

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А. Н. Мурашкевич, И. М. Жарский

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

*Рекомендовано
учебно-методическим объединением
высших учебных заведений Республики Беларусь
по химико-технологическому образованию в качестве
лабораторного практикума для студентов высших учебных
заведений, обучающихся по специальности 1-48 01 01
«Химическая технология неорганических веществ,
материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 13
«Химическая технология материалов квантовой
и твердотельной электроники»*

Минск 2007

УДК 666.65.002.2+621.378:846.01(076.5)

ББК 35.79я7

М 91

Р е ц е н з е н т ы:

доктор химических наук, профессор *Т. Н. Воробьева*;
кандидат технических наук, доцент *Т. В. Колонтаева*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Мурашкевич, А. Н.

М 91 Химическая технология материалов электронной техники :
лаб. практикум для студентов специальности 1-48 01 01
«Химическая технология неорганических веществ,
материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 13
«Химическая технология материалов квантовой и
твердотельной электроники» / А. Н. Мурашкевич, И. М.
Жарский. – Минск : БГТУ, 2007. – 130 с.

ISBN 978-985-434-714-1

Практикум содержит теоретические сведения к лабораторным работам, порядок их выполнения, методику математической обработки экспериментальных данных, правила техники безопасности, которые необходимо соблюдать при выполнении работ, форму отчетности и список рекомендуемой литературы.

Предназначен для выполнения лабораторных работ по синтезу диэлектрических материалов и исследованию их свойств, важных для эффективного практического применения.

УДК 666.65.002.2+621.378:846.01(076.5)

ББК 35.79я7

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2007

ISBN 978-985-434-714-1

© Мурашкевич А. Н., Жарский И. М., 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| Предисловие | 3 |
| Лабораторная работа № 1 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОТЫ МИКРОНЕРОВНОСТЕЙ И ТОЛЩИНЫ ТОНКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНОК | 4 |
| Лабораторная работа № 2 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОЙ АКТИВНОЙ МАТРИЦЫ (СИЛИКАГЕЛЯ) | 23 |
| Лабораторная работа № 3 ИЗМЕРЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ИММЕРСИОННЫМ МЕТОДОМ | 34 |
| Лабораторная работа № 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ | 54 |
| Лабораторная работа № 5 СИНТЕЗ КАЛИЙ-ТИТАНИЛ ФОСФАТА $KTiOPO_4$ | 68 |
| Лабораторная работа №6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АММИАКА В ГАЗОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ С ПОМОЩЬЮ ОПТИЧЕСКОГО СЕНСОРА | 83 |
| Лабораторная работа №7 ПОЛУЧЕНИЕ, НАЗНАЧЕНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЗИСТОРНОЙ КЕРАМИКИ | 103 |

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное пособие предназначено для проведения лабораторных занятий по курсу «Химическая технология материалов электронной техники». Лекционный курс по указанной дисциплине включает сведения о физико-химических основах и методах выращивания монокристаллов, используемых в качестве твердотельных лазерных сред, модуляторов лазерного излучения, о свойствах и технологии получения люминофоров, электронной керамики и некоторых изделий на ее основе. Общими для них являются фазовое состояние (твердотельные материалы) и электрофизические параметры (преимущественно диэлектрики). Приведенные ниже лабораторные работы посвящены как синтезу диэлектрических материалов, так и исследованию их свойств, важных для эффективного практического применения. Среди этих материалов – широко используемая в нанотехнологии кремнеземная матрица, калий-титанил фосфат – один из наиболее эффективных материалов-модуляторов, пленки диоксида кремния, незаменимые в интегральной технологии, тонко-дисперсные ферриты-шпинели, позисторная керамика.

Лабораторный практикум включает теоретические сведения, которые наряду с лекционным курсом и литературными источниками, приведенными в конце каждой лабораторной работы, отражают основные закономерности получения материалов диэлектроники и направлены на закрепление лекционного курса и приобретение некоторых навыков практической работы. Работы содержат подробное описание порядка их выполнения, форму отчетности, методы статистической обработки данных и контрольные вопросы для подготовки.

Лабораторная работа № 1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОТЫ МИКРОНЕРОВНОСТЕЙ И ТОЛЩИНЫ ТОНКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Цель работы: ознакомление с методами получения тонких неорганических пленок и оценка их толщины, а также чистоты поверхности покрытий с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4.

Теоретические сведения

Из неорганических пленок наиболее успешно используются пленки: SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , In_2O_3 , Ta_2O_5 , Cu_2O , GeO_2 , MgO , ZnO_2 , ZnS , CuS , CdS . По электрофизическим свойствам это диэлектрики и полупроводники. Многообразие свойств обусловило широкий спектр областей их использования. Так, например, пленки SiO_2 незаменимы в производстве полупроводниковых приборов и интегральных микросхем в качестве подзатворных диэлектриков, межслойной и межкомпонентной изоляции, пассивирующих слоев. Тонкие неорганические покрытия используются в технике СВЧ (на основе ферритов гранатов), в радиотехнике, при изготовлении фотоэлементов и приемников радиации, в оптическом приборостроении для «просветления» оптики, в химической, стекольной, строительной промышленности при изготовлении солнцезащитных и декоративных покрытий.

Требования, предъявляемые к тонким неорганическим пленкам, обусловлены главным образом их целевым назначением. Основная функция тонких защитных пленок – предотвращение возможной диффузии примесей через пленку. Отсюда высокие требования по плотности, механической прочности, химической стойкости таких пленок, адгезии к подложке, а также высокой прозрачности (например, в технологии ЖКИ), диэлектрическим свойствам. Но, например, при использовании пленок SiO_2 для «просветления оптики» пленка должна обладать высокой однородностью по химическому составу, толщине, поглощению и значению показателя преломления. Толщина интерференционных пленок варьируется от сотых долей до нескольких десятков

микрометров. В технологии интегральных микросхем толщина диэлектрических пленок в 70-х годах составляла 110–120 нм. В настоящее время она уменьшается до 10–30 нм.

Прозрачные пленки на основе оксидов олова и индия позволяют превращать поверхности таких типичных диэлектриков, как стекло или керамика, в проводящие. Они применяются также в качестве нагревательных элементов в различной химической аппаратуре, в виде теплоотражающих покрытий, фильтров или экранов в гелиотехнике, в виде прозрачных электродов в конденсаторных устройствах. Прозрачные полупроводниковые слои применяют также в электролюминесцентных панелях, служащих для освещения контрольно-измерительных установок, и в транспортных сигнальных устройствах.

Можно отметить, что в настоящее время разработано, исследовано и используется большое количество разнообразных пленок, изменяющих химические, оптические и электрические свойства поверхности изделий из стекла, кристаллов и полупроводниковых материалов. В этой связи уместна классификация пленок, которая позволяет в некоторой степени облегчить выбор их для выполнения тех или иных технических задач.

Классификация основана на разделении их по группам, относящимся к определенным химическим соединениям. Такая классификация кажется достаточно удобной, поскольку каждая группа пленок обладает характерными химическими, физическими и оптическими свойствами. Все многообразие тонких прозрачных пленок может быть разбито на четыре основные группы.

Первая группа объединяет пленки из различных галогенидов, преимущественно фторидов щелочных и щелочноземельных элементов. Отличительная черта этой группы – хорошая прозрачность для УФ-излучения, видимого и ИК-диапазона. Пленки этой группы имеют малые значения показателя преломления (n). У фторидов n (при $\lambda \approx 200$ нм) изменяется в интервале от 1,2 до 1,6. Пленки галогенидов щелочных и щелочноземельных элементов в большинстве случаев легко разрушаются водяными парами и водой. Они термически нестабильны, почти все кристаллические. На поверхности различных изделий их получают преимущественно методом термического испарения в вакууме.

Вторую группу составляют диэлектрические пленки: оксиды различных элементов, нитриды металлов и карбиды. Этой группе пленок присущи более высокие значения показателя преломления (от 1,44 для пленки SiO_2 до 2,2–2,4 для пленок из TiO_2 , V_2O_5 , V_2O_5). Они преимущественно аморфны и прозрачны для лучей видимой и инфракрасной областей спектра. В области 8–10 мкм для некоторых из них наблюдаются основные полосы поглощения. Пленки могут быть получены на поверхности различных материалов самыми разнообразными методами. Для УФ-излучения с $\lambda < 300$ нм прозрачны лишь пленки из ThO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , Lu_2O_3 , Sc_2O_3 , Hf_2O_3 .

Третья группа – полупроводники: сульфиды, селениды, теллуриды, Si, Ge, Se, Te. Пленки этой группы отличаются наиболее высокими значениями n (2–5). Граница их прозрачности простирается далеко в область длинных волн. По коротковолновой границе пропускания эти пленки значительно отличаются друг от друга. Для некоторых представителей этой группы характерно заметное поглощение в видимой и ближней ИК-области спектра. Например, пленки из Ge не прозрачны для излучения с длиной волны до 1,8 мкм, а пленки из антимонида индия – до $\lambda = 40$ мкм. Пленки этой группы различны по своим химическим и термическим характеристикам, большинство из них кристаллические, но могут быть и аморфными. Нанесение таких пленок осуществляется преимущественно термическим испарением. Получение пленок сульфидов, селенидов и теллуридов возможно также и химическими методами при осаждении из растворов соответствующих соединений.

Четвертая группа – тонкие пленки металлов. Эта группа исключительно обширна и характеризуется специфическими свойствами для каждого вида покрытий.

Способы получения тонких неорганических пленок. Получение тонких неорганических пленок на поверхности изделий из стекла, кварца, кристаллов, полупроводниковых материалов и металлов осуществляется различными методами. Это объясняется прежде всего различием химической природы исходных пленкообразующих веществ, материала подложки, а также различным назначением пленок и разнообразными условиями их использования.

Большинство известных методов может быть представлено двумя большими группами. Первая группа объединяет различные

методы испарения и конденсации в вакууме некоторых сравнительно легко летучих веществ. Это – вакуумные методы. Вторая группа методов основана на различных химических реакциях, протекающих на поверхности подложки. Эти реакции возможны не только в соединениях, образующих пленки, но и при взаимодействии пленкообразующих веществ с поверхностью основного материала – подложки. Эта группа получила название химических методов нанесения тонких пленок.

Поскольку вакуумные методы нанесения пленок подробно рассматриваются в курсах «Технология полупроводников», «Оборудование и основы проектирования предприятий подотрасли», здесь лишь отметим, что этими методами создают в основном пленки фторидов щелочных и щелочноземельных металлов, сурьмы, мышьяка и других элементов, а также оксидов олова, индия, цинка. Много внимания уделяется повышению их прочности к механическим и химическим воздействиям. Упрочнение пленок достигается преимущественно за счет повышения температуры поверхности изделия или применения смесей различных соединений в качестве пленкообразующих веществ, например смеси MgF_2 и ThO_2 или MgF_2 и Al_2O_3 . Металлические зеркальные покрытия получают главным образом катодным распылением металлов в вакууме. В окислительной среде, при возбуждении тлеющего разряда в кислороде, когда разрядное пространство становится высокоактивной средой, поверхность изделий, расположенных на некотором расстоянии от катода, покрывается пленкой оксида. Это метод реактивного распыления, которым получают пленки оксидов Al, Si, Ta, Nb, W, Zr, Ge и других металлов. Основное преимущество данного метода – возможность получения пленок, состав которых отвечает термически и химически устойчивым соединениям. Методом реактивного распыления целесообразно получать тонкие интерференционные светоделительные, просветляющие и защитные пленки на деталях оптических приборов, предназначенных для работы в условиях повышенной влажности при температуре свыше $30^\circ C$.

Химические методы получения тонких неорганических пленок значительно более многочисленны и разнообразны. Это объясняется специфическими приемами формирования пленок, применением исключительно большого ассортимента пленкообразующих веществ, различающихся по химическим и физическим свойствам.

Химические методы получения тонких пленок:

1) окисление поверхности некоторых полупроводниковых материалов (Si, Ge);

2) получение пленок из газовой фазы (при гидrolитическом и термическом разложении паров соединений);

3) взаимодействие поверхности стекла с водными растворами кислот и солей минеральных кислот;

4) получение пленок при химических транспортных реакциях;

5) осаждение тонких пленок в результате химических реакций, протекающих на твердой поверхности (получение металлических зеркальных покрытий из серебра, золота, никеля, получение сернистых соединений);

б) эпитаксиальное выращивание пленок на поверхности монокристаллических подложек (ферритов-гранатов).

Коротко рассмотрим наиболее широко исследованные и используемые химические способы получения диэлектрических пленок SiO₂.

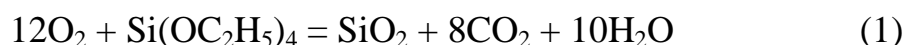
Термическое окисление. Сущность метода термического окисления сводится к окислительной обработке поверхности кремниевых пластин в среде сухого, влажного кислорода или паров воды при повышенной температуре. Процесс окисления осуществляется обычно при 800–1150°C и атмосферном давлении, однако известно и термокомпрессионное окисление при 700°C.

Показано, что присутствие хлора в окислительной атмосфере положительно сказывается на кинетике роста и структуре оксидных пленок, поэтому в качестве окислителя обычно используют смесь O₂ – HCl, позволяющую улучшить электрофизические характеристики оксидов. Экспериментальными исследованиями показано, что процесс термического окисления кремния складывается из трех элементарных актов: адсорбции окислителей, диффузии окислителей через оксидный слой и взаимодействия окислителей с кремнием на границе раздела кремний – оксид.

