

Система впрыска трассера работала следующим образом. Дозирующий цилиндр заполнялся необходимым количеством трассера. С помощью воздушного компрессора и насоса высокого давления создавалось необходимое давление в ресивере,

который через трубопровод соединялся с дозирующим цилиндром. Открытием вентиля $Вр_3$ производился впрыск трассера непосредственно на входе в обратноосмотический модуль. При этом давление в цилиндре всегда задавалось несколько большим, чем в баромембранном модуле для обеспечения быстрого впрыска трассера в модуль. Время впрыска трассера составляло 1—2 секунды.

Кривую отклика регистрировали с помощью электропроводной ячейки, установленной параллельно потоку ретентата на выходе из модуля. Ячейка состояла из двух плоских параллельных платиновых электродов прямоугольной формы

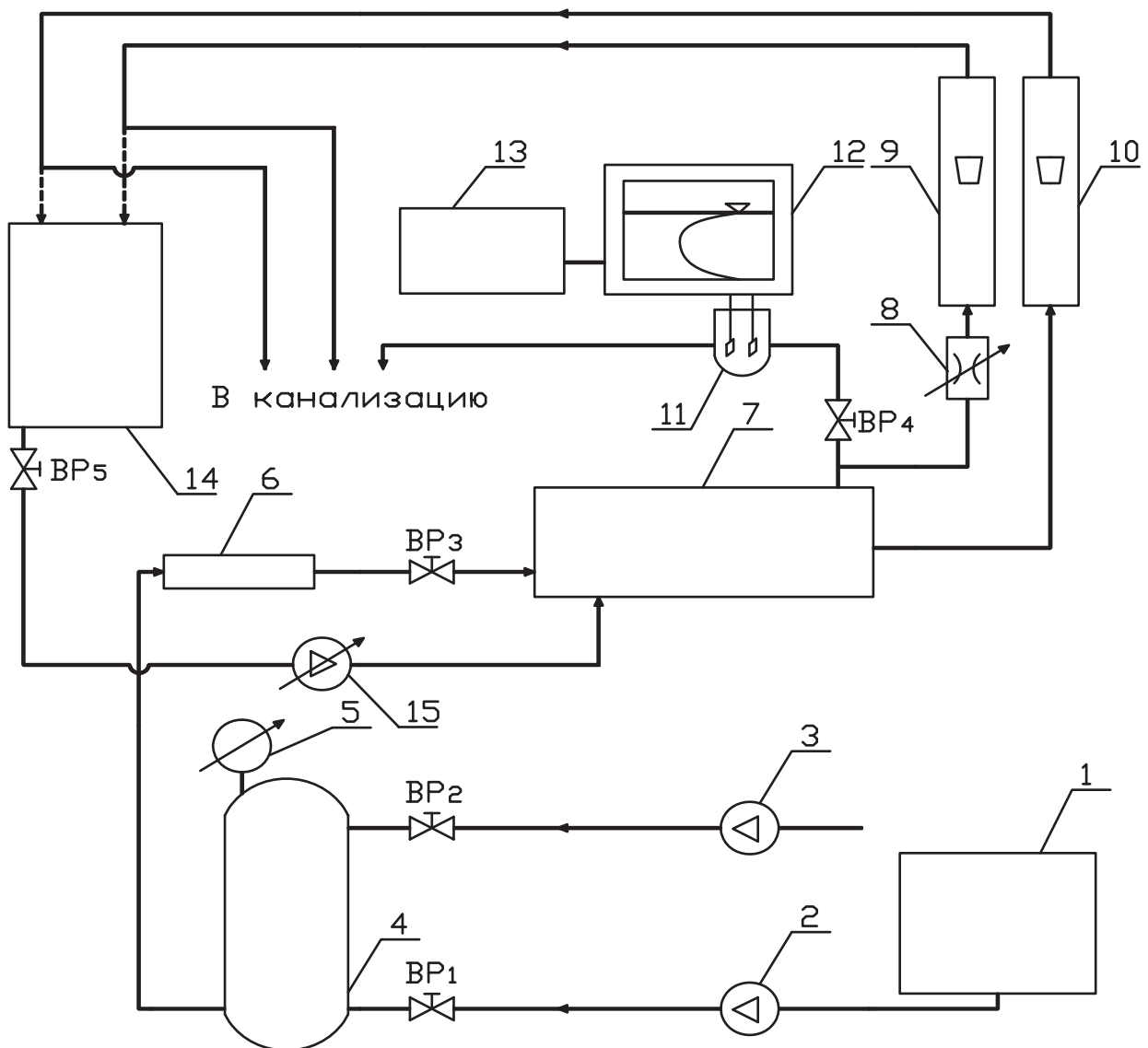


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 — исходная емкость; 2, 15 — насос высокого давления; 3 — компрессор; 4 — ресивер; 5 — манометр; 6 — цилиндр впрыска трассера; 7 — аппарат обратноосмотического разделения; 8 — дроссель; 9 — ротаметр по ретентату; 10 — ротаметр по пермеату; 11 — измерительная ячейка; 12 — автоматический мост; 13 — магазин сопротивлений; 14 — емкость исходного раствора; $ВР_{1-5}$ — вентиль регулирующий.

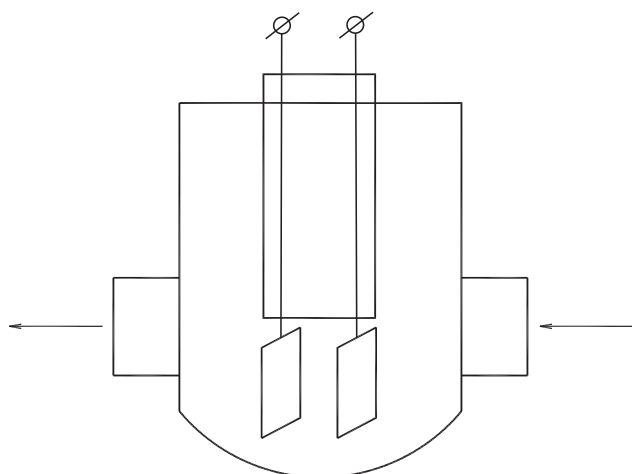


Рис. 2. Измерительная ячейка.

размером 4×8 мм, находящихся на расстоянии 4 мм друг от друга рис. 2. При небольшом объеме ячейки достигалась быстрая смена раствора между электродами.

Сопротивление ячейки измерялось и записывалось с помощью быстродействующего автоматического моста КСМ-4. Вследствие того, что электропроводность водопроводной воды с течением времени может несколько изменяться, требовалась дополнительная корректировка положения нуля на шкале прибора. Эту корректировку осуществляли изменением сопротивления магазина МСР-54, включенного последовательно измеряемой ячейки. При увеличении электропроводности воды сопротивление магазина увеличивали, а при ее снижении — уменьшали, т.е. сохраняли суммарное сопротивление ячейки и магазина примерно одинаковым. Температуру водопроводной воды, вследствие высокой чувствительности прибора к изменению ее электропроводности с изменением температуры, поддерживали вручную постоянной.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для количественной оценки продольного перемешивания существуют различные теоретические модели структуры потоков (ячеечная, рециркуляционная, комбинированная, диффузионная). Для расчетов была принята диффузионная модель, как наиболее применимая для исследуемого баромембранного модуля, который можно отнести к аппаратам без заметно выраженного секционирования [1, 2].

По кривым отклика (С-кривым) рассчитывали дисперсию распределения времени пребывания раствора в аппарате.

Дисперсия безразмерной С-кривой определялась по уравнению [1]:

$$\sigma^2 = \frac{1}{\tau_{cp}^2} \cdot \left[\frac{\sum \tau_i^2 \cdot c_i}{\sum c_i} - \left(\frac{\sum \tau_i \cdot c_i}{\sum c_i} \right)^2 \right], \quad (1)$$

где τ_{cp} — среднее время пребывания, которое определялось в зависимости от скорости жидкости в межмембранном канале по формуле:

$$\tau_{cp} = \frac{L}{U}, \quad (2)$$

где L — длина модуля (м), U — скорость жидкости в межмембранном канале (м/с).

Параметр диффузионной модели — модифицированный критерий Пекле (Pe) находили, используя известное соотношение [1] между критерием Pe и дисперсией распределения времени пребывания σ^2 как для канала бесконечной длины:

$$\sigma^2 = \frac{8}{Pe^2} + \frac{2}{Pe}, \quad (3)$$

По найденному значению Pe определяли величину коэффициента продольного перемешивания E_n по формуле:

$$E_n = \frac{L \cdot U}{Pe}, \quad (4)$$

где L — длина модуля (м), U — скорость раствора в канале модуля (м/с).

Исследования продольного перемешивания в баромембранном модуле проводили при различных скоростях раствора и при различных давлениях. Результаты экспериментов по определению зависимости коэффициента продольного перемешивания от скорости жидкости и давления в модуле для обоих типов элементов представлены графически на рис. 3—4. Как видно на графиках, коэффициент продольного перемешивания значительно увеличивается при увеличении скорости протекания жидкости в модуле. При этом для модуля с элементами типа ЭРО-К-475 коэффициент продольного перемешивания имеет несколько большие значения.

Это можно объяснить тем, что с ростом скорости жидкости увеличивается турбулентное перемешивание в межмембранном канале элемента, что является важным фактором интенсивности продольного перемешивания, и к тому же в модуле между элементами находятся дополнительные зоны смешения, вызванные особенностью конструкции соединения элементов между собой. В этих зонах

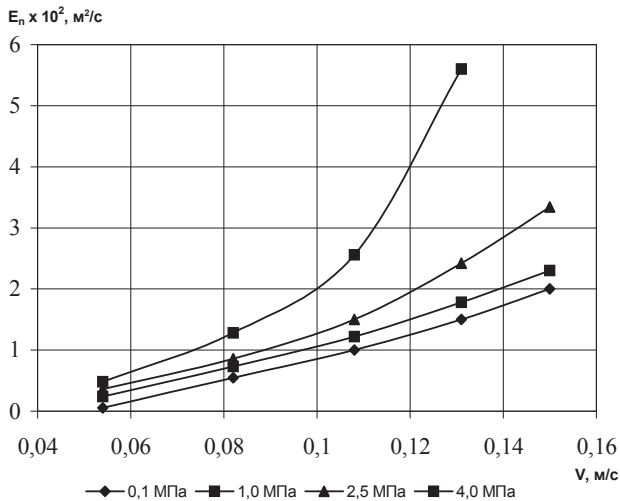


Рис. 3. Зависимость коэффициента продольного перемешивания от скорости жидкости и давления в модуле с рулонным элементом ЭРО-Э-6,5/900А.

смешения при увеличении скорости жидкости также происходит интенсивная турбулизация потока. Для модуля с элементами ЭРО-Э-6,5/900А таких зон три, а с элементами ЭРО-К-92-475 — пять. Поэтому в модуле с последними элементами происходит более полное перемешивание потока, что и объясняет более высокие значения коэффициента продольного перемешивания.

При рассмотрении графиков зависимости коэффициента продольного перемешивания при различных давлениях в модуле можно также отметить увеличение значений коэффициента с ростом давления в модуле. При создании давления в модуле возникает дополнительный фактор, влияющий на коэффициент продольного перемешивания. С ростом давления в модуле появляется поток пермеата, который по длине модуля постепенно обедняет основной поток. Поток пермеата направлен из ядра потока в межмембранном канале через мембрану, т.е. перпендикулярно основному потоку. Поэтому за счет потока пермеата происходит дополнительное перемешивание потока жидкости в мембранном модуле. При более высоком давлении поток пермеата увеличивается, что приводит к росту коэффициента продольного перемешивания [3, 4]. Мембранные элементы ЭРО-К-92-475 имеют более высокую производительность по пермеату, чем ЭРО-Э-6,5/900А и поэтому при одинаковых давлениях имеют несколько большие значения коэффициента продольного перемешивания.

По экспериментальным данным были получены аппроксимационные зависимости коэффициентов

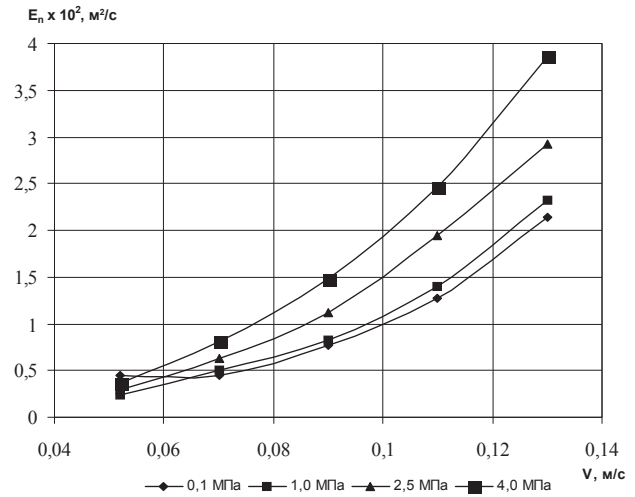


Рис. 4. Зависимость коэффициента продольного перемешивания от скорости жидкости и давления в модуле с рулонным элементом ЭРО-К-92-475.

продольного перемешивания от давления и скорости жидкости в баромембранном модуле для рулонных элементов ЭРО-Э-6,5/900А и ЭРО-К-92-475:

$$E_n = b \cdot \text{Re}^n \cdot \left(\frac{P}{P_0} \right)^m, \quad (5)$$

где b, n, m — эмпирические коэффициенты, P, P_0 — рабочее давление и давление, принятое равным 0,1 МПа, соответственно.

Значения коэффициентов b, n, m приведены в таблице 1. Погрешность расчетных и экспериментальных значений E_n не превышала ($\pm 15\%$).

ВЫВОДЫ

1. Проведены исследования по влиянию скорости движения жидкости и давления в модуле на продольное перемешивание для мембранных элементов ЭРО-Э-6,5/900А и ЭРО-К-92-475.

2. Установлено, что коэффициент продольного перемешивания увеличивается с ростом скорости движения жидкости и перепада давления в мембранном модуле для обоих типов мембранных элементов.

Таблица 1. Значения эмпирических коэффициентов b, n, m в уравнении (5)

| Мембранный модуль | $b \cdot 10^6$ | n | m |
|-------------------|----------------|------|------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| ЭРО-Э-6,5/900А | 5,672 | 2,10 | 0,16 |
| ЭРО-К-92-475 | 1,593 | 2,55 | 0,16 |

3. Получены аппроксимационные зависимости коэффициентов продольного перемешивания от давления и скорости жидкости в баромембранном модуле для рулонных элементов ЭРО-Э-6.5/900А и ЭРО-К-92-475.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельперин Н. И., Пебалк В. Л., Костянян А. Е. Структура потоков и эффективность колонных аппаратов химической промышленности. М.: Химия, 1977. 264 с.
2. Левенштиль О. Инженерное оформление химических процессов. М.: Химия, 1969. 621 с.
3. Дытнерский Ю. И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М.: Химия, 1975. 252 с.
4. Хванг С.-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения / Пер. с англ / Под ред. Ю.И. Дытнерского. М.: Химия, 1981. 464 с.

Абоносимов Олег Аркадьевич — к.т.н., доцент Тамбовского государственного технического университета; тел.: (4752) 630370; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Лазарев Сергей Иванович — д.т.н., зав. кафедрой Тамбовского государственного технического университета; тел.: (4752) 630370, e-mail: sseedd@mail.ru

Лазарев Алексей Сергеевич — студент МГУ; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Abonosimov Oleg A. — candidate of technical science, associate professor, Tambov State Technical University, Applied geometry and computer graphics department; tel.: (4752) 630370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Lazarev Sergey Ivanovitch — Doctor of technical science, head of department, Tambov State Technical University; tel.: (4752) 630370, e-mail: sseedd@mail.ru

Lazarev Alexey Sergeevitch — Student, Moscow State University; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ Nb, In-Nb И Sn-Nb НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ

© 2009 Н. Н. Афонин¹, В. А. Логачева¹, Ю. С. Шрамченко¹, А. М. Ховив¹,
В. М. Вахтель¹, А. П. Кобзев²

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия

Поступила в редакцию: 23.01.2009 г.

Аннотация. Методами резерфордовского обратного рассеяния (РОР) и рентгенофазового анализа (РФА) исследовалось перераспределение компонентов в процессе синтеза металлических плёночных систем Nb, In-Nb и Sn-Nb на монокристаллическом кремнии. Установлено, что процесс магнетронного осаждения индия и олова на плёнку ниобия стимулирует массоперенос компонентов через межфазную границу (МФГ) Nb/Si и их гетеродиффузию. Диффузия носит реакционный характер и сопровождается образованием силицидов. Причина явления связывается с введением в систему Nb-Si дефектов радиационного происхождения (РД) в ходе магнетронного осаждения плёнок индия и олова.

Ключевые слова: массоперенос, гетеродиффузия, силицид, интерметаллид, резерфордовское обратное рассеяние, рентгенофазовый анализ.

ВВЕДЕНИЕ

В современных полупроводниковых и микроэлектронных приборах выпрямляющие и невыпрямляющие (омические) контакты формируются с использованием плёнок металлов, нанесённых на поверхность полупроводника. После осаждения металлической плёнки на монокристаллический кремний обычно проводят термический отжиг, в ходе которого в системе плёнка — полупроводник возможны как процессы гетеродиффузии, так и химические реакции взаимодействия атомов металла с атомами кремния, приводящие к образованию химических соединений (силицидов, интерметаллидов) [1—9]. Сформированная в ходе отжига физико-химическая структура межфазной границы (МФГ) во многом определяет электрические свойства контактов металл — полупроводник.

Присущая плёночным системам высокая дефектность обуславливает существенные различия в механизмах твердофазного взаимодействия в них по сравнению с массивными образцами. Она обеспечивает значительную скорость диффузии и эффективный массоперенос при низких температурах отжига. При этом дефекты не только ускоря-

ют гетеродиффузию, но и повышают скорость химического взаимодействия, что приводит к образованию фаз при температурах, не соответствующих равновесным диаграммам состояния [10].

В контактах полупроводниковых приборов предлагается использовать тугоплавкие металлы (Nb, Ti) [3—5]. В системе ниобий — кремний обнаружено образование силицидов Nb₃Si, Nb₅Si₃ и NbSi₂ [5—9], установлен реакционный характер диффузии атомов кремния в плёнку ниобия [11] при низкой растворимости ниобия в кремнии [12]. Процессы взаимодействия наноразмерных плёнок ниобия с кремнием, в которых возможны как гетеродиффузия, так и образование химических соединений, изучены недостаточно. В литературе отсутствуют данные о механизме гетеродиффузии в системе плёнка ниобия — кремний, особенностях и характерных температурах этого процесса. Целью настоящей работы было экспериментальное изучение процессов фазообразования и перераспределения компонентов в системе плёнка Nb — монокристаллический кремний в условиях осаждения на её поверхность плёнок легкоплавких металлов In и Sn.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез плёнок металлов осуществлялся в вакуумной установке магнетронным методом [13]. Перед процессом осаждения вакуумная камера откачивалась диффузионным насосом до остаточного давления $2.7 \cdot 10^{-3}$ Па. Разряд возбуждался в аргоне марки ВЧ при давлении $13.3 \cdot 10^{-2}$ Па, токе 0.1—0.7 А и напряжении 380—430 В. Материалом катода служили мишени металлического ниобия, олова и индия с содержанием примесей не более 0.01 ат. %. Толщина пленок задавалась временем осаждения. Была сформирована система Nb-Si с толщиной плёнки металла ~150 нм и на её основе двухслойные системы Sn-Nb-Si и In-Nb-Si с общей толщиной плёнок ~300 нм. Образцы подвергались изохронному (30 мин) отжигу в вакуумной установке с помощью галогенных ламп ЛГ-220/1000 в диапазоне температур $T = 420$ — 770 К.

Рентгенофазовый анализ (РФА) плёночных систем проводили на дифрактометре ДРОН 4-07 в автоматическом режиме с шаговым перемещением 0.1° со временем экспозиции в каждой точке 1 с (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$). Микроструктуру и толщину плёнок изучали на сколах образцов в растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-6380 LV. Исследование морфологии поверхности плёнок проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47PRO. АСМ-изображения, полученные в полуконтактном режиме с использованием кантилевера NSG11S, позволили оценить шероховатость поверхности пленок, степень упорядоченности и выявить зависимость размера и структуры зерна от условий формирования плёнок.

Распределение элементов по глубине определялось методом резерфордовского обратного рассеивания (РОР) [14, 15] с использованием методики, описанной в [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гетерофазные взаимодействия в процессе синтеза пленочной системы Nb-Si

На рис. 1а—в представлены концентрационные распределения компонентов в системе Nb-Si после осаждения ниобия на монокристаллический кремний и последующего изохронного вакуумного отжига при $T = 420$ и 770 К. В системе ниобий-кремний уже в ходе осаждения ниобия происходит процесс гетерофазного взаимодействия, приводящий к появлению переходной по концентрации

компонентов области протяжённостью ~30—40 нм (рис. 1а). Асимметричный характер концентрационных распределений свидетельствует о том, что в исследуемой системе ниобий переходит через МФГ в кремний. В процессе магнетронного осаждения атомы ниобия обладают достаточной кинетической энергией для имплантационного проникновения в кремний. Поэтому переход ниобия через

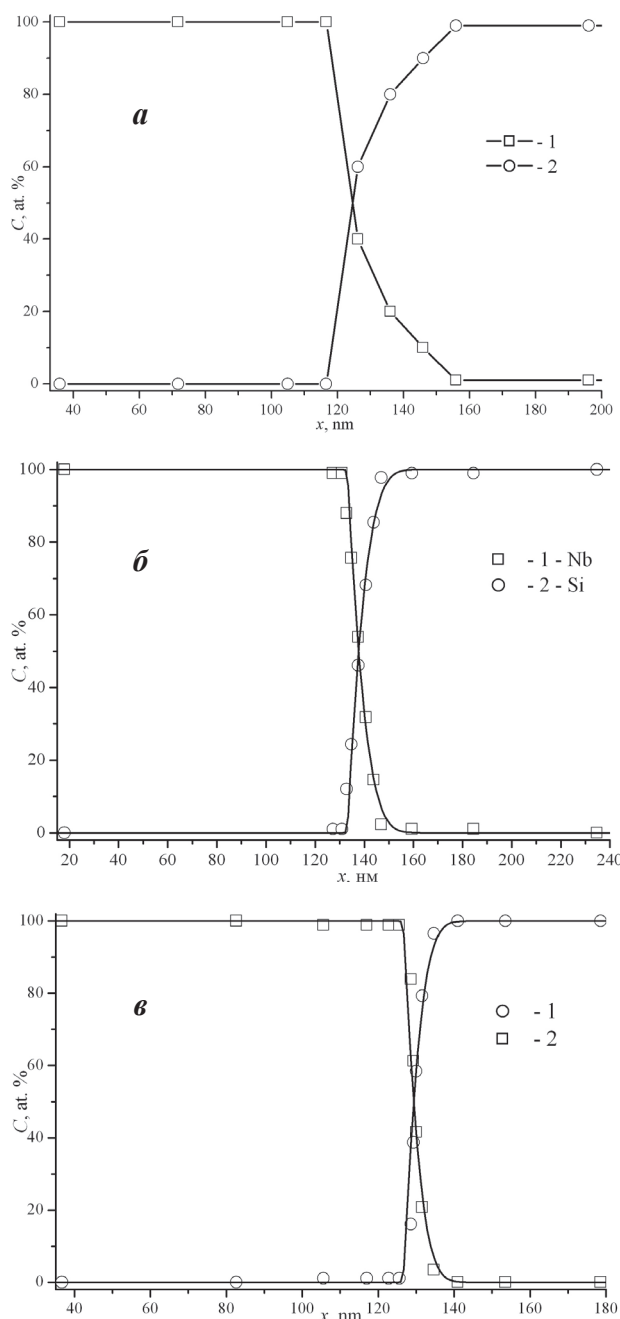


Рис. 1. Концентрационные распределения (метод РОР) ниобия и кремния по глубине системы Nb-Si после осаждения ниобия (а), последующего вакуумного отжига при $T = 420$ К (б) и 770 К (в). Точки: 1 — Nb, 2 — Si.

МФГ Nb/Si происходит, вероятно, путём имплантации и с участием дефектов радиационного происхождения (РД), вводимых в систему Nb-Si в процессе магнетронного осаждения.

Вакуумный отжиг в диапазоне $T = 420\text{—}770$ К сопровождается сужением области концентрационного перехода на МФГ Nb/Si; его протяженность уменьшается до ~ 16 нм (рис. 1б, в) по сравнению с исходным образцом, при увеличении модуля градиента концентрационных распределений в области МФГ.

Уменьшение протяженности переходного концентрационного слоя с ростом температуры обусловлено, вероятно, отсутствием заметного растворения ниобия в кремнии в условиях эксперимента. Распределение концентрации РД имеет максимум в области металлургической границы Nb/Si. В процессе отжига происходит их распад с образованием неравновесных точечных дефектов, мигрирующих в обе стороны от МФГ. Миграция точечных дефектов в глубь кремния приводит к появлению встречного потока атомов ниобия из кремния к МФГ, и, как следствие, к сужению переходной области.

Исследование эволюции фазового состава плёнки ниобия после магнетронного осаждения и отжига в вакууме в диапазоне температур $T = 420\text{—}770$ К, проведенное методом РФА, показало, что химических соединений ниобия с кремнием не образуется. В пленке после осаждения обнаружена фаза $\gamma\text{-Nb}_6\text{O}$, которая в процессе отжига в вакууме кристаллизуется с образованием оксида ниобия NbO кубической модификации, рис. 2а, б.

АСМ-изображение поверхности системы Nb-Si после вакуумного отжига при $T = 770$ К представлено на рис. 3а. Пленка имеет гладкую, практически беззёрную поверхность со средним значением шероховатости ≈ 2 нм, рис. 3б. Распределение высот (Z) на гистограмме плотности свидетельствует об однородности рельефа поверхности. Самая высокая плотность (800) принадлежит зернам с размерами по высоте 6—10 нм, рис. 3в, что даёт основание считать полученные плёнки наноструктурированными.

Гетерофазные взаимодействия в процессе синтеза двухслойной плёночной системы In-Nb на монокристаллическом кремнии

Магнетронное осаждение индия на плёнку ниобия приводит к существенному перераспределению компонентов на МФГ Nb/Si. На рис. 4а—в представлены концентрационные распределения

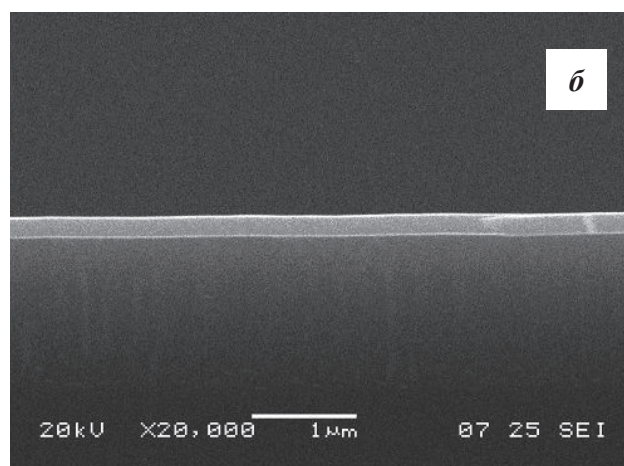
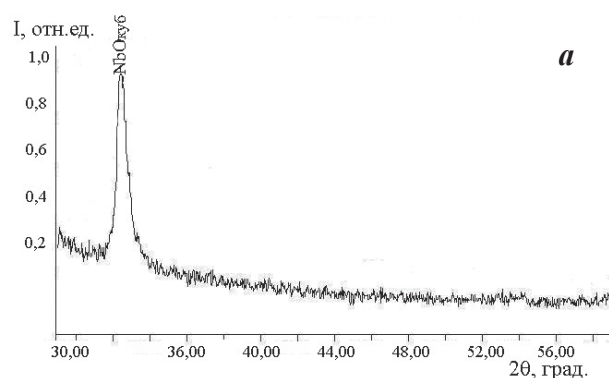


Рис. 2. Дифрактограмма (а) и микрофотографии скола (б) плёночной системы Nb-Si после вакуумного отжига при $T = 770$ К.

компонентов в системе In-Nb-Si после осаждения индия на пленку ниобия (а) и последующего вакуумного отжига при $T = 420$ и 770 К (б, в). Плёночная система после магнетронного осаждения содержит две переходные концентрационные области (рис. 4а). Область между пленками In и Nb имеет протяженность ~ 60 нм и носит симметричный характер, свидетельствующий о проникновении индия в ниобий в ходе осаждения индия. Переходная концентрационная область между ниобием и подложкой кремния имеет протяженность ~ 250 нм, соизмеримую с толщиной осаждаемых металлических плёнок, а характер концентрационного распределения свидетельствует о процессе глубокой взаимной диффузии компонентов. Таким образом, магнетронное осаждение индия на плёнку ниобия стимулирует массоперенос компонентов через МФГ Nb/Si и их диффузию в объёме фаз. Причиной этого явления может служить введение в исследуемую систему дефектов радиационного происхождения в процессе магнетронного осаждения индия.

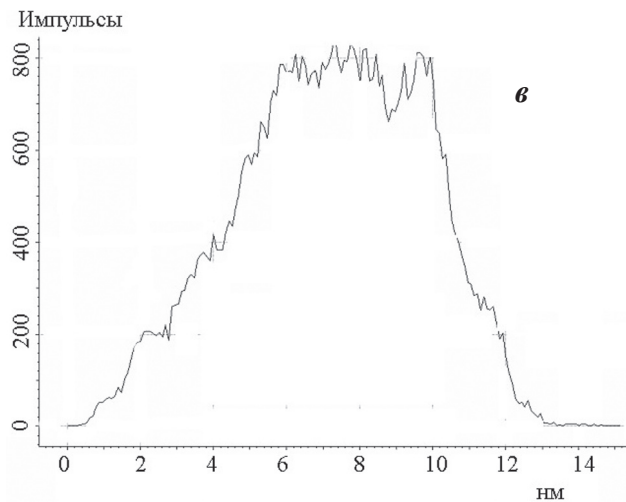
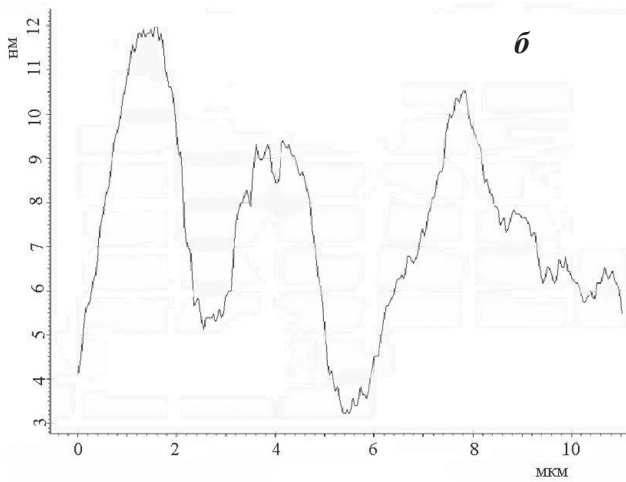
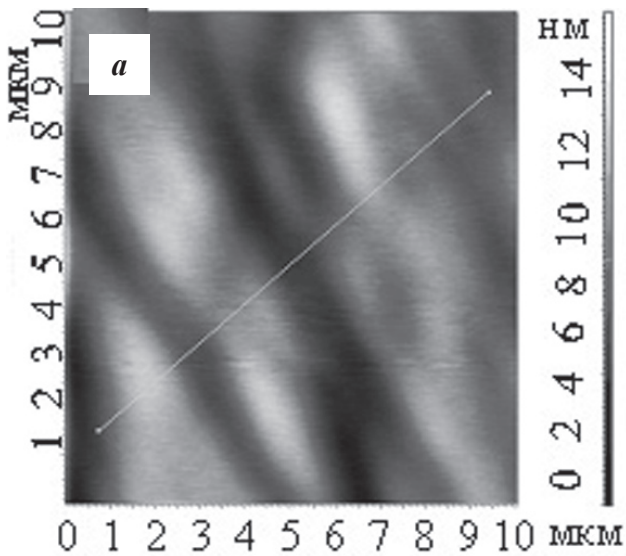


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности 10×10 мкм² системы Nb/Si после отжига в вакууме при $T = 770$ К (а); сечение рельефа поверхности (б); гистограмма плотности распределения значений высоты (Z) для всего изображения (в).

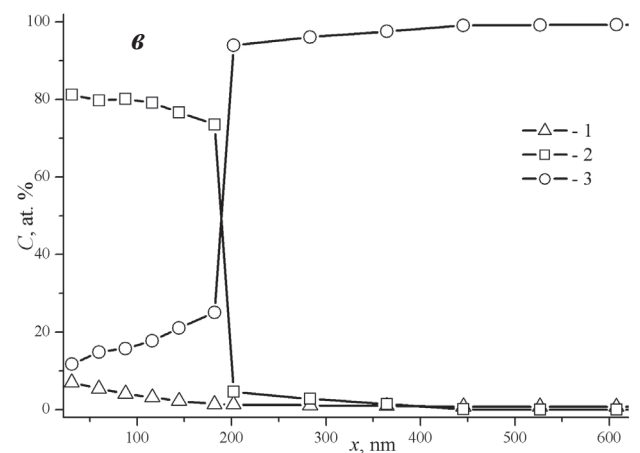
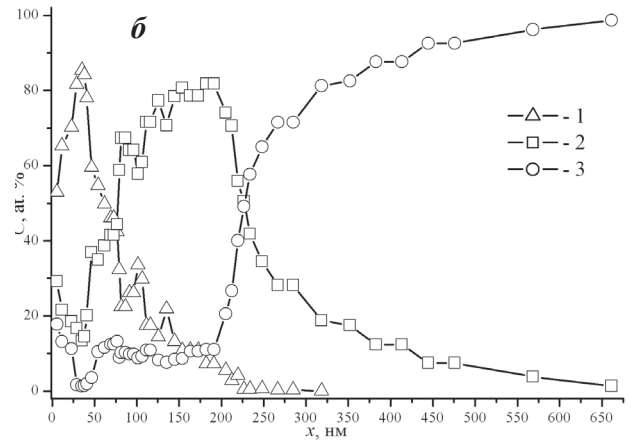
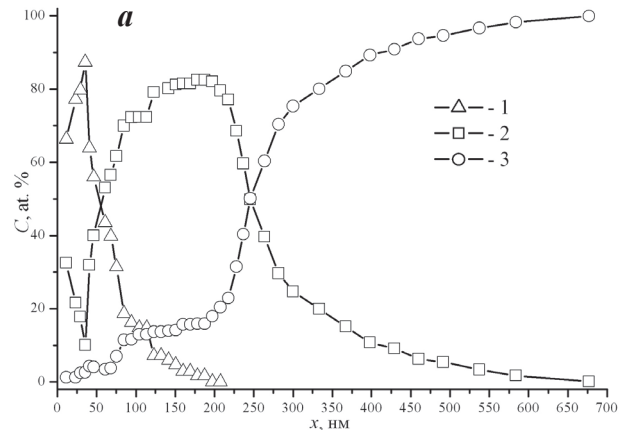


Рис. 4. Концентрационные распределения индия, ниобия и кремния по глубине системы In-Nb-Si после осаждения индия (а), последующего вакуумного отжига при $T = 420$ К (б) и 770 К (в). Точки: 1 — In, 2 — Nb, 3 — Si.

Последующий вакуумный отжиг (рис. 4б, в) приводит к дальнейшему проникновению индия и кремния в пленку ниобия. При $T = 420$ К (рис. 4б) происходит растворение осажденного индия в пленке ниобия с формированием на поверхности образца тонкого (~40 нм) слоя твердого раствора ниобия в индии с примесью кремния. В результате полного перехода индия в пленку ниобия в процессе вакуумного отжига общая толщина пленочной системы уменьшается до ~200 нм, (рис. 4в). Так же, как и в случае системы Nb-Si, ширина переходной концентрационной области на МФГ Nb/Si в пленочной системе In-Nb-Si с ростом температуры отжига уменьшается до 16—20 нм, а градиент концентрационного распределения компонентов в ней увеличивается при практически однородном (20—25 ат. %) распределении кремния по глубине пленки ниобия.