На скорость окисления кремния существенное влияние оказывают: концентрация примесей, например фосфора, кристаллографическая ориентация поверхности кремния, температура, содержание влаги в окислителе. Методом термического окисления могут быть получены однородные как аморфные, так и кристаллические пленки. Оксидные пленки,

полученные термическим окислением кремния в оптимальных технологических режимах, по своим физическим и химическим свойствам близки к стекловидному кремнезему. Они растворимы только в плавиковой кислоте, имеют $\rho \approx 10^{16}$ Ом·см при 25°C, обладают электрической прочностью $5 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^7$ В/см, диэлектрической проницаемостью 3,4–3,7, $n = 1,458 - 1,462$, в то время как для кварцевого стекла $n = 1,459$. Чрезвычайно важна предварительная очистка поверхности пластин, уменьшающая вероятность возникновения дефектов.

Пиролитическое разложение. Пиролизом принято называть процесс термического разложения химических соединений, при котором выделяется твердое пленкообразующее вещество и летучие ингредиенты. Обычно процесс термического разложения осуществляется в инертном газе или в вакууме. В последнем случае вакуумированный объем заполняется парами вещества, подвергающегося пиролитическому разложению. В зависимости от исходного вещества путем пиролиза можно получать оксидные, металлические, неметаллические и другие виды пленок. Пиролиз кремнийорганических соединений на примере тетраэтоксисилана (ТЭОС) протекает по схеме



В лабораторной и промышленной практике элементооксиорганические соединения разлагают в трубчатой диффузионной печи, а образующиеся при разложении оксиды направляют через насадку на поверхность покрываемой пластины. Метод позволяет получать сплошные равномерные пленки толщиной до 2 мкм. Иногда для повышения плотности пиролитических оксидных пленок применяют дополнительную термообработку при 900°C в течение 15–20 мин. Установлено, что уплотнение пиролитических оксидных пленок в среде водяного пара протекает более эффективно, чем в вакууме или сухих газах.

Условия получения данных пленок подбираются экспериментальным путем. Кроме давления и температуры на кинетику процесса пиролитического разложения существенное влияние оказывает состав газовой среды. Например, ТЭОС разлагается при 600–800°C. Введение O_2 позволяет снизить температуру деструкции до 350°C.

Методом пиролиза можно также получать пленки, состоящие из оксидов двух или более элементов. Так, например, пленка алюмоборосиликатного стекла может быть получена при пиролизе газообразной смеси ТЭОСа, трибутилбората и триэтоксидалюминия.

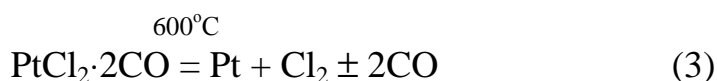
Условия пиролиза приведены в табл. 1.

Таблица 1

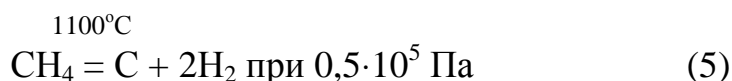
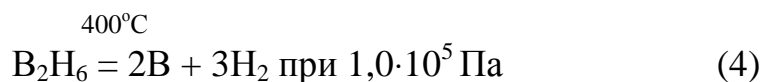
Условия пиролиза некоторых элементооксиорганических соединений

| Соединение | Состав оксидной пленки | T, °C | P·10 ⁻⁶ , Па |
|--|--------------------------------|-------|-------------------------|
| Этилтриэтоксисилан C ₂ H ₅ -Si(OC ₂ H ₅) ₃ | SiO ₂ | 700 | 1,03 |
| Тетраэтоксисилан Si(OC ₂ H ₅) ₄ | SiO ₂ | 740 | 1,32 |
| Трибутоксиалюминий (C ₄ H ₉ O) ₃ Al | Al ₂ O ₃ | 660 | 1,08 |
| Тетраэтоксититан (C ₂ H ₅ O) ₄ Ti | TiO ₂ | 600 | 1,08 |
| Трибутилборат (C ₄ H ₉ O) ₃ B | B ₂ O ₃ | 450 | 1,00 |

Металлические пленки получают путем термодеструкции галогенидов и других соединений в вакууме:



Неметаллические пленки, как правило, получают при давлении $P = (0,5-1,0) \cdot 10^5$ Па:



Метод пиролиза является предпочтительным в тех случаях, когда возникает необходимость нанесения пленок на изделия сложных форм. Однако следует иметь в виду, что пиролитические пленки содержат некоторое количество углеродсодержащих примесей и воды. Они также характеризуются меньшей плотностью, чем пленки, получаемые методом термического окисления и плазменного напыления.

Получение неорганических пленок из растворов гидролизующихся соединений. Наиболее широкое применение для получения тонких неорганических пленок нашли алкоксисоединения (или эфиры ортокислот) элементов IV группы и

некоторых элементов III (Al, Zr) и V (Sb, V) групп периодической системы элементов. Пленкообразующими могут быть и растворы ряда неорганических солей. Выбор солей определяется склонностью их к гидролизу. Практически наиболее применимы соли легко испаряемых или разлагающихся кислот – хлориды, нитраты и ацетаты. Для получения пленок могут быть использованы: хлорсиланы – $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$; частично замещенные алкоксисоединения – $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; гетеросилоксаны, содержащие P, B, V, Al, Ti; кремнийорганические смолы; полисилоксановые жидкости.

К пленкообразующим веществам, обеспечивающим получение физически и оптически однородных пленок из растворов гидролизующихся соединений, предъявляются следующие требования:

1. Растворение в достаточно широких пределах в органических полярных жидкостях; применение водных растворов не целесообразно.
2. Легкий гидролиз в присутствии незначительных количеств H_2O .
3. Распад в результате гидролиза на нерастворимую, формирующую состав пленки часть, и на летучие, легко удаляемые с обрабатываемой поверхности продукты гидролиза.
4. Образование при гидролизе пленки оксидов различных элементов, которые должны по возможности легко и полно дегидратироваться при сравнительно низких температурах.
5. Обеспечение хорошей постоянной адгезии пленок к поверхности обрабатываемого материала – стекла, кристаллов или металлов.

Наиболее подходящими растворителями являются этиловый спирт, ацетон, некоторые эфиры, в частности этилацетат. В растворах пленкообразующих веществ должно осуществляться оптимальное соотношение исходного основного пленкообразующего вещества, растворителя и катализатора гидролиза. Это должно одновременно обеспечить, с одной стороны, быстрый частичный или полный гидролиз в растворе с сохранением образующихся продуктов гидролиза соответствующих кислот или гидроксидов элементов в виде золя и, с другой стороны, мгновенный окончательный гидролиз в тонком слое на подложке с выделением прозрачной пленки. Только при оптимальном соотношении компонентов в растворе образующиеся пленки обладают высокой адгезией к подложке.

Растворы ряда пленкообразующих веществ можно применять лишь после окончания процесса их созревания, который, как правило, протекает в три стадии: 1) сольволиз, или образование промежуточных продуктов взаимодействия с молекулами растворителя и катализатора; 2) частичный гидролиз; 3) конденсация продуктов гидролиза.

Полный окончательный гидролиз протекает в тонком слое на подложке под влиянием водяных паров атмосферы. Затем следуют реакции конденсации, приводящие к образованию полимолекулярных соединений. Последующая термическая обработка приводит к завершению реакций разложения промежуточных продуктов гидролиза и полному удалению растворителя и органических остатков.

В качестве катализатора гидролиза может быть использован ряд соединений кислотного (HCl , HF , H_3PO_4 и др., их соли) и щелочного характера (NH_4OH , амины). Природа катализатора существенно влияет на структурные характеристики получаемых пленок (пористость, микротвердость, показатель преломления). Из растворов гидролизующихся соединений получают пленки от 5–10 нм до 2–5 мкм. В особых случаях толщина пленки может достигать 20–30 мкм. Нанесение таких пленок возможно лишь путем многократного наслаивания с промежуточным прогревом при 400–700°C.

Наиболее употребительные методы нанесения пленок – центрифугирование и окунание с последующим вытягиванием.

Методы контроля толщины пленок. Определение толщины тонких неорганических пленок на поверхности стекла, кристаллов и полупроводниковых материалов может осуществляться различными методами. Основными из них являются следующие: 1) микровзвешивание; 2) оценка по интерференционным цветам при просмотре в отраженном свете от поверхности диэлектриков (эллипсометрия); 3) определение интерференционных экстремумов на спектральных кривых отражения и пропускания; 4) интерференционный метод; 5) фотометрические методы.

Метод микровзвешивания, в основном используемый в производстве гибридных интегральных микросхем (ИМС), состоит в определении приращения массы Δm подложки после нанесения на

нее пленки. При этом среднюю толщину пленки определяют по формуле

$$d_{\text{п}} = \Delta m / (F_{\text{п}} \rho_{\text{м}}), \quad (6)$$

где $F_{\text{п}}$ – площадь пленки на подложке; $\rho_{\text{м}}$ – удельная масса нанесенного вещества.

Этот метод несложен, но требует, чтобы форма подложки была простой, а ее поверхность – в хорошем состоянии. Кроме того, на точность измерений влияет удельная масса нанесенного материала, которая может изменяться в зависимости от условий технологических режимов (остаточного давления, загрязнений молекулами газа). При измерении толщины пленки взвешиванием считают, что плотность нанесенного вещества равна плотности массивного вещества. Чувствительность метода взвешивания составляет 1–10 мкм/м² и зависит от чувствительности весов и площади пленки на подложке $F_{\text{п}}$.

Толщину наносимой пленки можно также оценить при контроле скорости нанесения пленок резонансно-частотным методом. В качестве датчика при этом методе используют включенный в контур генератора частоты кварцевый элемент.

Принцип действия кварцевого датчика основан на зависимости частоты генерируемых сигналов от изменения массы кварцевого элемента при нанесении его на поверхность пленки. С увеличением массы кварцевого элемента его резонансная частота падает. Для линейного участка зависимости частоты от массы нанесенной пленки справедливо следующее соотношение:

$$\Delta \psi / \psi_0 = \Delta m / m_0, \quad (7)$$

где ψ_0 и m_0 – резонансная частота и масса кварцевого элемента до нанесения пленки; $\Delta \psi$ и Δm – изменение резонансной частоты и массы кварцевого элемента после нанесения пленки. Таким образом, по изменению скорости (сдвига) резонансной частоты, фиксируемому измерительным прибором, определяют скорость нанесения пленки.

Основной частью кварцевого датчика (рис. 1) является кварцевый элемент 5 круглой или квадратной формы, на обе поверхности которого для подачи напряжения наносят тонкие слои золота или серебра. Кварцевый элемент крепится на изоляторе 4 и закрывается кожухом 3, который вставляется в массивный медный держатель 2, охлаждаемый проточной водой, пропускаемой по трубке 1. В кожухе и держателе имеется сквозное отверстие 6 для пропускания потока частиц наносимого материала к кварцевому элементу.

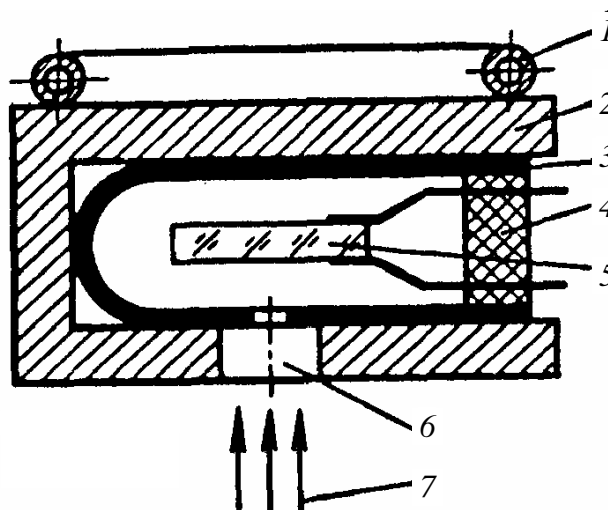


Рис. 1. Кварцевый датчик:
1 – медная трубка; 2 – держатель; 3 – кожух;
4 – керамический изолятор; 5 – кварцевый элемент; 6 – отверстие; 7 – поток частиц осаждаемого материала

Необходимость эффективного охлаждения держателя объясняется тем, что кристаллы кварца очень чувствительны к изменениям температуры. При нанесении пленок источники излучают значительное количество теплоты, что вызывает повышение температуры кварцевого элемента. Нестабильность температуры кварцевого элемента является основной причиной неконтролируемого изменения частоты. Для исключения погрешности измерений из-за нестабильности температуры датчика держатель охлаждают. Толщину пленки оценивают, зная геометрические размеры кварцевого элемента, массу наносимой пленки, по формуле

$$D_{\text{п}} = m_{\text{о}} \Delta \psi / (\rho_{\text{п}} F_{\text{п}} \psi_{\text{о}}), \quad (8)$$

где $F_{\text{п}}$ – площадь кварцевого кристалла, покрытая пленкой наносимого вещества; $\rho_{\text{п}}$ – плотность наносимой пленки.

Точность измерения толщины тонких металлических и диэлектрических пленок в интервале от 10 нм до 5 мкм составляет $\pm 10\%$.

Наиболее простым методом оценки толщины пленки является *визуальный метод сравнения интерференционного цвета пленки с эталоном цвета*. Зависимость цвета тонких пленок от толщины известна из измерений радиуса колец Ньютона, а также тонких слоев воздуха между двумя стеклами. Эталоны цвета представляют собой набор клиновидных пластин стекла или полупроводникового материала (германия, кремния) с пленками строго определенной толщины и определенными оптическими характеристиками. Основная характеристика эталона – это величина интегрального коэффициента отражения. Определение толщины тонких пленок путем сравнения с эталоном цвета можно применять в процессе их нанесения, а также для готовых изделий. При увеличении толщины пленок цвета повторяются.