Методом РФА было показано, что после магнетронного осаждения индия на пленку ниобия на дифрактограмме наряду с рефлексами γ -Nb₆O и In

идентифицируется твердый раствор кремния в ниобии Nb_{0,81}Si_{0,19} кубической модификации, рис. 5а. Пленка индия, осажденная магнетронным методом, имеет крупнозернистую структуру с максимальным размером зерен, превышающем 1 мкм, рис. 5б. Последующий вакуумный отжиг при $T = 770$ К приводит к формированию силицида ниобия Nb₅Si₃ и растворению индия в оксиде ниобия γ -Nb₆O с образованием InNbO₄, рис. 6а. На микрофотографии, рис. 6б, видны зёрна индия сферической формы размером ~ 1,5 мкм, а определенная по сколу толщина пленки (175 нм), соответствует глубине МФГ пленочной системы In-Nb-Si на концентрационных распределениях компонентов (рис. 4в). Образование силицидных фаз в объеме пленки ниобия в процессе осаждения индия и последующего отжига подтверждает установленный в [10] реакционный характер диффузии кремния в пленке ниобия.

Таким образом, магнетронное осаждение индия на поверхность пленки ниобия стимулирует гетеродиффузию в системе Nb-Si, которая носит реак-

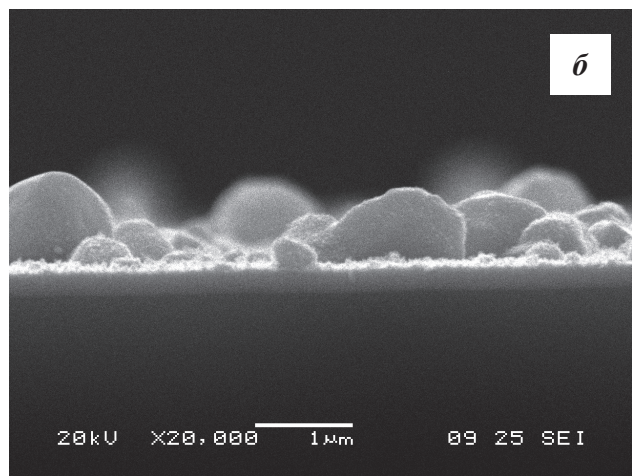
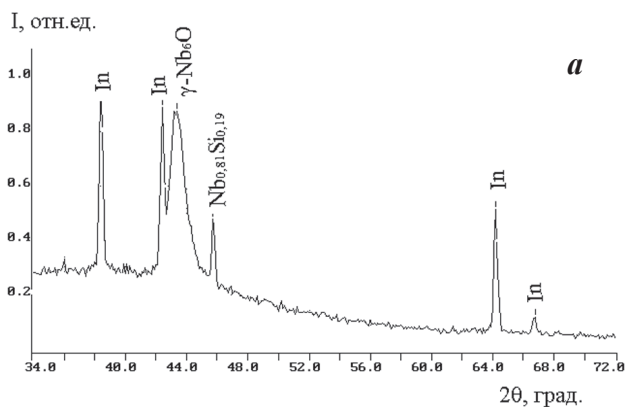


Рис. 5. Дифрактограмма пленки (а) и микрофотография скола (б) системы In-Nb-Si после магнетронного осаждения.

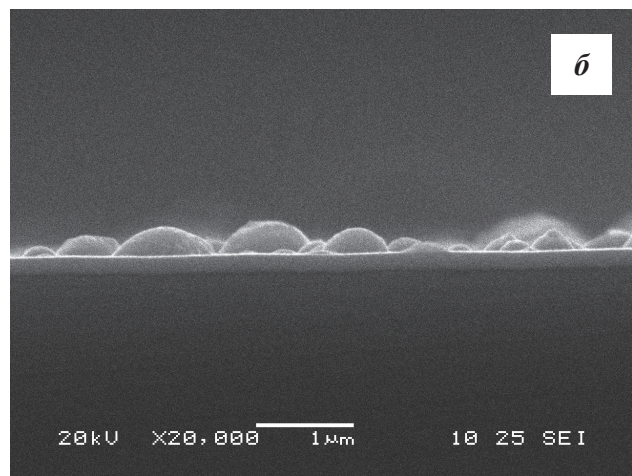
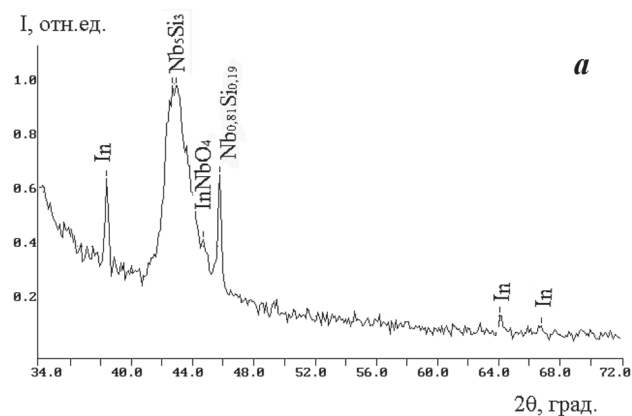


Рис. 6. Дифрактограмма пленки (а) и микрофотография скола (б) системы In-Nb-Si после вакуумного отжига при $T = 770$ К.

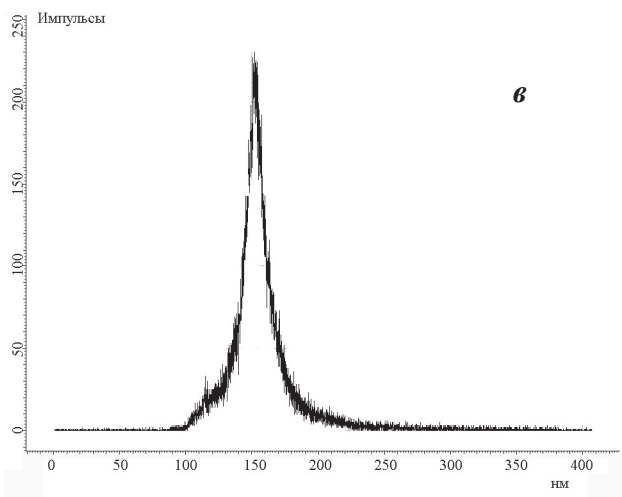
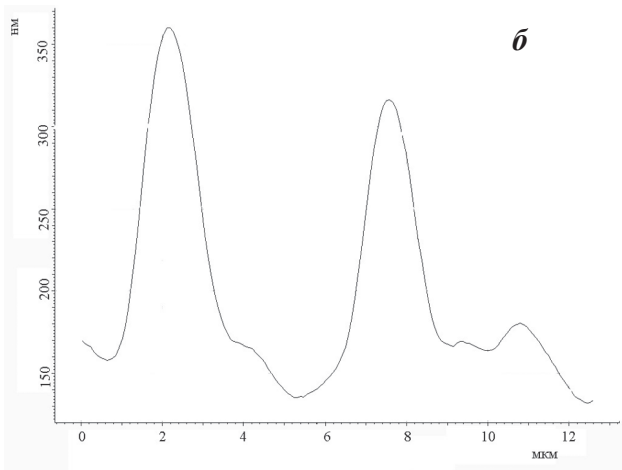
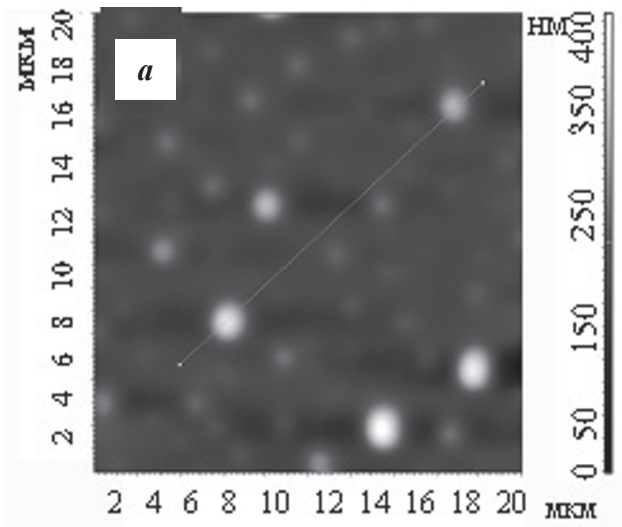


Рис. 7. АСМ-изображение поверхности $20 \times 20 \text{ мкм}^2$ системы системы In-Nb-Si после отжига в вакууме при $T = 770 \text{ К}$ (а); сечение рельефа поверхности (б); гистограмма плотности распределения значений высоты (Z) для всего изображения (в).

ционный характер и сопровождается образованием силицидных фаз.

АСМ-исследования пленочной системы In-Nb-Si после отжига при 770 К (рис. 7) показали, что шероховатость поверхности значительно выше, чем системы Nb-Si, и составляет 19 нм. Для этой пленки характерно формирование достаточно крупных зерен со средним размером $\sim 2 \text{ мкм}$ и высотой от 100 до 200 нм. Самая высокая плотность (150) на гистограмме распределения принадлежит зернам высотой 150 нм. Микроструктура поверхности сформированной плёнки более неоднородная, чем поверхность системы Nb-Si, что соответствует картине скола, полученной РЭМ (рис. 6б).

Гетерофазные взаимодействия в процессе синтеза двухслойной плёночной системы Sn-Nb на монокристаллическом кремнии

На рис. 8а представлены концентрационные распределения после осаждения олова на пленку ниобия, а на рис. 8б — после вакуумного отжига

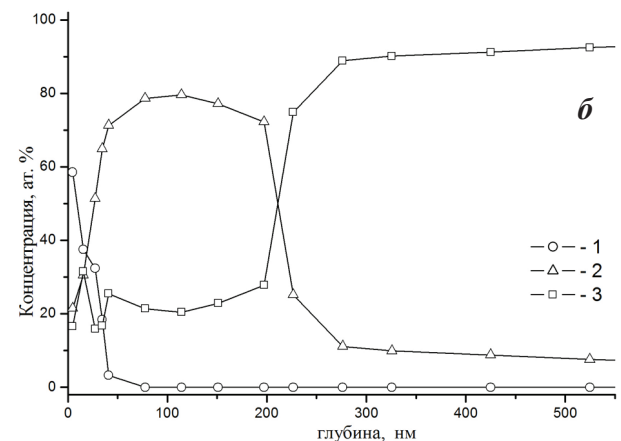
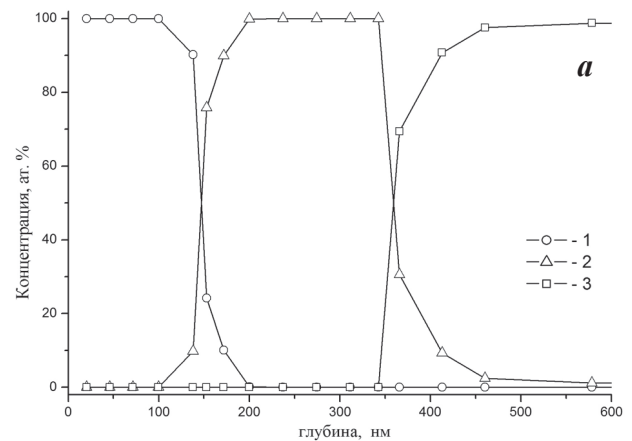


Рис. 8. Концентрационные распределения Sn (точки 1), Nb (точки 2) и Si (точки 3) по глубине после послойного осаждения плёночной системы Sn-Nb на Si (а) и последующего фотонного отжига при $T = 500 \text{ К}$, 30 мин. (б).

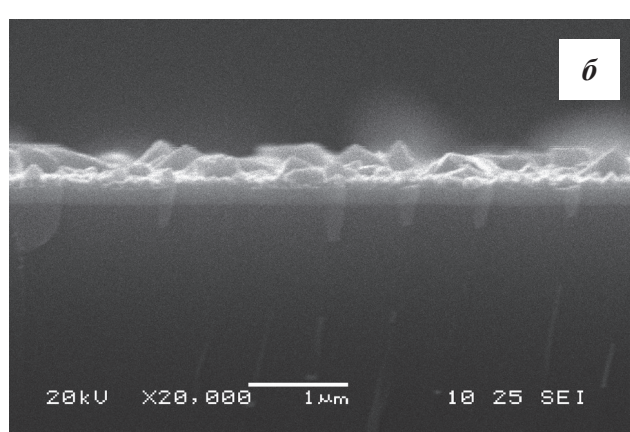
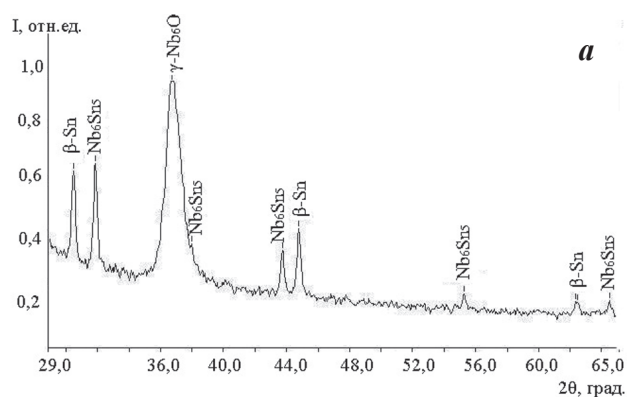


Рис. 9. Дифрактограмма (а) и микрофотография скола (б) системы Sn/Nb/Si после последовательного осаждения металлов.

при $T = 770$ К. Как видно из рис. 8а, осажденная система содержит две переходные диффузионные области. Переход между пленками Sn и Nb имеет протяженность ~ 60 нм, носит симметричный характер с взаимным проникновением олова и ниобия. Переход между ниобием и подложкой кремния имеет протяженность ~ 200 нм и свидетельствует о доминирующем проникновении ниобия в кремний. Последующий отжиг (рис. 8б) приводит к растворению осажденного ранее олова в пленке ниобия с формированием на поверхности образца тонкого (~ 40 нм) слоя Sn_xNb_y с примесью кремния. В результате вакуумного отжига общая толщина металлической пленки уменьшается до ~ 200 нм. Градиент распределения кремния в диффузионной области с ниобием не изменился, однако, концентрация его в ниобии увеличилась до 20—25 ат. % при практически однородном распределении по глубине пленки ниобия. Последнее может свидетельствовать об образовании химического соединения между ниобием и кремнием.

Исследование методом РФА фазового состава показало, что в процессе осаждения олова на плён-

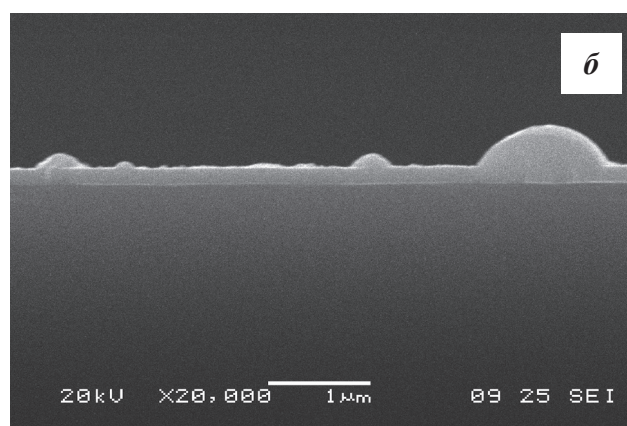
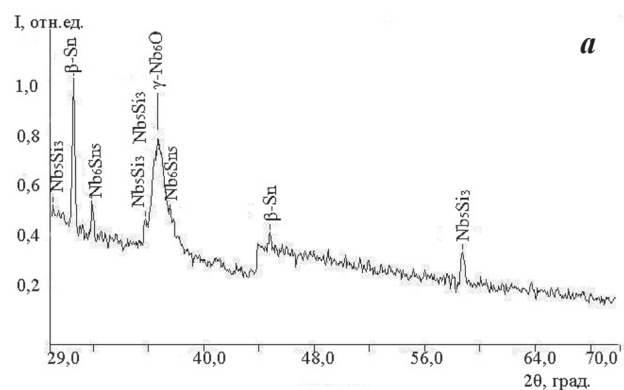


Рис. 10. Дифрактограмма (а) и микрофотография скола (б) системы Sn/Nb/Si после вакуумного отжига при $T = 770$ К и времени отжига $t = 30$ мин.

ку ниобия происходит образование интерметаллической фазы Nb_6Sn_5 наряду с субоксидом ниобия $\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$. На микрофотографиях РЭМ видна крупнооблачная структура двухслойной металлической плёнки с резкой границей раздела между металлами (рис. 9а, б).

При отжиге в вакууме до температуры плавления олова (~ 500 К) фазовый состав и морфология поверхности плёнки не меняются, тогда как отжиг при более высокой температуре ($T = 770$ К) приводит к образованию фазы силицида ниобия Nb_5Si_3 (рис. 10а). Общая толщина пленки уменьшается до 190 нм, (рис. 10б), при отсутствии видимой границы раздела металлов на микрофотографиях РЭМ, что отражается на концентрационных распределениях их взаимным проникновением (рис. 8б).

Результаты анализа АСМ-изображений поверхности плёночной системы Sn-Nb-Si, представленные в табл. 1 свидетельствуют о том, что с увеличением температуры отжига происходит увеличение размера зерна; плёнка уплотняется и становится менее шероховатой.

Таблица 1. Зависимость шероховатости поверхности плёночной системы Sn-Nb-Si от температуры отжига

| Температура отжига (К) | 470 | 500 | 770 |
|-----------------------------|-----------------|------------------|------------------|
| Значение шероховатости (нм) | 26 | 25 | 21 |
| Размер зерна | от 70 до 500 нм | от 100 до 500 нм | от 100 до 550 нм |

Формируемая при $T = 770$ К плёнка системы Sn-Nb-Si имеет поверхность со средним значением шероховатости ≈ 21 нм, рис. 11. По данным АСМ для этой системы характерны зерна размером от 100 до 550 нм, высотой (Z) от 20 нм до 120 нм (рис. 11б), распределение плотности высот по Z представлены на гистограмме, рис. 11в. Самая высокая плотность (140) принадлежит зернам с размерами по высоте 70—80 нм.

Согласно равновесной фазовой диаграмме [10] химического взаимодействия в системе ниобий-кремний с образованием силицидов ниобия следует ожидать при температуре $T \sim 1900$ К. Отметим, что в условиях нашего эксперимента осаждение индия и олова на плёнку ниобия приводит к образованию силицидов ниобия при существенно меньшей температуре последующего отжига ($T = 770$ К), в то время как при отжиге системы плёнка ниобия — кремний образования силицидов не наблюдается, рис. 2а, б.

Низкотемпературное формирование силицида ниобия Nb_5Si_3 в плёночных системах In-Nb-Si и Sn-Nb-Si может быть связано с возмущением дефектной подсистемы структур в условиях магнетронного осаждения. Причиной проникновения ниобия в кремний при низкой растворимости в нём может служить введение в исследуемую систему дефектов радиационного происхождения в процессе магнетронного осаждения индия и олова. В результате стимулируется диффузионное проникновение ниобия в кремний, как в процессе осаждения второго металла, так и в процессе последующего отжига двухслойной металлической системы на кремнии. Генерация радиационных дефектов в плёнке создает необходимые условия для твердофазного химического взаимодействия — достижение высокой концентрации ниобия, понижение энергетического барьера формирования силицида ниобия и поставяет «свободный объём», необходимый для встраивания образующегося структурного фрагмента силицида на межфазной границе

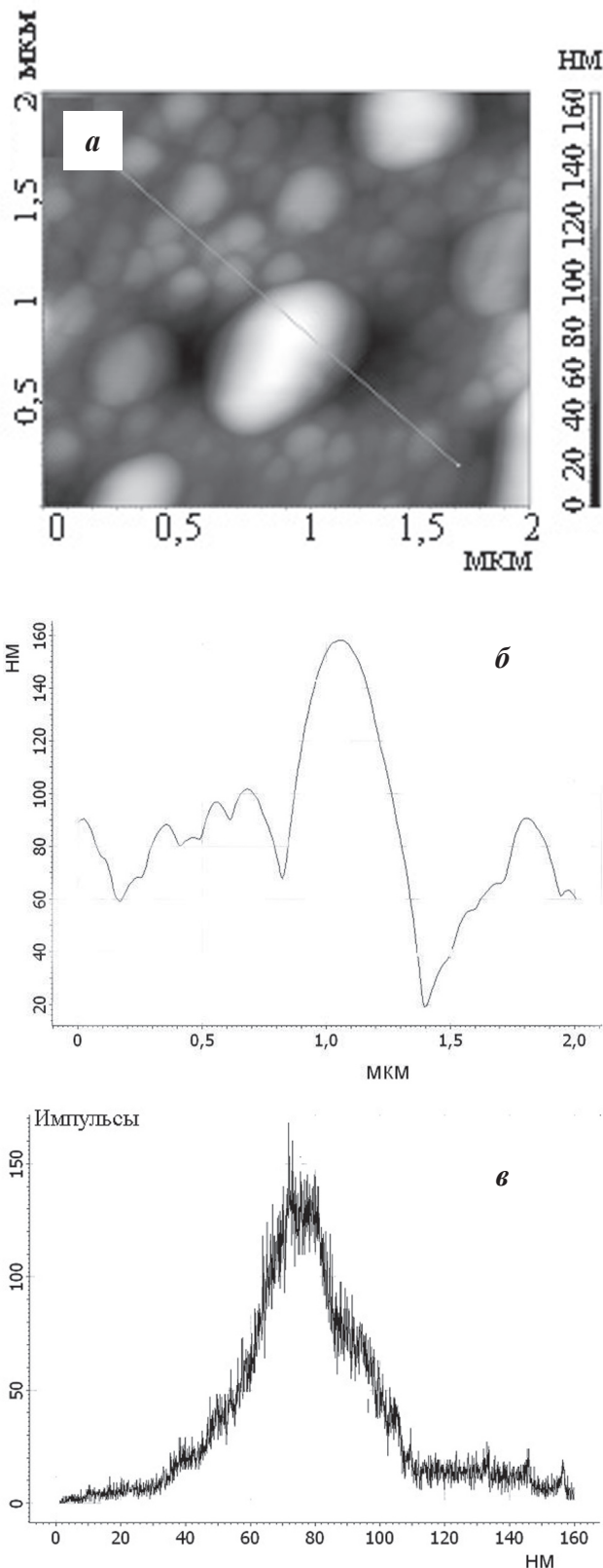


Рис. 11. АСМ-изображение поверхности 2×2 мкм² системы Sn-Nb-Si после отжига в вакууме при $T = 770$ К (а); сечение рельефа поверхности (б); гистограмма плотности распределения значений высоты (Z) для всего изображения (в).

пленка ниобия — кремний. Дополнительным стимулом к этому может быть и релаксация механических напряжений, возникающих при образовании интерметаллидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в процессе синтеза металлических плёночных систем Nb, In-Nb и Sn-Nb на монокристаллическом кремнии наблюдаются следующие закономерности:

1. Процесс магнетронного осаждения ниобия на кремний сопровождается появлением переходной концентрационной области толщиной 30—40 нм, соизмеримой с толщиной плёнки металла (150 нм). Характер концентрационного распределения компонентов на МФГ Nb/Si свидетельствует о доминирующем проникновении ниобия в кремний.

2. Процесс осаждения, как индия, так и олова на плёнку ниобия стимулирует гетерофазную диффузию компонентов через МФГ Nb/Si, которая носит реакционный характер и сопровождается образованием силицидных фаз, приводя к увеличению протяжённости переходного по концентрации слоя до ~250 нм. Концентрационные распределения свидетельствуют не только об ускорении перехода ниобия в кремний через МФГ Nb/Si, но и его глубокой диффузии в объёме кремния, а также о встречной диффузии кремния в плёнку ниобия.

3. Последующий вакуумный отжиг приводит к:

а) растворению индия и олова в ниобии в процессе отжига, и, как следствие, к утонению плёнки;

б) сужению области диффузионного перехода на МФГ Nb/Si по сравнению с исходными образцами после осаждения и увеличению градиента концентрационного распределения в нём.

Вероятной причиной стимулирования перераспределения компонентов в системе Nb-Si может служить дефектообразование радиационной природы в ходе магнетронного осаждения плёнок индия и олова.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 08-03-99003-р_офи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bewlay B.P.* Characterisation of silicide precipitates in Nb-Si and Nb-Ti-Si alloys // *Phil. Mag. A.* 2001. Vol. 81. P. 1967—1978.

2. *Bewlay B.P., Jackson M.R., Lipsitt H.A.* The balance of mechanical and environmental properties of a multi-element niobium-niobium silicide based in situ composite // *Metall Mater. Trans. A.* 1996. Vol. 27. P. 3801—3808.

3. *Mendiratta M.G., Dimiduk D.M.* Strength and toughness of a Nb-Nb₅Si₃ composite // *Metall Mater Trans A.* 1993. Vol. 24. P. 501—504.

4. *Nakanishi T., Takeyama M., Noya A.* Formation of metal-rich silicides in the initial stage of interfacial reactions in Nb/Si systems // *Journal of Applied Physics.* 1995. Vol. 77. № 2. P. 948—950.

5. *Zhang M., Yu W., Wang W.H., Wang W.K.* Initial phase formation in Nb/Si multilayers deposited at different temperatures // *Journal of Applied Physics.* 1996. Vol. 80. № 3. P. 1422—1427.

6. *Chow T.P., Hamzeh K., Stecki A.J.* Thermal oxidation of niobium silicides thin films // *Journal of Applied Physics.* 1983. Vol. 54. № 5. P. 2716—2719.

7. *Rude C.D., Chow T.P., Stecki A.J.* Characterization of NbSi₂ thin films // *Journal of Applied Physics.* 1982. Vol. 53. № 8. P. 5703—5709.

8. *Kanayama T., Tanoue H., Tsurushima T.* Niobium silicides formation induced by Ar-ion bombardment // *Applied Physics Letters.* 1979. Vol. 35. № 3. P. 222—224.

9. *Horache E., Fisher J.E.* Niobium disilicide formation by rapid thermal processing: Resistivity-grain growth correlation and the role of native oxide // *Journal of Applied Physics.* 1990. Vol. 68. № 9. P. 4652—4655.

10. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2000. С. 548—549.

11. *Пугачевич В.П., Чистяков Ю.Д., Тимошенко С.П.* Исследование процессов образования и распада силицидных фаз в системе ниобий-кремний методом автоэлектронной микроскопии // *ФММ.* 1982. Т. 54. № 3. С. 449—506.

12. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Под. ред. Дж. Поут, К. Ту, Дж. Мейер. М.: Мир, 1982. 572с.

13. *Данилин Б.С., Сырчин В.К.* Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.

14. *Комаров Ф.Ф.* Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. Минск.: Университетское, 1987. 256 с.

15. *Sandrik R., Kobzev A.P., Shirokov D.V., Kliment V.* // *Nuclear Instruments Methods in Physics Research B.* 1993. Vol. 75. P. 392—396.

16. *Вахтель В.М., Афонин Н.Н., Логачёва В.А.* и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 7. С. 33—36.

Афонин Николай Николаевич — д.х.м., профессор, зав. кафедрой технической механики и технологического образования ВГПУ; тел.: (4732) 638654, e-mail: nafonin@vspsu.ac.ru

Afonin N.N. — the doctor of chemistry, professor, managing chair of technical mechanics and technological education, Voronezh State Pedagogical University; e-mail: nafonin@vspsu.ac.ru

Логачева Вера Алексеевна — к.х.н., с.н.с. кафедры общей химии ВГУ; тел.: (4732) 208445; e-mail: kcmf@main.vsu.ru

Шрамченко Юрий Сергеевич — аспирант 3 года кафедры технической механики и технологического образования ВГПУ; тел.: (4732) 253409, e-mail: yuri_shram@mail.ru

Ховив Александр Михайлович — д.ф.-м.н., д.х.н., профессор, первый проректор, ВГУ; тел.: (4732) 772633

Вахтель Виктор Матвеевич — к.ф.-м.н., доцент кафедры ядерной физики ВГУ; тел.: (84732)-208821, e-mail: atom@phys.vsu.ru

Кобзев Александр Павлович — к.ф.-м.н., с.н.с., Объединенный Институт Ядерных Исследований (ОИЯИ); e-mail: kcmf@main.vsu.ru

Logachova V.A. — Cand.Chem.Sci., the senior scientific employee of chair of the general chemistry, Voronezh State University; e-mail: kcmf@main.vsu.ru

Shramchenko Y.S. — post-graduate student 3 years of chair of technical mechanics and technological education, Voronezh State Pedagogical University; e-mail: yuri_shram@mail.ru

Khoviv A.M. — doctor of physical and mathematical sciences, the Doctor of Chemistry, the first pro-rector, Voronezh State University; tel.: (4732) 772633

Vahtel V.M. — Cand. Phys. Sci., the senior lecturer of chair of nuclear physics, Voronezh State University; e-mail: atom@phys.vsu.ru

Kobzev A.P. — Cand. Phys. Sci., the senior scientific employee, Institute for nuclear research; e-mail: kcmf@main.vsu.ru

КЛАСТЕРЫ КАК ИСХОДНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ В РЕАКЦИЯХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2009 В. И. Вигдорович¹, Л. Е. Цыганкова²

¹ Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская 106, 392000 Тамбов, Россия

² Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина, ул. Интернациональная 33, 392000 Тамбов, Россия

Потупила в редакцию 18.02.2009 г.

Аннотация. Рассмотрено строение кластеров в виде цепочечных, двух- и трехмерных систем, их влияние на характер переноса заряда, адсорбцию газов и собственную реакционную способность.

Ключевые слова: Кластер, строение, энергия адсорбции, водород, реакционная способность, трехмерные образования.

ВВЕДЕНИЕ

Наноструктурированные материалы представляют существенный практический интерес только в том случае, если они обладают наноразмерным эффектом (НРЭ). Под НРЭ в данном случае понимается способность таких продуктов создавать новые химические процессы, термодинамически запрещенные при использовании макро- или микродисперсных материалов. Другой их принципиально важной функцией является резкое увеличение констант скоростей технологически важных реакций или, напротив, многократное торможение параллельного образования высокотоксичных веществ или реализации нежелательных побочных направлений взаимодействия реагентов. Наконец, адсорбционная способность, не связанная с развитием истинной поверхности, должна также резко возрастать при переходе от микро- к наноматериалам.

В настоящее время подобные эффекты наноматериалов достигаются далеко не всегда, т. е. не являются обязательным условием перехода вещества в высокодисперсное состояние с размерами частиц порядка 0,5—100 нм [1]. Номенклатура наноматериалов, учитывающая наличие наноразмерных эффектов, предложена в [2, 3].

Создание общей теории подобных наноразмерных эффектов и методов управления ими является важной научной задачей, к которой в настоящее время исследователи, по существу, и не приступили. А между тем, в отсутствие подобных теоретических разработок, поиск объектов с наноразмерными свойствами и их практическое использование

будут решаться малоэффективным методом перебора вариантов.

В [4] постулировано, что образование и последующее разрушение дефектной кристаллической решетки бинарных интерметаллических соединений с ее последующей перегруппировкой в стабильную фазу интерметаллида, обогащенного более электроположительным компонентом, или его собственную структуру протекает через образование кластеров — реакционноспособных образований, ведущих к твердофазным перегруппировкам.

Более детально особенности процесса рассмотрены в [4]. Суть его видимо, заключается и в том, что в результате избирательного растворения интерметаллических фаз, возникает большое количество кластеров на базе исходных микрокристаллитов, структура которых меняется по мере удаления от границы раздела интерметаллид/раствор. Их различие, по-видимому, связано с изменением уровня дефектности. Причем доля вакансий, ведущих к образованию кластеров на базе исходных микрокристаллитов или элементарных ячеек исходной кристаллической решетки, возрастает по мере приближения к раствору (жидкой фазе), способному окислять более электроотрицательный компонент. Предельная концентрация вакансий соответствует смене знака ΔG с положительного на отрицательный, ведущей к перегруппировке кластера с образованием новой первоначально стабильной фазы. Такая картина имеет место, если компоненты образуют несколько интерметаллических фаз типа $A_m B_n$ с различной концентрацией

более электроположительного компонента B . Тогда дефектная решетка исходного химического соединения Am_1Bn_1 с большим количеством вакансий, возникающих в результате избирательного растворения компонента A , перегруппировывается в Am_2Bn_2 , где $n_2 > n_1$ и $m_2 < m_1$. Такая картина является достаточно общей [4—6]. Развиваемые представления однозначно указывают на определяющее значение кластерных образований в подобных процессах. Вместе с тем, их роль во взаимодействиях связанных с проявлением наноразмерных эффектов наноструктурных образований, представляется существенно более значимой. Сегодня это, может быть, не совсем ясно в связи с отсутствием развитой теории кластерообразования и роли качественного состава и структуры кластеров в таких явлениях.

Исследование кластеров, их кинетической и каталитической активности, связанных с особенностями строения и условиями переноса заряда по структурным составляющим (атомам), проводилось и преимущественно проводится лишь в связи с развитием теории гетерогенных процессов и участием в них твердых фаз как реагентов или катализаторов. Применительно к наноструктурированным материалам с позиций проявления ими наноразмерных эффектов, роль которых определена выше, подобные образования практически не рассматривались.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ СТРОЕНИЯ КЛАСТЕРОВ

Понятие «кластер», которое в настоящее время широко используется, в том числе и применительно к рассмотрению свойств наноструктурированных материалов и процессов с их участием, однозначно не определено. Кластерные модели чаще всего используются в квантовохимических расчетах. Естественно, что интерпретация кластеров и роль их природы вызывает значительное количество вопросов, некоторые из них следующие:

- при каком минимальном и максимальном количестве структурных составляющих (атомы, молекулы) их объединение может быть названо кластером?
- как связано число частиц и структура кластера с межчастичным взаимодействием внутри этого образования с подвижностью (химической и латеральной активностью) его составляющих?
- равноценны ли в энергетическом отношении составляющие кластеров, в том числе одноцепочечных, двух- и трехмерных?

- представляет кластер в целом однорядную систему или нет?

- характерно ли для кластера единое уравнение состояния?

Перечень подобных вопросов можно продолжить, хотя ответы на них без создания единой теории кластерообразования получить не удастся.

Сравнительно глубоко, как уже отмечалось, изучены кластеры применительно к каталитическим процессам. Наиболее полная картина приведена в монографии [7], авторы которой обобщили результаты исследований преимущественно квантовомеханических расчетов, рассмотренных более чем в 700-х статьях, монографиях и обзорах. Исследователями использовались две группы моделей:

- твердотельные, в которых система адсорбат / адсорбент рассматриваются с точки зрения макроскопического твердого тела;

- молекулярные типа адсорбционных комплексов, состоящих из «квазилигандов», окруженных атомами твердого тела. При этом в [7] кластер интерпретируется, как некое замкнутое образование. Часто молекулярная модель адсорбционного комплекса — кластера принята, как включающая адсорбированный атом или молекулу и часть твердого тела. Иначе говоря, предполагается локальный характер образования, объединяющий частицы адсорбата с активными центрами поверхности посредством адсорбционных связей самой различной природы.

В наиболее общей классификации связи можно делить на сильные с энергией адсорбции $E_{adc} \sim 0,50—0,80$ эВ и слабые с $E_{adc} \sim 0,05—0,50$ эВ. Предполагается, что подобный адсорбционный комплекс может обладать определенной стехиометрией и характеристическими частотами колебаний связи адсорбат — адсорбент.

Основные требования к используемым моделям применительно к процессам адсорбции и гетерогенного катализа:

- возможность установления размера кластера, правильно передающего свойства адсорбата;
- адекватная передача влияния структуры и состава;
- учет взаимного влияния кластера и подложки.

Вместе с тем, с точки зрения наноструктурированных материалов это лишь часть, хотя и важная, требований применительно к последующей интерпретации наличия или отсутствия наноразмерных эффектов в выше сформированной их трактовке.

Самые простые кластеры металлов, по существу одномерные, состоят из двух атомов — Ag_2 , Pd_2 , Cd_2 , Ni_2 и других с линейными размерами порядка 0,3—0,4 нм. Они энергетически стабильны [7], а их рассчитанные электронные характеристики выше, чем в макрокристаллах. Более сложными кластерами являются образования, названные аналитическими кластерами, представляющие несомненный интерес для изучения их общих закономерностей [7]. Структура таких двух- и трехмерных образований приведена на рис. 1. Зависимость средней энергии связи (отнесенной к одному атому кластера, $\Delta E = E/n$, где n — число атомов) существенно зависит от его структуры и величины n (рис. 2).

При $n > 50$ средняя энергия в кубических и октаэдрических кластерах (линейный размер $\sim 7,5$ нм) не очень отличается от $E_{ср.м.}$ в макрокри-

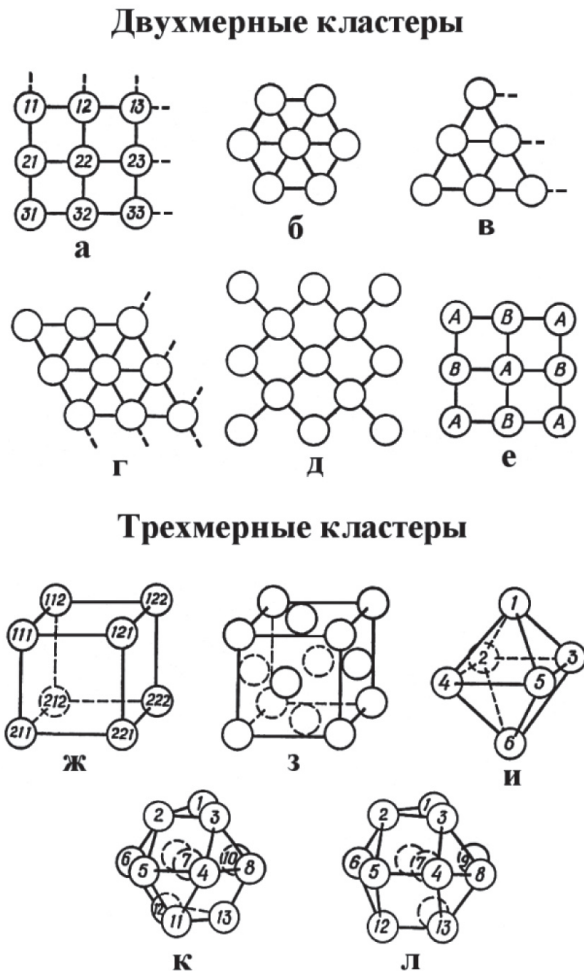
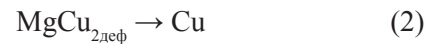


Рис. 1. Некоторые типы двух- и трехмерных кластеров [7]: *e* — решетка содержит гетероатом, *з* — кубическая гранецентрированная, *к* — плотноупакованная кубическая и *л* — плотноупакованная гексагональная решетки. Остальное — без пояснений.

сталле. Для них характерна малая энергия стабилизации, что позволяет относительно легко нестабильным формам превращаться в стабильные. Очевидно, эта особенность кластерных образований позволяет сравнительно нестабильным структурам с дефектной кристаллической решеткой, для которой характерен высокий уровень вакансий, перегруппировываться в стабильные фазовые формы. Ранее это было рассмотрено в [8], применительно к реакциям:



Подобные фазовые превращения в растворах электролитов характерны и для ряда других интерметаллидов. В частности протекают процессы: $AlSb \rightarrow Sb$ [5] и $Zn_2Sb_3 \rightarrow Sb$ [6].

Причем внешняя катодная поляризация и соответствующее смещение потенциала коррозии, обусловленное природой интерметаллической фазы, оказывают идентичное действие. Таким образом, возможность перегруппировки дефектной кристаллической решетки не связана с уровнем металлических свойств или электроотрицательностью

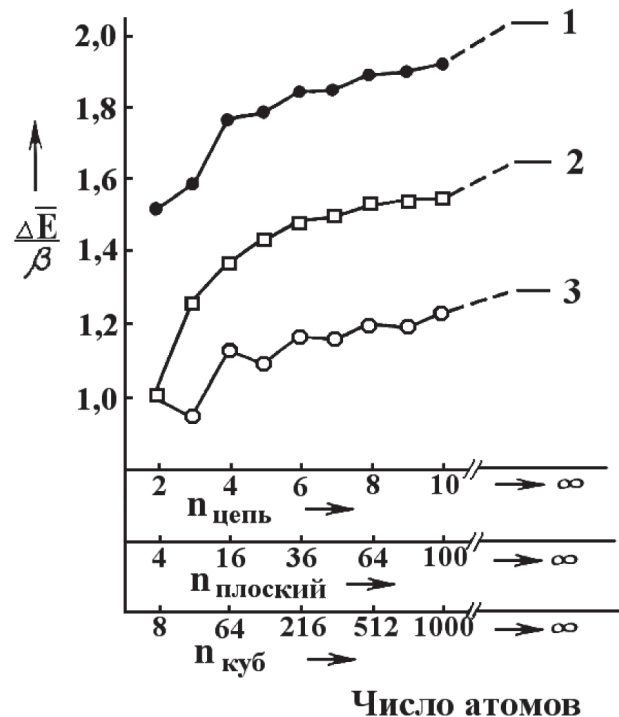


Рис. 2. Зависимость средней энергии связи, отнесенной на один атом, от числа атомов в кластере и его строения [7]. 1 — примитивная кубическая, 2 — квадрат, 3 — линейная цепь. β на оси ординат характеризует прочность связи между атомами i и j .

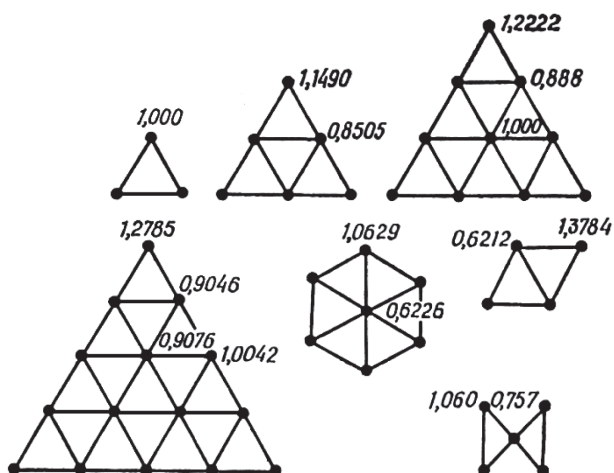


Рис. 3. Электронная плотность на атомах двухмерного кластера [7].

компонента, более стойкого в данной коррозионной среде. Для кластерных образований характерно наличие различных зарядов атомов как функции их расположения (границы, ребра, вершины). Так, атомы в центре квадрата обладают высшей, а в углах — низшей электронной плотностью (рис. 3).

Свойства бинарных гетерогенных кластеров, построенных из атомов различной природы, существенно отличаются от гомогенных образований. Различия проявляются в величинах зарядов на атомах и возрастают по мере увеличения разности их электроотрицательностей (ΔX). Причем отрыв или присоединение к кластеру даже одного атома может привести к деструкции всего кластерного образования [7], легкость которой также экспериментально подтверждается реакциями (1)—(3). Взаимодействие кластера с подложкой обуславливает его стабилизацию и, следовательно, меньшую реакционную способность составляющих систему атомов. С ростом числа частиц в кластерном образовании этот эффект ослабевает.

АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ НА КЛАСТЕРАХ

В общем случае энергия адсорбции, несомненно, зависит от размера, структуры и активности, составляющих кластера. Если частицы адсорбата имеют небольшие размеры, возникают протнупакованные поверхностные структуры. Положение атомов в кластере может меняться при их взаимодействии с адсорбатом. В ряде случаев в результате хемосорбции наблюдается деструкция его молекул. Такая картина характерна для CO на Pd.

Энергия адсорбции может быть рассчитана как разность:

$$\Delta E_{\text{адс.}} = E(M_n X) - [E(M_n) + E(X)],$$

где $E(M_n X)$, $E(M_n)$, $E(X)$ — энергия адсорбционного комплекса, кластера и адсорбата. $\Delta E_{\text{адс.}}$ существенно зависит от центра адсорбции, геометрии и размера кристалла (рис. 4). Следовательно, этими факторами определяется и ΔH^* (активации), что ведет к экспоненциальному изменению константы скорости реакции [3].

В [7] сформулированы некоторые общие положения:

- адсорбция частиц преимущественно происходит в положение с высокой электронной плотностью;
- многоцентровая адсорбция предпочтительнее одноцентровой;
- с ростом размера кластера энергия адсорбции снижается до $\Delta E_{\text{адс.}}$, соответствующей ее величине на макрокристалле. К сожалению, подобная трактовка не указывает на возможность скачкообразного наноразмерного эффекта, трактуя его как некоторый протяженный. В таком случае должен быть предел $\Delta E_{\text{адс.}}$ и снизу, из области малых n в M_n . Для цепочечных кластеров предельная величина сверху наблюдается уже при $n \approx 10$. Для двумерных и трехмерных образований значение $n_{\text{пред}}$ возрастает до 100.

Таким образом, существующие представления непосредственно не указывают на возможность и условия реализации заметных наноразмерных эффектов, которые бы вели к скачкообразному из-

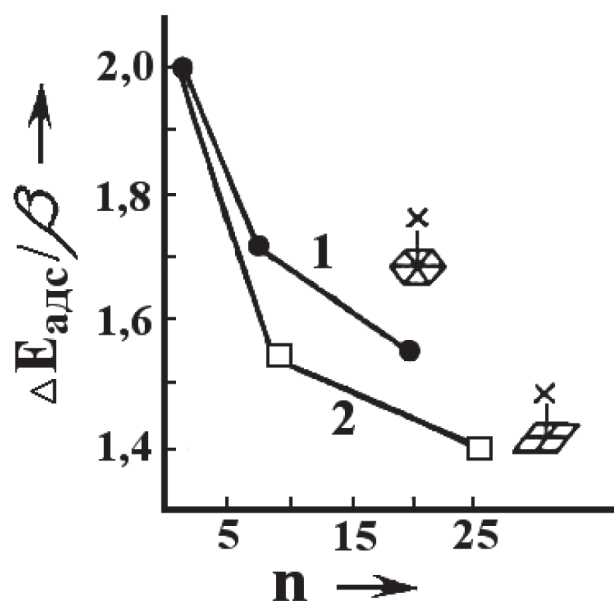
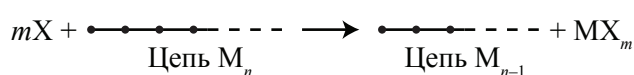


Рис. 4. Зависимость $\Delta E_{\text{адс.}}$ от размера и геометрии кластера [7]. Разность электроотрицательность атомов адсорбата и адсорбента $\Delta X = 0$ и 1.

менению энергии активации и энергии адсорбции. Более того, они находятся в существенном противоречии с ними и, следовательно, с экспериментальными данными, наиболее подробно исследованными на нанобъектах твердого тела [9].

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КЛАСТЕРОВ

Перейдем к рассмотрению кластеров как реагентов химических процессов. Принципиально важное значение имеет возможность отрыва атомов от подобных образований, так как это характеризует реакционную способность последних. Согласно квантовохимическим расчетам [7], атомарная энергия сублимации увеличивается с размером кластеров. Кроме того, из самых общих соображений, она должна зависеть от последовательности отрыва атомов. Область, в которой возможен подобный процесс, расширяется с ростом энергии связи адсорбат — атом поверхности и уменьшением размера кластера. Хотя, отметим, что, в целом, изменение энергии связи наблюдается в достаточно узких пределах и не может являться причиной многократно фиксируемых экспериментально наноразмерных эффектов, достигающих порядка соотношения скоростей реакций в антропогенном оформлении и протекающих в природных объектах. Хотя, конечно, малые кластерные образования более реакционноспособны применительно к процессам типа.



При этом отделение адсорбатом поверхностного атома, принадлежащего адсорбенту, облегчается, сама реакция ускоряется с повышением стабильности образующегося поверхностного комплекса. Энергия связи компенсируется за счет теплоты адсорбции. И наоборот, присоединение атома подложки к поверхности кластера облегчается, если комплекс $X_m Me$ связан энергетически с более благоприятным центром кристалла, для которого отрыв энергетически выгоднее диссоциации этого образования (рис. 5).

Следует отметить, что строение кластера, в частности в системе $Me_n - H$ определяет преимущественную адсорбцию или абсорбцию атомарного водорода. На металлах с малой электроотрицательностью ($X_{Me} < 1.6$ (Sc, V, Cr, Mn)) энергетически выгоднее адсорбция, при $X_{Me} > 1.7$ — превалирует абсорбционные формы водорода. При $\Delta X > 0$ водород становится более электроотрицательным

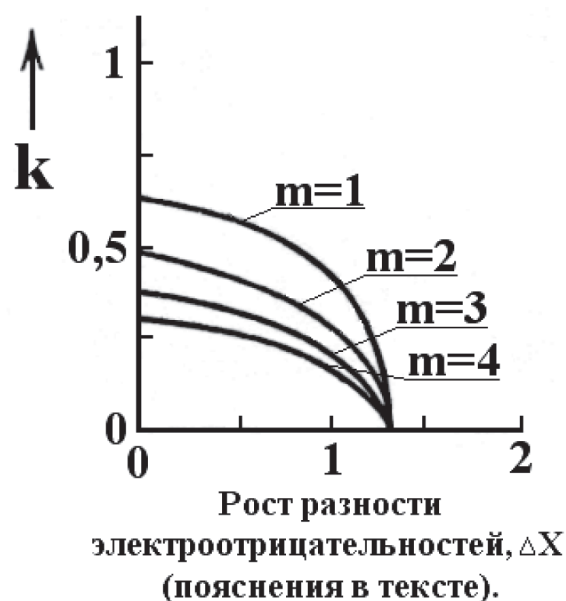


Рис. 5. Связь энергии отрыва атома от цепочечного образования с разностью электроотрицательностей металла и адсорбата и состава кластера [7]. k — отношение прочности связей $A - B$ и $A - A$. $n \rightarrow \infty$.

($\Delta X = X_H - X_{Me}$). В кластерах с $n = 6, 19$ и 44 (Me_n) и 1, 6 и 19 атомов H в вакансиях октаэдра при $\Delta X = 0$ и $\Delta X = 1$ в системе $1H - 6Me$ электрон водорода полностью переносится на решетку металла, а в системе $6H - 19Me$ — такой перенос незначителен [7]. В структуре $19H - 44Me$ наблюдается обращение переноса заряда [7].

Значительный интерес представляет выяснение природы связи при адсорбции на кластере частицы адсорбата. Это может позволить оценить энергию соответствующего взаимодействия и природу адсорбции. Однако, имеющиеся в литературе обобщенные данные, к сожалению, относятся только к кластерам адсорбентов, достаточно искусственно выделенным на поверхности твердого тела посредством определенной принятой модели [9]. Согласно [9], возможны два предельных случая. Если резонансный уровень выше или ниже уровня Ферми (E_f), то имеет место перенос заряда от частицы адсорбата к кластеру с образованием ионной связи. Если же резонансный уровень близок к E_f , то возникают общие электроны адсорбата и кластера с образованием ковалентной связи.

Когда частица адсорбата находится вблизи кластера, ее влияние на распределение заряда подложки, эффективный потенциал, образующий барьер на поверхности, действует на адсорбат как внешнее поле. Такой эффект снижает энергию валентного уровня атома адсорбата.

Важно выяснить, какие изменения в кластере могут быть вызваны адсорбцией. Согласно [9], представления о поверхностном кластере, как правило, следует использовать для подложек с локализованными орбиталями. Причем, в целом, лучше они подходят к описанию адсорбции на переходных металлах.

Многочисленные экспериментальные доказательства существования кластеров в области пониженных температур обобщены в [10]. Там же приведены данные по наблюдаемым экспериментально их наноразмерным эффектам. Согласно [10], особенности криохимических реакций, обусловленные размерными эффектами, позволяют рассматривать низкотемпературные соконденсаты, как системы, аккумулирующие энергию. Возможна стабилизация кластеров, осложненная их высокой химической активностью, мономерами, полимеризующимися при низких температурах [11, 12]. Показано возникновение нанокластеров серебра фотоиндуцированием при 80...90 К (УФ-облучение) [12]. Отметим, что помимо указанных выше факторов высокая активность кластеров, согласно [11], обусловлена нескомпенсированностью поверхностных связей.

Рассмотренные данные характеризуют лишь самый начальный этап изучения кластеров и роль их природы и строения в возникновении наноразмерных эффектах. По существу, только начинают формулироваться задачи исследования. Вместе с тем скачкообразное изменение свойств соединений, находящихся по соседству в гомологических рядах органических соединений, характеризуют переход количества в качество. Изменение же физических и химических свойств изомеров, указывает, напротив на качественный переход в количественные параметры. Это в полной мере относится и к нанобъектам. Однако, пока не исследованы теоретические закономерности переходов:

количество → качество
качество → количество,

поиск объектов с наноразмерными свойствами и их практическое использование будут решаться малоэффективным методом перебора вариантов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ремпель А. А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успех химии. 2007. Т. 76. № 6. С. 474—500.
2. Вигдорович В. И., Соцкая Н. В., Шель Н. В. и др. Электрохимия наноматериалов и технологии на их основе // Конденсированные среды и межфазные границы. 2008. Т. 10. № 2. С. 85—94.
3. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е. Природа и роль наноразмерных эффектов при состоянии равновесия и вдали от него // Конденсированные среды и межфазные границы. 2008. Т. 10. № 3. С. 213—216.
4. Маршаков И. К., Узгай Я. А., Вигдорович В. И., Вавресюк И. В. Фазовые превращения интерметаллических соединений под действием растворов электролитов // Электрохимия. 1966. Т. 2. № 2. С. 254—258.
5. Цыганкова Л. Е., Вигдорович В. И. Механизм растворения некоторых интерметаллических соединений на основе сурьмы // Электрохимия. 1967. Т. 3. № 10. С. 1216—1219.
6. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е. Влияние pH на коррозионное поведение алюминий — сурьмяных сплавов // Защита металлов 1967. Т. 3. № 1. С. 106—108.
7. Дункен Х. Х., Лыгин В. И. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980. 288 с.
8. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е. Природа и роль наноразмерных эффектов как термодинамических и кинетических факторов протекания химических процессов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2008. Т. 10. № 4. С. 223—227.
9. Зенгуил Э. Физика поверхности. М.: Мир, 1990. 448 с.
10. Сергеев Г. Б. Нанохимия. М. 2006. 336 с.
11. Sergeev G. Nanosize Metal Particles in poly — (para) xylylene films obtained by low temperature co-deposition // J. Mater. Chem. 1995. Vol. 5. № 1. P. 31—34.
12. Sergeev G. B. Encapsulation of Small Metal Particles in Solid Organic Matrices // Progr. Solid St. Chem. 1996. Vol. 24. № 2. P. 183—211.
13. Shabatina T. I. Synthesis and properties of metal — mesogenic nanostructures // Mat. Sci. and Eng. 1999. Vol. 8—9, № 1. P. 53—56.

Вигдорович В. И. — д.х.н., профессор Тамбовского государственного технического университета, заслуженный деятель науки и техники РФ; e-mail: vits21@mail.ru

Цыганкова Л. Е. — д.х.н., профессор, заведующая кафедрой аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г. Р. Державина; e-mail: vits21@mail.ru

Vigdorovich V. I. — doctor of chemical sciences, professor of Tambov State Technical University; e-mail: vits21@mail.ru

Tsygankova L. E. — doctor of chemical sciences, professor, head of chair of Analytic and Inorganic Chemistry of Tambov G. R. Derzhavin State University; e-mail: vits21@mail.ru

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНОГО АНИОННОГО СОСТАВА

© 2009 Ву Тхи Зуен, О. В. Долгих, Н. В. Соцкая, Е. А. Котлярова

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

Поступила в редакцию: 15.01.2009 г.

Аннотация. Исследовано влияние природы фонового аниона (Cl^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^-) на характеристики процесса осаждения никелевых покрытий. Установлено, что анионный состав электролита оказывает значительное влияние не только на кинетику роста осадка, но и на его свойства. Выявленные различия обусловлены, в первую очередь, комплексообразующими и буферными свойствами исследуемых анионов. На основании теоретического анализа ионных равновесий в электролите и сопоставления с буферными свойствами растворов различного состава предложены принципы подбора эффективных буферных добавок для многокомпонентных электролитов.

Ключевые слова: никель, электроосаждение, кинетика, анионы фона, буферная емкость, ионные равновесия, каталитическая активность,

ВВЕДЕНИЕ

Никелевые покрытия применяют в различных отраслях промышленности. Однако свойства осадков в значительной мере определяются их составом и структурой, которые, в свою очередь зависят от условий формирования, в частности, природы фонового аниона. Влияние последнего фактора может быть обусловлено изменением активности катиона металла за счет образования комплексов, склонностью катода к пассивации, специфической адсорбцией отдельных анионов. Влияние анионного состава на кинетику электроосаждения никеля и свойства образующихся осадков изучено не до конца. В литературе представлен большой массив данных по кинетике осаждения, структуре и свойствам никелевых покрытий, осаждаемых из сульфатных [1—3], хлоридных [3—6] и сульфатных [7—9] электролитов, однако на их основании нельзя выявить никаких корреляций, поскольку зачастую исследования проводились в разных экспериментальных условиях. Кроме того, необходимо учитывать возможное взаимодействие добавок с основными компонентами раствора, которое может влиять на ионные равновесия в системе, величину буферной емкости и приводить к изменению области рН наиболее эффективного буферного действия электролитов. Поэтому целью нашей работы явилось изучение влияния природы фонового аниона на кинетику электроосаждения никеле-

левых покрытий из глицинсодержащих электролитов, их состав, структуру, каталитическую активность, а также ионный состав электролита и его буферные свойства.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроосаждение никелевых покрытий проводили из растворов, содержащих глицин, с постоянным соотношением концентраций $C_{\text{Ni}^{2+}} : C_{\text{HGly}}$, различающихся ионной силой (I) и природой фонового аниона: Cl^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- (Ac^-), (табл. 1). Растворы готовили на дистиллированной воде из реактивов квалификаций «х.ч.» и «ч.д.а.». Поляризационные измерения осуществляли в стандартной трехэлектродной ячейке при помощи потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8. В качестве рабочего использовали Ni-электрод ($s_{\text{компл.}} = 0.45 \text{ см}^2$), вспомогательного — платиновую сетку, электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод (потенциалы в работе даны относительно с.в.э.). Поляризационные кривые получали в потенциодинамическом режиме; во всех остальных случаях использовали гальваностатический режим.

Для анализа состава и структуры покрытий их осаждали на медные пластины из электролитов 1—3 в течение 20 мин при $i = -5 \text{ мА/см}^2$ или -50 мА/см^2 . Выход металла по току (ВТ_k) находили гравиметрическим методом по отношению заряда,

Таблица 1. Составы исследуемых электролитов

| Компонент | Концентрация компонента в электролите, моль/л | | | | | |
|---|---|------|------|----------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| NiCl ₂ ·6H ₂ O | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.013 | 0.013 | 0.013 |
| NH ₂ CH ₂ COOH | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| NaCl | 1.80 | — | — | 0.37 | — | — |
| Na ₂ SO ₄ | — | 0.60 | — | — | 0.12 | — |
| CH ₃ COONa·3H ₂ O | — | — | 1.80 | — | — | 0.37 |
| pH = 5.0 | I = 2.0 моль/л | | | I = 0.4 моль/л | | |

пошедшего на осаждение покрытия, к пропущенному заряду. Оценку срока службы проводили для растворов 4—6 при плотности тока $i = -60$ мА/см², визуально контролируя внешний вид осадка и раствора и определяя кислотность последнего с помощью универсального иономера ЭВ-74. О морфологии свежесоздаваемых покрытий и их химическом составе судили на основании микрофотографий поверхности, снятых сканирующим растровым микроскопом JEOL 6380LV с энергодисперсионной приставкой INCA 250 (20 кВ, 1 мкА). Относительные факторы шероховатости поверхности никелевых покрытий $f_r = S_{\text{покр.}}/S_{\text{комп.}}$ определяли методом хронопотенциометрии отключения тока [10, 11]. Для оценки их каталитических свойств были выбраны реакции анодного окисления гипофосфит-иона в 0.25 М NaH₂PO₂ и катодного выделения водорода в 0.05 М H₂SO₄.

Для исследований буферных свойств электролитов 1—3 осуществляли потенциометрическое титрование их точного объема (20.0 мл) в ячейке, снабженной магнитной мешалкой. В качестве титрантов применяли 1.0 М растворы NaOH или HCl. Для измерений использовали универсальный иономер ЭВ-74. Буферную емкость β исследуемых растворов в зависимости от pH находили по кривым титрования, используя формулу:

$$\beta = \frac{C_T \cdot V_T}{V_{ал} \cdot \Delta pH} \times 1000; \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3} \right], \quad (1)$$

где C_T и V_T — концентрация раствора титранта и его объем; $V_{ал}$ — аликвота исследуемого электролита; ΔpH — изменение кислотности раствора. При установлении влияния концентрации глицина на величину β буферную емкость определяли по изменению кислотности раствора при добавлении 1.0 мл титранта:

$$\beta = 50/\Delta pH \quad (2)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Кинетика электроосаждения никеля из электролитов различного анионного состава

Поляризационные кривые осаждения никеля из концентрированных электролитов 1—3 (табл. 1), исправленные на ток фона, представлены на рис. 1. Они имеют сходную форму, однако катодный максимум смещается в область более отрицательных потенциалов при переходе от хлоридных растворов к сульфатным и особенно ацетатным; плотности токов пика ($i_{\text{max}}^{\text{oc}}$) в хлоридных и сульфатных электролитах близки между собой, тогда как в ацетатных $i_{\text{max}}^{\text{oc}}$ оказывается примерно в 2 раза выше.

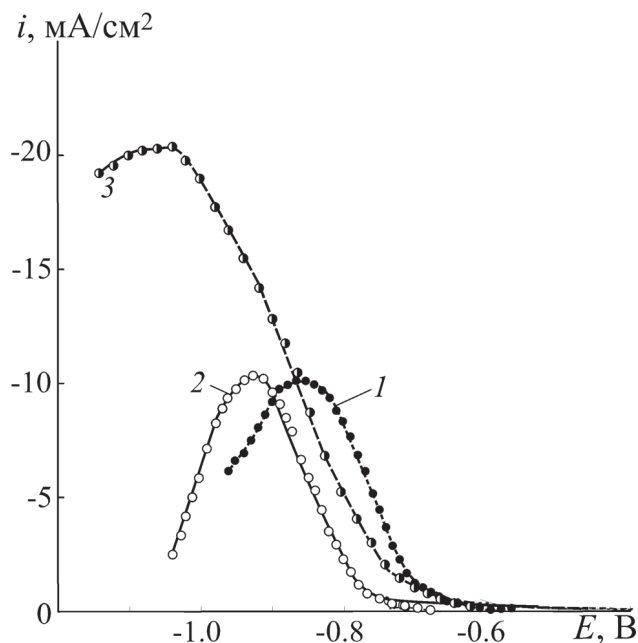


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые осаждения никеля из растворов различного анионного состава (цифры отвечают номерам электролитов в табл. 1). Скорость развертки потенциала $v = 0.05$ В/с.

Было установлено, что в ряду $\text{Cl}^- \text{---} \text{SO}_4^{2-} \text{---} \text{Ac}^-$ наблюдается рост тафелевского наклона b и снижение константы скорости переноса заряда k_s (табл. 2). Переход от сульфатных к хлоридным и ацетатным электролитам не приводит к смене механизма процесса, а потому причину наблюдаемых изменений параметров осаждения никеля следует искать в различиях качественного и количественного состава этих растворов.

Стандартный термодинамический анализ [12] ионных равновесий в системах $\text{Ni}^{2+} \text{---} \text{Gly}^- \text{---} \text{L}^-$ ($\text{L}^- = \text{Gly}^-, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{Ac}^-$), проведенный с использованием уравнений материального баланса и электронейтральности, показал, что в хлоридном растворе при выбранном $\text{pH} = 5.0$ никель находится в основном в свободном состоянии и в виде монолигандного комплекса с глицином; в сульфатном — практически полностью в виде $[\text{NiSO}_4]^0$, а в ацетатном — преимущественно в форме комплекса $[\text{NiAc}_2]^0$ (табл. 3). Сопоставляя данные табл. 3 и

рис. 1, можно сделать вывод, что увеличение перенапряжения осаждения никеля при переходе от хлоридных электролитов к ацетатным связано с уменьшением концентрации свободных ионов никеля. Другой возможной причиной является пассивация поверхности, характерная для никелевых электродов. Известно [13], что Cl^- -ионы, в отличие от SO_4^{2-} и Ac^- , за счет их специфической адсорбции служат хорошими активаторами поверхности, что, объясняет также и высокие значения константы скорости переноса заряда в хлоридных растворах. Обращает на себя внимание тот факт, что, несмотря на значительную поляризацию, скорость разряда ионов никеля в ацетатных растворах заметно выше, чем для других исследованных электролитов. Этот эффект экзальтации тока хорошо известен и объясняется уменьшением толщины диффузионного слоя за счет перемешивания прикатодной зоны раствора пузырьками водорода, выделяющегося из молекул уксусной кислоты [14, 15].

Таблица 2. Характеристики процесса электроосаждения никеля и полученных осадков

| № | Параметры процесса осаждения | | | ВТ _к , % при $-i$ (мА/см ²) | | | Состав осадка, масс. % | | f_r |
|---|------------------------------|-------------------|------------------------|--|-------|-------|------------------------|------|-------|
| | $-b$, В | αn_α | k_s , см/с | 5 | 50 | Ni | O | C | |
| 1 | 0.075 | 0.35±0.08 | 5.44·10 ⁻⁹ | 71.44 | 14.04 | 94.38 | 1.09 | 4.53 | 15.25 |
| 2 | 0.077 | 0.37±0.07 | 1.35·10 ⁻¹⁰ | 63.56 | 7.22 | 94.13 | 2.03 | 3.85 | 1.27 |
| 3 | 0.101 | 0.29±0.05 | 1.22·10 ⁻¹⁰ | 51.29 | 21.81 | 94.57 | 1.51 | 3.92 | 0.96 |

Таблица 3. Равновесный состав исследуемых растворов никелирования при $\text{pH} = 5.0$ (номера электролитов соответствуют их обозначениям в табл. 1)

| Комплекс | $\lg k$ [18] | Доля комплекса в растворе | | |
|----------------------|--------------|---------------------------|--------|--------|
| | | 1 | 2 | 3 |
| $[\text{Ni}]^{2+}$ | — | 0.3973 | 0.0091 | 0.0064 |
| $[\text{NiGly}]^+$ | 6.16 | 0.3808 | 0.0117 | 0.0088 |
| $[\text{NiGly}_2]^0$ | 11.11 | 0.0545 | 0.0013 | 0.0016 |
| $[\text{NiGly}_3]^-$ | 14.43 | 0.0000 | 0.0001 | 0.0008 |
| $[\text{NiOH}]^+$ | 4.97 | 0.0000 | 0.0001 | 0.0016 |
| $[\text{NiCl}]^+$ | -0.69 | 0.1424 | — | — |
| $[\text{NiCl}_2]^0$ | -1.69 | 0.0129 | — | — |
| $[\text{NiSO}_4]^0$ | 2.32 | — | 0.9780 | — |
| $[\text{NiAc}]^+$ | 1.43 | — | — | 0.1600 |
| $[\text{NiAc}_2]^0$ | 2.12 | — | — | 0.8257 |

2. Длительность работы электролита и выход металла по току

Для оценки влияния природы фонового аниона на длительность работы электролита были выбраны разбавленные растворы 4—6 (табл. 1) и большая плотность тока $i = -60 \text{ мА/см}^2$, что позволило в сжатые сроки выявить различия между исследуемыми электролитами. В процессе осаждения покрытия контролировали pH раствора и внешний вид осадка. Опыт прекращали при достижении pH гидратообразования (pH_{hf}), о котором судили по помутнению раствора.

Результаты эксперимента показали, что если начальный pH исследуемых растворов установить на уровне 5.0, то сроки службы хлоридного и сульфатного электролитов оказываются близки между собой и незначительны: уже после 15 мин работы в них достигается pH гидратообразования, а на электроде выпадает черный осадок, легко удаляющийся при стирании. Длительность работы ацетатного электролита в этих условиях существенно выше: он позволяет получать качественные осадки в течение примерно 50 мин (рис. 2а). При уменьшении начального pH растворов до 2.5 сульфатный электролит обеспечивает длительность работы, примерно в 1.5 раза большую, чем хлоридный, а срок службы ацетатного раствора возрастает до ~140 мин (рис. 2б). Следует отметить, что pH_{hf} увеличивается при переходе от хлоридных растворов к ацетатным (табл. 4), что объясняется, как было показано выше, более низкой концентрацией ионов никеля (II) в последних.

Наблюдаемые различия в сроках службы коррелируют с буферными свойствами исследуемых растворов (табл. 4). При низких значениях pH буферная емкость сульфатного электролита заметно выше, чем хлоридного, тогда как при pH = 5 они сопоставимы; для ацетатного раствора аналогичная характеристика на порядок выше, что и обуславливает медленное изменение его кислотности даже при интенсивном выделении водорода.

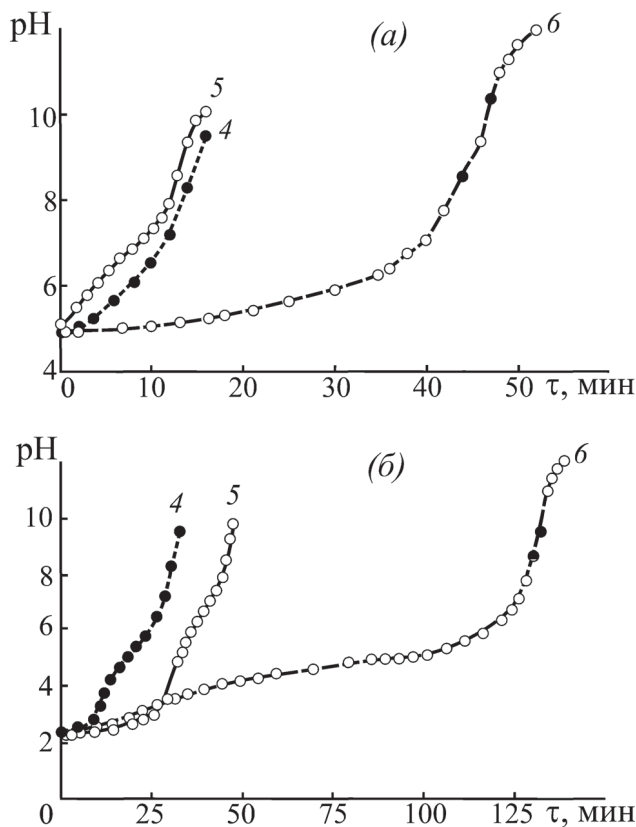


Рис. 2. Зависимости pH электролитов никелирования различного анионного состава от времени электролиза: (а) $\text{pH}_0 = 5.0$; (б) $\text{pH}_0 = 2.5$ ($i = -60 \text{ мА/см}^2$; цифры отвечают номерам электролитов в табл. 1).