Метод многолучевой интерферометрии применяется для измерения толщины непрозрачных пленок. Метод основан на наблюдении в микроскоп интерференционных полос, возникающих при рассмотрении в монохроматическом свете двух поверхностей, расположенных под углом друг к другу.

Перед измерением получают на образце так называемую ступеньку – резкую боковую границу пленки на подложке. Для этого маскируют часть подложки при осаждении пленки или химически удаляют часть осажденной пленки. В микроскоп наблюдают сдвиг интерференционных полос (рис. 2). Чередующиеся светлые и темные интерференционные полосы с шагом L на поверхности как пленки, так и подложки смещаются относительно друг друга у их границы на значение l .

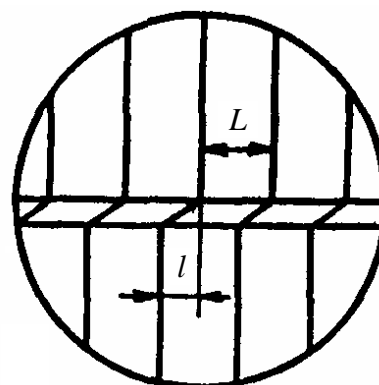


Рис. 2. Сдвиг интерференционных полос

Измеряя с помощью интерференционного микроскопа смещение какой-либо определенной полосы, рассчитывают толщину пленки по формуле

$$D_{\text{п}} = 1/2\lambda_{\text{с}} (l/L), \quad (9)$$

где $\lambda_{\text{с}}$ – длина волны монохроматического света; l – смещение интерференционной полосы; L – шаг между соседними интерференционными полосами.

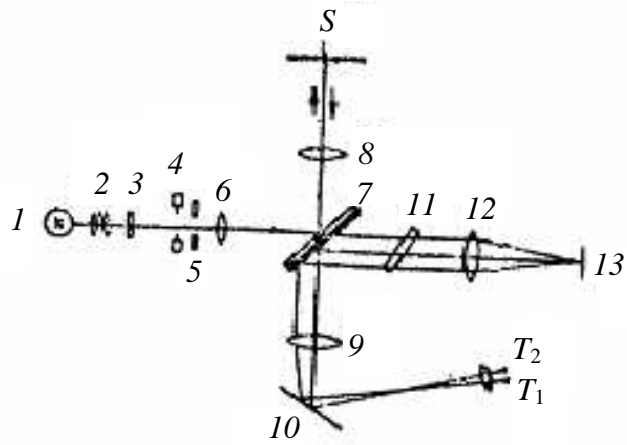
Точность этого метода измерения толщины пленки составляет 15–30 нм. Если пленка прозрачная, в области ступеньки на нее и подложку осаждают дополнительную непрозрачную, хорошо отражающую свет металлическую пленку (алюминия), толщина которой, чтобы уменьшить вносимую погрешность, должна быть много меньше толщины измеряемой пленки.

Толщину пленок и высоту неровностей покрытий в настоящей работе осуществляют с помощью микроскопа МИИ-4.

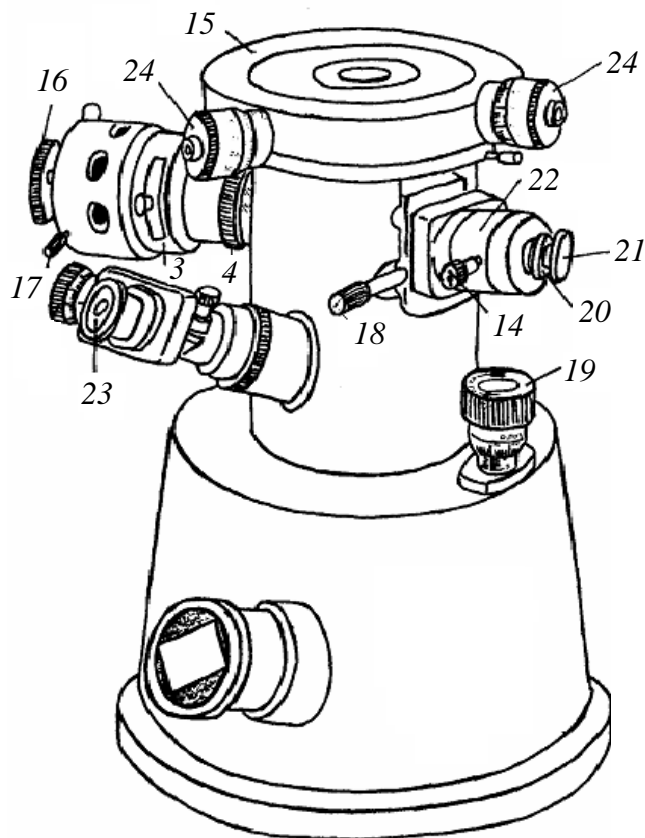
Принцип действия и оптическая схема прибора. По существу микроскоп МИИ-4 представляет собой интерферометр. Его оптическая схема и конструкция представлены на рис. 3.

Свет лампочки 1 осветителя, пройдя коллектор 2, интерференционный светофильтр 3, апертурную диафрагму 4, полевую диафрагму 5 и проекционный объектив 6, попадает на наклонную пластинку 7, имеющую на одной из граней полупрозрачное покрытие. Половину падающего света пластинка 7 отражает, половину пропускает, вследствие чего образуются две системы волн, способные интерферировать.

Пучок лучей, отраженных от пластинки 7, собирается в фокусе объектива 8 на испытываемой поверхности S , после отражения от которой снова проходит через объектив 8, пластинку 7 и собирается в фокусе объектива 9, где наблюдается изображение испытываемой поверхности. Зеркало 10 направляет пучки лучей в визуальный тубус микроскопа. Пучок лучей, прошедших сквозь пластинку 7, проходит затем компенсатор 11 и собирается в фокусе объектива на эталонном зеркале 13, отражаясь от которого, снова проходит через объектив 12 и компенсатор 11 и падает на разделительную пластинку 7. Отражаясь от пластинки 7, эта система волн интерферирует с первой системой волн, идущей от поверхности исследуемого объекта. Угол между поверхностью S исследуемой пластинки и зеркалом 13 немного отличается от 90° . В результате возникает разность хода лучей, которая при увеличении расстояния между пластинками на $\lambda/2$ увеличивается на λ .



a



б

Рис. 3. Оптическая схема (а) и конструкция (б) микроскопа МИИ-4

Таким образом, благодаря интерференции в фокальной плоскости окуляра наблюдаются интерференционные полосы, отвечающие одинаковой толщине воздушного клина между поверхностью S и зеркалом 13 . При этом изображение

интерференционных полос и изображение исследуемой поверхности наблюдаются одновременно. В тех участках поля, где разность хода равна четному числу полуволен ($\lambda, 2\lambda, 3\lambda$), получаются светлые полосы, а там, где разность хода равна нечетному числу полуволен ($1/2\lambda, 3/2\lambda, 5/2\lambda$ и т. д.), – темные полосы.

Конструкция микроскопа позволяет изменять расстояние и взаимное расположение между источниками света. Для этого объектив 12 смещается с оси поворотом винта 14. При смещении этого объектива изменяется и интервал между полосами. В правильно настроенном микроскопе при работе с монохроматическим (зеленым) светом должны быть видны чередующиеся черные и светлые полосы. В белом свете полосы для разных длин волн не совпадают друг с другом за исключением нулевой полосы, определяющей ось симметрии интерференционной картины. Картина имеет следующий вид: в центре наблюдается белая ахроматическая полоса, по обеим сторонам которой расположены две черные полосы с цветными каймами, и дальше – по 3–4 цветные полосы с каждой стороны.

Небольшое перемещение испытуемой поверхности вверх или вниз вызывает изменение хода луча на двойную величину перемещения, так как свет проходит это расстояние дважды. Изменение хода луча в одной ветви прибора вызовет изменение разности хода между интерферирующими лучами, в результате чего полосы в поле зрения сместятся.

При смещении испытуемой поверхности на половину длины световой волны $\lambda/2$ полосы в поле зрения сместятся на один интервал между полосами. Если на испытуемой поверхности имеется бугор или впадина, то в этом месте меняется разность хода и, следовательно, полосы смещаются, образуется прогиб. При работе с белым светом прогиб высотой в один интервал между полосами соответствует 0,27 мкм. Поэтому глубина царапины, или толщина пленки, выражается формулой

$$D = 0,27 \Delta N, \quad (10)$$

где ΔN – высота прогиба полосы в долях интервала между полосами.

При работе с монохроматическим светом

$$D = \frac{1}{2} \lambda \Delta N, \quad (11)$$

где λ – длина волны монохроматического света.

Выполнение экспериментальной части и обработка результатов

Техника безопасности. Перед началом работы источник питания микроскопа должен быть заземлен.

Настройка микроскопа. Микроскоп должен быть установлен в помещении, где нет резких колебаний температуры и существенной вибрации. Для уменьшения вибрации под основание микроскопа нужно подложить губчатую резину. Микроскоп следует установить так, чтобы наблюдатель не был обращен лицом к окну или сильному источнику света, поскольку посторонний свет уменьшает контрастность изображения.

Образец кладут на столик *15* микроскопа исследуемой поверхностью вниз (рис. 3, б). Для настройки освещения перемещением патрона *16* устанавливают лампочку так, чтобы изображение ее нити было резко видно в зрачке объектива. Изображение нити лампочки и зрачок объектива должны быть хорошо видны при вынутом окуляре. Затем с помощью винтов *17* центрируют изображение нити по отношению к зрачку объектива. Апертурная диафрагма *4* при этом полностью открыта.

Вставляют в тубус окуляр. Повернув рукоятку *18* (стрелка вертикальна), отсекают шторкой оптическую ветвь прибора, ведущую к эталонному зеркалу. С помощью винта *19* фиксируют микроскоп на испытываемую поверхность. Поворотом рукоятки *18* открывают шторку, включая интерференционную головку (стрелка на рукоятке горизонтальна). При этом в поле зрения должны быть видны интерференционные полосы. Если при резкой фокусировке на объект наиболее резкие и контрастные полосы получились не в центре поля зрения, то следует отвернуть контргайку *20* и, вращая винт *21* (перемещая эталонное зеркало), привести полосы в центр поля зрения. Затем проверить фокусировку и закрепить контргайку.

Необходимый для работы интервал между полосами устанавливают вращением головки винта *14* вокруг его оси. Затем поворотом цилиндрической втулки *22* вокруг оси интерференционной головки устанавливают интерференционные полосы перпендикулярно к штрихам на испытываемой поверхности. В случае необходимости вводят светофильтр *3*.

Измерение высоты неровностей. 1. *Измерение на глаз.* Следует определить на глаз, на какую долю интервала между полосами или на сколько интервалов изгибается полоса в месте прохождения исследуемой ступеньки. При работе с белым светом высота ступеньки измеряется по формуле (10), а при работе с монохроматическим светом – по формуле (11).

2. *Измерение с помощью винтового окулярного микрометра.* Винтовой окуляр-микрометр 23 устанавливают на тубусе таким образом, чтобы одна из нитей перекрестия совпала с направлением интерференционных полос. В этом случае вторая нить совпадает с направлением царапин.

а) Измерение интервала между полосами. При работе с белым светом измерение производят по двум черным полосам. Величина интервала между полосами выражается числом делений барабанчика окулярного микрометра. Для большей точности наводку нити перекрестия лучше производить по середине, а не по краю полосы. Совместив поочередно нить окуляра-микрометра с серединой двух полос, отстоящих друг от друга на n интервалов, и записав соответствующие показания шкалы окуляра-микрометра N_1 и N_2 , получают, что ширина интервала между полосами составляет $\frac{N_1 - N_2}{n}$ делений окуляра-микрометра.

б) Измерение величины прогиба полос. Величину прогиба полос нужно выразить в долях интервала между полосами. Для этого сначала измеряют величину прогиба числом делений барабана винтового окуляра-микрометра и затем относят к длине интервала, уже измеренной нами в этих же единицах. Одну из нитей перекрестия совмещают с серединой полосы, имеющей прогиб, и по шкале и барабанчику окулярного микрометра производят отсчет (N_3 может совпадать с N_1 или N_2). Затем нить перекрестия совмещают с серединой той же полосы в месте прогиба и получают второй отсчет N_4 . Величина прогиба полосы в долях интервала между полосами выражается формулой

$$\Delta N = \frac{N_3 - N_4}{N_1 - N_2}. \quad (12)$$

в) Расчет высоты неровностей (глубины царапин). При работе с белым светом вычисления проводят по формуле (10), а при работе

с монохроматическим светом – по формуле (11). Для зеленого светофильтра, которым оснащен прибор, $\lambda = 530$ нм.

Для определения среднего значения глубины царапин $D_{\text{ср}}$ необходимо произвести на испытуемом участке целую серию замеров.

Столик микроскопа снабжен микрометренными винтами 24, имеющими диапазон перемещения, равный 10 мм. Цена одного деления барабана микрометричного винта составляет 5 мкм. В нужном положении столик можно зафиксировать винтом. Если, например, результаты 12 параллельных измерений показывают, что глубина царапин на данном участке составляет в среднем 0,71 мкм, поверхность по степени обработки должна быть отнесена к 10 классу чистоты.

Статистическая обработка экспериментальных данных по измерению толщины пленок. Определение толщины проводится на трех образцах пластин кремния с пленками SiO_2 (для формирования ступеньки методом литографии сделаны окна). На каждом образце есть 10–12 окон. Для набора статистических данных выполняется 10–15 замеров на одном образце.

Среднеквадратичное отклонение S результата измерения оценивают по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta \varepsilon_i^2}{(n-1)}}; \quad (13)$$

$$\Delta = \varepsilon_i - \bar{\varepsilon}, \quad (14)$$

где ε_i – экспериментальное значение измеряемой величины; $\bar{\varepsilon}$ – среднее арифметическое значение измеряемой величины; n – число измерений.

Проверку наличия грубых погрешностей осуществляют по наибольшему и наименьшему значениям толщины, полученным в эксперименте. Для этого используют формулу

$$V = \frac{\varepsilon_m - \bar{\varepsilon}}{S_x \sqrt{n}}, \quad (15)$$

где V – полученное значение критерия; ε_m – подозреваемый на промах результат.

Сравнивая V_{\max} и V (табл. 2) при доверительном интервале $p_d = 0,9$ и числе экспериментов n , убеждаются в наличии или отсутствии грубых погрешностей.

Далее определяют S_0 по формуле

$$S_0 = S / \sqrt{n}. \quad (16)$$

Для малой выборки доверительный интервал

$$\mu_{ст} = S_0 \alpha_{ст}, \quad (17)$$

где $\alpha_{ст}$ – коэффициент Стьюдента, принимаемый в зависимости от значения доверительной вероятности (табл. 3) и числа измерений.

Таблица 2

Критерий наличия грубых ошибок

| n | V_{\max} при p_d | | | n | V_{\max} при p_d | | |
|-----|----------------------|------|------|-----|----------------------|------|------|
| | 0,90 | 0,95 | 0,99 | | 0,90 | 0,95 | 0,99 |
| 3 | 1,41 | 1,41 | 1,41 | 15 | 2,33 | 2,49 | 2,80 |
| 4 | 1,64 | 1,69 | 1,72 | 16 | 2,35 | 2,52 | 2,84 |
| 5 | 1,79 | 1,87 | 1,96 | 17 | 2,38 | 2,55 | 2,87 |
| 6 | 1,89 | 2,00 | 2,13 | 18 | 2,40 | 2,56 | 2,90 |
| 7 | 1,97 | 2,09 | 2,26 | 19 | 2,43 | 2,60 | 2,93 |
| 8 | 2,04 | 2,17 | 2,37 | 20 | 2,45 | 2,62 | 2,96 |
| 9 | 2,10 | 2,24 | 2,46 | 25 | 2,54 | 2,72 | 3,07 |
| 10 | 2,15 | 2,29 | 2,54 | 30 | 2,61 | 2,79 | 3,16 |
| 11 | 2,19 | 2,34 | 2,61 | 35 | 2,67 | 2,85 | 3,22 |
| 12 | 2,23 | 2,39 | 2,66 | 40 | 2,72 | 2,90 | 3,28 |
| 13 | 2,26 | 2,43 | 2,71 | 45 | 2,76 | 2,95 | 3,33 |
| 14 | 2,30 | 2,46 | 2,76 | 50 | 2,80 | 2,99 | 3,37 |

Таблица 3

Коэффициент Стьюдента $\alpha_{ст}$

| n | p_d | | | | | |
|----------|-------|------|-------|-------|--------|--------|
| | 0,80 | 0,90 | 0,95 | 0,99 | 0,995 | 0,999 |
| 2 | 3,080 | 6,31 | 12,71 | 63,70 | 127,30 | 637,20 |
| 3 | 1,886 | 2,92 | 4,30 | 9,92 | 14,10 | 31,60 |
| 4 | 1,638 | 2,35 | 3,188 | 5,84 | 7,50 | 12,94 |
| 5 | 1,533 | 2,13 | 2,77 | 4,60 | 5,60 | 8,61 |
| 6 | 1,476 | 2,02 | 2,57 | 4,03 | 4,77 | 6,86 |
| 7 | 1,440 | 1,94 | 2,45 | 3,71 | 4,32 | 9,96 |
| 8 | 1,415 | 1,90 | 2,36 | 3,50 | 4,03 | 5,40 |
| 9 | 1,397 | 1,86 | 2,31 | 3,36 | 3,83 | 5,04 |
| 10 | 1,383 | 1,83 | 2,26 | 3,25 | 3,69 | 4,78 |
| 12 | 1,363 | 1,80 | 2,20 | 3,11 | 3,50 | 4,49 |
| 14 | 1,350 | 1,77 | 2,16 | 3,01 | 3,37 | 4,22 |
| 16 | 1,341 | 1,75 | 2,13 | 2,95 | 3,29 | 4,07 |
| 18 | 1,333 | 1,74 | 2,11 | 2,90 | 3,22 | 3,96 |
| 20 | 1,328 | 1,73 | 2,09 | 2,86 | 3,17 | 3,88 |
| 30 | 1,316 | 1,70 | 2,04 | 2,75 | 3,20 | 3,65 |
| 40 | 1,306 | 1,68 | 2,02 | 2,70 | 3,12 | 3,55 |
| 50 | 1,298 | 1,68 | 2,01 | 2,68 | 3,09 | 3,50 |
| 60 | 1,290 | 1,67 | 2,00 | 2,66 | 3,06 | 3,46 |
| ∞ | 1,282 | 1,64 | 1,96 | 2,58 | 2,81 | 3,29 |

Зная $\mu_{ст}$, вычисляют действительное значение толщины пленки:

$$D_d = D_{cp} \pm \mu_{ст}. \quad (18)$$

Контрольные вопросы

1. Виды тонких неорганических пленок, области использования, основные свойства. 2. Методы получения тонких неорганических пленок. Какие соображения принимаются во внимание при выборе метода получения пленок? 3. С какой целью измеряют толщину пленок? Какие принципы положены в основу оценки толщины пленок методом многолучевой интерферометрии? 4. Какие технологические параметры определяют качество пленок SiO_2 , получаемых из растворов гидролизующихся соединений?

Литература

1. Суйковская, Н. В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок / Н. В. Суйковская. – Л.: Химия, 1971. – 188 с.
2. Минайчев, В. Е. Нанесение пленок в вакууме / В. Е. Минайчев. – М.: Высшая школа, 1989. – 110 с.
3. Борисенко, А. И. Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике / А. И. Борисенко [и др.]. – Л.: Наука, 1972. – 114 с.
4. Румак, Н. В. Диэлектрические пленки в твердотельной микроэлектронике / Н. В. Румак, В. В. Хатько. – М.: Наука и техника, 1990. – 192 с.
5. Мурашкевич, А. Н. Получение пленок SiO_2 золь-гель методом и их свойства / А. Н. Мурашкевич, Т. В. Камлюк, И. М. Жарский // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганич. в-в. – 2003. Вып. XI. – С. 92–107.

Лабораторная работа № 2 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОЙ АКТИВНОЙ МАТРИЦЫ (СИЛИКАГЕЛЯ)

Цель работы: синтез ксерогеля поликремнекислоты, изучение влияния условий получения на его состав и строение.

Теоретические сведения

Создание нанокompозитов, обладающих нелинейными оптическими свойствами, чувствительных к изменению состава газовой среды, является одним из новых направлений в современной химии твердого тела, развивающейся на стыке химии твердого тела и химии поверхности. В основе синтеза лежит принцип закрепления в порах активной матрицы органических аналитических реагентов, индикаторов, светочувствительных соединений (таких, например, как фуллерены, селениды, сульфиды). Имобилизация активных компонентов может осуществляться непосредственно при синтезе твердой матрицы или на готовой матрице с помощью пленкообразующих растворов. На этой основе созданы датчики оптоволоконных сенсоров, активные лазерные среды на красителях, нанокompозиты, характеризующиеся проявлением квантово-размерных эффектов.

Электронные свойства наночастиц зависят от их размеров в силу сопоставимости размеров и радиусов Бора носителей заряда. Для наночастиц количество атомов, оказывающихся на поверхности, составляет значительную часть от общего количества атомов. Это сильно влияет на термодинамические характеристики наночастиц и определяет зависимость от их размеров температур плавления и давления, при которых происходит перестройка кристаллической решетки соединения. Кроме этого размеры наночастиц определяют особенности проявления квантовых размерных эффектов, а именно изменение оптических и люминесцентных характеристик, изменение интенсивности электронных переходов и т. д.

Одним из методов получения наночастиц небольших фиксированных размеров является использование пор твердых

пористых матриц для ограничения роста размера наночастиц в ходе их синтеза.

Методы получения активных твердых веществ, используемых в качестве матриц для дальнейшего синтеза, можно разделить на две основные группы.

Поликонденсационно-полимеризационные методы: соединение частиц исходных веществ в одно целое в процессах поликонденсации, полимеризации и поликоординации (студнеобразование, смолообразование, спекание, кристаллизация). Таким путем получают различные ксерогели при золь-лиогель-ксерогель-превращениях (силикагель, титаногель, феррогель, активный оксид алюминия), кристаллические гидроксиды металлов, например никеля, синтетические смолы, ионообменники.

Деструкционные методы: извлечение из сложного соединения более простого вещества в процессах выщелачивания, выжигания, термического разложения. Так получают пористые стекла, активный кремнезем из хризотил-асбеста, активные угли.

Силикагели, как и ксерогели другой химической природы, получают из коллоидных растворов в процессе золь-гель-ксерогель-превращений.

Коллоидные растворы представляют собой высокодисперсные гетерогенные системы, обладающие большим избытком свободной поверхностной энергии и поэтому являющиеся термодинамически неустойчивыми. При агрегировании система стремится к состоянию с минимальной свободной поверхностной энергией. В зависимости от природы растворителя (вода, спирт, бензол, ацетон, эфир) различают гидрозолы, алкозолы, бензолы, ацетонзолы и т. д.

Коллоидный раствор при определенных условиях теряет текучесть и превращается в гель. Потеря текучести и переход золя в гель происходят в результате появления в нем периодических коллоидных структур.

При растворении в воде силикатов щелочных металлов в растворе образуются полимерные анионы – цепи кремнекислородных тетраэдров различной степени полимеризации, окруженные противоионами. В ходе нейтрализации таких растворов (изначально они имеют щелочную реакцию) образуется коллоидная форма кремнекислоты, которая затем подвергается золь-гель-ксерогель-превращениям.

Таким образом, в классической технологии получения силикагеля можно выделить несколько последовательных этапов:

1) приготовление из исходного сырья рабочих растворов (силиката натрия, серной кислоты);

2) получение золя кремнекислоты согласно схеме



3) коагуляция золя в гидрогель;

4) старение и синерезис гидрогеля;

5) промывка гидрогеля;

6) сушка гидрогеля и прокалка ксерогеля (переход гидрогель – ксерогель);

7) измельчение и разделение на фракции полученного силикагеля.

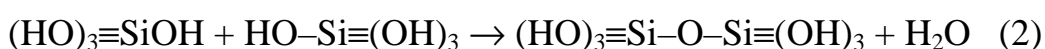
В результате 2-й и 3-й стадий образуется гидрогель, состоящий из первичных частиц, свободных вступать в реакции полимеризации и поликонденсации с образованием надмолекулярной структуры вещества (4–6-я стадии). Поэтому структурные характеристики, химический состав и свойства готового твердого образца – силикагеля, каким бы способом он ни был получен, определяются всей совокупностью факторов, действующих на систему в процессе синтеза.

Рассмотрим стадии классической технологии получения силикагеля в отдельности.

Жидкое стекло – исходный кремнийсодержащий компонент – может иметь различный модуль $n = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$. Чем более

высокомодульным является жидкое стекло, тем выше степень поликонденсации кремнекислот, получающихся при нейтрализации стекла.

Поликонденсация мономерной кремневой кислоты по схеме

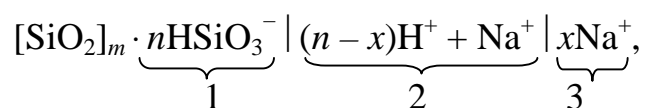


протекает с образованием цепочечных, разветвленных и смешанных структур вплоть до поликремнекислот с большой молекулярной массой.

Реакции конденсации с участием гидроксильных групп лежат в основе всех этапов превращения кремнезольей вплоть до получения твердого силикагеля.

Золь кремневой кислоты – типичный представитель коллоидных растворов, размер частиц в нем в зависимости от

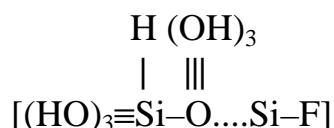
способа получения, концентрации исходных растворов составляет 1–200 нм. Структура нейтральной мицеллы коллоидного кремнезема можно представить следующим образом:



где 1 – слой потенциалопределяющих ионов; 2 – адсорбционный слой Штерна; 3 – диффузный слой Гуи.