Выходы металла по току определяли в концентрированных растворах 1—3. Результаты гравиметрических измерений приведены в табл. 2. Было установлено, что при небольшой плотности катодного тока ($i = -5 \text{ мА/см}^2$) максимальный выход обеспечивает хлоридный электролит, а минимальный — ацетатный. Это связано с высокой поляризацией восстановления ионов никеля из ацетатных растворов (для сравнения, $\eta_{\text{Ac}^-} \approx 1.7\text{В}$, $\eta_{\text{Cl}^-} \approx 1.1\text{В}$), в результате чего потенциал осаждения металла смещается в область интенсивного выделения водорода. Причиной столь высокой поляризации помимо факторов, указанных выше, может служить

Таблица 4. Характеристика исследуемых электролитов

| Электролит | Время работы, мин | | Буферная емкость, моль/м ³ | | pH_{hf} |
|------------|---------------------|---------------------|---------------------------------------|-------------------|-------------------------|
| | $\text{pH}^0 = 2.5$ | $\text{pH}^0 = 5.0$ | $\text{pH} = 2.5$ | $\text{pH} = 5.0$ | |
| 4 | 33 | 16 | 146.8 | 65.4 | 9.56 |
| 5 | 48 | 16 | 244.6 | 50.6 | 9.85 |
| 6 | 138 | 52 | — | 856.2 | 11.95 |

низкая электропроводность растворов ацетатов, которая, по данным авторов [16], примерно в 1.5 раза ниже, чем у сульфатных и хлоридных растворов той же концентрации. Вместе с тем, стоит отметить, что при увеличении плотности катодного тока в 10 раз наиболее высокий выход по току удается получить именно в ацетатном электролите за счет его хороших буферных свойств [17].

3. Состав и морфология осажденных покрытий

Проведенный анализ состава покрытий показал, что во всех случаях они представляют собой практически чистый никель со следами углерода и кислорода (табл. 2). Их источником могут служить молекулы глицина, который, по данным радиометрических измерений [18], включается в покрытия при осаждении.

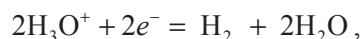
SEM-фотографии поверхности никелевых покрытий, осажденных из электролитов различного анионного состава, показаны на рис. 3. Микрорельеф поверхности исследованных образцов сформирован сфероидами, количество и размер которых определяются природой фонового аниона. Покрытия, осажденные из хлоридного раствора, характеризуются наличием наиболее крупных сферических кластеров однородного размера с четко выраженными границами зерен. При переходе к сульфатным растворам поверхность становится более гладкой с отдельно стоящими сфероидами различного размера. На покрытиях, осажденных из ацетатного электролита, практически не прослеживаются отдельных зерен, однако для них характерно присутствие трещин, указывающих на значительные внутренние напряжения. Наблюдаемые расхождения в морфологии поверхности осадков хорошо коррелируют с определенными для них значениями относительных факторов шероховатости f_r (табл. 2), и могут быть объяснены различием в прочности комплексов никеля с анионами фона: чем они устойчивее, тем более мелкодисперсные осадки образуются.

4. Каталитическая активность осажденных покрытий

В качестве модельных реакций для оценки каталитической активности никелевых покрытий были выбраны анодное окисление гипофосфит-иона



и катодное выделение водорода



скорость которых, согласно современным воззрениям, определяется прочностью связи $\text{M}-\text{H}_{\text{алс}}$ [19, 20] и, следовательно, должна зависеть от состояния поверхности.

Анодные поляризационные кривые, полученные в растворе NaH_2PO_2 на никелевых покрытиях,

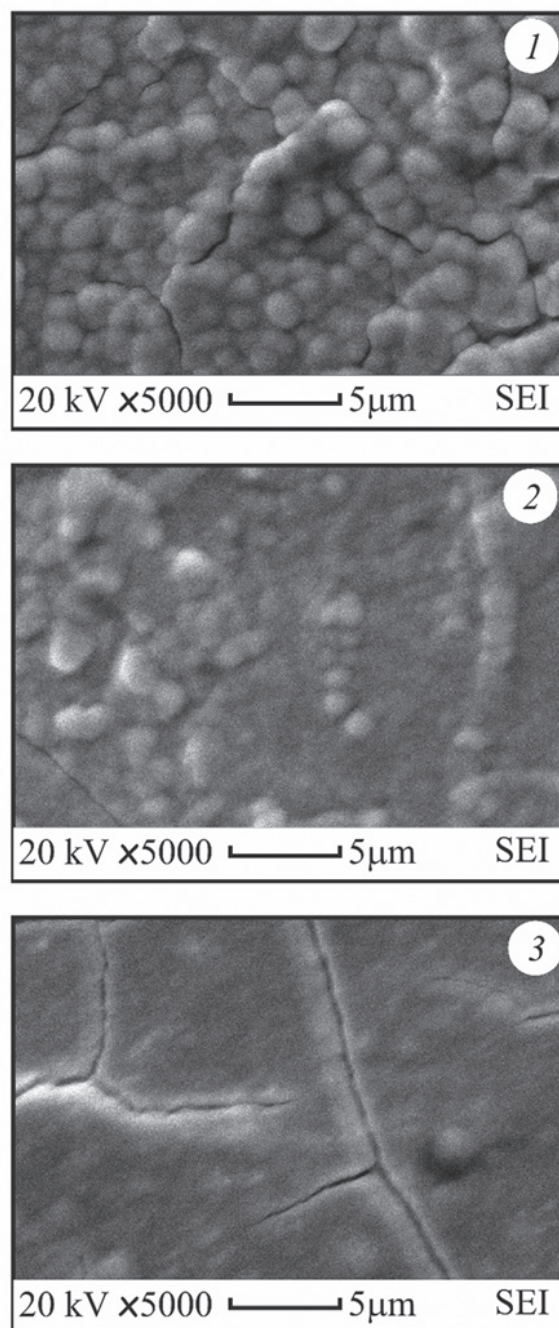
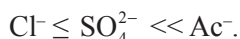


Рис. 3. Электронные микрофотографии (а) Ni-покрытий, осажденных из растворов с различным анионным составом (цифры отвечают номерам электролитов в табл. 1).

осажденных из электролитов 1—3, показаны на рис. 4а. Они характеризуются наличием максимума в области потенциалов +0.14 ..+0.16 В, отвечающего окислению гипофосфита. Плотность тока этого максимума i_{\max}^a является мерой каталитических свойств поверхности [21]. Исследования показали, что скорость реакции окисления H_2PO_2^- на осадках, полученных из растворов с разными фоновыми анионами, возрастает в ряду:



На рис. 5а приведены квазистационарные поляризационные кривые, полученные на исследуемых покрытиях в 0.05 М H_2SO_4 . За меру их каталитической активности была принята плотность катодного тока при потенциале $E = -0.4 \text{ В}$ ($i_{E=-0.4\text{В}}^k$). Было установлено, что максимальную скорость реакции выделения водорода обеспечивают покрытия, сформированные в хлоридном электролите, а сам ряд по каталитической активности имеет вид:



По общим представлениям, каталитические свойства материала являются результатом совместного действия двух факторов: электронного и геометрического. Первый из них связан с изменением электронной конфигурации металла, в основном, за счет легирования другими элементами. Второй обусловлен, с одной стороны, истинной площадью

поверхности, а с другой — особенностями ее морфологии. Как следует из данных табл. 2, состав осадков, полученных из электролитов различного анионного состава, меняется незначительно, а потому главную роль в формировании каталитической активности Ni-покрытий должен играть геометрический фактор. Чтобы учесть развитие поверхности, регистрируемые анодные и катодные токи были нормированы на величины относительных факторов шероховатости f_r . Полученные таким образом поляризационные кривые окисления гипофосфит-иона и выделения водорода показаны на рис. 3б и 4б соответственно. Учет истинной площади поверхности покрытий позволил установить, что каталитическая активность покрытий, осажденных из хлоридного электролита, крайне низка, особенно в анодном процессе. Осадки, полученные из ацетатного раствора, напротив, обнаруживают хорошие каталитические свойства, обусловленные, вероятно, наличием большого числа границ зерен, являющихся дефектами, обладающими повышенной активностью в реакциях, связанных с отщеплением протона [21].

5. Буферные свойства глицинсодержащих электролитов никелирования

В ходе исследования заметили, что природа фоновых анионов в значительной мере влияет на срок службы электролитов и на характеристики

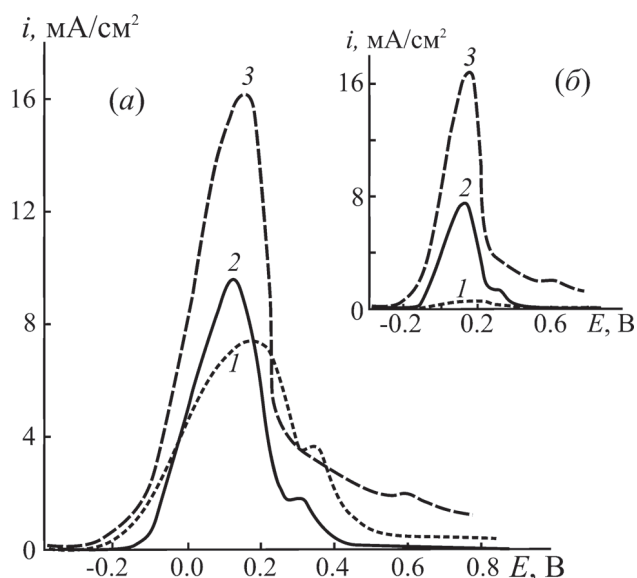


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые ($v = 0.05 \text{ В/с}$) окисления гипофосфит-иона на Ni-покрытиях, осажденных из растворов различного анионного состава, без учета (а) и с учетом (б) фактора шероховатости (номера кривых отвечают номерам электролитов в табл. 1).

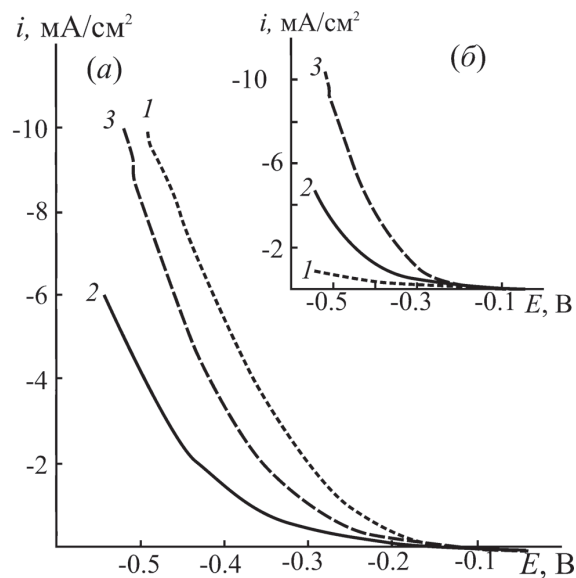


Рис. 5. Квазистационарные поляризационные кривые ($v = 0.001 \text{ В/с}$) выделения водорода на Ni-покрытиях, осажденных из растворов различного анионного состава, без учета (а) и с учетом (б) фактора шероховатости (номера кривых отвечают номерам электролитов в табл. 1).

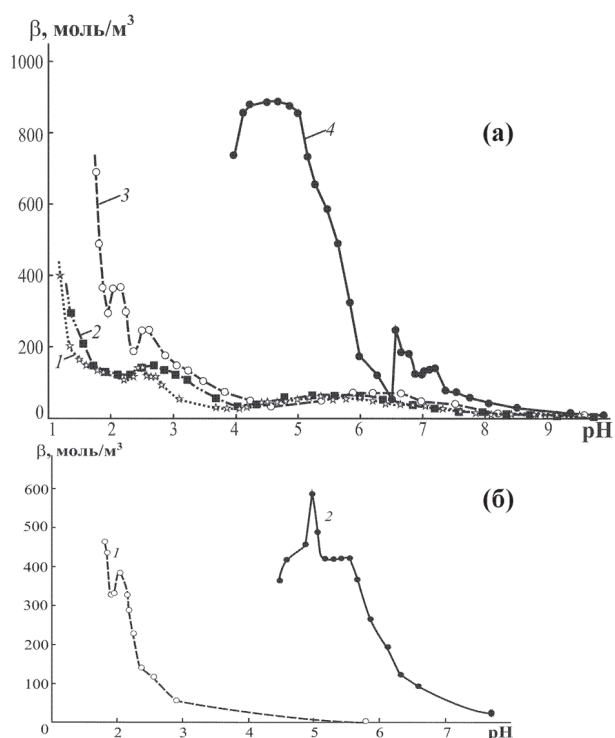


Рис. 6. Зависимости буферной емкости электролитов никелирования состава $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 0.20 \text{ M HGly} + x \text{ M NaL}$ (а): 1 — электролит без фона; 2 — хлоридный; 3 — сульфатный; 4 — ацетатный и электролитов без глицина (б) состава $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 0.60 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (1); $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 1.80 \text{ M NaAc}$ (2) от их кислотности.

процесса электроосаждения никеля (ВТ_κ) посредством изменения их буферных свойств. Поэтому была поставлена задача детального исследования буферных свойств глицинсодержащих электролитов никелирования с различными фонами и выявления закономерности влияния анионов фона на

Таблица 5. Влияние природы фонового аниона на положение и величину второго максимума буферной емкости электролитов состава $0.08 \text{ моль/л NiCl}_2 + x \text{ моль/л HGly} + 1/n(2-x) \text{ моль/л NaL}$

| Электролит: | Без фона | Хлоридный | Сульфатный | Ацетатный |
|--|----------|-----------|------------|-----------|
| pH^{max} | 5.64 | 5.58 | 6.20 | 6.70 |
| $\beta_{\text{max}}, \text{ моль/м}^3$ | 67.9 | 65.4 | 70.3 | 244.6 |

область pH , в которой электролиты обладают хорошим буферным действием.

Зависимости буферной емкости растворов, содержащих соль никеля, глицин и одну из фоновых солей, от pH показаны на рис. 6а. Положение первого максимума β (в кислой среде) практически не зависит от природы фонового аниона. Второй широкий максимум β в нейтральной области смещается в сторону больших pH при переходе от растворов без фона к ацетатным электролитам; значение β_{max} при этом увеличивается (табл. 5). Помимо указанных, на кривых β — pH для сульфатного и ацетатного электролитов имеются и дополнительные максимумы при $\text{pH} \approx 2$ и $\text{pH} \approx 5$ соответственно. Буферная емкость всех изученных систем в щелочных средах ($\text{pH} > 9$) невелика и не зависит от анионного состава раствора.

Известно, что раствор глицина — это классическая буферная система. Он может существовать в виде катиона (H_2Gly^+), цвиттер-иона (HGly^\pm) или аниона (Gly^-) [22]. В водных растворах глицин участвует в двух ионных равновесиях, соответствующих константам диссоциации $\text{p}K_1=9.78$ и $\text{p}K_2=2.36$ (табл. 6). По общепринятым представ-

Таблица 6. Константы ионных равновесий ($I=0$) с участием анионов глицина и фона в электролитах никелирования [26]

| Равновесие | $\lg K$ | Равновесие | $\lg k$ |
|---|---------|---|---------|
| $\text{H}^+ + \text{Gly}^- \leftrightarrow \text{HGly}^\pm$ | 9.78 | $\text{Ni}^{2+} + \text{Gly}^- \leftrightarrow [\text{NiGly}]^+$ | 6.16 |
| $\text{H}^+ + \text{HGly}^\pm \leftrightarrow \text{H}_2\text{Gly}^+$ | 2.36 | $\text{Ni}^{2+} + 2\text{Gly}^- \leftrightarrow [\text{NiGly}_2]^0$ | 11.11 |
| $\text{H}^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{HCl}$ | -7.00 | $\text{Ni}^{2+} + 3\text{Gly}^- \leftrightarrow [\text{NiGly}_3]^-$ | 14.43 |
| $\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{HSO}_4^-$ | -3.00 | $\text{Ni}^{2+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow [\text{NiCl}]^+$ | -0.69 |
| $\text{H}^+ + \text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ | 1.92 | $\text{Ni}^{2+} + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow [\text{NiCl}_2]^0$ | -1.89 |
| $\text{H}^+ + \text{Ac}^- \leftrightarrow \text{HAc}$ | 4.76 | $\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{NiSO}_4]^0$ | 2.32 |
| | | $\text{Ni}^{2+} + \text{Ac}^- \leftrightarrow [\text{NiAc}]^+$ | 1.43 |
| | | $\text{Ni}^{2+} + 2\text{Ac}^- \leftrightarrow [\text{NiAc}_2]^0$ | 2.12 |

лениям глицин должен проявлять буферные свойства в кислых (рН 2..3) и щелочных (рН 9..10) средах.

Буферное действие растворов никелирования может быть реализовано как за счет равновесий самого глицина, так и за счет равновесий с участием ионов никеля и анионов фона. По мнению авторов [23], основной причиной высокой буферной емкости растворов никелирования в области рН около 6 является именно образование моно- и биглицинатных комплексов никеля. Однако это предположение вызывает некоторые сомнения, т.к. значения констант устойчивости этих комплексов не совпадают с интервалом рН, в котором наблюдается максимум, хотя $\lg K_{[\text{NiGly}^+]}$ близок к нему (табл. 6). Более вероятной причиной, на наш взгляд, являются, все же, равновесия с участием глицина. Комплексообразование в системе влияет на них опосредованно, приводя к изменению равновесных концентраций различных форм аминокислоты.

Сопоставление распределительной диаграммы для глицина (рис. 7а) с полученными экспериментально зависимостями $\beta = f(\text{pH})$ (рис. 6а) показывает, что максимальная буферная емкость системы наблюдается при тех значениях кислотности, когда $X_{\text{HGly}^\pm} = X_{\text{H}_2\text{Gly}^+}$ и $X_{\text{HGly}^\pm} = X_{\text{Gly}^-}$. Независимо от природы фоновых анионов, значение рН, при котором имеет место равенство концентраций H_2Gly^+ и HGly^\pm , находится в пределах 2.3..2.5. Так, максимум β при рН 6..7 отвечает равенству концентраций HGly^\pm и Gly^- . При этом изменение pH_2^{max} при переходе от бесфоновых электролитов к растворам с фоном обусловлено, с одной стороны, изменением констант равновесий при росте ионной силы, а с другой — увеличением концентрации свободного глицина за счет уменьшения доли глицинатных комплексов никеля.

При значении рН раствора, соответствующем второму максимуму буферной емкости, $[\text{Gly}^-] = [\text{HGly}^\pm] \approx C_{\text{HGly}} / 2 = \text{const}$ и

$$\begin{aligned} \text{pH}_2^{\text{max}} &= -\text{p}K_1 - \lg \left(\frac{[\text{HGly}^\pm]}{[\text{Gly}^-]'} \right) \approx \\ &\approx -\text{p}K_1 - \lg \left(\frac{C_{\text{HGly}} / 2}{C_{\text{HGly}} / 2 - [\text{Gly}^-]''} \right), \end{aligned}$$

где $[\text{Gly}^-]'$ и $[\text{Gly}^-]''$ — концентрации свободных и «закомплексанных» анионов глицина соответственно. Поэтому чем более прочными являются комплексы $[\text{NiL}_m]^{2-m}$, и чем выше концентрация

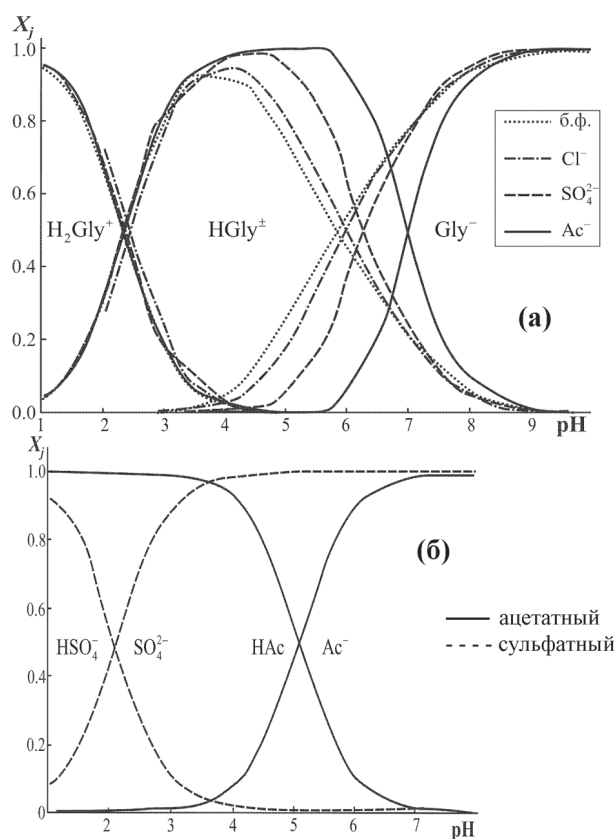


Рис. 7. Зависимости концентраций различных форм глицина в электролитах никелирования состава 0.08 моль/л $\text{NiCl}_2 + 0.20$ моль/л $\text{HGly} + x$ моль/л NaL (а) и в ацетатных; сульфатных электролитах никелирования, не содержащих глицина (б) от рН

фоновых электролита, тем ниже $[\text{Gly}^-]''$, и тем сильнее смещается второй максимум буферной емкости вправо по оси рН.

Таким образом, анионы фона влияют на положение второго максимума β , связанного с реализацией равновесия между цвиттер-ионом и анионом аминокислоты, через конкурентное комплексообразование. Сопоставляя полученные данные с распределительными диаграммами глицина, также можно отметить, что смещение этого максимума при переходе от хлоридных к ацетатным электролитам хорошо коррелирует с увеличением рН, при котором наблюдается вышеупомянутое равенство: от рН 6.0 в хлоридных растворах до 6.9 в ацетатных. Вместе с тем, следует сказать, что величина β_{max} определяется также и природой аниона фона. Буферная емкость хлоридных и сульфатных растворов оказывается относительно небольшой, т.к. ионы Cl^- и SO_4^{2-} в нейтральной среде не являются компонентами буферных систем. Напротив, ацетат-

ионы сами по себе проявляют хорошие буферные свойства, что и приводит к существенному увеличению β_{\max} в их присутствии.

Вместе с тем, анионы фона и сами могут выступать в роли компонентов буферных систем. На это указывает появление дополнительных максимумов на кривых β — pH для сульфатных и ацетатных растворов (рис. 6а). Для выяснения природы этих максимумов были определены зависимости $\beta = f(\text{pH})$ для сульфатного и ацетатного растворов тех же концентраций, но не содержащих глицина (рис. 6б). Было найдено, что сульфатный электролит имеет максимальную буферную емкость при $\text{pH} \approx 2$, ацетатный — при $\text{pH} \approx 5$, т.е. в областях pH, отвечающих дополнительным максимумам на соответствующих кривых, изображенных на рис. 6а. Сопоставление данных этих рисунков с рассчитанными полями преобладания для анионов фона разной природы (рис. 7б) показывает, что наблюдаемые максимумы β отвечают равенствам долей $X_{\text{HSO}_4^-} = X_{\text{SO}_4^{2-}}$ ($\text{pH} \approx 2$) и $X_{\text{HAc}} = X_{\text{Ac}^-}$ ($\text{pH} \approx 5$) соответственно.

Буферная емкость всех изученных систем в щелочных средах ($\text{pH} > 9$) невелика и не зависит от анионного состава раствора. Это можно объяснить тем, что в области $\text{pH} > 9$ во всех системах и глицин, и анионы фона находятся полностью в депротонированных формах (рис. 7а, 7б). Поэтому при добавлении в растворы щелочи или кислоты pH резко изменяется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, природа аниона фона играет важную роль в процессе электроосаждения, изменяя характеристики электролита (электропроводность, буферную емкость и т.п.) в результате изменения его качественного и количественного состава за счет комплексообразования. При подборе буферных добавок в электролиты никелирования нужно учитывать, во-первых, величины $\text{p}K_a$ ($\text{p}K_b$) каждой из буферных добавок: при $\text{pH} = \text{p}K_a$ имеет место равенство долей протонированной и депротонированной форм, и ее буферное действие максимально; а во-вторых — соотношение концентраций комплексообразователя и лигандов: максимум буферной емкости проявляется только в том случае, если лиганд содержится в избытке.

Влияет природа фонового аниона и на свойства осадка. Хотя хлоридные растворы и обеспечивают высокий выход покрытия при малых плотностях тока, они не стабильны, а сформированные в них осадки проявляют низкую каталитическую актив-

ность в реакциях анодного окисления гипофосфит-иона и катодного выделения водорода. Ацетатные электролиты обладают хорошими буферными свойствами, что обуславливает возможность их длительного использования даже при высоких катодных токах, и позволяют получать покрытия, обладающие значительной электрокаталитической активностью в реакциях, связанных с отщеплением протона.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (грант 08-03-00194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tripathy B.C., Singh P., Muir D.M. // Journal of Applied Electrochemistry. 2001. Vol. 31. P. 301.
2. Argyrion A., Spyrellis N. // Trans. IMF. 1993. Vol. 71. P. 83.
3. Karayannis H.S., Patermarakis G. // Electrochimica Acta. 1995. Vol. 40. № 9. P. 1079.
4. Banerjee B.C., Goswami A. // Journal of the Electrochemical Society. 1959. Vol. 106. № 1. P. 20.
5. Gomez E., Muller C., Proud W.G. // Journal of Applied Electrochemistry. Vol. 22. P. 872.
6. Vallés E., Pollina R., Gómez E. // Journal of Applied Electrochemistry. 1993. Vol. 23. P. 508.
7. Banovic. S.W., Barmak K., Marder A.R. // Journal of Material Science. 1998. Vol. 33. P. 639.
8. Srivastava H.K. // Metal Finishing. 1995. Vol. 93. № 5. P. 20.
9. Weil R., Cook H.C. // Journal of the Electrochemical Society. 1962. Vol. 109. № 4. P. 295.
10. Тохвер Л., Тамм Ю., Паст. В. // Уч. зап. Тартуск. ун-та, труды по химии. 1972. Т. 302. С. 3.
11. Трасамти С., Петрий О.А. // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 4. С. 557.
12. Батлер Д.Н. Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973. 446 с.
13. Хейфец В.Л., Грань Т.В. Электролиз никеля. М.: Металлургия, 1975. 334 с.
14. Бек Р.Ю., Цупак Т.Е., Нгуен Зуй Шу и др. // Электрохимия. 1985. Т. 21. № 9. С. 1190.
15. Бек Р.Ю., Шураева Л.И., Скворцова Л.И. и др. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 4. С. 533.
16. Khalil R.M. // Journal of Applied Electrochemistry. 1988. Vol. 18. P. 292.
17. Седойкин А.А., Цупак Т.Е. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 3. С. 343.
18. Тарозайте Р., Буткявичюс Ю. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 1. С. 87.
19. Abrantes L.M., Oliweira M.C. // Electrochimica Acta. 1996. Vol. 43. № 10. P. 1703.
20. Lu G., Evans P., Zangari G. // Journal of the Electrochemical Society. 2003. Vol. 150. № 5. P. A551.
21. Поветкин В.В., Ковенский И.М., Устиновичков Ю.И. Структура и свойства электролитических сплавов. М.: Наука, 1992. 255 с.

22. Kiss T., Sóvágó I., Gergely A. // Pure & Applied Chemistry. 1991. Vol. 63. № 4. P. 597—638.

23. Кудрявцев Н.Т., Цупак Т.Е., Пишлуски Я.Б. // Электрохимия. 1967. Т. 3. № 4. С. 447.

24. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. 998 с.

Vu Thi Зуен — студентка кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538, e-mail: Ноахоantim810@yahoo.com

Долгих Ольга Валериевна — к.х.н., ассистент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538; e-mail: dov@chem.vsu.ru

Соцкая Надежда Васильевна — к.х.н., доцент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538, e-mail: NVS@chem.vsu.ru

Котлярова Екатерина Александровна — студентка кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538

Vu Thi Duyen — student of the branch of physical chemistry of chemical faculty of the Voronezh State University; e-mail: Ноахоantim810@yahoo.com

Dolgikh Olga V. — candidat of chemical science, assistant of the branch of physical chemistry of chemical faculty of the Voronezh State University; e-mail: dov@chem.vsu.ru

Sotskaya Nadezhda V. — candidat of chemical science, associate professor of the branch of physical chemistry of chemical faculty of the Voronezh State University; e-mail: NVS@chem.vsu.ru

Kotlyarova Ekaterina A. — student of the branch of physical chemistry of chemical faculty of the Voronezh State University; tel.: (4732) 208538

НАНОКЛАСТЕРИЗАЦИЯ ФЕРРОМАГНИТНОЙ ПРИМЕСИ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ CuGaTe_2 (Fe)

© 2009 Н. Н. Ефимов¹, Г. Г. Шабунина¹, Л. А. Битюцкая², Т. Г. Аминов¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр. 31, 119991 Москва, Россия

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

Поступила в редакцию: 20.02.2009 г.

Аннотация. Синтезированы и изучены магнитные свойства тройного алмазоподобного полупроводникового соединения CuGaTe_2 со структурой халькопирита, легированного железом. Температурные зависимости намагниченности измеряли в сильных (45 кЭ) и слабых (50 Э) полях в интервале температур от 5 К до 300 К. Установлено, что в области гомогенности образцы являются суперпарамагнетиками с нанокластерами из ионов железа, упорядоченными ферромагнитно. Определены параметры нанокластеров. Рассчитаны эффективные магнитные моменты, определены парамагнитные температуры Кюри кластеров в неблокированном состоянии для двух типов твердых растворах $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}_2$ и $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Te}_2$. Выявлено влияние термомагнитной предыстории на магнитные свойства твердых растворов $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}_2$ и $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Te}_2$.

Ключевые слова: суперпарамагнетизм, магнитные полупроводники, магнитные наночастицы.

ВВЕДЕНИЕ

Успехи нового направления электроники — спинтроники [1, 2] служат мощным стимулом развития физики и химии полупроводников. Для создания устройств спинтроники предполагается осуществлять инжекцию электронов с определенным спиновым состоянием из ферромагнетика в полупроводник. Использование в этих целях поляризованных спинов ферромагнитных металлов [3] дает низкую степень спиновой поляризации (не более 30%) [4, 5]. Одной из причин низкой эффективности инжекции спинов, осуществляемой через границу металл/полупроводник, является большое различие между проводимостями металлического ферромагнитного инжектора и полупроводника [6]. Наиболее перспективными вместо металла в этом случае представляются ферромагнитные полупроводники с высокими температурами Кюри и технологически совместимые со стандартными полупроводниками. Согласно [7] спиновая поляризация электронов здесь может достигать практически 100%. Создание материалов, сочетающих магнитные и полупроводниковые свойства, обычно осуществляется введением в полупроводниковую матрицу d -элементов (марганец, кобальт, железо) [17]. Внимание исследователей в последнее время направлено на создание ферромагнитного полупро-

водника путем легирования d -элементами, в первую очередь соединений $A^{III}B^V$, широко применяемых в микроэлектронике полупроводников. Наиболее изученным представителем этого класса материалов является $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, в котором был обнаружен ферромагнетизм с температурой Кюри T_C , не превышающей 170 К [8]. Высокотемпературный (~300—350 К) ферромагнетизм был обнаружен в тройных алмазоподобных соединениях-халькопиритах $A^{II}B^{IV}C^V$, легированных марганцем: $\text{CdGeP}_2 : \text{Mn}$ [9], $\text{ZnGeP}_2 : \text{Mn}$ [10], $\text{ZnSnAs}_2 : \text{Mn}$ [11], $\text{CdGeAs}_2 : \text{Mn}$ [12], $\text{ZnGeAs}_2 : \text{Mn}$ [13]. Представляют также большой интерес изучение магнитных свойств другого класса тройных алмазоподобных соединений $A^I B^{III} C^{VI}$, кристаллизующихся в структуре халькопирита, при введении в них атомов переходных элементов. Данные соединения являются ближайшими электронно-ядерными аналогами соединений $A^{II}B^V$. Согласно Фримэну [14] контролируемое введение атомов переходных элементов в их катионную и анионную подрешетки, изменяя зонную структуру, может обеспечить переход материала в ферромагнитное состояние со сравнительно высокой температурой Кюри при сохранении основных полупроводниковых свойств.

Соединение CuGaTe_2 (диамагнетик) образуется на разрезе $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$, плавится при температуре

880° С, претерпевает структурное упорядочение при 777° С, 801° С или 814° С, имеет при комнатной температуре структуру халькопирита [15].

Представляет интерес изучение не представленных в литературе магнитных свойств CuGaTe_2 легированного другими переходными элементами, так при легировании CuGaTe_2 марганцем изменяются как электрические, так и магнитные свойства. Наблюдаемые магнитные свойства CuGaTe_2 : Mn объясняются присутствием Mn^{2+} -содержащих суперпарамагнитных кластеров [16].

Целью настоящей работы является изучение природы магнитных свойств CuGaTe_2 : Fe при различных замещениях и концентрациях вводимого железа.

СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОБРАЗЦОВ

Были синтезированы два ряда твердых растворов: $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}_2$ (I) с $x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,10$ и $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Te}_2$ (II) с $2x = 0,04; 0,06; 0,10$. В первом случае согласно расчету галлий замещался на железо (разрез $\text{CuGaTe}_2 - \text{CuFeTe}_2$). Во втором — железо одновременно замещало и галлий, и медь (разрез $\text{CuGaTe}_2 - (\text{FeTe})_2$).

Для получения образцов CuGaTe_2 : Fe использовали порошки высокочистых меди и железа, а также высокочистых галлия и теллура с общим содержанием примеси $< 10^{-4}$ мас.%. Синтез проводили в вакуированных до 10^{-2} Па кварцевых ампулах при нагревании на 20—40° С выше температуры плавления (880° С). Применяли многоступенчатый нагрев и охлаждение ампул, которые сначала нагревали до 440° С и выдерживали при этой температуре в течение 12—15 часов для обеспечения взаимодействия с теллуrom; затем температуру печи повышали до 900—920° С и выдерживали при этой температуре в течение 168 часов для гомогенизации расплава ампулы; потом ступенчато в течение 72 часов охлаждали до 540° С и отжигали при этой температуре в течение 72 часов для приведения образцов в равновесное состояние; после чего образцы охлаждали до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Полученные образцы представляли собой поликристаллические слитки серого цвета. Для проведения рентгенофазового анализа (РФА) и магнитных измерений образцы перетирали в агатовой ступке. Рентгенофазовый анализ проводили на Rigaku (Cu K_α -излучение, Ni фильтр в интервале углов $2\theta = 10—90^\circ$). Дифрактограммы образцов сравнивали с данными картотеки JCPDS. РФА показал, что образцы $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}_2$ ($x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,10$)

и $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Te}_2$ ($2x = 0,04; 0,06; 0,10$) были однофазными.

МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

Магнитные свойства образцов изучали с помощью СКВИД магнетометра MPMS-XL-5 (MPMS — от. Magnetic Property Measurement System) фирмы Quantum Design в центре магнитометрии Института Физики Металлов УрО РАН, абсолютная чувствительность которого равна $\pm 1 \cdot 10^{-7}$ Гс·см³ при $0 \text{ Тл} \leq H \leq 1 \text{ Тл}$ и $\pm 5 \cdot 10^{-7}$ Гс·см³ при $1 \text{ Тл} < H \leq 5 \text{ Тл}$ [16].

При изучении магнетиков в метастабильном состоянии обычно используются методики измерения намагниченности при охлаждении без внешнего магнитного поля (ZFC — zero field cooling) и при охлаждении во внешнем магнитном поле (FC — field cooling) [17]. Намагниченность измеряли в интервале температур 5—300 К и диапазоне магнитных полей H до 45 кЭ. Для изучения температурной зависимости намагниченности образцы охлаждали в нулевом магнитном поле до 5 К. Затем включали магнитное поле напряженностью 50 Э, которое сохраняли постоянным. Намагниченность измеряли в процессе повышения температуры (ZFC). На следующем этапе образцы вновь охлаждали, но уже при установленном на предыдущем этапе значении магнитного поля, одновременно снимая показания (FC). Указанные измерения повторяли при напряженности магнитного поля 45 кЭ.

Полевые зависимости намагниченности измеряли при температуре 5 К в магнитных полях до 40 кЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Температурные зависимости намагниченности $\sigma = f(T)$ в сильном поле (45 кЭ) имеют вид, указывающий на парамагнитное поведение образцов $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}_2$ ($x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,10$) и $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Te}_2$ ($x = 0,04; 0,06; 0,10$). Характерная температурная зависимость намагниченности в сильном поле на примере $\text{CuGa}_{0,96}\text{Fe}_{0,04}\text{Te}_2$ в температурном интервале 5—300 К приведена на рис. 1. Однако, ход температурных зависимостей намагниченности в слабом поле образцов имеет типичный вид, который представлен примером $\text{CuGa}_{0,96}\text{Fe}_{0,04}\text{Te}_2$ (рис. 2), и обнаруживает расхождение кривых ZFC — FC в области температур $\sim 250—300$ К.

При исследовании полевых зависимостей намагниченностей $\sigma = f(H)$ при температуре $T = 5$ К

наблюдалось зависимость намагниченности образцов от магнитной предыстории — гистерезис. Характерный вид полевой зависимости приведен на рис. 3, на вставке показана область малых полей. Для всех образцов было свойственно смещение низкотемпературной ($T = 5\text{ К}$) петли гистерезиса вдоль оси H в область отрицательных полей. Сходное смещение петли гистерезиса ранее наблюдалось в частично окисленном кобальте, связанное с наличием обменного взаимодействия между ферромагнитными частицами Co и антиферромагнитным слоем из CoO вследствие обменной анизотропии [18, 19]. Обнаружение в исследуемых твердых растворах смещенных петель гистерезиса указывает на существование блокированного магнитного состояния с обменным взаимодействием.

Проведенные измерения полевой и температурных зависимостей намагниченности, по которым определяли температуру блокировки кластеров T_B , коэрцитивную силу H_c , сдвиг петли гистерезиса ΔH и намагниченность насыщения σ_s , позволили оценить размеры нанодоменов магнитной упорядоченности железа в матрице CuGaTe_2 , которую в дальнейшем будем называть эффективным кластером (табл. 1). Оценка размеров эффективного кластера производилась следующим образом:

1. Уточняли значение подэкспоненциального выражения в формуле для характерного времени тепловых флуктуаций магнитного момента однодоменной частицы с одноосной анизотропией, которая была получена Неелем и обобщена Брауном на случай кубической анизотропии [20]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right),$$

где ΔE — энергетический барьер ($\sim K \cdot V$, где K — постоянная магнитной анизотропии, V — объем кластера), который необходимо преодолеть для изменения направления магнитного момента, k_B — постоянная Больцмана, T — температура, $\tau_0 = 10^{-9}$ с [20], а вместо τ — подставлялось характерное время измерений ~ 100 с, что дает

$$\frac{K \cdot V}{k_B T} = 25 \quad (1)$$

2. Так как при $T = 5\text{ К}$ намагниченность образцов не достигали насыщения даже в поле 40 кЭ (рис. 3), то ее определяли экстраполяцией зависимости $\sigma(1/H)$ (рис. 4) на бесконечно большое поле, то есть $1/H \rightarrow 0$.

3. Значения констант магнитной анизотропии определяли по формуле:

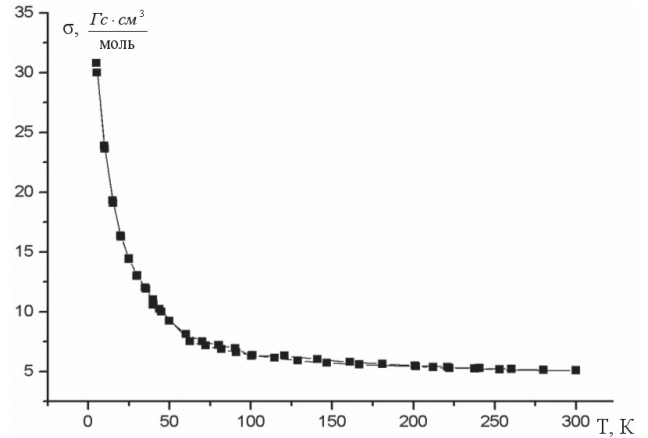


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности образца $\text{CuGa}_{0,96}\text{Fe}_{0,04}\text{Te}_2$ в поле $H = 45\text{ кЭ}$.

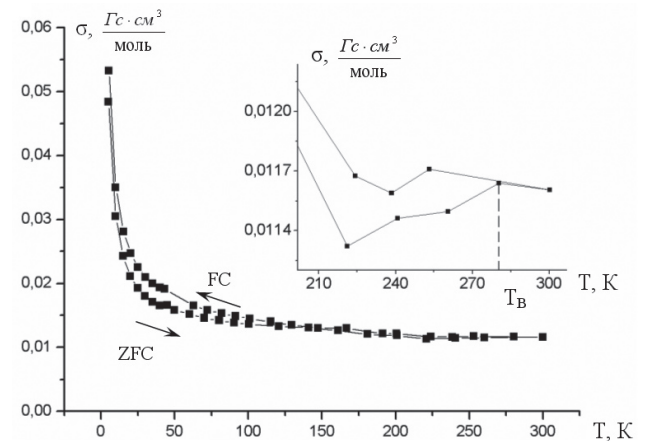


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности образца $\text{CuGa}_{0,96}\text{Fe}_{0,04}\text{Te}_2$ в поле $H = 50\text{ Э}$. На вставке показана область температуры блокировки кластеров.

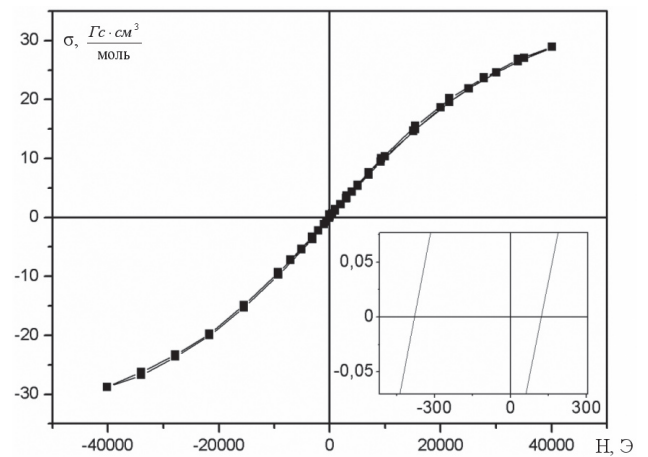


Рис. 3. Полевая зависимость намагниченности образца $\text{CuGa}_{0,96}\text{Fe}_{0,04}\text{Te}_2$ при температуре $T = 5\text{ К}$. На вставке показана область малых полей.

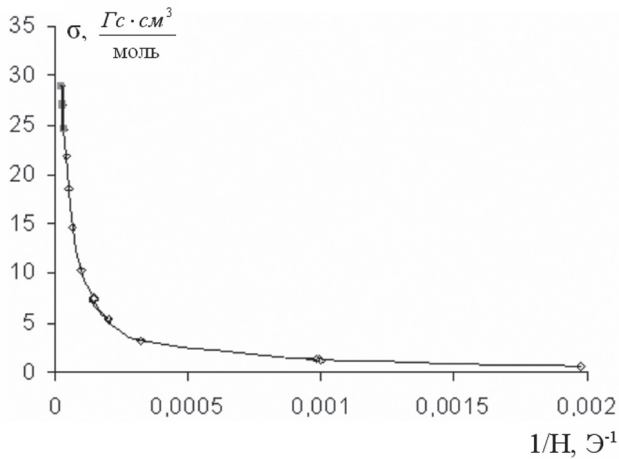


Рис. 4. Обратная полевая зависимость намагниченности образца CuGa_{0,96}Fe_{0,04}Te₂ при T = 5 К.

$$K = \frac{H_c \cdot \sigma_s}{2}, \quad (2)$$

где H_c — коэрцитивная сила, σ_s — намагниченность насыщения.

Средние значения постоянных магнитной анизотропии твердых растворов CuGa_{1-x}Fe_xTe₂, Cu_{1-x}Ga_{1-x}Fe_{2x}Te₂ составили $\sim 4,1 \cdot 10^7 (\pm 5 \cdot 10^6)$ и $\sim 3 \cdot 10^7 (\pm 4 \cdot 10^6)$ Дж/м³ соответственно.

4. Объем эффективных кластеров заблокированных при T_B определяли исходя из формулы (1):

$$V = \frac{25 k_B T}{K}. \quad (3)$$

5. Размеры эффективных кластеров, рассчитывали в предположении, что магнитные кластеры имеют сферическую форму (см. табл. 1).

Согласно нашим оценкам (табл. 1) диаметр блокируемых эффективных кластеров имеет размер ~ 20 нм, и слабо зависит от количества вводимого железа. При этом ниже температуры блокировки, в районе $T \approx 50$ К на температурных зависимостях намагниченности исследуемых образцов наблюдается сильный рост намагниченности, обусловлен-

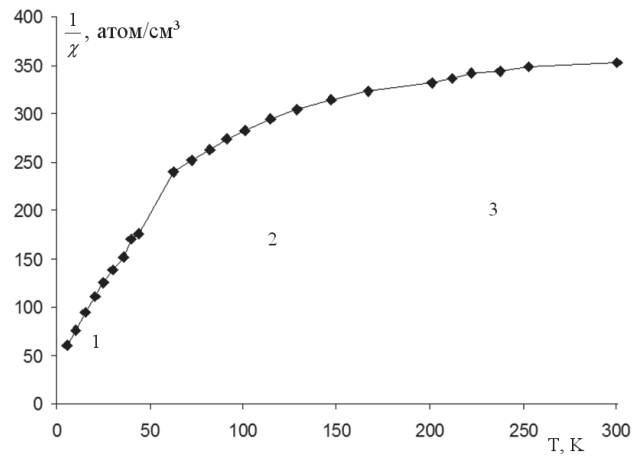


Рис. 5. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости образцов CuGa_{0,96}Fe_{0,04}Te₂ в поле H = 45 кЭ.

ный, видимо, эффективными кластерами малого размера, магнитные моменты которых даже при гелиевых температурах не замораживаются, и их поведение описывается законом Кюри. Рост намагниченности здесь возникает, когда размеры эффективных кластеров уменьшаются, приближаясь к атомным, то есть при объеме эффективных кластеров V , для которых разупорядочивающая энергия тепловых флуктуаций (kT) больше энергии магнитного упорядочения, вызванной анизотропией. Размер неблокируемых эффективных кластеров, рассчитанный по температуре начала парамагнитного поведения ($T \approx 50$ К), оказался равным ~ 10 нм.

Для определения параметров неблокируемых эффективных кластеров по температурным зависимостям намагниченности $\sigma(T)$ были построены температурные зависимости обратной парамагнитной восприимчивости $1/\chi(T) = H/\sigma(T)$ в сильном поле ($H = 45$ кЭ). Вид зависимости $1/\chi(T)$ для CuGa_{0,96}Fe_{0,04}Te₂ представлен на рис. 5. Как видно из рисунка, на температурной зависимости обратной восприимчивости просматриваются три участ-

Таблица 1. Результаты измерений магнитных свойств образцов CuGa_{1-x}Fe_xTe₂ и Cu_{1-x}Ga_{1-x}Fe_{2x}Te₂

| x , ат.д. | H_c , Э | ΔH , Э | $\frac{\sigma_s}{\text{Гс} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{моль}}$ | T_B , К | d , нм | $2x$, ат.д. | H_c , Э | ΔH , Э | $\frac{\sigma_s}{\text{Гс} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{моль}}$ | T_B , К | d , нм |
|-------------|-----------|----------------|---|-----------|----------|--------------|-----------|----------------|---|-----------|----------|
| 0,02 | 270 | 58 | 29 | 253 | 17 | | | | | | |
| 0,04 | 380 | 130 | 42 | 280 | 18 | 0,04 | 107 | 32 | 101 | >300 | >19 |
| 0,06 | 219 | 58 | 42 | 221 | 18 | 0,06 | 62 | 8 | 121 | >300 | >19 |
| 0,10 | 280 | 76 | 40 | 280 | 18 | 0,10 | 44 | 15 | 174 | >300 | >19 |

Таблица 2. Эффективный магнитный момент μ и парамагнитная температура Кюри θ неблокируемых кластеров железа в образцах $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}_2$ и $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Te}_2$

| x , ат.д. | μ , μ_B | θ , К | $2x$, ат.д. | μ , μ_B | θ , К |
|-------------|-----------------|--------------|--------------|-----------------|--------------|
| 0,02 | 2,3 | -16 | | | |
| 0,04 | 1,6 | -15 | 0,04 | 2,7 | -19 |
| 0,06 | 1,6 | -28 | 0,06 | 2,6 | -22 |
| 0,10 | 1,3 | -33 | 0,10 | 3,6 | -53 |

ка. На участке (1) (при $T < 50$ К) температурная зависимость $1/\chi(T)$ подчиняется закону Кюри. На участке (3) обратной температурной зависимости восприимчивости вклад парамагнитной части восприимчивости мал, и в этой области восприимчивость обусловлена существованием ферромагнитных кластеров железа, а (2) — переходная область, в которой восприимчивость суперпарамагнитных областей одного порядка с восприимчивостью ферромагнитных кластеров железа. По линейной аппроксимации зависимости обратной восприимчивости в области температур (1) были рассчитаны эффективные магнитные моменты парамагнитных кластеров в образцах. Результаты расчетов представлены в табл. 2, где: μ — эффективный магнитный момент, θ — парамагнитная температура Кюри. Как видно из таблиц значения θ имеют отрицательный знак свидетельствующий о том, что эффективные кластеры железа взаимодействуют антиферромагнитно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При изучении температурной ($H = 50$ Э и 45 кЭ) и полевой ($T = 5$ К) зависимостей установлено, что твердые растворы $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}_2$ и $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Te}_2$ в области гомогенности являются суперпарамагнетиками. Нанокластеры из ионов железа упорядочены ферромагнитно и имеют размеры ~ 20 нм.

Для областей магнитного упорядочения определены температура блокировки магнитного момента ~ 300 К и суперпарамагнитный предел размера эффективного кластера ~ 10 нм. Рассчитаны эффективный магнитный момент $\mu_{\text{эфф}}$ и определена парамагнитная температура Кюри θ неблокируемых эффективных кластеров в твердых растворах $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}_2$ и $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Te}_2$, свидетельствующие о преимущественно антиферромагнитном характере взаимодействия кластеров.

Работа выполнена при содействии Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00645).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.А., Аминов Т.Г., Новоторцев В.М., Калинин В.Т. // Известия академии наук. Серия химическая. 2004. № 11. С. 2255.
2. Zutic I., Fabian J., Das Sarma S. // Rev. Mod. Phys. 2004. Vol. 76, P. 323.
3. Johnson M., Silsbee R.H. // Phys. Rev. Lett. 1985. Vol. 55. P. 1790.
4. Zhu H.J., Ramsteiner M., Kostial H. [et all]. // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 87. 016601.
5. Egelhoff W.F., Jr., Stiles M.D., Pappas D.P. [et all]. // Science. 2002 Vol. 296. I. 5571. 1195a.
6. Schmidt G., Ferrand D., Molenkamp L.W. [et all]. // Phys. Rev. 2000. Vol. 62. I. 8. 4790.
7. Furdyna J.K., Kossut J. Semiconductors and Semimetals. New York. 1988. Vol. 25. P. 496.
8. Edmonds K.W., Wang K.Y., Campion R.P. [et all]. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. P. 3010.
9. Hirose K., Medvedkin G. A., Ishibashi T., Nishi T., Sato K. // Journal of Crystal Growth. 2002. Vol. 237—239. Part 2. P. 1370.
10. Medvedkin G.A., Hirose K., Ishibashi T. [et all]. // J. Cryst. Growth. 2002. Vol. 236. I. 4. P. 609.
11. Choi S., Cha G.-B., Hong S.C. [et all]. // Solid State Commun. 2002. Vol. 122. I. 3—4. P. 165.
12. Демин П.В., Королева Л.И., Маренкин С.Ф. и др. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 21. С. 81.
13. Королева Л.И., Павлов В.Ю., Зацуринский Д.М. и др. // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 11. С. 2022.
14. Freeman A.J., Zhao Y.-J. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2003. Vol. 64. P. 1453.
15. Лазарев В.Б., Киш З.З., Переш Е.Ю., Семрад Е.Е. Сложные халькогениды в системах $A^I - B^{III} - C^{VI}$. М.: Металлургия, 1993. С. 240.
16. <http://www.qdusa.com/>
17. Королева Л.И. Магнитные полупроводники М.: Физический факультет МГУ, 2003. С. 312.
18. Meiklejohn W.H., Bean C.P. // Phys. Rev. 1956. Vol. 102. P. 1413.
19. Skumryev V., Stoyanov S., Zhang Y. [et all]. // Nature. 2003. Vol. 423. P. 850.
20. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. 2005. Т. 74. Вып. 6. С. 539.

Ефимов Николай Николаевич — аспирант Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН; e-mail: info@igic.ras.ru; тел.: (495) 9543841

Аминов Тельман Газизович — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, доцент Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН; e-mail: info@igic.ras.ru; факс: (495) 954-1279; тел.: (495) 9543841

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

Битюцкая Лариса Александровна — кандидат химических наук, доцент, Воронежский Государственный университет; тел.: (4732) 208481

Yefimov Nikolay. N. — post graduate student of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences; e-mail: info@igic.ras.ru, tel.: (495) 9543841

Aminov Telman G. — doctor of chemical sciences, associate professor of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences; e-mail: aminov@igic.ras.ru; tel.: (495) 9543841

Shabunina Galina.G. — candidate of chemical sciences, senior researcher of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences; e-mail: info@igic.ras.ru; tel.: (495) 9543841

Bityutskaya Larisa A. — candidate of chemical sciences, associate professor of Voronezh State University; tel.: (4732) 208481

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

© 2009 И. В. Кавецкая¹, Т. В. Волошина¹, В. А. Караванский², В. И. Красовский²

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

² Центр естественно-научных исследований института общей физики РАН им. А.М. Прохорова, ул. Вавилова 38, корп. Л-2, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию: 24.02.2009 г.

Аннотация. Исследованы оптические свойства коллоидных растворов золота, полученных методом лазерной абляции в спирте. Экспериментальные спектры поглощения промоделированы на основе теории Максвелла-Гарнета для среды с эффективной диэлектрической проницаемостью и теории рассеяния Ми. Проведена оценка параметров наночастиц золота. Наблюдалось влияние металлических наночастиц на интенсивность фотolumинесценции раствора красителя Rhodamine 101 в спирте в случае, когда возбуждающее излучение лежит в области плазменного резонанса. Рост интенсивности излучения может быть связан с резонансным взаимодействием между молекулами красителя и наночастицами золота.

Ключевые слова: наночастицы, лазерная абляция в жидкости, металлические коллоиды, плазменный резонанс.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время особый интерес проявляется к исследованию различных наносистем и в частности монодисперсных коллоидных растворов наночастиц. Способы формирования металлических коллоидов и изучение их характеристик привлекают внимание благодаря ряду их свойств, перспективных для использования в оптике, химии и биологии. В частности, большой интерес представляют их высокие оптические нелинейности, обусловленные ярко выраженным эффектом усиления поля непосредственно вблизи частиц за счет плазменного резонанса. Наличие подобных специфических свойств служит основанием для более детального исследования наноразмерных структур, их свойств и способов получения.

Хорошо известно явление поверхностного плазменного резонанса, связанное с существованием поверхностных электромагнитных волн на границе металла и диэлектрика, которые экспоненциально затухают вглубь от границы в обе стороны, при этом волновой вектор зависит от диэлектрической проницаемости как металла, так и окружения в тонком приграничном слое. На основе этого явления создаются эффективные датчики, регистрирующие изменение в поверхностном слое металла. В последнее время повышенное внимание уделяется исследованию поверхностного плазменного резо-

нанса в металлических частицах, размер которых меньше или сравним с глубиной проникновения электромагнитной волны в металл [1, 2]. Сущность данного явления состоит в резонансе между внутренними коллективными колебаниями электронов в металле с колебаниями, генерируемыми распространяющейся электромагнитной волной.

Одно из новых направлений исследований связано с изменением граничных условий, влияющих на характеристики спонтанного излучения. Первое наблюдение изменения скорости флуоресценции сложной молекулы красителя вблизи металлической или диэлектрической поверхности было проведено в работах [3, 4]. Граничные условия искажают спектральную структуру мод, в которые атом может спонтанно излучать, и это влияет на скорость спонтанного излучения. Такое влияние особенно существенным может быть вблизи наноструктур, искажающих распределение поля на расстояниях, меньше длины волны излучения или сравнимых с ней. Таким образом, значительный интерес представляет флуоресценция атомов и молекул вблизи нанобъектов. В данной работе представлены результаты исследования коллоидных растворов золота, определены параметры наночастиц, обнаружено их влияние на спектр люминесценции раствора красителя Rhodamine 101 в этаноле.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые коллоидные растворы формировались методом лазерной абляции золотой мишени в этиловом спирте [5]. Данный метод заключается в том, что лазерный пучок фокусируется сквозь прозрачную для него жидкость на поверхность металлической мишени. Взаимодействие мощного лазерного излучения с поглощающими средами приводит к абляции последних и распылению их материала в окружающую среду. При больших коэффициентах поглощения толщина удаляемого слоя весьма мала и составляет от единиц до нескольких десятков нанометров. Наночастицы образуются вследствие столкновения молекул вещества мишени друг с другом в процессе адиабатического расширения и рекомбинации плазменного факела в разреженном газе.

При лазерной абляции твердых тел в жидкостях длина свободного пробега молекул на несколько порядков величины меньше, чем в вакууме, так как испаренный материал мишени испытывает столкновения с парами окружающей мишень жидкости. В первом приближении давление паров жидкости близко к давлению ее насыщенных паров при температуре мишени, т.е. составляет сотни атмосфер. Это обстоятельство, безусловно, оказывает влияние на распределение частиц по размерам. Кроме того, в замкнутом объеме жидкости образовавшиеся наночастицы могут вновь вернуться в лазерный пучок вследствие ее конвективного движения, что при достаточно большом поглощении на длине волны лазерного излучения может приводить к изменению их функции распределения по размерам по мере облучения.

При получении коллоидных растворов золота использовался неодимовый лазер с пассивной модуляцией добротности, длиной волны 1.06 мкм, длительностью импульса 350 пс, частотой повторения 100 Гц и энергией в импульсе 6,5 мДж. Лазерный пучок, диаметр которого составлял 2 мм, фокусировался сквозь прозрачную для него жидкость на поверхность металлической мишени. Поверхность жидкости оставалась свободной, а толщина ее слоя над поверхностью мишени составляла несколько миллиметров.

Спектры пропускания регистрировались спектрофотометром SHIMADZU. Диапазон измерений составлял 190—1100 нм.

Фотолуминесценция возбуждалась излучением светодиодов с длиной волны 470 нм и 505 нм. В системе регистрации использовались монохрома-

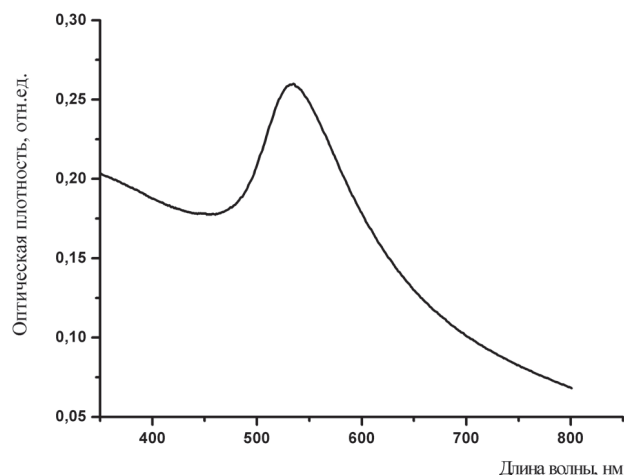


Рис. 1. Спектр поглощения коллоидного раствора золота.

тор ИСП-51 и ФЭУ-79 в режиме счета фотонов. Все спектры корректировались на спектральную чувствительность фотоприемника. Измерения проводились при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптические и нелинейно-оптические свойства металлических наночастиц, в частности, коэффициенты преломления и поглощения существенно образом отличаются от свойств объемных металлов. На рис. 1 представлен спектр поглощения коллоидного раствора золота в спирте относительно спирта. Наблюдаемый максимум в области 528 нм связан с наличием в растворе наночастиц металла.

Пик в спектре поглощения появляется из-за поглощения света частицами золота, которое определяется оптическими свойствами объемного металла, размером частиц и показателем преломления спирта n . Полосу поглощения в видимой области связывают с плазменным резонансом [6, 7], который возникает в том случае, когда размеры частиц становятся меньше длины свободного пробега свободных электронов в массивном металле (несколько десятков нанометров). Рассеяние свободных электронов происходит в этом случае преимущественно на поверхности частицы, поэтому плазменная частота свободных колебаний электронов смещается из УФ в видимую область спектра. Таким образом, при уменьшении размеров частиц пик в поглощении, соответствующий плазменному резонансу, смещается в длинноволновую сторону.

Описание и интерпретация спектральных свойств наночастиц с поверхностным плазменным

резонансом возможны на основе теории Максвелла-Гарнета, рассматривающей среду с эффективной диэлектрической проницаемостью [7, 8]. При этом рассмотрение проводится в рамках рассеяния Ми с использованием классической модели Друде для металлических шаров, помещенных в диэлектрическую среду. Эта модель описывает диэлектрическую проницаемость коллоида через диэлектрическую проницаемость объемного металла и окружающей среды, а размер наночастиц влияет на частоту электронных столкновений в металле.

В рамках данной модели для одинаковых сферических частиц с размерами, намного меньшими длины волны излучения, помещенных в среду с коэффициентом преломления n , спектр поглощения определяется выражением:

$$\alpha(\omega) = 9 \frac{f\omega\varepsilon(\omega)^{3/2}}{c} \frac{\varepsilon_m''(\omega)}{(\varepsilon_m'(\omega) + 2\varepsilon(\omega))^2 + (\varepsilon_m''(\omega))^2} \quad (1)$$

где $\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon^L(\omega) + 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\omega_\tau)} = \varepsilon_m' + i\varepsilon_m''$ — комплексная диэлектрическая проницаемость объемного металла, ω_p — плазменная частота, $\varepsilon^L(\omega)$ — диэлектрическая проницаемость металла, обусловленная вкладами решетки и связанных электронов,

$\omega_\tau = \frac{v_f}{l_e} + \frac{2v_f}{R}$ — частота столкновения электронов, f — объемная доля частиц, v_f — скорость Ферми, l_e — длина свободного пробега электронов для объемного металла, R — радиус наночастиц, λ — длина волны, c — скорость света в вакууме.

Условие резонанса — это равенство нулю члена $(\varepsilon_m'(\omega) + 2\varepsilon(\omega))$, откуда видно, что положение спектрального максимума зависит от $\varepsilon(\omega)$ ($\varepsilon(\omega)$ — действительная часть диэлектрической проницаемости окружающей среды; $\varepsilon_m'(\omega)$ — действительная часть диэлектрической проницаемости объемного металла).

В конечном итоге плазменная частота металла и показатель преломления окружающей среды определяют положение максимума поглощения коллоида, его амплитуда зависит от объемной доли металла, а полуширина определяется частотой электронных столкновений, которая зависит от размера наночастиц. Аналогичная модель используется и для интерпретации нелинейно оптических свойств металлических коллоидов, которые объясняются локальными полями. Согласно теории Максвелла-Гарнета, локальное поле увеличивает в γ раз электрическое поле около частицы. Фактор γ определяется как:

$$\gamma(\omega) = \frac{\varepsilon_{eff}(\omega) + 2\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon(\omega)} \quad (2)$$

где $\varepsilon_{eff}(\omega)$ — эффективная диэлектрическая функция композита.

На рис. 2 показаны нормированные экспериментальный (кривая 1) и теоретический, полученный по формуле (1) (кривая 2), спектры поглощения. Подгоночными параметрами служили радиус наночастиц и показатель преломления окружающей среды. При расчете использовались спектральные зависимости действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости объемного золота, приведенные в [9]. Моделирование экспериментальных зависимостей теоретической кривой дает значения радиуса наночастиц золота 2,5 нм, а показателя преломления среды, окружающей наночастицу $n = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \approx 3,3$. Данная величина значительно превышает соответствующее значение для спирта. Возможным объяснением такого результата является то, что наночастицы золота имеют углеродную оболочку, показатель преломления, которой превышает показатель преломления спирта. Величина максимального коэффициента поглощения позволяет оценить объемную долю золота в коллоидном растворе, оказавшуюся примерно равной $2,5 \cdot 10^{-7}$, следовательно, можно оценить концентрацию частиц $\text{Au} \sim 2,2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, теоретическое моделирование спектра поглощения позволяет оценить параметры наночастиц в коллоидном растворе.

Вторая часть работы посвящена исследованию влияния металлических наночастиц на спектр фотолюминесценции раствора красителя Rhod-

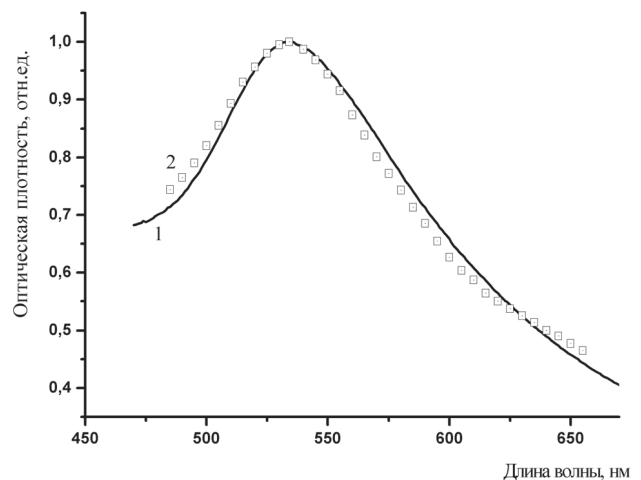


Рис. 2. Нормированные спектры поглощения: 1 — экспериментальный и 2 — теоретический, полученный по формуле (1).

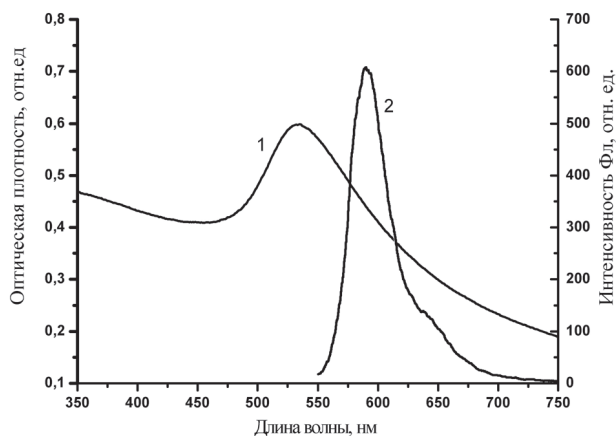


Рис. 3. Спектр поглощения коллоидного раствора золота в спирте относительно спирта (кривая 1) и фотолюминесценция раствора красителя при возбуждении светодиоидом с длиной волны 505 нм (кривая 2).

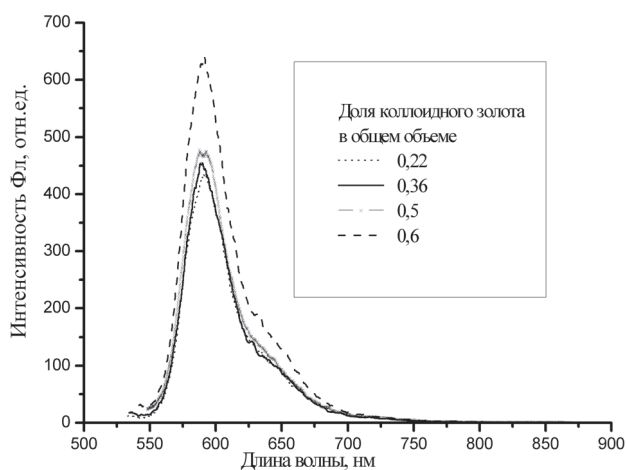


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции красителя при различных концентрациях коллоида Au и возбуждении светодиоидом с $\lambda = 505$ нм.

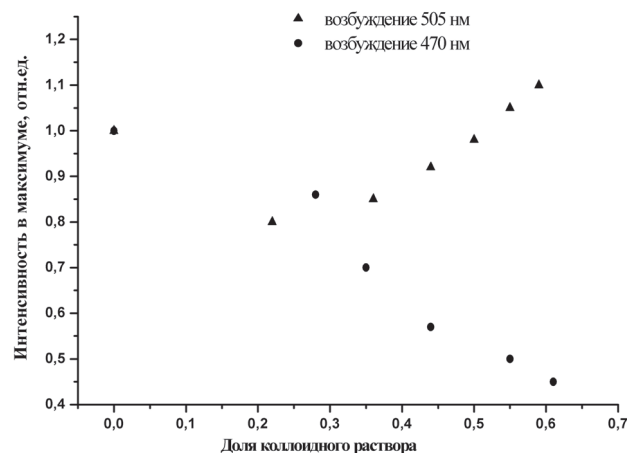


Рис. 5. Зависимость интенсивности люминесценции к интенсивности чистого раствора красителя от доли коллоидного раствора золота при различных длинах волн возбуждения.

amine 101 в этаноле. Целью работы являлось наблюдение резонансного взаимодействия, поэтому важно было подобрать краситель, излучение которого лежит в спектральной области, близкой к положению плазменного резонанса наночастиц золота. Этим условиям удовлетворяет краситель Rhodamine 101. На рисунке 3 представлены спектр поглощения коллоидного раствора золота (кривая 1) и фотолюминесценция раствора красителя при возбуждении светодиоидом с длиной волны 505 нм (кривая 2). Спектры фотолюминесценции красителя в зависимости от доли коллоидного раствора к общему объему показаны на рис. 4. Добавление раствора, содержащего наночастицы, приводило к уменьшению концентрации красителя. При разбавлении красителя чистым этиловым спиртом интенсивность в максимуме линии люминесценции уменьшается. Добавление к раствору красителя коллоидного раствора золота приводит к увеличению интенсивности люминесценции, несмотря на уменьшение концентрации красителя. На рис. 5 представлены зависимость интенсивности люминесценции красителя в максимуме излучения от доли коллоидного раствора Au в общем растворе при различных длинах волн возбуждения. Рост интенсивности фотолюминесценции мы связываем с увеличением скорости излучательных переходов при взаимодействии с металлическими наночастицами. Этот эффект наблюдается только при возбуждении с длиной волны 505 нм, возбуждение с длинами волн 365 и 470 нм не приводило к увеличению интенсивности. Таким образом, можно говорить о резонансном взаимодействии между молекулами красителя и наночастицами золота.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для наночастиц золота, полученных методом лазерной абляции в жидкости, определены размер, концентрация и показатель преломления окружающей среды. По спектрам поглощения получены значения радиуса наночастиц $\sim 2,5$ нм, концентрации $\sim 2,2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и показателя преломления среды, в которую погружены наночастицы $\sim 3,3$. Значение показателя преломления позволяет предположить существование диэлектрической оболочки вокруг наночастиц. Наблюдалось влияние металлических наночастиц на интенсивность фотолюминесценции раствора красителя Rhodamine 101 в спирте в случае, когда возбуждающее излучение лежит в области плазменного резонанса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kalele S., Gosavi S.W., Urban J., Kulkarni S. K.* // Current science. 2006. Vol. 91. P. 1038.
2. *Chakraborty P.* // Journal of Material Sciences. 1998. Vol. 33. P. 2235.
3. *Amos R., Barnes W.L.* // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55. P. 7249.
4. *Drexhage K.H.* // In: Progress in optics XII. Amsterdam. 1974. Vol.12. P.165.