Устойчивость золь кремнекислоты против застудневания определяется температурой коллоидного раствора, концентрацией коллоидных частиц, рН и ионной силой раствора. Максимальная устойчивость золь при рН = 2 объясняется изоэлектрическим состоянием частиц кремнекислоты. Кремнезоли устойчивы и при рН > 7, так как в этой области рН увеличивается отрицательный заряд на поверхности частиц SiO₂, препятствующий их сближению. Минимальная устойчивость золь в области рН = 5–6 связана с повышением концентрации гидроксид-ионов OH⁻, ускоряющих реакцию конденсации. Устойчивость кремнезоль понижается также при введении избытка электролитов (растворы Na₂SO₄, NH₄Cl). Критической концентрацией, при которой происходит коагуляция золь, считается 0,1 моль/л (SiO₂). Нагревание золь или доведение величины рН до 5–6 вызывает быструю коагуляцию золь и выделение гидрогеля. Коагулирующее действие на кремнезоли оказывают также введение избытка 2- и 3-валентных катионов, добавление многоатомных спиртов и азотистых оснований, понижающих диэлектрическую постоянную дисперсионной среды, присутствие незначительного количества F-ионов, выпаривание или вымораживание, повышающее концентрацию SiO₂ в золь. Коагулирующее

воздействие F-ионов в кислой среде объясняют образованием фторокремневых кислот, в которых, благодаря большой электроотрицательности фтора, возрастает положительный заряд кремния, что увеличивает вероятность нуклеофильного замещения у этого атома кремния и, соответственно, образование переходного комплекса

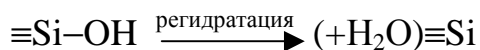


Стремление к упорядочению системы и понижению энтропии в результате направленной конденсации приводит к образованию периодической коллоидной структуры – гидрогеля. Это сопровождается резким увеличением вязкости системы. На следующем этапе возникает трехмерная сетка, выделяется твердое пористое вещество – ксерогель. На обеих стадиях механизм реакции один и тот же: идет реакция конденсации с образованием связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, однако на первой стадии образуются первичные частицы коллоидной поликремнекислоты, а на второй – межчастичные связи Э–О–Э, которые удерживают частицы в фиксированном положении. Число связей между частицами в структуре пористого вещества меньше, чем число связей Э–О–Э внутри частиц. Статистическое распределение первичных частиц по степени полимеризации определяет величину удельной поверхности и химический состав, а плотность упаковки первичных частиц – параметры его пористой структуры. Свободные связи поверхностных атомов кремния в ксерогеле насыщаются ОН-группами. Концентрация поверхностных ОН-групп для образцов гидратированного кремнезема составляет $q_{\text{ОН}} \cong 7-8 \mu \text{ моль/м}^2$.

Гидроксильные группы на поверхности твердых поликремниевых кислот определяют их сорбционные, химические, ионообменные, каталитические свойства. Незавершенность электронной *d*-оболочки кремния вызывает такое распределение электронной плотности в силанольных группах, что отрицательный заряд смещен к атому кислорода. Повышенная подвижность атома водорода ОН-групп является причиной сильного взаимодействия поверхности с молекулами адсорбатов, электронная плотность в которых сосредоточена на периферии, например с полярными молекулами воды, спиртов. В водных растворах поверхность силикагеля проявляет слабокислые свойства, поэтому возможно замещение водорода $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -групп на катионы различных металлов.

Термообработка образцов гидратированного кремнезема на воздухе и в вакууме приводит к потере поверхностных гидроксильных групп вследствие дегидратации:





При этом до момента спекания, которое в зависимости от пористой структуры образцов происходит при 550–900°С, величина их удельной поверхности и другие параметры структуры практически не изменяются, а регидратация затрудняется.

Определение содержания функциональных групп в различных образцах гидратированного кремнезема с известными структурными характеристиками показало, что они образуют гомологический ряд поликремниевых кислот, каждая из которых в предельно гидратированном состоянии характеризуется молярным отношением SiO_2 к структурной воде $n_s = \text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$. Величины удельной поверхности S_0 и n_s для образцов этого ряда связаны зависимостью $K = n_s S_0$, которая была предсказана В. Б. Алесковским и экспериментально установлена Н. Г. Росляковой.

Численное значение n_s для однороднопористых силикагелей (для образцов, составленных из одинаковых первичных частиц) является относительной мерой степени полимеризации. Для разнороднопористых силикагелей n_s есть среднестатистическое значение отношения $[\text{SiO}_2]/[\text{H}_2\text{O}]$ в составе первичных частиц. Построив график зависимости S_0 от n_s , можно найти удельную поверхность образца по результатам его химического анализа, и наоборот, зная величину удельной поверхности образца, легко определить долю поверхностных атомов, т. е. относительное содержание функциональных групп (рис. 1). По изотермам адсорбции – десорбции паров рассчитывают основные параметры пористой структуры: величину удельной поверхности (S_0 , м²/г), пористость (Π_s , %), общий объем пор ($V_{\text{п}}$, см³/г), радиус пор (r , нм) и распределение пор по радиусам (dV/dr).

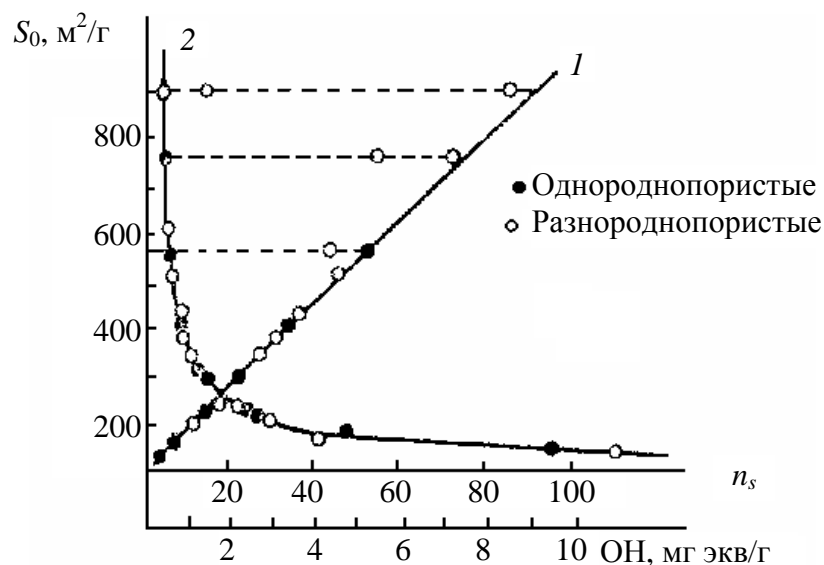


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности S_0 от содержания ОН-групп (1) и от n_s (2) в составе образца

Силикагели представляют собой пористые тела корпускулярного (глобулярного) строения. Факторы, влияющие на параметры пористой структуры – объем и радиус пор, удельная поверхность, плотность упаковки, делятся на две группы: 1) факторы, влияющие на размер частиц; 2) факторы, изменяющие плотность упаковки частиц.

Размер частиц золя стабилизируется: а) в кислой среде ($pH \leq 2$) при образовании, старении и промывке гидрогеля; б) при замене интермицеллярной жидкости (воды) на органическую жидкость. Возрастаение размера частиц гидрогеля и соответственно уменьшение

величины удельной поверхности ксерогеля происходит: а) при увеличении рН образования геля, старения и промывки гидрогеля от 5 до 9; б) увеличении температуры и продолжительности процесса старения гидрогеля; в) гидротермальной обработке гидрогеля в автоклаве; г) гидротермальной обработке ксерогеля.

Плотность упаковки глобул поликремниевых кислот обусловлена соотношением двух процессов, происходящих при гидрогель-ксерогель-превращении и сушке: а) деформации скелета гидрогеля, степень которой зависит от поверхностного натяжения σ и химической природы интермицеллярной жидкости (табл. 1); б) сопротивления скелета гидрогеля деформирующим силам.

Таблица 1

Зависимость структурно-сорбционных характеристик силикагеля от природы интермицеллярной жидкости

| Интермицеллярная жидкость | σ , Па | V_n , см ³ /г | S_0 , м ² /г |
|---------------------------|---------------|----------------------------|---------------------------|
| Вода | 7,28 | 0,84 | 440 |
| Уксусный ангидрид | 3,26 | 1,09 | 560 |
| Этиловый спирт | 2,28 | 1,63 | – |
| Изоамиловый спирт | 2,44 | 1,99 | 465 |

Регулировать пористую структуру конечных продуктов – ксерогелей – можно на всех этапах их получения, используя один из методов, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Методы регулирования пористой структуры силикагелей

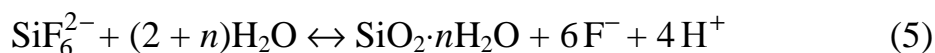
| Методы | Пределы изменения параметров структуры силикагелей | |
|--|--|----------------------------|
| | S_0 , м ² /г | V_n , см ³ /г |
| Изменение рН образования золя, осаждения, старения и промывки гидрогеля от 2 до 9 | 800–400 | 0,3–0,8 |
| Изменение глубины созревания геля, осажденного в интервале рН = 5–8 путем изменения температуры и длительности процесса | 300–650 | 0,4–1,2 |
| Замена интермицеллярной жидкости на органические растворители | 800–400 | 0,4–2,4 |
| Паровая обработка гидрогеля в автоклаве при различной температуре и продолжительности синтеза | 30–800 | 0,8–2,0 |
| Гидротермальная обработка силикагеля при давлении (50–280) · 10 ⁵ Па, температуре 140–350°С и различной продолжительности синтеза | 50–280 | 0,8–2,0 |

Промышленные и лабораторные методы синтеза поликремнекислот основаны на следующих реакциях образования золей кремнекислоты: 1) взаимодействие растворимого силиката с кислотами, кислыми солями или кислыми газами (например, пропускание CO_2 через раствор силиката натрия в случае синтеза осажденного кремнезема); 2) ионный обмен раствора силиката на катионите в Н-форме; 3) гидролиз хлорсодержащих соединений кремния; 4) омыление эфиров кремнекислоты; 5) электролиз щелочных силикатов; б) окисление Si озоном в водном растворе; 7) пептизация гелей.

В данной лабораторной работе получают силикагель из раствора фторокремниевой кислоты. В основе метода лежит реакция гидролиза фторокремниевой кислоты в присутствии карбоната кальция. Процесс протекает согласно следующему суммарному уравнению:



Промежуточные стадии:



После протекания реакции (4) образуется дисперсная система, состоящая из мелкокристаллического CaF_2 , который выпадает в осадок, CO_2 почти полностью выделяется в атмосферу, SiO_2 присутствует в составе дисперсной среды в виде коллоидного раствора или золя. Поскольку рН дисперсной системы, равный к моменту завершения реакции 5,1–5,5, соответствует состоянию минимальной устойчивости золя SiO_2 , то для разделения CaF_2 и золя SiO_2 вводят стабилизатор (раствор H_3PO_4 или HNO_3), снижая рН до 3–3,1. После разделения составляющих дисперсной фазы дальнейший процесс получения силикагеля близок к классической

технологии: осветленный золь оставляют на созревание (5–10 ч), затем избыток влаги отжимают на фильтре, вводят добавку, усиливающую прочность и водостойкость ксерогеля, усредняют, формуют, сушат вначале при комнатной температуре до постоянного веса, а затем прокаливают при 600°C. Положительной особенностью данного процесса является отсутствие этапа отмывки гидрогеля от примесных солей, поэтому нет сточных вод. Особенностью данной технологии является получение золь SiO₂ с невысокой концентрацией основного компонента (3–5%), что влечет за собой необходимость осуществления частичного обезвоживания гидрогеля SiO₂ перед операцией формовки.

Порядок выполнения работы

Техника безопасности. Синтез проводить в вытяжном шкафу, при работе с растворами фторокремниевой, азотной и фосфорной кислот соблюдать особую осторожность.

Перед началом работы ознакомиться с правилами работы на рН-метре согласно инструкции.

Приборы, посуда, реактивы: рН-метр 151; термометр; стакан стеклянный термостойкий (высокий) на 250 мл; стеклянная пропеллерная мешалка; воронка делительная на 150–200 мл; промывалка; секундомер; универсальная индикаторная бумага; центрифуга осадительная DE-6M; набор пластмассовых пробирок; полиэтиленовые емкости для взвешивания H₂SiF₆ и CaCO₃; весы технические и аналитические; растворы H₂SiF₆, HNO₃ (1 : 1), H₃PO₄ (1 : 1), CaCO₃ (ч. д. а.).

Правила работы с центрифугой. Перед началом работы убедиться в наличии заземления центрифуги.

Перед включением проверяют чистоту гнезд центрифуги, открыв крышку. Заполнение гнезд полиэтиленовыми пробирками с разделяемой дисперсной системой осуществляют симметрично для предотвращения разбаланса ротора центрифуги в процессе работы.

Подачу питания осуществляют нажатием кнопки «Сеть», а затем «Пуск», предварительно герметично закрыв центрифугу. Необходимое число оборотов (3000–5000) и продолжительность (3–5 мин)

разделения задают соответствующими тумблерами. После полной остановки центрифуги нажимают тумблер «Стоп» и только после

этого открывают крышку и извлекают пробирки. Проверяют герметичность пробирок после разделения.

Определение влияния соотношения исходных компонентов (H_2SiF_6 и $CaCO_3$) на устойчивость образующейся дисперсной системы. Процесс разложения

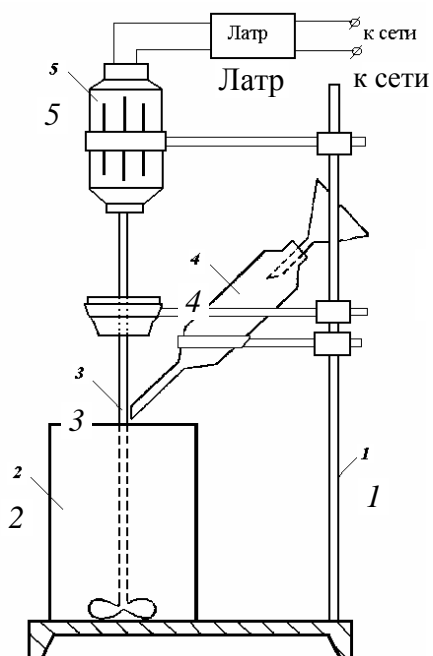


Рис. 2. Лабораторная установка для получения силикагеля:
1 – штатив; 2 – реактор;
3 – мешалка; 4 – делительная воронка; 5 – двигатель

фторокремниевой кислоты осуществляют на установке, собранной согласно рис. 2. В стакан засыпают предварительно взвешенный на технических весах (с точностью 0,01 г) $CaCO_3$ (ч. д. а.), туда же вводят дистиллированную H_2O и включают мешалку. Количество исходных реагентов студент рассчитывает самостоятельно по известной концентрации H_2SiF_6 , содержанию основного вещества в $CaCO_3$ и заданному стехиометрическому соотношению.

Соотношение Т : Ж в суспензии углекислого кальция в воде поддерживают на уровне 1 : (1,2–2,0), чтобы обеспечить концентрацию SiO_2 в образующейся дисперсной системе не менее 4,0. Затем в делительную воронку заливают отмеренное предварительно количество раствора H_2SiF_6 . Замеряют температуру суспензии $CaCO_3$ и начинают по каплям при интенсивном перемешивании прибавлять H_2SiF_6 к суспензии $CaCO_3$ в воде. Процесс смешения проводят приблизительно в течение 10 мин, затем контролируют pH суспензии с помощью pH-метра. При достижении pH = 5,1–5,3 периодически измеряют вязкость суспензии с помощью вискозиметра ВЗ-4. Соотношение компонентов изменяют от стехиометрического до 20% избытка и недостатка $CaCO_3$. Результаты исследований записывают в табл. 3.

Таблица 3

Результаты экспериментов по получению золя SiO_2

| Количество, г | | | Соотношение компонентов | T, °C | pH | t, мин | Вязкость, с |
|---------------------------------|-------------------|------------------|----------------------------|-------|----|--------|-------------|
| H ₂ SiF ₆ | CaCO ₃ | H ₂ O | | | | | |
| | | | | | | | |

Определение влияния pH золя на продолжительность золь-гель-перехода. Начало опыта осуществляют аналогично предыдущему пункту до момента достижения pH суспензии 5,1–5,3. Затем в суспензию

по каплям вводят раствор кислоты (HNO₃ или H₃PO₄), перемешивают 1–2 мин, разливают равными порциями в полиэтиленовые пробирки центрифуги и осуществляют разделение CaF₂ и золя SiO₂. После полной остановки центрифуги пробирки извлекают и производят слив золя SiO₂, осадок удаляют шпателем. Полученный золь взвешивают, затем делят на три части. Одну из них оставляют, во вторую порцию добавляют раствор аммиачной воды до pH = 5,5–6,0 при интенсивном перемешивании. В третью порцию вводят раствор диэтиламина до pH = 8,0. Окончание процесса золь-гель-перехода оценивают визуально по потере системой текучести. Образцы полученных гелей оставляют на созревание и старение до следующей лабораторной работы.

Контрольные вопросы

1. Методы получения ксерогеля SiO₂. 2. Особенности различных стадий формирования силикагеля: лиозоль – лиогель – ксерогель. 3. Параметры пористой структуры силикагеля. 4. Методы оценки адсорбционно-структурных свойств твердых пористых матриц. 5. Как влияют условия получения на параметры пористой структуры силикагеля? 6. Какие свойства твердых пористых матриц важны при их практическом применении?

Литература

1. Хайрутдинов, Р. Ф. Физико-химия нанокристаллических полупроводниковых материалов / Р. Ф. Хайрутдинов // Коллоидный журнал. – 1997. – Т. 59. – № 5. – С. 581–595.

2. Айлер, Р. Химия кремнезема: в 2 ч.: пер. с англ. / Р. Айлер. – М.: Мир, 1982. – 2 ч.

3. Новиков, А. Ф. Оптические сорбционные сенсоры / А. Ф. Новиков, И. К. Мешковский // Оптический журнал. – 1995. – № 8. – С. 37–43.

4. Практикум по химии твердых веществ: учеб. пособие / под. ред. С. И. Кольцова [и др.]. – ЛТИ: Изд-во Ленингр. ун-та, 1985. – 224 с.

5. Шабанова, Н. А. Основы золь-гель-технологии нанодисперсного кремнезема / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. – М.: Академкнига, 2004. – 208 с.

Лабораторная работа № 3

ИЗМЕРЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ИММЕРСИОННЫМ МЕТОДОМ

Цель работы: освоение физико-химических основ и практических навыков оценки показателя преломления кристаллических объектов иммерсионным методом.

Теоретические сведения

Бурное развитие нелинейной оптики привело к появлению целого ряда нелинейных кристаллов, используемых для целей генерации и модуляции излучения, в частности удвоения частоты, параметрической генерации, генерации суммарных и разностных частот. В качестве наиболее интересных объектов оптоэлектроники можно отметить: $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, LiNbO_3 , LiIO_3 , KH_2PO_4 , KTiOPO_4 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (мочевина) и др. Материал является перспективным для нелинейной оптики, если он удовлетворяет ряду требований:

- 1) высокий коэффициент нелинейности;
- 2) оптическая однородность, особенно в диапазоне рабочих частот;
- 3) высокая твердость, способствующая более точной обработке поверхностей рабочих элементов и лучшей сохраняемости их в процессе эксплуатации;
- 4) минимальная анизотропия теплового расширения, обеспечивающая высокую стабильность электрооптических коэффициентов, температурная зависимость которых должна быть небольшой по величине и линейной по характеру;
- 5) низкая растворимость в воде и в обычно применяемых растворителях;
- 6) хорошие диэлектрические характеристики в диапазоне рабочих частот и напряженностей полей в интервале рабочих температур;
- 7) устойчивость к действию мощного лазерного излучения;
- 8) высокая химическая стойкость по отношению к действию окружающей атмосферы;
- 9) минимальная величина тангенса угла диэлектрических потерь.

Каждый из вышеперечисленных кристаллов обладает помимо преимуществ недостатками, которые снижают или ограничивают их практическое применение. Так, например, $Ba_2NaNb_5O_{15}$ характеризуется высокими нелинейно-оптическими коэффициентами, но сравнительно низкой лазерной стойкостью и, кроме того, требует термостатирования вследствие сильной зависимости направления синхронизма от температуры кристалла. Для кристалла $LiNbO_3$ характерны оптически наведенные неоднородности, и поэтому необходимо термостатирование при температурах 60–70°C. В кристалле $LiIO_3$ не наблюдается зависимость направления синхронизма от температуры, поэтому кристаллы иодата лития используются в качестве эффективных удвоителей частоты лазерного излучения при внутррезонаторной генерации второй гармоники. В частности, вторая гармоника излучения лазера на алюмоиттриевом гранате, который применялся для накачки первого промышленного параметрического генератора света, генерировалась именно в кристалле иодата лития. В то же время его стойкость к лазерному излучению сравнительно невысока, к тому же он является водорастворимым кристаллом, требующим защиты от воздействия влаги. Кристаллы группы KDP, например KH_2PO_4 , $NH_4H_2PO_4$, хотя и обладают высокой лучевой стойкостью, но их коэффициенты нелинейности сравнительно невысоки, и, как всякие водорастворимые кристаллы, они требуют герметизации. Титанилфосфат калия ($KTiOPO_4$) сочетает в себе достоинства вышеперечисленных материалов и не обладает их недостатками. Он нерастворим в воде, обладает высокой нелинейностью (на уровне нелинейности $Ba_2NaNb_5O_{15}$), высокой лазерной стойкостью и отсутствием зависимости направления синхронизма от температуры.

Для оценки эффективности использования кристаллов в различных оптических устройствах необходимо знать такие характеристики материала, как показатель преломления, двулучепреломление, удельное вращение плоскости поляризации и ряд других (электропроводность, диэлектрическая проницаемость, пьезоэлектрические константы и т. д.). Следовательно, можно отметить, что коэффициенты преломления кристаллов являются одной из важнейших характеристик и определяются, как правило, с высокой степенью точности. Показатель преломления связан с преломлением света при прохождении из одной среды в другую.

Изменение направления распространения волны света на границе двух веществ происходит в том случае, если угол падения отличается от 0. Это соотношение фиксируется законом Снеллиуса – Декарта:

$$N = \sin i / \sin r, \quad (1)$$

где i – угол падения; r – угол преломления.

Величина N – показатель преломления – определяется свойствами обеих сред, через границу раздела которых проходит свет, и зависит также от длины волны света.

При нормальном падении света $i = r = 0$ (рис. 1) и выражение (1) лишается смысла.

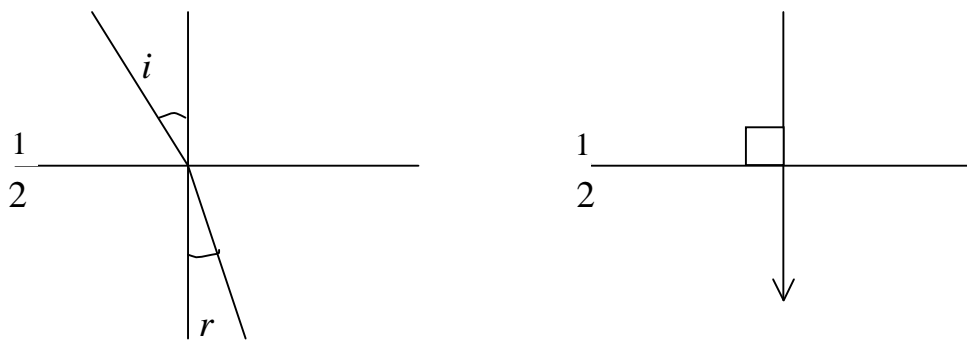


Рис. 1. Преломление света на границе раздела двух фаз

Поэтому будем рассматривать показатель преломления как соотношение скоростей распространения света в пустоте c и в данном веществе v :

$$N = c/v. \quad (2)$$

Поскольку скорость света в анизотропном веществе меняется с изменением направления распространения волны или направления ее колебания, величина показателя преломления таких веществ также варьирует.

Показатели преломления двух веществ связаны более общим выражением, а именно:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{v_1}{v_2}, \quad (3)$$

где N – показатели преломления, а v – скорости распространения волн соответственно в веществах 1 и 2, на что указывают цифровые индексы.

Показатель преломления воздуха равен 1,000 29 при 288 К и давлении 0,1 МПа.

При переходе света из среды с показателем преломления N_1 в среду с показателем преломления N_2 , причем $N_2 > N_1$, относительный показатель преломления $N_{\text{отн}} = N_2/N_1 = \sin i/\sin r$.

При равенстве показателей преломления N_1 и N_2 $N_{\text{отн}} = 1$ и граница раздела сред будет невидимой, если они существенно не отличаются по спектрам поглощения. Этим приемом пользуются для обнаружения инородных фаз в веществе.

Зависимость показателя преломления от плотности и химического состава вещества. Как показатель преломления, так и плотность связаны с типом и расположением атомов в веществе. В ионных соединениях показатель преломления зависит от ионного радиуса, валентности, координации атомов и их атомного числа.

Зависимость между N и ρ выражается эмпирической формулой Гладстона и Дэйла:

$$N = K\rho + 1, \quad (4)$$

где K – удельное светопреломление; ρ – плотность вещества, г/см³.

При этом $K = \sum K_i M_i$, где K_i – удельное светопреломление химического компонента; M_i – его концентрация. Зная K_i , M_i и ρ_i , нетрудно ориентировочно рассчитать N . Так, значения K_i для ряда оксидов (по данным Ларсена и Бермана) следующие:

| | | | | | |
|-------------------|-------|--------------------------------|-------|-------------------------------|-------|
| Na ₂ O | 0,181 | Al ₂ O ₃ | 0,193 | UO ₂ | 0,134 |
| K ₂ O | 0,189 | SiO ₂ | 0,207 | FeO | 0,187 |
| MgO | 0,200 | P ₂ O ₅ | 0,190 | V ₂ O ₅ | 0,340 |
| BaO | 0,127 | CO ₂ | 0,217 | TiO ₂ | 0,397 |

Рассчитаем показатели преломления кварца ($\rho = 2,648$) и кварцевого стекла ($\rho = 2,202$).

$$n_{\text{кв}} = 0,207 \cdot 2,648 + 1 = 1,548 \text{ (факт. } n_e = 1,553, n_o = 1,544\text{);}$$

$$n_{\text{кв. ст}} = 0,207 \cdot 2,202 + 1 = 1,456 \text{ (факт. } 1,458\text{).}$$

Величина K некоторого соединения представляет сумму произведений удельного светопреломления отдельных компонентов (k) на их содержание в веществе в вес. %. Эти рассуждения справедливы для изотропных веществ. Для анизотропных веществ те же соотношения сохраняют силу применительно к плотности и среднему арифметическому значений главных показателей преломления, соответствующих трем определенным направлениям в кристаллах. Известны и другие формулы зависимости N от ρ .

Поскольку показатель преломления зависит от порядка взаимного расположения атомов, а также от их типа и количества,

вычисленные по всем формулам и реальные показатели преломления обычно заметно расходятся. Наилучшие результаты получаются с использованием правила Гладстона и Дейла.