Кавецкая И.В. — к.ф.-м.н., доцент кафедры оптики и спектроскопии Воронежского государственного университета

Волошина Т.В. — к.ф.-м.н., доцент кафедры оптики и спектроскопии Воронежского государственного университета

Караванский В.А. — к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Центра естественно-научных исследований института общей физики РАН им. А.М. Прохорова

Красовский В.И. — к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Центра естественно-научных исследований института общей физики РАН им. А.М. Прохорова

5. *Караванский В.А., Симакин А.В., Красовский В.И.* // Квантовая электроника. 2004. Т. 34. Вып. 7. С. 644.
6. *Scaffardi L.B., Pellegri N., O de Sanctis* // Nanotechnology. 2005. Vol. 16. P. 158.
7. *Mandal S. K., Roy R. K.* // J. Appl. Phys. D. 2002. Vol. 35. P. 2198.
8. *Arnold G.W. J.* // Appl. Phys. 1975. Vol. 46. P. 4446.
9. *Johnson P.B., Cristy R.W.* // Phys.Rev.B. 1972. Vol. 6. P. 4370.

Kavetskaya Irina V. — candidate of physical and mathematical sciences, associate professor of chair of Optics and Spectroscopy of Voronezh State University

Voloshina Tatjana V. — candidate of physical and mathematical sciences, associate professor of chair of Optics and Spectroscopy of Voronezh State University

Karavanskii Vladimir A. — candidate of physical and mathematical sciences, Senior Researcher Associate, Center of Natural Science Studies, A.M.Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences.

Krasovskii Vitaliy I. — candidate of physical and mathematical sciences, Senior Researcher Associate, Center of Natural Science Studies, A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences

РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РАСПЫЛЕНИЯ

© 2009 В. Г. Ключев, Т. Л. Майорова, М. Фам Тхи Хаи, В. Н. Семенов

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

Поступила в редакцию: 29.01.2009 г.

Аннотация. Проведено исследование рекомбинационных свойств пиролитических пленок ZnS, чистых и легированных Na или K совместно с хлором. Наблюдалось, что исследуемые пленки ZnS при комнатной температуре имеют две полосы люминесценции в зеленой и красной области спектра. Исследовано влияние условий синтеза на люминесцентные свойства образцов. Установлено, что интенсивность люминесценции исследуемых структур увеличивается по мере увеличения температуры синтеза и уменьшения концентрации примеси от 10^{-3} ат.% до 10^{-5} ат.%. Полученные результаты позволяют сформулировать оптимальные условия получения пиролитических пленок сульфида цинка, легированных Na или K, с наилучшими люминесцентными свойствами.

Ключевые слова: сульфид цинка, фотолюминесценция, центры излучательной рекомбинации, активирующие примеси.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее были исследованы пленки CdS, чистые и легированные щелочными металлами, полученные методом пиролиза [1, 2]. Такие структуры проявили ряд интересных и полезных свойств. Они обладают высоким квантовым выходом фотолюминесценции, являются устойчивыми к воздействию мощного ультрафиолетового излучения и проявляют способность к запасенной проводимости.

С другой стороны, для пленок состава $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$ и $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S$ наблюдалась значительная неустойчивость данных образцов к воздействию УФ излучения. При этом зависимость интенсивности люминесценции от времени УФ облучения различается в зависимости от интенсивности УФ излучения, а так же от температуры напыления пленок [3].

Предметом наших исследований являются рекомбинационные свойства пиролитических пленок ZnS, чистых и легированных щелочными металлами. Данная работа представляет интерес как в фундаментальном плане исследования свойств новых структур и закономерностей образования в них структурных дефектов, обуславливающих рекомбинационные процессы, так и в прикладном, в частности, для оптимизации технологии синтеза новых структур на основе сульфидов цинка и кадмия с заданными свойствами.

В представленной работе исследовались пиролитические пленки ZnS, легированные щелочными металлами (в данном случае, например, Na или K) совместно с хлором. В работе получены спектры фотолюминесценции при комнатной температуре, исследовано влияние условий синтеза на люминесцентные свойства образцов. Наблюдалось, что исследуемые пленки ZnS имеют две полосы люминесценции в зеленой и красной области спектра, что не свойственно для данных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы получали методом пиролиза — распылением растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретую подложку. Температура подложки варьировалась от $350^{\circ}C$ до $500^{\circ}C$. Данный метод описан в работе [4]. Для получения исследуемых пленок использовали $ZnCl_2$, тиомочевину и NaCl, KCl, в качестве легирующих добавок. Концентрация примеси варьировалась в диапазоне $10^{-5} \div 10^{-3}$ ат.%.

Исследования фотолюминесценции проводились на установке, которая позволяет регистрировать спектры в диапазоне 400—850 нм. Образцы возбуждали светом с длиной волны $\lambda = 365$ нм. Измерения проводились при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В спектрах фотолюминесценции исследуемых пленок ZnS, чистых и легированных калием и натрием, наблюдалась широкая полоса в области спектра от 450 до 650 нм (I полоса) и полоса фотолюминесценции, максимум интенсивности которой соответствует $\lambda \approx 750 \pm 10$ нм (II — полоса) (рис. 1). При этом I полоса, очевидно, является сложной, состоит из нескольких элементарных составляющих с максимумами при 450—480 нм, 520 нм, 575—590 нм и 640—650 нм.

Известно, что ZnS относится к широкозонным полупроводникам — оптическая ширина запрещенной зоны составляет 3,58 эВ. У чистого ZnS может наблюдаться, так называемое, «краевое» излучение при 380 нм, соответствующее ширине запрещенной зоны, но оно возникает при высокой плотности энергии возбуждения [5].

Помимо этого сульфид цинка обладает «самоактивированной» люминесценцией в области спектра 450—480 нм. Центром, ответственным за люминесценцию при этой длине волны, является однократно отрицательно заряженная вакансия цинка V'_{Zn} [6, 7].

В работе [8] в результате термического отжига исследуемых образцов показано, что за полосу фотолюминесценции с максимумом при 520 нм ответственны вакансии серы V_S .

Кроме того, сульфиду цинка присуща люминесценция, связанная с введением активирующих примесей. В зависимости от природы примесей

положение максимума полосы свечения смещается от 520 нм до 750 нм [9].

Природу полосы вблизи 750 нм следует отнести к присутствию кислорода в слоях ZnS, поскольку исследуемые пленки были получены на воздухе и поэтому практически невозможно избавиться от присутствия кислорода. При этом у кислорода мало конкурентов и он занимает вакансии серы. В работе [10] показано, что полоса фотолюминесценции с максимумом при 730 нм более интенсивна, когда содержание кислорода в кристаллах заметно превышает предел его растворимости в ZnS, что достигается для образцов, выращенных при большом избытке серы. В литературе отмечается, что свечение при 730 нм типично для образцов, в которых образование междоузельного цинка Zn_i затруднено [9]. Присутствие легирующей примеси (Na и K), которая занимает междоузельное положение [2], также может затруднять образование центров связанных с кислородом. Возможно, это обусловлено поляризующей способностью данного щелочного металла (ионный радиус Na^+ — 0,095 нм, K^+ — 0,133 нм). На рис. 1 видно, что присутствие легирующей примеси (Na и K) приводит к уменьшению интенсивности II-полосы по сравнению с чистыми пленками ZnS.

Исследование спектров фотолюминесценции пиролитических пленок ZnS, легированных металлами Na, K с разной концентрацией примеси и температурой напыления, показало, что, как правило, интенсивность люминесценции исследуемых

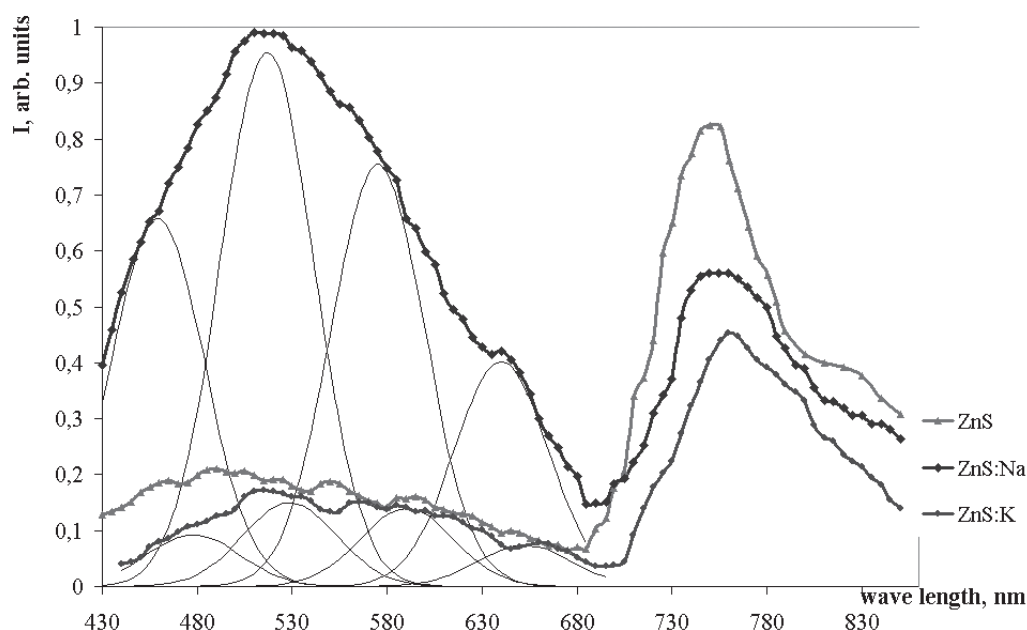


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции пленок ZnS, легированных Na или K.

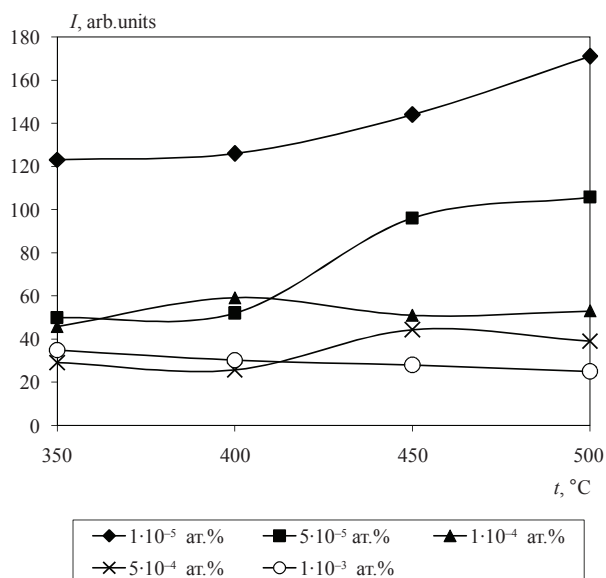


Рис. 2. Зависимость интенсивности II-полосы люминесценции пленок ZnS, легированных Na, от температуры напыления.

структур незначительно увеличивается при увеличении температуры синтеза. В случае пленок с концентрацией Na $c_{\text{Na}} = 1 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-5}$ ат.% проявляется увеличение интенсивности люминесценции II-полосы при увеличении температуры напыления (рис. 2). Увеличение интенсивности фотолюминесценции обусловлено усовершенствованием структуры пленки по мере роста температуры.

При увеличении концентрации примеси (Na или K) от 10^{-5} ат.% до 10^{-3} ат.% интенсивность люминесценции как I-полосы, так и II-полосы резко уменьшается (рис. 3). Возможно, это обусловлено явлением концентрационного тушения. При достаточно больших концентрациях примеси (активатора) нарушается взаимная изоляция центров излучательной рекомбинации. Возникающее взаимодействие таких центров друг с другом приводит к уменьшению вероятности излучательного перехода.

Таким образом, анализ зависимостей интенсивности люминесценции от условий синтеза позволяет сформулировать оптимальные условия получения пиролитических пленок сульфида цинка, легированных Na или K с наилучшими люминесцентными свойствами.

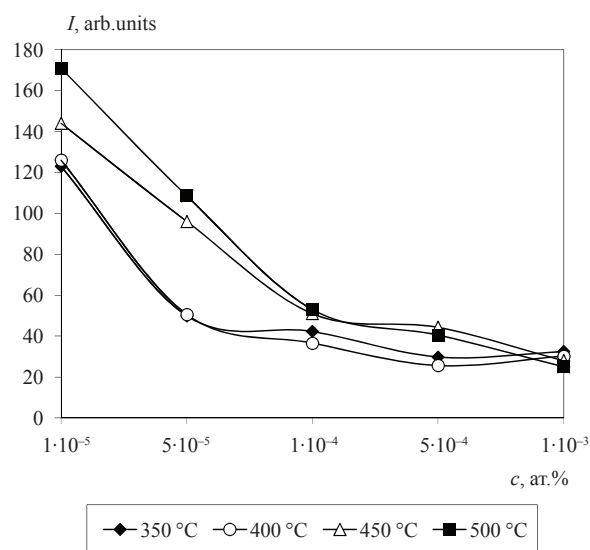


Рис. 3. Зависимость интенсивности фотолюминесценции пленок ZnS, легированных Na, от концентрации примеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майорова Т.Л., Ключев В.Г. // Журнал прикладной спектроскопии. 2007. Т. 74. № 3. С. 362—366.
2. Майорова Т.Л. Люминесцентные и фотоэлектрические свойства пиролитических пленок сульфида кадмия чистых и легированных. Дис. канд. физ.-мат. наук. 2007. Воронеж, 146 с.
3. Метелева Ю.В., Семенов В.Н., Ключев В.Г. // Неорганические материалы. 2001. Т. 29. № 12. С. 1435—1438.
4. Майорова Т.Л., Ключев В.Г., Наумов А.В., Семенов В.Н. // Журнал прикладной спектроскопии. 2005. Т. 72. № 4. С. 509—513.
5. Казанкин О.Н., Марковский Л.Я., Миронов И.А. Неорганические люминофоры. Л., 1975. 191с.
6. Парфианович И.А., Саломатов В.Н. Люминесценция кристаллических веществ. Иркутск, 1977. 166 с.
7. Кучакова Т.А., Весна В.Г., Макара В.А. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 11. С. 1316—1320.
8. Бачериков Ю.Ю., Ворона И.П., Оптасюк С.В. и др. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 9. С. 1025—1029.
9. Голубева Н.П., Фок М.В. // Журнал прикладной спектроскопии. 1972. Т. 17. № 2. С.261—268.
10. Морозова Н.К., Каретников И.А., Плотниченко В.Г. и др. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 1. С. 39—43.

Ключев Виктор Григорьевич — профессор Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208394, e-mail: vgklyuev@rambler.ru

Klyuev V.G. — professor, Voronezh State University; tel.: (4732) 208394, e-mail: vgklyuev@rambler.ru

Майорова Татьяна Львовна — ассистент Воронежской государственной лесотехнической академии; тел.: (4732) 537712, e-mail: mtl084@yandex.ru

Фам Тхи Хаи Мьен — аспирант Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208780, e-mail: phamhaimien@yahoo.com

Семенов Виктор Николаевич — профессор Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208404

Maiorova T.L. — assistant, Voronezh State Forestry Engineering Academy; tel.: (4732) 537712, e-mail: mtl084@yandex.ru

Pham Thi Hai Mien — post-graduate student, Voronezh State University; tel.: (4732) 208780, e-mail: phamhaimien@yahoo.com

Semenov V.N. — professor, Voronezh State University; tel.: (4732) 208404

ГРАДИЕНТНЫЕ ПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВЫХ И ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

© 2009 Л. В. Лыгина¹, Е. В. Смирнов², Л. Н. Дедюрина², В. В. Калмыков¹

¹ Воронежская государственная технологическая академия, пр. Революции 19, 394000 Воронеж, Россия

² Воронежская государственная медицинская академия, ул. Студенческая 12, 394000 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 26.02.2009 г.

Аннотация. В работе изучены свойства композиций полученных вальцеванием смесей состава: поливинилхлоридный пластикат-сополимер Метаблен Р-550 SD и Метаблен С-320. На основе смесей методом прессования разработаны композиции градиентных полимеров, в которых свойства плавно изменяются по толщине. Установлена взаимосвязь структуры и свойств от состава композиций. На основании анализа деформационных свойств многослойных пластиков и изучение их срезов показано влияние состава на формирование межфазного слоя. Композиции полимеров разработаны для изготовления челюстно-лицевых протезов, имediat-протезов, капп у послеоперационных больных.

Ключевые слова: градиентные пластики, акриловые пластики, поливинилхлоридные композиции, межфазная область, полимерные смеси, Метаблен Р-550 SD, Метаблен С-320, диоктилфталат, деформационные свойства.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время использование полимерных материалов обеспечивает возможность создания принципиально новых конструкций. Причем характерно, что доля индивидуальных полимеров среди таких материалов невелика. Объясняется это тем, что для конкретных назначений, как правило, нужны полимеры с новым комплексом свойств, которые следует решать посредством поиска оптимальных комбинаций имеющихся производимых полимеров. Убедительным достижением такого подхода является создание ударопрочных, теплоустойчивых и прочных конструкционных и полимерных материалов, предназначенных для эксплуатации в жестких условиях [1].

Одной из точек приложения таких материалов является ортопедическая стоматология, а в частности изготовление из них съемных челюстно-лицевых, протезов работающих в наиболее сложных для полимерных материалов условиях и циклических нагрузках. Постоянное повышение требований к функциональным свойствам съемных челюстно-лицевых протезов требует модернизации уже существующих композиционных материалов и технологий их применения. Применение в протезах комбинаций жестких и мягких базисных пластмасс является одним из вариантов

успешного ортопедического лечения больных. До настоящего времени нет современных отечественных мягких стоматологических пластмасс, не решена проблема выбора адгезива, который бы полностью устранил отслаивание мягкой подкладки от жесткого базиса.

Одним из оригинальных решений по увеличению прочности соединения эластичных и жестких базисных пластмасс являются экспериментальные исследования по применению послойно сочетаемых прессованных пластиков по технологии «Mini Star» («SCHEU DENTAL», Германия) с использованием вакуум-формовочных аппаратов для горячего штампования.

Выбор компонентов полимерной смеси для получения послойно сочетаемых композиционных материалов продиктован комплексом свойств и структурой самих компонентов. Подобные полимерные системы обладают рядом полезных свойств, главным из которых является наличие двух различных по свойствам слоев — жесткого и эластичного. Однако весомым недостатком использования таких материалов из традиционно применяемых в стоматологии полимеров является непрочное межслоевое соединение, что в условиях вакуумного термоформирования ограничивает их применение.

Таблица 1. Структура, последовательность и размеры послойно сочетаемых композиционных материалов

| Слой | Последовательность сочетания композиционных материалов | Толщина, Н (мм) |
|-------------------|--|-----------------|
| 2 слой | ПВХ пластикат +Метаблен Р 550-SD | 0,2 мм |
| 1 слой (подложка) | ПВХ-пластикат | 1,8 мм |
| 3 слой | ПВХ пластикат +Метаблен С320 | 0,2 мм |
| 2 слой | ПВХ пластикат +Метаблен Р 550-SD | 0,2 мм |
| 1 слой (подложка) | ПВХ пластикат | 1,6 мм |
| 2 слой | ПВХ пластикат +Метаблен Р 550-SD | 0,2 мм |
| 1 слой (подложка) | ПВХ пластикат | 1,8 мм |
| 3 слой | ПВХ пластикат +Метаблен С320 | 0,2 мм |
| 2 слой | ПВХ пластикат +Метаблен Р 550-SD | 0,2 мм |
| 1 слой (подложка) | ПВХ пластикат | 1,6 мм |

Упрочнение межфазного слоя возможно только за счет регулирования адгезионного и когезионного взаимодействия как в результате термофлюктуации сегментов, так и легирующих компонентов. Формирование граничных слоев определяется термодинамическими, а переходного слоя — коллоидно-химическими свойствами [2]. Сосуществование фаз в условиях равновесной системы обусловлено только их взаимодействием на поверхности контакта [3]. Много внимания в специальной литературе уделяется бинарным системам на основе поливинилхлорида (ПВХ) и полиметилметакрилата (ПММА) [4, 5].

Целью исследования явилась разработка технологии изготовления градиентных полимеров для получения послойно сочетаемых композиционных материалов, для регулирования структуры и свойств, которых предложен метод контролируемого вальцевания с последующим прессованием листовых заготовок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пластикат на основе поливинилхлорида получали пластификацией ПВХ-С7059М диоктилфталатом с добавлением эпоксицированного соевого масла и стеаратов Са и Zn при следующем соотношении компонентов (масс. %): 100; 78; 6,0; 3,1.

В качестве высокомолекулярных модифицирующих добавок применяли Метаблен марки Р-550 (метилметакрилат-бутилакрилат сополимер) и Метаблен С-320 (метилметакрилат-бутадиен стирольный сополимер).

Компоненты композиций смешивались в смесителе в течение 30—40 мин. Смеситель фирмы «Diosna», $V = 25 \text{ дм}^3$, вальцы $D = 100$, $L = 200$ мм. Пресс $P = 200 \text{ Бар}$, изготовитель фирма «Collin». Из этих композиций отдельно методом вальцевания получали пластины в виде листа толщиной для образцов пластиката ПВХ 1,6—1,8 мм, а для композиций с Метабленом — 0,2 мм. Условия вальцевания: температура 150—155° С, время — 2 мин. В качестве основного материала подложки был применен пластикат ПВХ в виде пластин толщиной 1,8 мм. Пластины с диффузионной структурой получали путем введения в композицию ПВХ пластиката Метаблена Р550-SD (метилметакрилат-бутилакрилат-сополимер). Количество Метаблена Р550-SD изменяли от 10 до 90 масс. ч. Подобным образом получали ленту из ПВХ пластиката и Метаблена С320. Ленту разрезали на листы размером 150×150мм.

Затем листы совмещали, укладывали в пресс-форму в определенной последовательности (табл. 1) и прессовали при 155—160° С в течение 4 мин при давлении 6 МПа. Пресс-форму охлаждали, пластины извлекали и испытывали. Условия прессования: температура нижней плиты 160° С, температура верхней плиты 150° С, время прессования — 1, 2, 3, 4 мин.

Пневмоформование проводили на установке «mini STAR», которая применяется в стоматологической практике для изготовления кап, ортодонтических аппаратов на основе пластин из акрилатов, поликарбоната в соответствующем температурном режиме времени. Образец в виде бруска из базисной пластмассы («Этакрил», «Фторакс»)

устанавливали на платформу с уплотнительным контуром, над которым зажималась пластина из пластика толщиной 2 мм. В соответствии с программой осуществляли нагрев образцов при температуре 195—197° С в течение 0,5—1 мин. Затем автоматически создавалось давление 0,25 МПа. После охлаждения отформованное двухслойное изделие извлекалось, проводилась обработка с целью получения образца для испытания.

Твердость эластичных полимерных композиций на основе ПВХ-пластиката определяли путем измерения поверхностной твердости способом Шора по ГОСТ 24621-91 (ISO 868) при помощи твердомера ТШМ-2.

Все испытания по определению прочностных и эластичных свойств мягкой пластмассы проводили по методике ГОСТ 29088-91 (ИСО 1798-83) на машине типа 2038P-0,05. Высокая эластичность мягких базисных пластмасс необходима для эластичного слоя комбинированных двухслойных протезов. Вместе с тем по данным наших исследований их применение в большинстве случаев (до 80%) необходимо для изготовления съемных протезов, т.к. их применение резко повышает эффективность ортопедического лечения, что способствует резкому снижению количества травматических стоматитов и снижает уровень интенсивности атрофических процессов тканей протезного ложа. По данным биометрических исследований нами получены результаты, свидетельствующие о снижении интенсивности атрофических процессов у больных с полным отсутствием зубов, пользовавшихся в течение одного, двух, трех и пяти лет полными съемными протезами при сочетании жесткой и эластичной пластмассами. Варьируя толщиной слоя эластичной пластмассы, можно добиться идеального перераспределения пиков жевательного давления с участков, подверженных атрофическим процессам, на участки менее подверженных атрофическим процессам. На верхней челюсти таковыми являются: твердое небо, особенно зона турса и ретромолярные бугры; на нижней челюсти — область коренных зубов между наружной косой линией места прикрепления мышц дна полости рта. По нашим данным следует не превышать нагрузочную способность слизистой оболочки, даже эластичной пластмассой. Оптимальное соотношение варьирования толщин слоя эластичной пластмассы следует выдерживать в соотношении 1: 3. В связи с этим была подобрана толщина слоев пластин.

Определение эластичности по отскоку проводили на маятниковом упругомере УМР-2.

Все определения прочностных характеристик эластичных пластмасс при сдвиге (отслоение) композиционных материалов на основе эластичной и жесткой пластмасс проводили по методике ГОСТ 1475 (1 тип — для испытания мягких пластмасс) для образцов соединённых «внахлест», на разрывных машинах 2038P-0,05 и ЗМ-10. Метод заключается в определении величины разрушающего напряжения 10 образцов, полученных при формировании двух материалов внахлест. Изготовление образцов осуществлялось в форме путём применения соответствующих вставок, обеспечивающих последовательную запрессовку полимерного теста акриловой стоматологической пластмассы («Этакрил», «Фторакс») и ПВХ пластиката или его композиций под давлением 0,4 МПа, при температуре 160° С с получением образца в виде бруска. Толщина эластичной части образца должна соответствовать 1,0—1,2 мм. Для изучения величины адгезии были изготовлены двухслойные образцы, имеющие форму бруска прямоугольного сечения 4×5×5,5×1,2 мм. Для этих образцов сдвиговое усилие прилагалось под углом 90°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование свойств композиции в зависимости от соотношения Метаблена P550-SD и пластиката ПВХ показало, что с увеличением содержания количества сополимера прочностные свойства снижаются, хрупкость композиций увеличивается рис. 1.

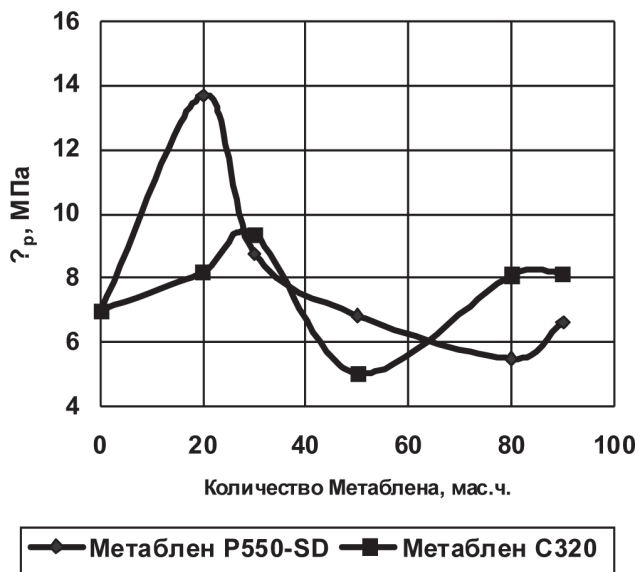


Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения при разрыве от количества Метаблена, в ПВХ-пластикат + Метаблен P550-SD (Метаблен C320).

Характер разрушения двухслойных образцов неоднозначен: разная пластичность слоев, особенно жесткого слоя на основе смеси полимеров, приводит к разрушению во многих местах. Поверхность лопается, и в дальнейшем эти разрушения затрагивают и основной слой пластика. Главное то, что в процессе разрушения не происходит расслоения, что обеспечивается стабильностью диффузионной области.

Упрочнение двухслойного пластика происходит за счет прочности диффузионной области, то есть расширения переходного слоя. Лучшими свойствами обладает пластик, полученный на основе соотношения пластикат ПВХ: Метаблен P550-SD — 80:20, для которого разрушающее напряжение при разрыве (σ_p) равно 13,7 МПа, максимальной прочностью обладает двухслойный пластик, у которого тонкий слой соответствовал соотношению компонентов 70:30 ($\sigma_p = 8,74$ МПа).

Таким образом, увеличение прочности, жесткости произошло только в результате расширения переходной области, что также привело и к снижению относительного удлинения.

Изучение свойств смеси на основе пластика и тройного сополимера Метаблен С320 (метилметакрилат-бутадиен-стирольный сополимер) показало, что совместимость этих материалов несколько ниже. Значительная хрупкость состава 50:50 в отличие от состава пластика с Метабленом P550-SD является подтверждением выше изложенного рис. 1.

В связи с лучшими пластоэластическими свойствами Метаблена С320, а также с учетом его совместимости и сродства к двойному сополимеру (Метаблен P550-SD) были изучены смеси в соотношении Метаблена P550-SD к Метаблену С320 — 20:30 и 30:20 масс. ч. Данные смеси вводились в состав ПВХ пластика в соотношениях 10, 20, 30, 40 масс. ч., а затем вальцевались. Провальцованная композиция являлась основой, то есть подложкой, а в качестве покровного слоя применялась пленка с толщиной 0,2 мм на основе смеси Метабленов. Контрольными образцами были пластины, отпрессованные на основе смеси Метабленов с листовой заготовкой из пластика. Слоистый листовой пластик отличался от ранее изученных тем, что смесь Метабленов была непрозрачной, что свидетельствует о некоторой гетерогенности структуры смеси.

Лучшим комплексом свойств характеризуется композиция в соотношении 20:30 (Метаблен P550-SD: Метаблен С320), подобная закономерность отмечена для композиции в соотношении 30:20 (Метаблен P550-SD: Метаблен С320). Однако для

последней композиции показатели незначительно уступают. Сравнительная характеристика свойств свидетельствует о том, что для композиции с преобладанием тройного сополимера (Метаблен С320) характерна лучшая совместимость с подложкой на основе модифицированного пластика ПВХ, что является подтверждением хорошо развитой диффузионной области.

Для полученных таким способом материалов установлено, что с увеличением содержания сополимера метилметакрилат-бутилакрилата в пластике хрупкость полимерной композиции возрастает. Лучшие свойства были отмечены для композиций, содержащих 20 масс. ч. Метаблена. Определен характер разрушения двухслойных образцов. Сначала разрушается поверхность жесткого слоя (пластикат+Метаблен) во многих местах в виде поперечных трещин, а затем происходит деформация и разрушение пластика. В процессе разрыва не наблюдается расслоения. Свойства полученных градиентных материалов представлены в табл. 2.

Прочность и деформация линейных полимеров изучена достаточно хорошо. Однако для многослойных пластифицированных материалов данные практически отсутствуют. С целью оценки деформационных свойств были изучены кривые растяжения ПВХ-пластикатов и их смесей с Метабленом P550-SD, С320 и слоистых пластиков на их основе рис. 2.

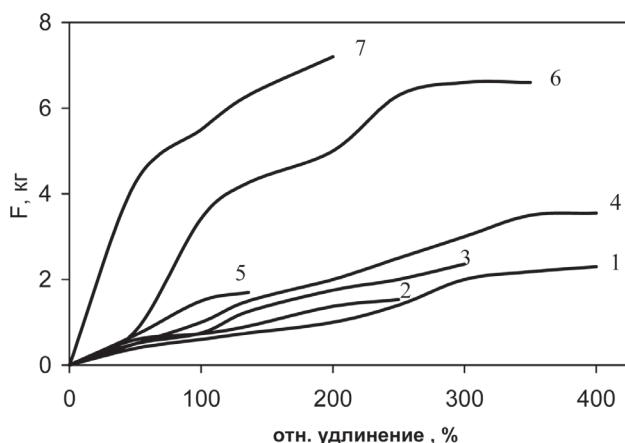


Рис. 2. Кривые растяжения ПВХ-пластикатов и слоистых композиционных материалов: 1 — ПВХ-пластикат+Метаблен С320 (80:20); 2 — ПВХ-пластикат; 3 — ПВХ-пластикат+Метаблен С320 (70:30); 4 — ПВХ-пластикат+Метаблен P550-SD (80:20); 5 — Пластикат на основе сополимера винилхлорида-бутилакрилата (80:20); 6 — ПВХ-пластикат+Метаблен P550-SD (50:50) - Метаблен P550-SD; 7 — ПВХ-пластикат-Метаблен С320+ ПВХ-пластикат (80:20) — Метаблен P550-SD.

Таблица 2. Состав и свойства послойно сочетаемых композиционных материалов

| Состав и свойства композиций на основе пластика ПВХ, модифицированного Метабленом P 550-SD | | | | | |
|---|---------|---------|-------|-------|-------|
| Номер образца | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Пластикат ПВХ-С-7059, г | 10 | 20 | 50 | 70 | 80 |
| Метаблен P 550-SD, г | 90 | 80 | 50 | 30 | 20 |
| Разруш. напряжение при разрыве, МПа | 26,4 | 25,7 | 23,4 | 30,1 | 19,7 |
| Относит. удлинение при разрыве, % | 110,2 | 120,1 | 192,4 | 316,5 | 439,2 |
| Свойства двухслойных пластиков, состоящих из подложки пластика ПВХ и модифицированных Метабленом P 550-SD композиций | | | | | |
| Номер образца | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Разруш. напряжение при разрыве, МПа | 6,53 | 5,49 | 8,47 | 11,3 | 13,7 |
| Относит. удлинение при разрыве, % | хрупкий | хрупкий | 152,6 | 322,2 | 619,1 |
| Твердость по Шору, усл. ед. (эластичный слой / жесткий слой) | 84/95 | 80/94 | 70/78 | 65/76 | 62/72 |
| Свойства трехслойных пластиков, состоящих из подложки пластика ПВХ (1слой), композиций с Метабленом P 550-SD (2 слой), композиций с Метабленом С 320 (3 слой) | | | | | |
| Номер образца | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Разруш. напряжение при разрыве, МПа | 8,15 | 8,1 | 5,02 | 9,36 | 8,2 |
| Относит. удлинение при разрыве, % | хрупкий | хрупкий | 140,3 | 161,3 | 257,1 |
| Твердость по Шору, усл. ед. (эластичный слой / жесткий слой) | 74/90 | 72/88 | 70/84 | 60/72 | 60/70 |

Высокоэластическая деформация для пластика-тов на основе смесей ПВХ-пластикат-сополимер имеет строго определенную закономерность. Практически они характеризуются небольшим относительным удлинением с момента текучести и до разрыва для пластика-тов на основе стандартного сополимера состава ММА+бутилакрилата (ПМ-01) и ПВХ-пластиката (80 масс. ч. ДОФ). Очевидно влияние молекулярной массы этих пластика-тов на деформационные свойства. При совмещении ПВХ-пластиката с Метабленом в соотношении 80:20 наблюдаются значительные высокоэластичные деформации. При увеличении доли Метаблена по отношению к ПВХ пластикату (50:50) прочность композиции возрастает, а высокоэластическая компонента уменьшается или исчезает, т.е. способность к текучести не проявляется (кривая 7) рис. 2. Более сложная картина наблюдается в поведении трех-слойных изделий. На кривой можно выделить три точки переходов. Первая — незначительная высокоэластическая составляющая в начальный момент нагружения, с последующим нарастанием прочности за счет жесткой компоненты, т.е. упрочнение

Метабленом P550-SD. Вторая — характерный перегиб связан с началом текучести ($F_{т1} = 4,12$ кг; $\varepsilon = 125$ % табл. 2), плавный переход ко второму этапу текучести ($F_{т2} = 6,3$ кг; $\varepsilon = 260$ % табл. 2). Для этих двух ветвей в большей степени характерны ориентационные процессы.

Упрочнение между слоями в комбинированном базисе возможно как в результате усиления адгезионного взаимодействия, так и путем создания взаимопроникающей сетки или химическим взаимодействием реакционных центров на границе раздела фаз. Для изучаемых систем наиболее реально создание благоприятных условий, в которых были бы реализованы первых два фактора. Они связаны с совместимостью компонентов, которая не является постоянной величиной и зависит от условий приготовления композиций, природы полимеров, молекулярной массы и от присутствия в системе других ингредиентов.