Ниже приведены показатели преломления некоторых оптически изотропных минералов:

| Минерал | N | Минерал | N |
|---|--------|---|--------|
| NaF | 1,3260 | KBr | 1,5595 |
| KF | 1,3520 | KAlO ₂ | 1,6030 |
| LiF | 1,3921 | Ca ₃ Al ₂ O ₆ ·6H ₂ O | 1,6040 |
| CaF ₂ | 1,4338 | NaBr | 1,6412 |
| SrF ₂ | 1,4380 | NH ₄ Cl | 1,6426 |
| NaAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O | 1,4388 | KI | 1,6670 |
| Na-квасцы | 1,4565 | Ca ₃ Al ₂ O ₆ | 1,7100 |
| KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O | 1,4565 | MgAl ₂ O ₄ , шпинель | 1,7190 |
| SiO ₂ , кварцевое стекло | 1,4580 | MgO, периклаз | 1,7366 |
| NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O | 1,4594 | ZnAl ₂ O ₄ | 1,8050 |
| B ₂ O ₃ , стекло | 1,4640 | CaO | 1,8370 |
| BaF ₂ | 1,4741 | Yb ₂ O ₃ | 1,9470 |
| SiO ₂ , кристобалит | 1,4860 | Zn ₂ O ₃ | 1,9270 |
| KCl | 1,4900 | Dy ₂ O ₃ | 1,9740 |
| K ₂ Mg ₂ (SO ₄) ₃ | 1,4936 | Y ₃ Al ₅ O ₁₂ | 1,8230 |
| Лайгбейнит | 1,5347 | Неодимовое стекло (ЛГС 1) | 1,5000 |
| NaCl, галит | 1,5440 | | |

Частотная и температурная дисперсия показателя преломления. Для веществ с электронной поляризацией справедлива формула Максвелла:

$$c/v = \sqrt{\varepsilon\mu}, \quad (5)$$

или

$$N = \sqrt{\varepsilon\mu}, \quad (6)$$

где ε и μ – диэлектрическая и магнитная проницаемость среды соответственно. Поскольку $\varepsilon = f(\nu)$, постольку и $N = f(\nu)$. Дисперсия называется нормальной, если $dN/d\lambda < 0$, т. е. с увеличением длины волны показатель преломления уменьшается. Дисперсия возрастает у жидкостей в большей степени, чем у твердых веществ. Показатель преломления уменьшается и с повышением температуры ($dN/dT < 0$), особенно у жидкостей. Так, с изменением температуры на 1 К показатель преломления кристаллов меняется приблизительно на 0,000 01, жидкостей – на 0,0005. Эта величина значительно ниже точности измерения показателей преломления твердых веществ при

микроскопических исследований, и поэтому температурная дисперсия показателя преломления кристалла в данном случае не учитывается. Изображенные на рис. 2 примеры иллюстрируют общее положение: в жидкостях частотная дисперсия показателей преломления сильнее, чем в твердых веществах при примерно равных показателях; кривые дисперсии жидкостей обычно круче. По мере увеличения показателей преломления их дисперсия возрастает у жидкостей в большей степени, чем у твердых веществ.

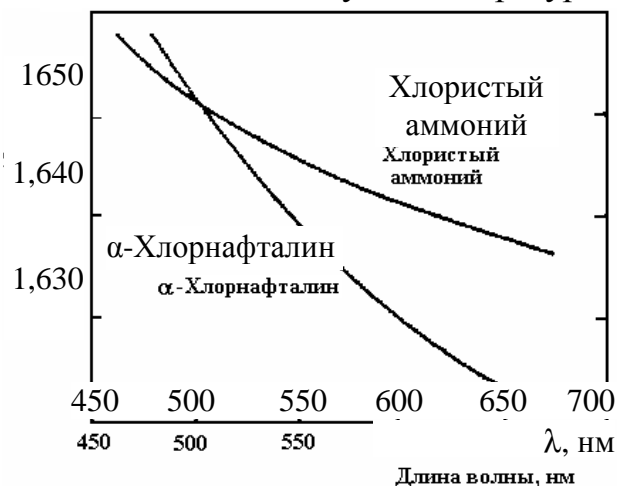


Рис. 2. Кривые дисперсии светопреломления α-хлорнафталина (жидкость) и хлористого аммония (твердое вещество)

При точном измерении показателя преломления нужно учитывать и длину волны света, и температуру. Эти сведения указываются индексами при символе показателя преломления, например $N_D^{20} = 1,560$. Если показатель преломления приводится без индексов, это обычно означает, что его величина определена при комнатной температуре и в качестве стационарной принята длина волны линии натрия D .

Полагалось, что кубические кристаллы в силу высокой степени их симметрии должны быть оптически изотропными. Однако экспериментально установлено и теоретически обосновано существование анизотропии оптических свойств кубических кристаллов, так называемая естественная оптическая активность (гиротропия кристаллов). Однако малость этой величины, порядка 10^{-6} – 10^{-5} , зачастую приводит к тому, что ею просто пренебрегают.

Методы измерения показателей преломления. Метод рефрактометра. Хорошо известное измерение показателя преломления при помощи рефрактометра чаще всего основано на явлении полного внутреннего отражения света исследуемой кристаллической (или стеклянной) пластинкой, помещенной на плоскую поверхность прозрачной (обычно стеклянной) полусферы

(рис. 3, а), показатель преломления которой заведомо выше, чем у изучаемого кристалла.

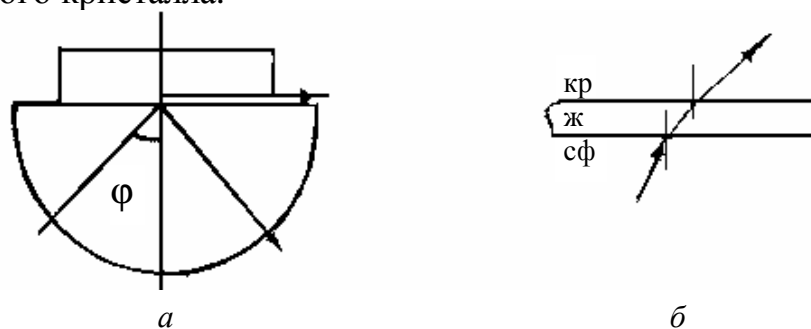


Рис. 3. Ход лучей в рефрактометре:
а – общая схема; б – прохождение света из полусферы в кристалл
сквозь пленку жидкости

Для удаления воздушной прослойки между кристаллом и полусферой помещают каплю жидкости, показатель преломления которой $N_{ж}$ занимает промежуточное положение между показателями преломления сферы $N_{сф}$ и изучаемого образца N_x : $N_x < N_{ж} < N_{сф}$. Плоская жидкая прослойка, не изменяя направления луча (рис. 3, б), вытесняет воздух, неизбежно проникающий между полусферой и гладкой поверхностью кристалла, предотвращая полное внутреннее отражение от этой воздушной прослойки.

$$N_x = N_{сф} \sin \varphi,$$

где φ – критический угол полного внутреннего отражения.

Это соотношение вытекает из закона Снеллиуса и иллюстрируется рис. 4.

Обозначим критический угол падения через φ . Угол преломления r при этом будет 90° , так что $\sin r = 1$.

В таком случае

$$\sin \varphi = \frac{N_x}{N_{сф}}.$$

Достоинства метода –
точность ($\pm 0,0001$),
достигаемая при
термостатировании,
возможность измерять
показатель преломления в
заданном направлении в

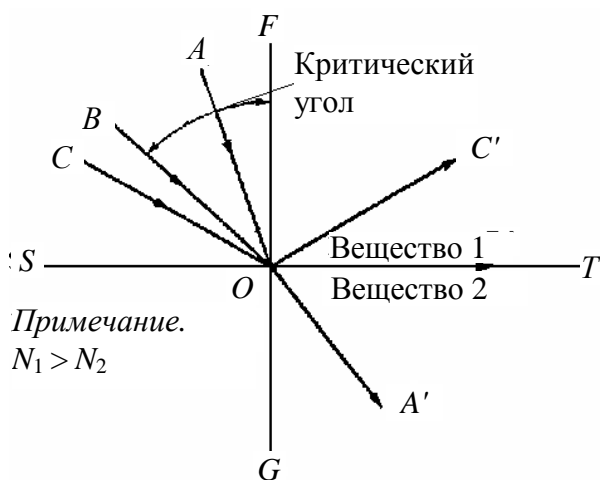


Рис. 4. Критический угол падения

кристалле. Ограничения – для измерения нужен макрокристалл без посторонних включений; верхний предел измеряемого показателя преломления ограничен величиной $N_{\text{сф}}$.

Метод призмы. Принцип метода хорошо известен. Призма из изучаемого кристалла с углом A между гранями и показателем преломления N отклоняет луч на угол $\delta = f(A, N)$. Измерив на гониометре δ_{max} и A , можно рассчитать N . Достоинства метода – отсутствие каких-либо пределов измерения N , высокая ($\pm 0,000\ 01$) точность (при термостатировании), возможность измерять показатели преломления жидкостей, заполняя ими полые стеклянные призмы. Ограничения – необходимость иметь гониометр и кристалл достаточно крупный, чтобы изготовить и отполировать две пересекающиеся грани.

Иммерсионный метод. Главная сущность иммерсионного метода заключается в измерении светопреломления исследуемого вещества путем сравнения его с жидкостями, имеющими известные показатели преломления. Оценка относительной величины светопреломления минерала и жидкости производится по полоске Бекке (с центральным освещением препарата). Для измерения достаточно располагать ничтожно малым (сотые доли грамма) количеством вещества. Для измерения пригодны кристаллы любого размера (до 2–3 мкм) и качества. Иммерсионным методом можно измерять показатели преломления кристаллов, образующих поликристаллические многофазные агрегаты; в этом случае все другие методы измерения показателей преломления непригодны.

Теоретические основы иммерсионного метода. Полоска Бекке часто даже в одном и том же зерне возникает вследствие двух явлений: влияния лучей, отраженных от вертикальных границ погруженного в жидкость зерна, и эффекта линзы. Рассмотрим для простоты эти два идеализированных случая совместно. Над округлыми зернами, погруженными в иммерсионные среды, неизменно возникает конус лучей: при большем показателе преломления минерала – сходящийся, а при меньшем – расходящийся. Пересечение этих конусов фокальной плоскостью объектива на последовательно все более высоких уровнях (опускание предметного столика) создает впечатление соответственно сжимающейся или расширяющейся кольцевой полоски Бекке.

Рассмотрим концентрацию света зерном с вертикальными боковыми поверхностями, обладающим большим светопреломлением, чем жидкость. Пучок света, поступающий из

конденсора, состоит из нестрого параллельных лучей, как это показано на рис. 5, *а*. Лучи, несколько наклоненные в сторону зерна (*1, б*), в соответствии с законом Снеллиуса преломляются и отклоняются в направлении к нормали к границе сред и внутрь зерна. При выходе из зерна они вновь отклоняются, но уже в направлении от нормали к границе сред, а следовательно, опять к середине зерна.

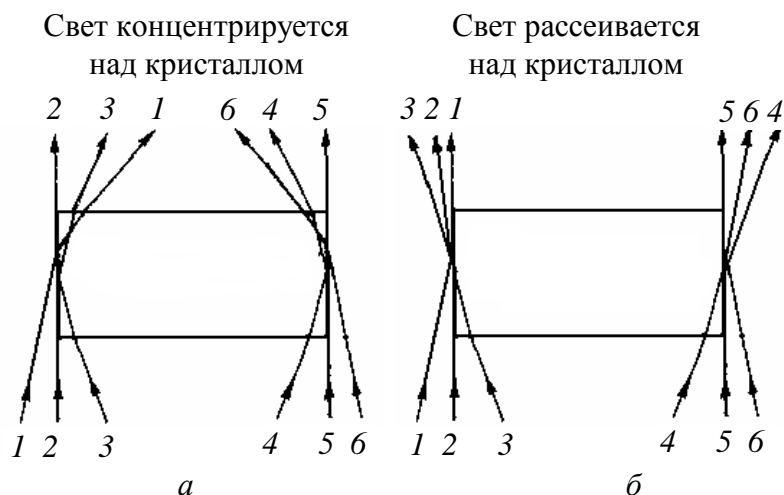


Рис. 5. Поведение полоски Бекке на границе кристалла, показатель преломления которого выше (*а*) и ниже (*б*), чем у жидкости:
а – волны *1* и *б* преломляются, *3* и *4* отражаются, *2* и *5* не отклоняются;
б – волны *1* и *б* отражаются, *3* и *4* преломляются, *2* и *5* не отклоняются

Лучи, очень слабо отклоняющиеся к боковым поверхностям зерна изнутри (*3, 4*), претерпевают полное внутреннее отражение, поскольку угол их падения к границе сред превышает критическое значение. Таким образом, и эти лучи сходятся по направлению к центру. Строго вертикальные лучи (*2, 5*) проходят сквозь зерно, не отклоняясь. Суммарный результат всех этих явлений, включающих интерференцию лучей, прошедших через зерно и жидкость, выражается в концентрации света над кристаллом в виде сходящегося конуса. Если светопреломление минерала меньше, чем у жидкости, то поведение лучей будет прямо противоположным (рис. 5, *б*).

Световая полоска наблюдается и в связи с линзовидными зернами, как это изображено схематически на рис. 6, *а, б*. На рис. 7 показан вид полоски Бекке у зерен, показатель преломления которых вы-

ше (а) и ниже (б), чем у иммерсионной жидкости. Указанная полоска тем дальше смещается от края зерна к его центру, чем выше поднят тубус или опущен столик микроскопа. При поднятии тубуса полоска смещается в сторону более высокопреломляющей среды, а при опускании тубуса (поднятии столика) – в противоположную сторону.