Фотография среза межслоевого соединения для стандартного образца на основе ПВХ-пластикат-полиакрилат («Этакрил», «Фторакс») показано на рис. 3а. Следует отметить наличие резкой границы

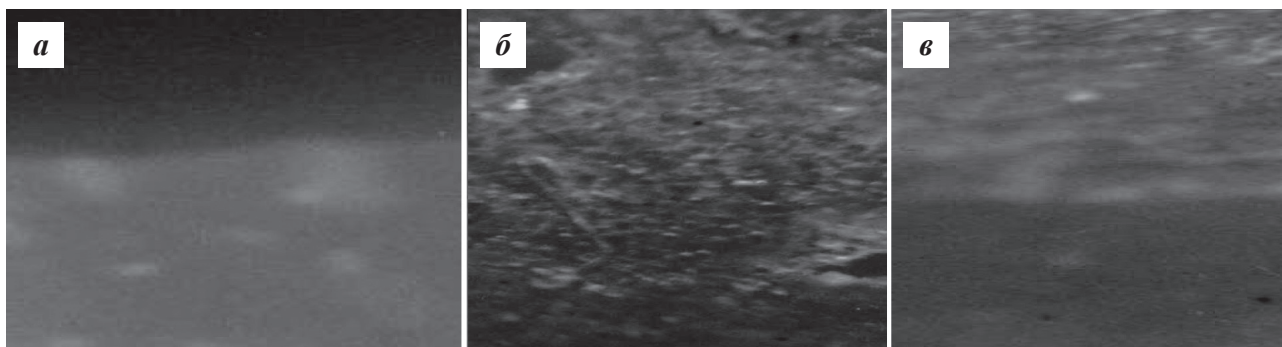


Рис. 3. Фрагменты структуры образцов в области границы раздела между жесткой и эластичной пластмассой без модификаторов (*а*), акрилат-ПВХ-пластикат-Метаблен P550-SD (*б*) и акрилат ПВХ-пластикат-Метаблен С320 (*в*).

между жестким и мягким слоями базиса, существующая межфазная область незначительна, что подтверждается и ранее исследованными прочностными свойствами, $\sigma_p = 1,4—1,7$ МПа [7]. При исследовании образцов с модификацией (ПВХ-пластиката: метаблоном P550-SD, 70:30) с ПВХ пластикатом (*б*) обнаружена малозаметная (не резкая граница) между сравнительно жестким и эластичным пластиком в отличие от немодифицированных образцов. Наблюдаемая размытость границы характеризует определенную гетерогенность, связанную с молекулярным смешением компонентов, т.е. происходит межфазное разделение, которое обусловлено возникновением частичной несовместимости. На формирование межфазной области кроме модифицирующих компонентов, также благоприятствует повышенное давление, создаваемое набуханием технологичной смеси внутри закрытой (зажатой под прессом) кюветы, что обеспечивает диффузию пластификатора в межфазную область. Межфазный слой сам по себе является областью гетерогенности системы сосуществующих фаз. Для полимерных систем свойственны различные уровни микрогетерогенности. Важной причиной проявления микрогетерогенности является различие в величинах поверхностных натяжений фракций различной молекулярной массы. В условиях совместного прессования полиакрилатной формовочной массы с пластикатом при повышенных температурах обеспечивает проникновение отдельных частей ПВХ макроцепей в основу полиакрилатной массы, подобное явление происходит и с макроцепями полиакрилата. Все это обеспечивает создание взаимопроникающей сетки, т.е. наличие адгезионно-когезионного взаимодействия. Исследование прочностных свойств между жесткой акриловой пластмассой («Этакрил», «Фторакс») и эластичным слоем на основе

пластиката подтверждает значительный вклад когезионного взаимодействия.

Для композиций с тройным сополимером Метаблоном С320 и пластикатом при соотношении 70:30 разрушающее напряжение при разрыве соответствует 9,36 МПа. На рис. 3*в* наблюдается граница, разделяющая фазы, более ярко выраженная по сравнению с межфазным слоем двойного сополимера Метаблен P550-SD, что свидетельствует о значительной дисперсности смеси ПВХ пластиката с тройным сополимером.

Очевидно, наличие полярных группировок в двойном и тройном сополимере Метаблен является предпосылкой для когезионного усиления, а сравнительно низкая теплостойкость обеспечивает активную сегментальную подвижность уже при температуре пластфикации. Все это дает возможность создания флуктуационного взаимодействия. Способность всех компонентов пластифицироваться обеспечивает плавный переход по концентрации состава в объеме модифицированной области.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность целенаправленного, послынного регулирования свойств градиентных пластиков за счет введения модифицирующих компонентов с различной структурой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Многокомпонентные полимерные системы / Под ред. Р.Ф. Голд. М.: Химия, 1974. 328 с.
2. Физико-химические основы наполнения полимеров / Под ред. Ю.С. Липатова М.: Химия, 1991. 251 с.
3. Смеси полимеров / Под ред. В.Н. Кулезнева. М.: Химия, 1980. 303 с.
4. Нава У. // Polym. Adv. Technol. 2005. Vol. 16. № 7. P. 495—504.
5. Бигуз Н.А., Ганюхина Т.Г., Кронман А.Г. // Пластические массы. 2001. № 8. С. 14—20.

6. *Липатов Ю.С., Шилов В.В., Олейник С. П. и др.* // Высокомолекулярные соединения. 1986. Т. 28. № 10. С. 2242—2249.

7. *Лыгина Л.В.* Модификация акрилатных и поливинилхлоридных пластиков для получения послойно сочетаемых композиционных материалов. Дисс. канд. техн. наук. М., 2006. С. 143.

Лыгина Лариса Валерьевна — к.т.н., старший преподаватель кафедры неорганической химии Воронежской государственной технологической; тел.: (4732) 531628

Lygina Larisa Valerevna — candidate of engineering sciences, Senior teacher of department of inorganic chemistry of Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 531628

Смирнов Евгений Вячеславович — к.м.н., ассистент кафедры ортопедической стоматологии ИПМО Воронежской государственной медицинской академии; тел.: (4732) 531628, e-mail: smirnoffew@rambler.ru

Smirnov Evgenii. V. — candidate of science of chair of prosthetic dentistry IPMO of Voronezh state medical academy; tel.: (4732) 531628

Дедюрина Людмила Никитовна — к.м.н., заведующая ортопедическим отделением, стоматологической поликлиники Воронежской государственной медицинской академии; тел.: (4732) 531628

Deduirina Ludmila N. — candidate of science of chair of prosthetic dentistry IPMO of Voronezh state medical academy; tel.: (4732) 531628

Калмыков Виктор Васильевич — к. х. н., доцент кафедры машины и аппараты химических производств Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 531628

Kalmikov Viktor. V. — associate professor, chair of machinery and devices of chemical manufacture of Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 531628

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДА ИЗ ВЫТЯНУТОЙ В КЛУБКОВУЮ КОНФОРМАЦИЮ ДЛЯ ГИБКОЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2009 О. Е. Сидоренко, А. С. Шестаков

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

Поступила в редакцию: 10.10.2008 г.

Аннотация. Методом молекулярной динамики моделировался переход макромолекулы полиэтилена из вытянутой конформации в клубковую. Расчеты проводились с использованием молекулярной механики в силовом поле Amber (пакет HyperChem). Показано, что с увеличением температуры переход начинается с концов макромолекулы.

Ключевые слова: макромолекулы, конформационные переходы, молекулярная динамика.

ВВЕДЕНИЕ

Своеобразие высокомолекулярных соединений во многом определяется тем, что в полимерном образце можно выделить два макроскопических уровня описания. С одной стороны, макромолекула состоит из почти макроскопического числа мономерных звеньев, с другой стороны, полимерный образец содержит макроскопическое число макромолекул [1]. Из-за этой особенности некоторые химические понятия для полимеров приобретают особый, «нестандартный» смысл.

Для молекул с невысокой массой, конформация — положение ядер атомов, образующих молекулу, которое соответствует достаточно глубокому (по сравнению с тепловой энергией kT) минимуму на поверхности потенциальной энергии. Конформация определяет геометрическую форму молекулы.

Для гибкоцепных макромолекул разделяют понятия локальной и глобальной конформации [2, 3]. Для гибкоцепных макромолекул существует макроскопическое число локальных конформаций, практически одинаковых по энергии. Под действием теплового движения макромолекула переходит из одной локальной конформации в другую, и таким образом геометрическая форма макромолекулы определяется термодинамическим средним по всем допустимым локальным конформациям. При этом средняя форма макромолекулы — глобальная конформация — не меняется.

Число глобальных конформаций гибкоцепных макромолекул весьма ограничено. К наиболее известным следует отнести конформацию статисти-

ческого клубка и статистической глобулы [1, 4]. Другим интересным примером глобальной конформации может служить вытянутая конформация макромолекулы. Известно [5], что переход из клубковой в вытянутую конформацию происходит при:

- необратимой деформации полимерного образца с образованием «шейки»;
- при разворачивании макромолекулярного клубка в достаточно сильном продольном гидродинамическом поле.

В данной работе с использованием метода молекулярной динамики в пакете HyperChem моделируется переход из вытянутой конформации в клубковую для макромолекулы полиэтилена, под действием температуры.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ

На первом этапе производилась сборка макромолекулы с помощью утилиты Polymer Builder и оптимизация геометрии макромолекулы методом молекулярной механики в силовом поле Amber. Оказалось, что минимуму потенциальной энергии макромолекулы соответствует вытянутая глобальная конформация (рис. 1) в которой каждое мономерное звено полиэтилена находится в гош-конформации.

Для увеличения скорости оптимизации геометрии при получении вытянутой конформации и в дальнейшей процедуре МД моделирования использовалась методика United Atom. По этой мето-

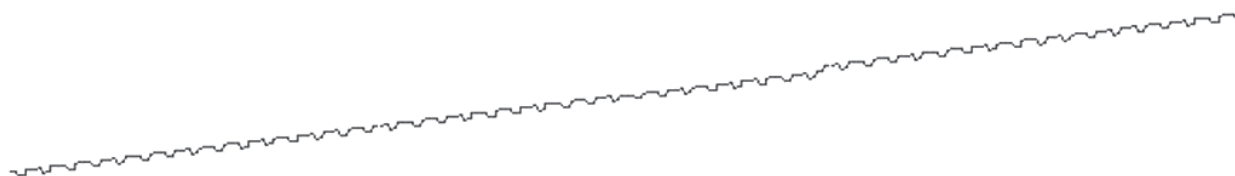


Рис. 1. Вытянутая глобальная конформация молекулы полиэтилена (160 систематически повторяющихся звеньев).

дике при использовании метода молекулярной механики более тяжелый атом и связанные с ним легкие атомы водорода рассматриваются как единая частица (united atom), обладающая большей массой. Это позволяет увеличить шаг интегрирования в методе молекулярной динамики и, следовательно, увеличить длину МД траектории. Что уменьшает время расчета и позволяет изучать поведение системы на больших пространственно временных масштабах.

Далее с использованием алгоритма «термостат Андерсена» в рамках метода молекулярной динамики производится нагрев системы с минимальной в рамках используемого пакета скоростью (0.35 К/пс).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оказалось, что с увеличением температуры переход из вытянутой в клубковую конформацию начинается с концов макромолекулы, а центральный участок макромолекулы на начальных этапах перехода остается в вытянутой конформации. По мере увеличения температуры клубковые участки на концах молекулы становятся больше, а соответствующий вытянутой конформации участок в центре — меньше (рис. 2). Термодинамическому равновесию при высоких температурах соответствует состояние, в котором вся молекула находится в клубковой конформации.

Мы полагаем, что причины наблюдаемых особенностей перехода, по-видимому, аналогичны переходу спираль-клубок для жесткоцепных полимеров с водородными связями [4].

Так как макромолекула состоит из почти макроскопического числа мономерных звеньев, то ее можно рассматривать как малую макроскопическую систему. Поэтому отдельную макромолекулу характеризуют термодинамическими функциями: энтропией и свободной энергией.

Рассмотрим полимерную цепь из N звеньев, причем каждое звено может находиться в двух состояниях, отвечающих клубковой (состояние C —

coil) и вытянутой (состояние E — elongate) конформациям. При переходе от клубковой к вытянутой конформации достигается энергетический выигрыш, но проигрывается энтропия (т.е. уменьшается число возможных способов реализации данного состояния) из-за жесткой фиксации участка цепи. Поэтому, при низких температурах выгодно состояние E , а при высоких — состояние C .

Пусть S_C — энтропия мономерного звена для цепи в состоянии клубка;

U_C — энергия мономерного звена для цепи в состоянии клубка;

S_E — энтропия мономерного звена для цепи в вытянутом состоянии;

U_E — энергия мономерного звена для цепи в состоянии вытянутом состоянии; причем, $U_C < U_E$ и $S_C < S_E$. Принимая во внимание вышесказанное и учитывая, что вблизи перехода вытянутая — клубковая конформация свободные энергии, приходящиеся на одно мономерное звено для клубкового ($F_C = U_C - TS_C$) и вытянутого состояний ($F_E = U_E - TS_E$), меняются линейно от температуры, поведение системы можно схематически представить следующим образом (рис. 3). Причем тангенсы углов наклона графиков — энтропия мономерных звеньев в соответствующих состояниях. Как видно из приведенного графика, при температуре (1) ниже температуры перехода (T^*) более выгодным является состояние E , а при температуре (2) выше температуры перехода — состояние C .

Существенным оказывается то обстоятельство, что на стык вытянутого и клубкового участков приходится некоторая дополнительная свободная энергия. Это происходит потому, что для первого и последнего звеньев вытянутого участка энергетический выигрыш реализуется не полностью, а энтропийный проигрыш за счет фиксации вытянутой конформации осуществляется в полной мере. Следовательно, наличие большого числа стыков вытянутых и клубковых участков в макромолекулярной конформации в целом невыгодно. В следствие этой причины, рассматриваемый переход

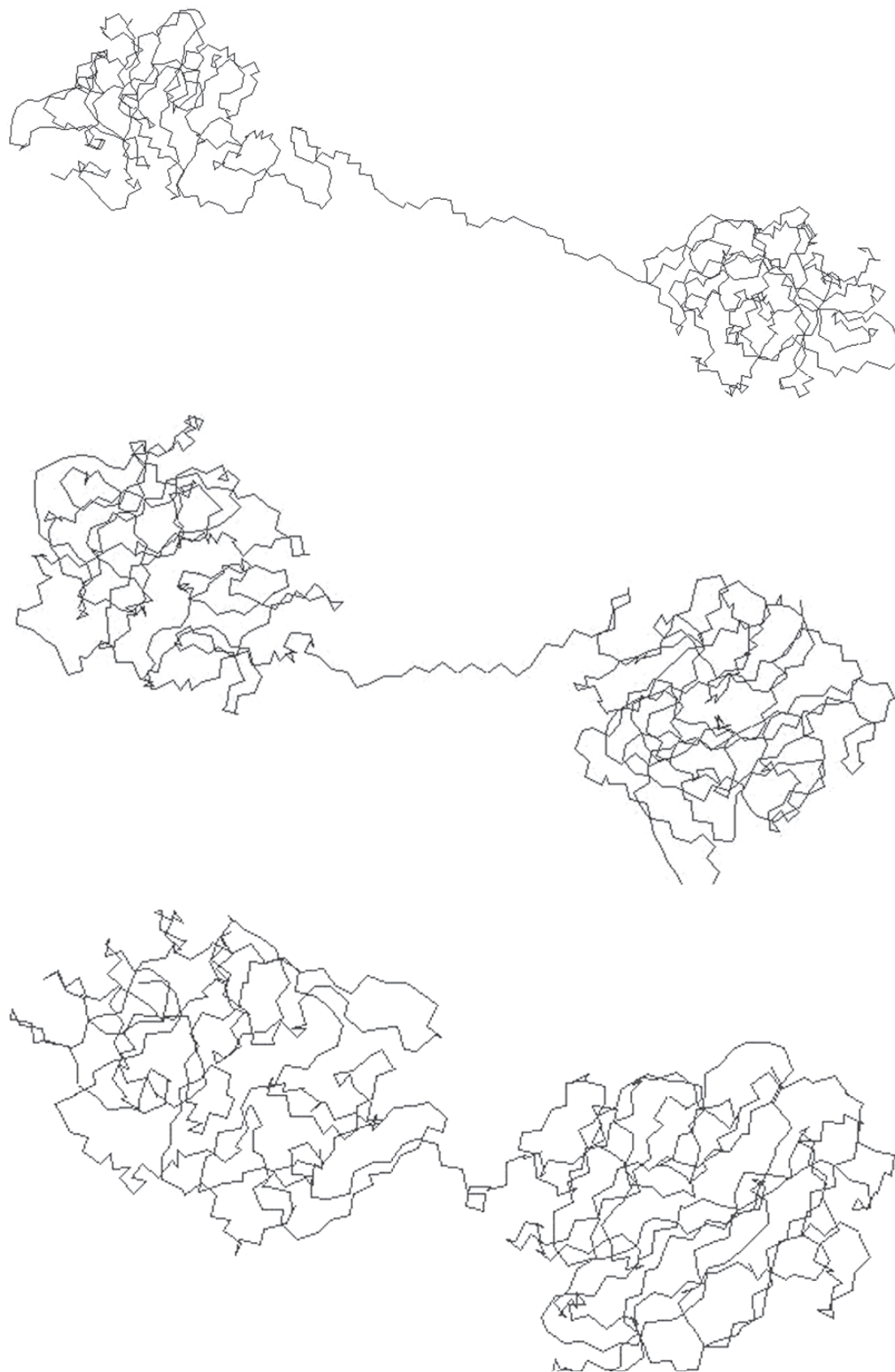


Рис. 2. Переход макромолекулы полиэтилена (160 СПЗ) из вытянутой конформации в клубковую при увеличении температуры от 0 К до 300 К.

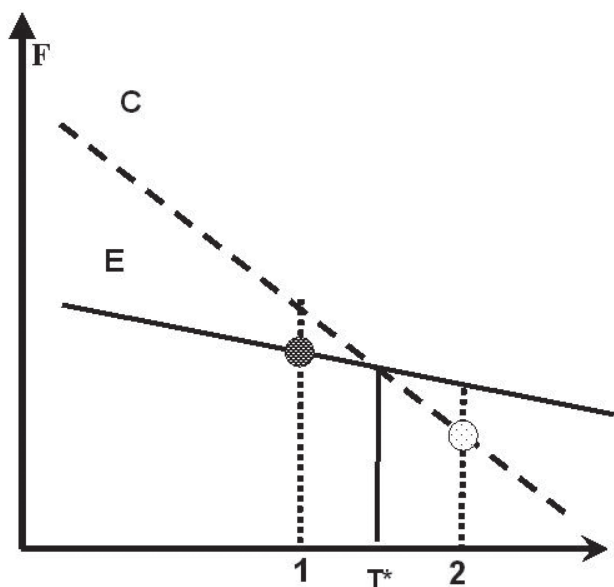


Рис. 3. Схематическая зависимость свободной энергии макромолекулы, приходящейся систематически повторяющееся звено для клубковой (1) и вытянутой (2) вблизи температуры перехода T^* .

происходит резким кооперативным образом. С увеличением температуры переход из вытянутой в клубковую конформацию начинается с концов макромолекулы. Вопросы о том является ли изучаемый переход фазовым или кооперативным, и каков его порядок, требуют дальнейшего изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М. Наука, 1989. 343 с.
2. Бирштейн Т.М. Конформации макромолекул // Соросовский образовательный журнал. №. 11. 1996. С. 26—29.
3. Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. М. «Наука», 1964. 390 с.
4. Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Изд-во Московского Университета, 1985. 191 с.
5. Бартнев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. 465 с.
6. Binder K. Monte-Carlo and molecular-dynamics simulations in polymer science. New York, Oxford, Oxford University Press, 1995. 602 p.
7. www.hyperchem.com. Документация к пакету HyperChem.

Сидоренко Олег Евгеньевич — старший преподаватель, к.ф.-м.н., Воронежского государственного университета; e-mail: oleg1962@yandex.ru

Шестаков Александр Станиславович — к.х.н., доцент Воронежского государственного университета; e-mail: shas@vmail.ru

Sidorenko Oleg E. — PhD, senior teacher, Voronezh State University; e-mail: oleg1962@yandex.ru

Shestakov Alexander S. — PhD, associate professor, Voronezh State University; e-mail: shas@vmail.ru

ЗАЩИТА ЛАТУНИ ОТ КОРРОЗИИ МАСЛЯНЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ В АТМОСФЕРЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ SO₂

© 2009 Н. В. Шель¹, О. Г. Четырина²

¹ Тамбовский государственный технический университет, ул. Мичуринская 112а, 392000 Тамбов, Россия

² Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, ул. Интернациональная 33, 392622 Тамбов, Россия

Поступила в редакцию: 21.02.2009 г.

Аннотация: Изучена скорость коррозии двухфазной ($\alpha + \beta$) латуни Л62 в атмосферных условиях, как функция содержания SO₂ в газовой фазе (0,4—5,48 об. %), влажности воздуха, природы растворителя-основы в защитной масляной пленке (рапсовое масло, дизельное топливо и осветленное карбамидом отработанное моторное масло) и концентрации пушечной смазки (2—40 масс. %) как ингибирующей присадки.

Ключевые слова: скорость коррозии, влажность, латунь, дизельное топливо, отработавшее масло, рапсовое масло, ингибирующая добавка, оксид серы (IV), ингибитор, концентрация.

ВВЕДЕНИЕ

Латуни представляют собой α -, β - и ($\alpha + \beta$)-твердые растворы системы медь-цинк с содержанием цинка до 50 %, иногда дополнительно легированные рядом других элементов (алюминием, оловом, кремнием, никелем). В первом случае это простые латуни, во втором — специальные. Повышение процентного содержания меди в латуни улучшает ее пластичность, теплопроводность, электропроводность и коррозионную стойкость [1]. Коррозионная стойкость латуней в атмосферных условиях оказывается средней между стойкостью элементов, образующих сплав, т.е. цинка и меди.

Ранее была изучена защитная эффективность масляных композиций на основе товарных масел индустриального И-20А и трансформаторного ТМ, содержащих присадки ИФХАН-29А или КОСЖК, по отношению к коррозии латуни в атмосфере, содержащей значительные концентрации SO₂ [2, 3].

Целью настоящей работы явилось исследование возможности применения масляных композиций на основе пушечной смазки (ПВК) для защиты латуни от атмосферной коррозии в SO₂ — содержащей атмосфере при различной относительной влажности воздуха.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Коррозионные испытания проведены в герметичных эксикаторах с определенной относительной влажностью воздуха (H), задаваемой посредством насыщенных растворов солей при 20° С [4]:

| Раствор | Относительная влажность воздуха H , % |
|---------------------------------------|---|
| NH ₄ Cl + KNO ₃ | 71,2 |
| NH ₄ Cl | 79,5 |
| ZnSO ₄ ·7 H ₂ O | 90 |
| H ₂ O | 100 |

В эксикаторы при соотношении объемов газовой и жидкой фаз $V_g/V_{ж}$, равном 75, вводили рассчитанное количество SO₂ посредством установки, приведенной в [5].

Исследуемые образцы промышленной латуни Л62 в состоянии поставки (62 масс. % Cu и 38 масс. % Zn) размером 30 × 25 × 2 мм, шлифованные до 6-го класса чистоты, обезжиривали ацетоном и взвешивали на аналитических весах. Затем погружали в исследуемый защитный состав на 1—2 минуты, извлекали и оставляли на воздухе в вертикально подвешенном состоянии на сутки для стока избытка защитной композиции и формирования равномерной стационарной пленки.

В качестве защитных составов использовали композиции на базе осветленного карбамидом отработавшего моторного (ММО_{осв.}) и рапсового (РМ) масел, а также дизельного топлива (ДТ), в которые вводили 2—40 масс. % пушечной смазки высшего качества (ПВК) в качестве ингибирующей присадки.

Толщину слоя защитной пленки оценивали гравиметрически, полагая, что она на всей поверхности одинакова, используя формулу:

$$h = \frac{m}{\rho \cdot S} \cdot 10^4,$$

где h — толщина пленки, мкм; S — площадь поверхности, см²; ρ — плотность состава, г/см³; m — масса пленки, г.

Далее образцы переносили в эксикаторы, крепили на полиэтиленовых нитях и задавали соответствующие условия эксперимента.

После проведения испытаний защитный состав удаляли растворителем, образцы травили в 5 %-ном растворе серной кислоты в течение ~20 с для удаления продуктов коррозии, промывали, сушили и вновь взвешивали. Потерю массы оценивали за период, равный 7 суткам, с точностью до $5 \cdot 10^{-5}$ г.

Скорость коррозии K рассчитывалась по формуле:

$$K = \frac{\Delta m}{S \cdot t},$$

где S — площадь электрода, см²; t — время испытаний, ч; Δm — потеря массы образцов, г.

Величину защитного действия консерванта Z оценивали по формуле:

$$Z = [100(K_0 - K)]/K_0,$$

где K_0 и K — соответственно скорость коррозии образцов без покрытия и с нанесенным защитным составом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реально задаваемая величина C_{SO_2} заметно отличается от исходной (см. табл. 1). Согласно расчетам, проведенным по методике, изложенной в [6], $C_{\text{SO}_2, \text{равн.}}$ в воздухе эксикатора определяется растворимостью SO_2 в жидкой фазе, которая, в свою очередь, помимо термодинамических параметров, обуславливается соотношением объемов $V_{\text{г.ф.}}/V_{\text{ж.ф.}}$ (индексы относятся к параметрам жидкой и газовой фаз). Естественно, рост $V_{\text{г.ф.}}$ при $V_{\text{ж.ф.}} = \text{const}$ способствует сближению в газовой фазе $C_{\text{SO}_2, \text{исх.}}$ с $C_{\text{SO}_2, \text{равн.}}$

Величина pH в пленке влаги, конденсирующейся на поверхности и под поверхностью защитной масляной пленки, а также в растворе, входящем в ее капилляры — несплошности, близка к 2 и сравнительно слабо меняется с изменением $C_{\text{SO}_2, \text{равн.}}$ более чем в 26 раз (см. табл. 1). Это, видимо, одна из причин, в силу которой по литературным данным величина скорости коррозии меди (K_{Cu}) не

Таблица 1. Концентрация SO_2 в газовой и жидкой фазе и продуктов диссоциации H_2SO_3 в возникающей конденсирующейся водной пленке ($V_{\text{г.}}/V_{\text{ж.}} = 75$). Температура 20° С

| $C_{\text{SO}_2, \text{исх.}}$ об. % | $C_{\text{SO}_2, \text{г (равн)}}$ об. % | pH | $C_{\text{H}_2\text{SO}_3}$, моль/л | $C_{\text{HSO}_3^-}$, моль/л |
|---|---|------|---|----------------------------------|
| 1 | 0,40 | 1,96 | 0,007 | 0,011 |
| 3 | 1,46 | 1,68 | 0,026 | 0,021 |
| 5 | 2,58 | 1,56 | 0,045 | 0,028 |
| 10 | 5,48 | 1,39 | 0,096 | 0,040 |
| 20* | 10,60 | 1,30 | 0,147 | 0,074 |

* данные получены экстраполяцией. $C_{\text{SO}_3^{2-}}$ в исследуемых составах практически не меняется и составляет порядка $6,2 \cdot 10^{-8}$ моль/л

меняется скачкообразно с ростом $C_{\text{SO}_2, \text{равн.}}$. С другой стороны, растворение SO_2 в жидкой фазе обуславливает отношение $C_{\text{SO}_2, \text{равн.}}/C_{\text{SO}_2, \text{исх.}}$ меньше 1, что вызывает существенное увеличение $C_{\text{HSO}_3^-}$ и $C_{\text{H}_2\text{SO}_3}$ (таблица 1), несомненно сказывающееся на величине K_{Cu} . Концентрация $C_{\text{SO}_3^{2-}}$ исчезающе мала и не может оказывать заметного влияния на K_{Cu} .

Скорость коррозии латуни, как при отсутствии, так и при наличии 0,4 об. % SO_2 в воздухе эксикатора (равновесная концентрация), снижается с ростом концентрации ПВК от 7 до 40 масс. % в защитном слое. Чистые масла и меньшее содержания присадки приводят к ускорению коррозионных процессов на поверхности латунных электродов (рис. 1). Таким образом, только начиная с 7 масс. % ПВК в РО барьерная пленка снижает воздействие агрессивных агентов (H_2O , SO_2). Толщины формирующихся защитных пленок существенно зависят от природы связующего (масла, дизельное топливо) и $C_{\text{ПВК}}$ (табл. 2).

Таблица 2. Толщины пленок консервационных материалов, формирующихся на поверхности латуни при комнатной температуре

| $C_{\text{ПВК}}$ масс. % | Толщина защитной пленки (h), мкм | | |
|-----------------------------|--------------------------------------|---------------------|----|
| | PM | ММО _{осв.} | ДТ |
| 0 | 16 | 14 | 4 |
| 2 | 21 | 17 | 5 |
| 5 | 29 | 21 | 7 |
| 7 | 41 | 26 | 9 |
| 10 | 65 | 32 | 12 |
| 20 | 94 | 43 | 16 |
| 40 | 320 | 260 | 45 |

Введение 0,4 об. % SO_2 (равновесное содержание) в газовую фазу приводит к изменениям в характере кривых зависимости $K_{\text{латуни}} = f(H)$ по сравнению с его отсутствием. Аналогичная картина наблюдается и при введении в атмосферу эксикатора 5,48 об. % (равновесное содержание) сернистого газа. При этом увеличивается $K_{\text{латуни}}$ в среднем в 5 раз, а скорость разрушения латуни снижается также лишь при введении в РО 7 и более масс. % ПВК. При дальнейшем повышении концентрации присадки происходит снижение K , тем меньшее, чем ниже относительная влажность воздуха.

Чем выше относительная влажность воздуха, тем больше скорость коррозии латуни. Причем увеличением H от 70 до 90 % $K_{\text{латуни}}$ возрастает незначительно. При дальнейшем повышении влажности воздуха до 100 % имеет место более резкое возрастание $K_{\text{латуни}}$ (рис. 1—3). Это подтверждает известный факт резкого возрастания коррозионной агрессивности сернистого газа, начиная с определенной величины $H_{\text{пред}}$.

Дополнительно изучена зависимость скорости коррозионного разрушения латуни Л62 под пленками КМ на основе ПВК от концентрации серни-

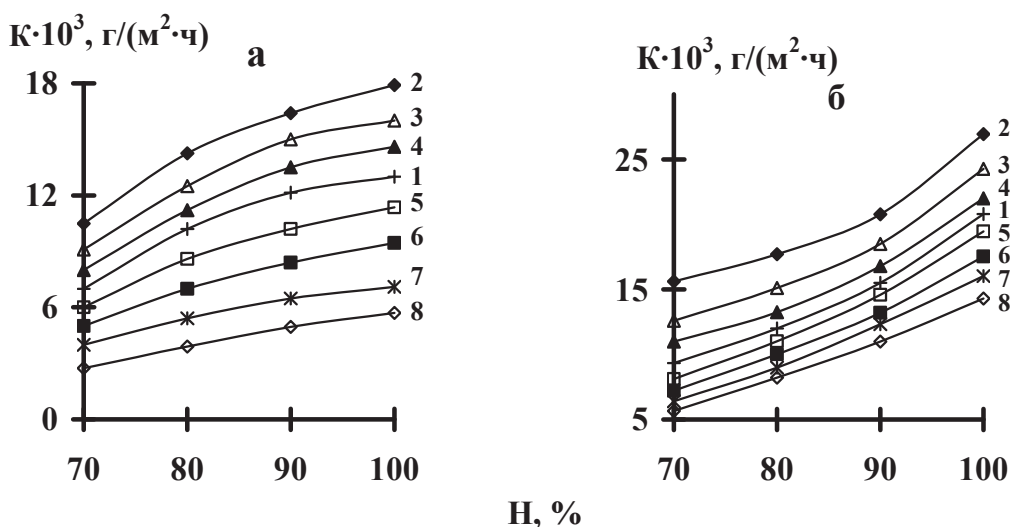


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии латуни, покрытой защитными масляными композициями на основе ПВК в РМ, от относительной влажности воздуха и концентрации присадки при отсутствии в атмосфере SO_2 (а) и при его равновесной концентрации в воздухе 0,40 об. % (б). $C_{\text{ПВК}}$, масс. %: 1 — покрытие отсутствует; 2 — 0; 3 — 2; 4 — 5; 5 — 7; 6 — 10; 7 — 20; 8 — 40.

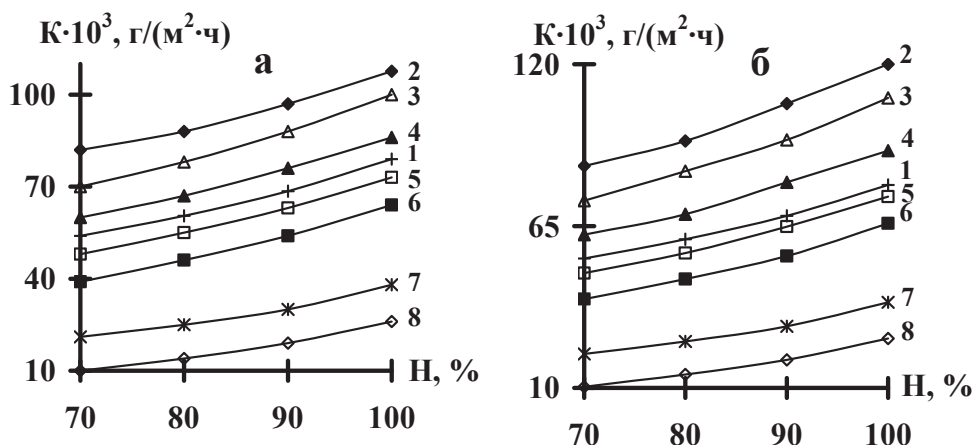


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии латуни, покрытой защитными масляными композициями на основе ПВК в РМ (а) и в ММО (б), от относительной влажности воздуха и концентрации присадки. Равновесная концентрация SO_2 в воздухе 5,48 об. %. $C_{\text{ПВК}}$, масс. %: 1 — покрытие отсутствует; 2 — 0; 3 — 2; 4 — 5; 5 — 7; 6 — 10; 7 — 20; 8 — 40.

стого газа в атмосфере при фиксированной относительной влажности воздуха. Соответствующие данные приведены на рис. 4.

Следует полагать, что перенос SO_2 или продуктов его взаимодействия с водой осуществляется через несплошности масляного слоя. Эффективный параметр таких каналов, вероятно, существующих в виде пор, пронизывающих барьерную пленку от потолка до ее дна, больше размера самих молекул сернистого газа.

Каналы не обязательно расположены нормально к пленке, угол между их осью и корродирующей поверхностью может меняться по их длине. Стохастически стенки каналов могут слипаться, т. е. одни из них исчезать, другие — образовываться. Но суммарное их сечение во времени при постоянстве состава пленки и условий существования

остается практически неизменным и зависит лишь от концентрации ПВК, снижаясь с ее повышением, т. к. по данным независимых экспериментов $dm/dt = const$, где m — масса воды, поглощенной влагопоглотителем за время τ .

Во всех случаях скорость коррозии меди при использовании рапсового масла для получения защитной композиции ниже, чем при применении в качестве связующего масла $\text{ММО}_{\text{осв}}$ и дизельного топлива (рис. 5).

Таким образом, по данным рис. 1—5, легко прослеживается зависимость скорости коррозии латуни от концентрации присадки, сернистого газа и влажности: величины $K_{\text{латуни}}$ уменьшаются с ростом концентрации составов, снижением влажности воздуха H и концентрации SO_2 в газовой фазе.