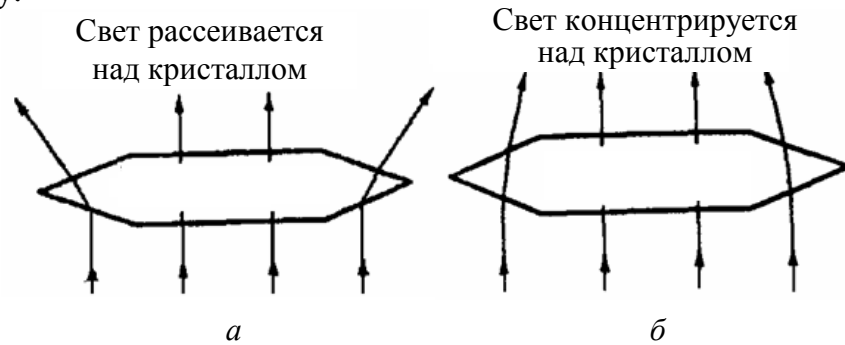


Рис. 6. Поведение полоски Бекке на границе линзовидного зерна, показатель преломления которого ниже (а) и выше (б), чем у жидкости при центральном освещении

Последовательно применяя для приготовления микропрепарата различные жидкости с заранее известным светопреломлением, можно подобрать достаточно узкий интервал показателей преломления, в пределах которого будет находиться светопреломление зерен изучаемого материала.

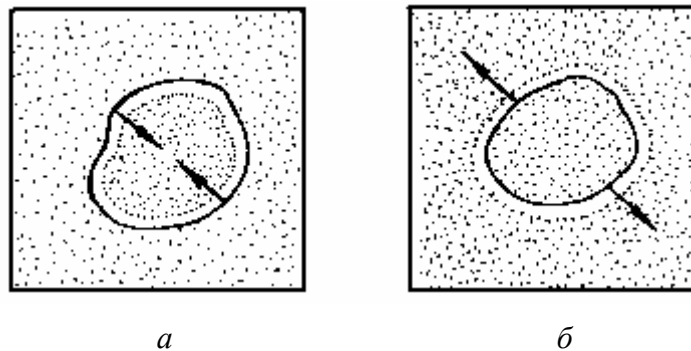


Рис. 7. Направление движения полоски Бекке:
 $a - N_{\text{ж}} < N_{\text{кр}}$; $б - N_{\text{ж}} > N_{\text{кр}}$

Стандартный набор иммерсионных жидкостей состоит из 98 жидкостей с показателями преломления от 1,408 до 1,780 (см. табл. 1). Значения N_D даны для 20°C. Если температура, при которой производится измерение, заметно отличается от 20°C, необходимо

вносить соответствующие поправки. Показатель преломления любой жидкости N^t при температуре t вычисляется по формуле

$$N^t = N^{20} + (20 - t)K, \quad (7)$$

где N^{20} – показатель преломления жидкости, указанный в табл. 1, K – температурная поправка на 1°C (см. с. 37).

Таблица 1

Показатели преломления иммерсионных жидкостей при 20°C

| | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| № жидкости | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| Показатель преломления | 1,408 | 1,412 | 1,416 | 1,420 | 1,425 | 1,430 | 1,435 | 1,440 | 1,445 | 1,450 | 1,455 | 1,460 | 1,464 | 1,486 |
| № жидкости | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 |
| Показатель преломления | 1,471 | 1,747 | 1,477 | 1,480 | 1,483 | 1,486 | 1,489 | 1,492 | 1,495 | 1,498 | 1,501 | 1,504 | 1,507 | 1,510 |
| № жидкости | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 |
| Показатель преломления | 1,513 | 1,516 | 1,519 | 1,522 | 1,525 | 1,528 | 1,531 | 1,534 | 1,537 | 1,540 | 1,543 | 1,546 | 1,549 | 1,552 |
| № жидкости | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 | 55 | 56 |
| Показатель преломления | 1,555 | 1,558 | 1,561 | 1,564 | 1,567 | 1,570 | 1,573 | 1,576 | 1,579 | 1,583 | 1,585 | 1,588 | 1,591 | 1,594 |
| № жидкости | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 |
| Показатель преломления | 1,597 | 1,600 | 1,603 | 1,606 | 1,612 | 1,615 | 1,618 | 1,621 | 1,624 | 1,627 | 1,630 | 1,630 | 1,633 | 1,638 |
| № жидкости | 71 | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 | 81 | 82 | 83 | 84 |
| Показатель преломления | 1,642 | 1,646 | 1,650 | 1,654 | 1,658 | 1,662 | 1,666 | 1,670 | 1,674 | 1,678 | 1,682 | 1,686 | 1,690 | 1,694 |
| № жидкости | 85 | 86 | 87 | 88 | 89 | 90 | 91 | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 | 97 | 98 |
| Показатель преломления | 1,698 | 1,702 | 1,706 | 1,710 | 1,714 | 1,718 | 1,722 | 1,726 | 1,730 | 1,734 | 1,737 | 1,754 | 1,767 | 1,780 |

Примечание. Температурная поправка на 1°C для жидкостей № 1–52 – 0,0004; № 53–84 – 0,0005; № 85–98 – 0,0006. Определение показателей преломления жидкостей № 1–85 производится с точностью $\pm 0,001$; № 86–98 – с точностью $\pm 0,002$.

Любые соседние жидкости набора взаимно растворимы, причем N раствора находится в линейной зависимости от его состава. Поэтому смешивание равных объемов двух соседних жидкостей дает новую жидкость со средним показателем преломления между показателями смешиваемых жидкостей. Отклонение не превышает $\pm 0,0002$. Жидкость № 98 представляет собой насыщенный раствор серы в иодистом метиле при 20°C ; при более низких температурах сера частично выпадает из раствора, и показатель преломления жидкости понижается. Для того чтобы привести ее к табличному показателю, флакон с жидкостью следует подогреть на водяной бане для растворения серы. Набор иммерсионных жидкостей должен храниться в сухом месте при температуре, близкой к 20°C . При понижении температуры возможно выпадение кристаллов из жидкостей с самыми высокими показателями преломления. В этом случае следует нагреть флакон с жидкостью ($100\text{--}120^{\circ}\text{C}$) до растворения кристаллов. Флаконы должны быть тщательно закрыты.

Внимание! Такие компоненты иммерсионных жидкостей, как трехбромистый мышьяк и иодистый метиле, весьма ядовиты. Поэтому сразу же после перенесения капли жидкости на предметное стекло нужно закрыть флакон и весь набор. Если жидкость попадет на кожу, нужно сразу же вымыть руки.

Если жидкость по своему светопреломлению приближается к $N_{\text{кр}}$, наступает момент, когда для некоторой длины волны эти показатели совпадают (рис. 2). В этом случае из-за дисперсии света полоска становится окрашенной. При подъеме тубуса она раздваивается, например желто-оранжевая полоска движется в сторону минерала, а голубая – в сторону жидкости. В этом случае следует пользоваться желтым светофильтром (одновременно убрав накладной голубой светофильтр). Наблюдаемый эффект связан с тем, что дисперсия показателей преломления иммерсионных жидкостей существенно больше, чем твердых тел. Дисперсия показателей преломления некоторых жидкостей стандартного набора указана в табл. 2.

Проверка показателей преломления иммерсионных жидкостей на рефрактометре ИРФ-22. Показатели преломления двух иммерсионных жидкостей, в интервале между которыми светопреломление исследуемого вещества, следует проверить на рефрактометре ИРФ-22

(если $N < 1,700$). Принцип действия этого прибора основан на явлении полного внутреннего отражения на границе двух сред с разными показателями преломления. Измерения производят следующим образом.

Таблица 2

Величина дисперсии жидкостей набора в значениях разности показателей преломления для различных длин волн

| Показатель преломления при $\lambda = 592 \text{ м}\mu$ | Величина дисперсии | | | |
|---|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | $\lambda = 670 \text{ м}\mu$ | $\lambda = 563 \text{ м}\mu$ | $\lambda = 527 \text{ м}\mu$ | $\lambda = 500 \text{ м}\mu$ |
| 1,400 | - 0,001 | + 0,001 | + 0,002 | + 0,004 |
| 1,420 | - 0,002 | + 0,002 | + 0,003 | + 0,005 |
| 1,440 | - 0,002 | + 0,002 | + 0,003 | + 0,006 |
| 1,460 | - 0,003 | + 0,002 | + 0,004 | + 0,008 |
| 1,480 | - 0,003 | + 0,002 | + 0,004 | + 0,009 |
| 1,500 | - 0,004 | + 0,003 | + 0,005 | + 0,010 |
| 1,520 | - 0,005 | + 0,003 | + 0,006 | + 0,011 |
| 1,540 | - 0,006 | + 0,003 | + 0,007 | + 0,012 |
| 1,560 | - 0,006 | + 0,003 | + 0,008 | + 0,013 |
| 1,580 | - 0,007 | + 0,004 | + 0,009 | + 0,014 |
| 1,600 | - 0,007 | + 0,004 | + 0,009 | + 0,015 |
| 1,620 | - 0,008 | + 0,004 | + 0,010 | + 0,016 |
| 1,640 | - 0,008 | + 0,005 | + 0,011 | + 0,017 |
| 1,660 | - 0,009 | + 0,005 | + 0,012 | + 0,018 |
| 1,680 | - 0,009 | + 0,006 | + 0,012 | + 0,020 |
| 1,700 | - 0,010 | + 0,006 | + 0,013 | + 0,021 |
| 1,720 | - 0,010 | + 0,006 | + 0,014 | + 0,022 |
| 1,740 | - 0,011 | + 0,007 | + 0,015 | + 0,023 |
| 1,760 | - 0,012 | + 0,007 | + 0,016 | + 0,025 |
| 1,780 | - 0,013 | + 0,007 | + 0,017 | + 0,029 |

Открывают верхнюю крышку измерительной головки *1* (рис. 8). На поверхность измерительной призмы стеклянной палочкой наносят несколько капель исследуемой жидкости и осторожно закрывают головку. Через окно в головке проверяют, полностью ли исследуемая жидкость заполнила зазор между измерительной и осветительной призмами. Через окно в головке освещают исследуемую жидкость светом настольной лампы, в случае необходимости используя для подсветки зеркало *2*. Шкалу показателей преломления подсвечивают зеркалом *3*.

Наблюдая в окуляр зрительной трубы и вращая маховичок *4*, находят границу света и тени. Вращением маховичка *5* устраняют ее окрашенность. Затем маховичком *4* точно совмещают границу раздела с перекрестием сетки и снимают отсчет по шкале показателей преломления.

Окончив измерение, открывают крышку оптической головки и протирают призмы ваткой, смоченной в спирте.

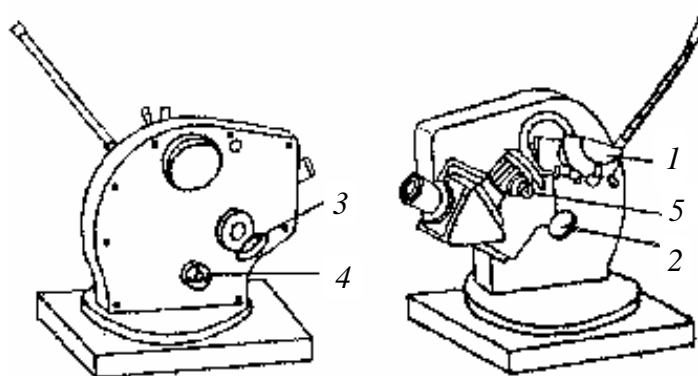


Рис. 8. Рефрактометр ИРФ-22:
 1 – верхняя крышка измерительной головки;
 2, 3 – зеркала; 4, 5 – маховички

После измерения указывают исправленные значения показателей преломления жидкостей в виде табл. 3.

Таблица 3

Значения показателей преломления жидкостей

| Номер жидкости | Показатель преломления жидкости | |
|----------------|---------------------------------|------------------|
| | по таблице | по рефрактометру |
| 75 | 1,658 | 1,655 |
| 76 | 1,662 | 1,660 |

Показатель преломления вещества определяют, исходя из значений светопреломления жидкостей, полученных при помощи рефрактометра:

$$N_D = \frac{1,655 + 1,660}{2} = 1,658 \pm 0,003.$$

Иммерсионные препараты. Иммерсионные препараты представляют собой мелкий порошок вещества, погруженный в иммерсионную жидкость. Для изготовления иммерсионного микропрепарата необходимо иметь следующие принадлежности: агатовую ступку, спирт в капельнице, предметные и покровные стекла и чистую тряпочку для их протирки, иммерсионную жидкость, а также иглу, укрепленную в деревянной ручке, – в качестве микрошпателя. Вместо иглы можно использовать перо или самодельный микрошпатель, изготовленный из проволоки с расплюснутым концом.

Если материал не представляет собой порошок, его необходимо измельчить в агатовой ступке до размера зерен 20–40 мкм (при измельчении нужно закрыть ступку бумагой, пропустив сквозь отверстие в ней пестик, чтобы не разлетались осколки).

Стандартное покровное стекло нужно разрезать (острым кусочком корунда или алмаза) на четыре части.

В центре тщательно протертого предметного стекла помещают при помощи иглы небольшое количество порошка. Удерживая покровное стекло за ребра, покрывают им порошок. Придерживая уголки стекла, осторожно двигают его, равномернее распределяя порошок между предметным и покровным стеклом. После этого препарат смачивают иммерсионной жидкостью. Жидкости хранятся во флакончиках, стеклянные пробки которых имеют