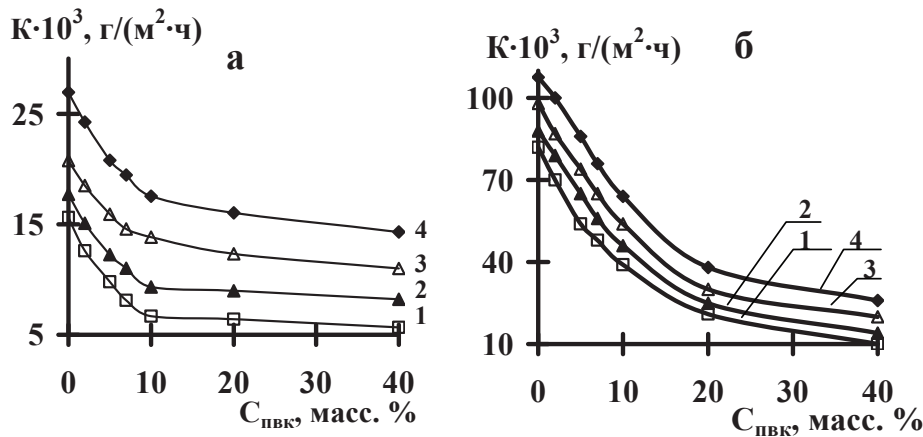


Рис. 3. Влияние концентрации ПВК в композиции с рапсовым маслом на скорость коррозии латуни в SO_2 — содержащей атмосфере. Относительная влажность воздуха, %: 1 — 70; 2 — 80; 3 — 90; 4 — 100. Равновесная концентрация SO_2 в воздухе, об. %: а — 0,40; б — 5,48.

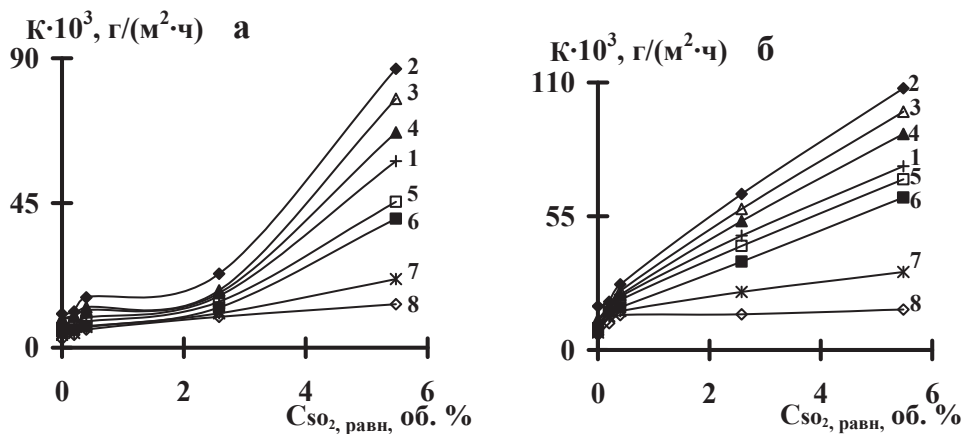


Рис. 4. Зависимость величины скорости коррозии латуни, покрытой защитными масляными композициями на основе ПВК и дизельного топлива, от равновесной концентрации сернистого газа в атмосфере и концентрации присадки. Относительная влажность воздуха, %: а — 70; б — 100. $C_{\text{ПВК}}$, масс. %: 1 — покрытие отсутствует; 2 — 0; 3 — 2; 4 — 5; 5 — 7; 6 — 10; 7 — 20; 8 — 40.

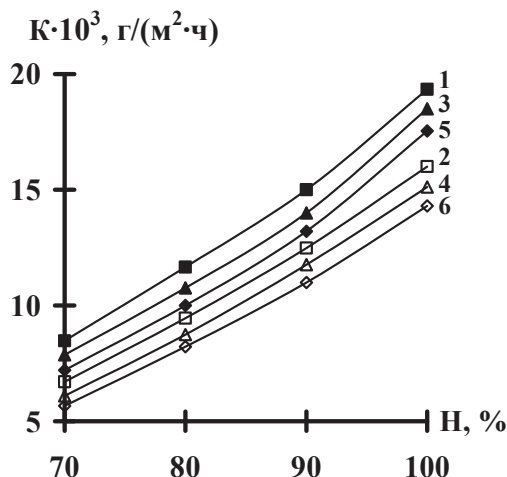


Рис. 5. Зависимость скорости коррозии латуни, покрытой защитными масляными композициями, содержащими 10 масс. % ПВК (1, 3, 5) и 40 масс. % ПВК (2, 4, 6), от относительной влажности воздуха. Равновесная концентрация SO_2 в воздухе 0,40 об. %. РО: 1, 2 — ДТ; 3, 4 — ММО_{осв.}; 5, 6 — РМ.

Учитывая высокую проникающую способность сернистого газа через пленки защитной композиции на основе изученных РО и ПВК, можно выделить две возможные причины снижения скорости коррозии латуни исследуемыми добавками. Во-первых, скорость коррозии латуни уменьшается за счет снижения концентрации SO_2 и продуктов превращения оксида в приэлектродной водной фазе. А во-вторых, подавление коррозии возможно в результате адсорбции компонентом антикоррозионной присадки, в результате чего затормаживается скорость лимитирующей стадии коррозионного процесса. Скорее всего, определяющим является последний фактор, либо имеет место их взаимовлияние.

Шель Н.В. — доктор химических наук, профессор кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета

Четырина О.Г. — аспирант кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина

ВЫВОДЫ

1. Скорость коррозии латуни уменьшается с ростом концентрации ингибирующей присадки ПВК в растворителе-основе.

2. Скорость коррозионного разрушения латуни увеличивается с ростом относительной влажности воздуха.

3. $K_{\text{латуни}}$ возрастает при введении в газовую фазу сернистого газа в равновесной концентрации 0,4—5,48 об. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Масина М.А., Алексеев В.Н., Мотовилин Г.В. Автомобильные материалы: Справ. инженера-механика. М.: Транспорт, 1979. 288 с.

2. Вerveкин А.С., Бернацкий П.Н. Защитная эффективность композиций на основе ИФХАН-29А и минеральных масел по отношению к меди и латуни при моделировании их атмосферной коррозии // Проблемы химии и химической технологии: Матер. докл. науч.-техн. конф. Тамбов, 2003. С. 177—183.

3. Шель Н.В., Вerveкин А.С., Шель Е.Ю. Коррозионное и электрохимическое поведение стали и латуни, защищенных неметаллическим покрытием, в атмосфере SO_2 // Физико-химические основы новейших технологий XXI века. Междунар. конф.: Тез. докл. М., 2005. С. 182.

4. Справочник химика. В 6 т. Т. 3 / Под ред. Б.П. Никольского. М.; Л.: Химия, 1964. 1004 с.

5. Шель Н.В., Четырина О.Г. Влияние SO_2 на электрохимическое поведение меди под пленками масляных композиций в водном растворе NaCl // Практика противокоррозионной защиты. 2009. № 2.

6. Орехова Н.В., Шель Н.В. Проникновение SO_2 сквозь тонкие масляные пленки, содержащие ИФХАН-29А // Практика противокоррозионной защиты. 2003. № 3. С. 33—36.

Chetyrina O.G. — post graduate student of Department of Analytic and Inorganic chemistry in Tambov G.R. Derzhavin State University

Shel N.V. — doctor of chemical sciences, professor of Department of «Chemistry» in Tambov State Technical University, professor

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ АМОРФНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ И ИХ МЕЖАТОМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

© 2009 А. В. Щекочихин¹, Э. П. Домашевская¹, С. И. Карпов¹, О. В. Стогней²

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

² Воронежский государственный технический университет, Московский проспект 14, 394026 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 22.12.2008 г.

Аннотация. Проведено исследование методом ИК-спектроскопии гранулированных композитов со сложным составом металлической фазы $((\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_2)_{100-x})$, анализ их связей и изучение структуры. Установлено межатомное взаимодействие между элементами металлической компоненты и диэлектрической матрицы в аморфных гранулированных композитах со сложным составом металлической компоненты

Ключевые слова: инфракрасные спектры, аморфные нанокompозиты, межатомные взаимодействия.

ВВЕДЕНИЕ

Явление магнитосопротивления в его экстремальных проявлениях: гигантское — в многослойных структурах ферромагнитный металл — немагнитный металл, туннельное — в гранулированных структурах ферромагнитный металл — диэлектрик, а также колоссальное — в ферромагнитных полупроводниках, давно привлекает внимание исследователей. В настоящее время большой научный и практический интерес специалистов в области перспективных технологий вызывает синтез и исследование физических свойств материалов, состоящих из металлических наногранул, распределенных в диэлектрической матрице.

В работе [1] были изучены магнитные и магниторезистивные свойства гранулированных композитов со сложным составом металлической фазы $((\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_2)_{100-x})$. Установлено, что при изменении процентного содержания металлической фазы в сплаве кривая зависимости магнитосопротивления от состава композита проходит через максимум, т.е. наблюдаются его нелинейные изменения в зависимости от состава (рис. 1).

Практический интерес к гранулированным нанокompозитам, содержащим ферромагнитную металлическую фазу [2], обусловлен наличием в них гигантского магнитосопротивления. Поэтому, как сами материалы, так и механизмы [3, 4], ответственные за появления магнитосопротивления, активно исследуются в настоящее время. Вместе с тем, исследование композитов с аморфной структурой до сих пор не проводились.

Помимо этого, практически не изученными остаются вопросы влияния термической обработки на свойства композита [5, 6], взаимосвязи изменения индивидуальных свойств фаз, формирующих композит, и свойств композита в целом.

ИК-спектроскопия — один из наиболее плодотворных современных физических методов исследования межатомного взаимодействия и химической связи с помощью колебательных спектров молекул. В настоящей работе был использован метод инфракрасной спектроскопии для определения мод колебаний [7, 8], ИК-спектров, возникающих в результате химического взаимодействия между атомами металлической и диэлектрической компоненты нанокompозита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования служили гранулированные композиты со сложным составом металлической компоненты $((\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_2)_{100-x})$ (табл. 1), полученные магнетронным распылением составной мишени на ситаловую подложку.

Спектры данных объектов снимались на инфракрасном спектрофотометре “Specord-82M”, который предназначен для регистрации спектров поглощения или пропускания жидких, твердых и газообразных веществ в средней области ИК диапазона $400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$. При использовании специальных приставок спектрометр может быть применен для регистрации спектров диффузного и

Таблица 1. Состав образцов с различным содержанием сплава $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$ (ат.%) по данным микроанализа

| Номер образца | Состав, ат.% сплава |
|---------------|---------------------|
| 1 | 29.3 |
| 5 | 34.0 |
| 7 | 37.1 |
| 10 | 42.0 |
| 14 | 49.0 |

зеркального отражения, нарушенного полного внутреннего отражения и спектров поверхностного поглощения в инфракрасной области.

Тонкие слои нанокompозита $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ на подложке ситала (SiAlO) можно исследовать за счет отражения излучения от отражающей поверхности, помещая образец в обычную приставку зеркального отражения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

При регистрации спектров самая информативная область спектров отражения наблюдалась в пределах $400 \dots 1500 \text{ см}^{-1}$. На рис. 2—6 представлены ИК-спектры отражения образцов: 1, 5, 7, 10, 14, имеющих различное содержание металлической компоненты $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$ (ат.%). Также на рис. 2 вместе с ИК-спектром образца №1 приведен спектр отражения ситаловой подложки, который наглядно

дает понять, что данный спектр отражения от подложки не вносит никакого вклада в спектры отражения образцов. Это позволяет исключить влияние ситаловой подложки на спектры отражения образцов.

В данной области ИК-спектров были выявлены моды колебательных спектров, относящиеся к следующим химическим связям, или межатомным взаимодействиям [4, 6]:

- Si–O — область $\sim 1230 \text{ см}^{-1}$,
- Si–O — область $\sim 840 \text{ см}^{-1}$,
- Fe–Zr — область $\sim 635 \text{ см}^{-1}$,
- Fe–O — область $\sim 670 \div 680 \text{ см}^{-1}$,
- Zr–O — область $\sim 780 \text{ см}^{-1}$,
- Co–O — область $\sim 940 \text{ см}^{-1}$,
- Zr–O–Si — область $\sim 1050 \text{ см}^{-1}$,

эти связи были идентифицированы и обозначены на рис. 2—6.

Кроме того, были выявлены моды: $\sim 740 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 870 \text{ см}^{-1}$, которые проявляются во всех образцах, показывают зависимость интенсивности от состава аморфного нанокompозита, но не были идентифицированы.

На рис. 2—5 наблюдаем падение интенсивности мод колебания Si–O, с увеличением номера образца (№1—14), отражающего увеличения металлической компоненты. В образце №14 интенсивность моды колебания связи Si–O существенно уменьшается и становится сопоставимой с модой колебания Zr–O–Si.

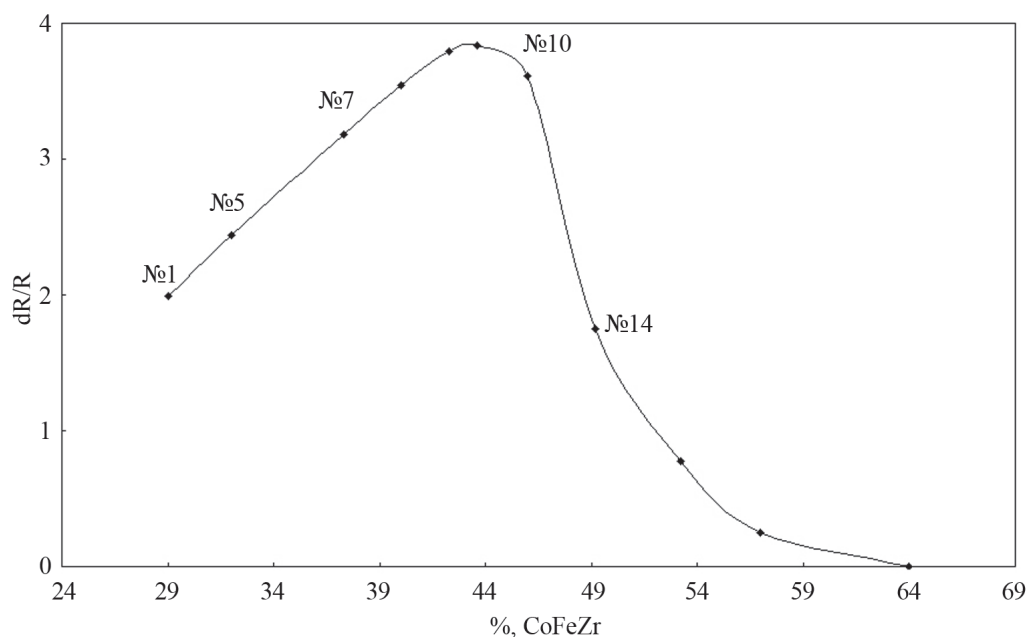


Рис. 1. Зависимость величины магнитосопротивления композита $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ от доли металлической компоненты [1].

Среди мод колебаний металлической компоненты, мода колебания соответствующей Fe–Zr является преобладающей. При увеличении номера образца (№1→14) происходит увеличение интенсивности этой моды (рис. 2). Во всех образцах, кроме образца №10, мода Fe–Zr превосходит моду колебания Fe–O в два-три раза и сопоставима с модами колебаний Zr–O–Si и Co–O. И лишь в образце №10 с 42% содержанием металлической компоненты на максимуме магнитосопротивления

(см. рис. 1) мода Fe–Zr уступает по интенсивности моде колебания Fe–O, которая в этом образце становится господствующей среди мод колебаний металлической компоненты, но сопоставима с модой колебания Zr–O–Si.

Что касается моды колебания связи Fe–O, то во всех образцах за исключением образца №10, она имеет меньшую интенсивность по сравнению с преобладающей модой колебания Fe–Zr, и почти не изменяется с увеличением номера образца. И лишь

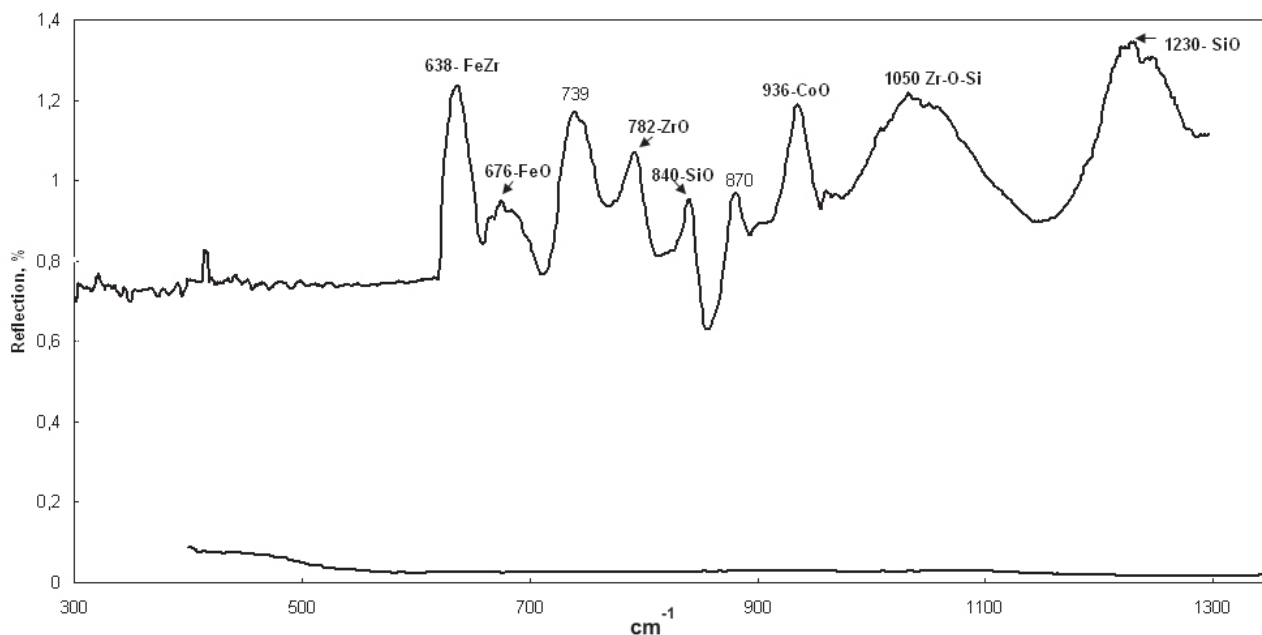


Рис. 2. ИК-спектр отражения образца №1 ($x = 29,3$), ИК-спектр ситаловой подложки.

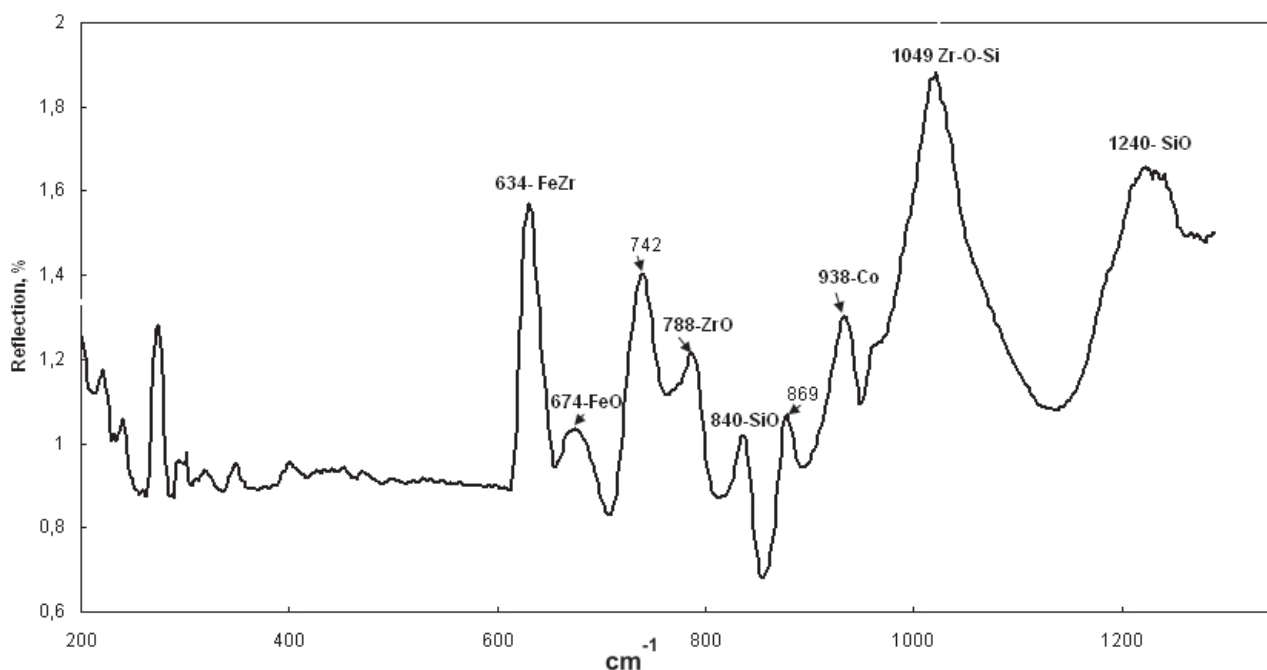


Рис. 3. ИК-спектр отражения образца №5 ($x = 34$).

в образце №10 интенсивность моды колебания связи Fe–O резко увеличивается (рис. 5), относительно моды колебания Fe–Zr. Следует отметить, что в образце №10 аналогично моде Fe–Zr ведет себя и вторая мода колебания Si–O (840 см^{-1}).

В образце №10 интенсивность этой моды колебания Si–O (область 840 см^{-1}) резко уменьшается

до уровня фона (рис. 5), т.е. практически исчезает, а затем с увеличением номера образца (№14) интенсивность моды Si–O (область 840 см^{-1}) вновь возрастает вместе с модой колебаний Fe–Zr (рис. 6).

С увеличением номера образца (№1—7), наблюдаем стабильную интенсивность моды колеба-

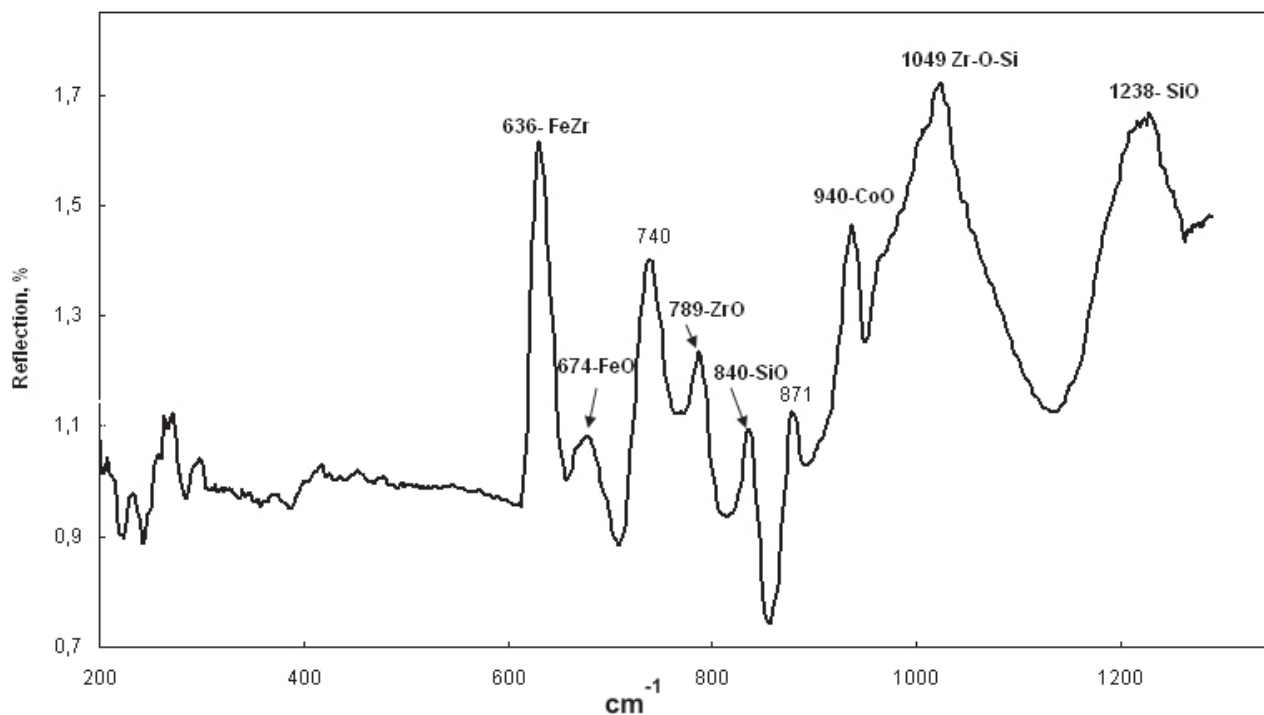


Рис. 4. ИК-спектр отражения образца №7 ($x = 37$).

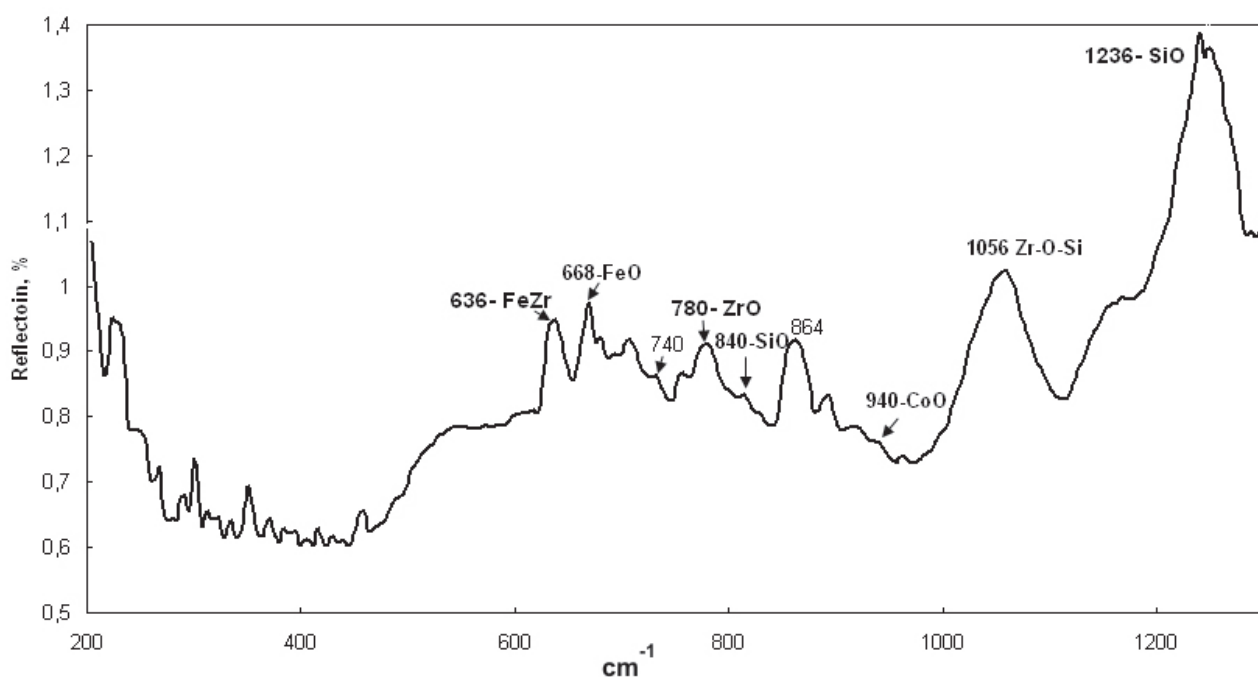


Рис. 5. ИК-спектр отражения образца №10 ($x = 42$).

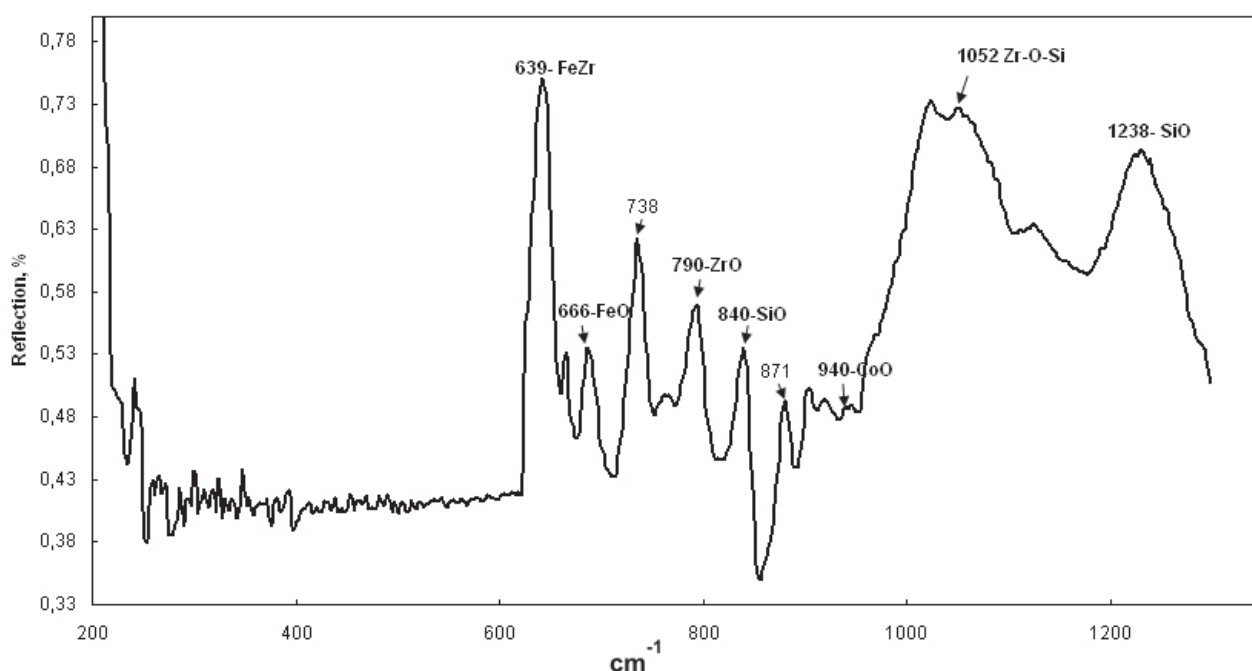


Рис. 6. ИК-спектр отражения образца №14 ($x = 49$).

ния связи Co–O (рис. 2—4). Однако в образцах №10 и №14 (рис. 5 и 6) интенсивность моды колебания связи Co–O резко уменьшается и практически исчезает в образце №14, несмотря на увеличение металлической компоненты. Т.е., в этих образцах Co остается неокисленным.

Что касается неидентифицированной моды колебания связи (область 740 см^{-1}), то она ведет себя подобно моде колебаний связи Si–O (840 см^{-1}). Изначально она имеет стабильную интенсивность, сопоставимую с преобладающей модой колебаний Fe–Zr (рис. 2—4). В образце №10 интенсивность моды колебания данной связи 740 см^{-1} резко уменьшается до уровня фона (рис. 5), т.е. практически исчезает вместе с модой колебания Si–O (840 см^{-1}), а с увеличением номером образца интенсивность стремительно возрастает вместе с модой колебания Fe–Zr (рис. 6). На этом основании можно предположить, что неидентифицированной модой колебания может быть связь Co–Zr.

Вторая неидентифицированная мода колебания связи (область $\sim 870\text{ см}^{-1}$) ведет себя симбатно с модой колебаний связи Fe–O. Изначально данная мода колебаний имеет малую интенсивность относительно преобладающей моды колебания Fe–Zr, и постепенно возрастает с увеличением номера образца, т.е. с увеличением металлической компоненты (рис. 2—4). В образце №10 (рис. 5) интенсивность моды колебания данной связи ($\sim 870\text{ см}^{-1}$) резко увеличи-

вается по отношению к моде колебаний Fe–Zr, а далее по мере увеличения номера образца интенсивность стремительно падает, и мода колебаний Fe–Zr становится преобладающей (рис. 6).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Исходя из полученных в ходе работы данных, можно заметить, что связь Zr–O–Si играет важную роль в образовании кластерной системы. Она является связующим звеном между диэлектрической матрицей и металлическим кластером (т.е. можно назвать данную связь — пограничной). Это подтверждает тот факт, что с увеличением номера образца, т.е. с увеличением металлической компоненты интенсивности мод колебаний Si–O и Zr–O–Si изменяются симбатно (рис. 2—5), отражая изменения состава наноконкомпозита. В образце №14 интенсивность этих мод колебаний также одновременно существенно уменьшается, несмотря на увеличение металлической компоненты. При этом в образце №14 связь Zr–O становится сопоставимой со связью Fe–O при преобладающей роли связи Fe–Zr. Т.е. связь Fe–Zr является преобладающей, за исключением состава максимума магнитосопротивления. В образце с максимумом магнитосопротивления в группе металлических связей становится преобладающей связь Fe–O, а связь Co–O исчезает.

Что касается неидентифицированных мод колебаний связей, то детальный анализ информации,

полученной в ходе эксперимента, позволяет сделать заключение о том, что мода колебаний, расположенная около 870 см^{-1} , является важной в данной системе, т.к. она отражает увеличение содержания металлической компоненты и изменение магнитосопротивления. В тоже время, мода колебаний $\sim 740\text{ см}^{-1}$ также является значимой, т.к. спад ее интенсивности приходится на образец №10, который обладает максимумом магнитосопротивления, а с ростом концентрации вместе с модой колебания Fe–Zr она становится вновь интенсивной.

Таким образом, использование ИК-спектроскопии на отражение позволяет получить ценную дополнительную информацию по идентификации химических связей, возникающих в результате межатомного взаимодействия между металлической и диэлектрической компоненты в аморфных наногранулированных композитах со сложным составом металлической фазы $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$. ИК-спектроскопия позволяет устанавливать зависимость между элементарным составом, межатомным взаимодействием металлической и диэлектрической компоненты и изменениями магниторезистивных свойств гранулированных нанокompозитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Слюсарёв В.А.* Магнитные и магниторезистивные свойства гранулированных нанокompозитов $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}\text{-SiO}_2$ и $\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2\text{-SiO}_2$: Дисс. канд. физ.-мат. наук. Воронеж, 2002. С. 102—123.
2. *Fijimori H., Mitani S., Takanashi K.* Giant magnetoresistance in insulating granular films and planar tunneling junctions // *Materials Science and Engineering*. 1999. Vol. 267. P. 184—192.
3. *Gerber A., Milner A., Groisman B. [et all].* Magnetoresistance of granular ferromagnets // *Physical review B*. 1997. Vol. 55. № 10. P. 6446—6452.
4. *Lopes T., Tzompantzi F., Hernandez-Ventura J., Gomes R.* Effect of Zirconia Precursor on the Properties of $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ Sol-Gel Oxides // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Netherlands, 2002.
5. *Зинюк Р.Ю., Балыков А.Г., Гавриленко И.Б., Шевяков А.М.* ИК-спектроскопия в неорганической технологии. Ленинград, 1983.
6. *Накомото К.И.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Мир, 1966.
7. *Волькенштейн М.В., Грибов Л.А.* Колебания молекул. Наука, 1972.
8. *Grzeta B., Ristic M., Nowik I., Music S.* Formation of nanocrystalline magnetite. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002.

Щекочихин Александр Валерьевич — соискатель, УФСК по Воронежской области; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Домашевская Эвелина Павловна — д.ф.-м.н., профессор, Воронежский государственный университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Карпов Сергей Иванович — доцент, к.х.н., Воронежский государственный университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Стогней Олег Владимирович — д.ф.-м.н., профессор, Воронежский государственный технический университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Schekochihin Alexasader V. — Competitor, Voronezh UFSK; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Domashevskaya Evelina. P. — doctor of physical and mathematical sciences, the professor, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Karpov Sergey I. — candidate of chemical sciences, the senior lecturer, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Stogney Oleg V. — doctor of physical and mathematical sciences, the professor, Voronezh State Technical University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru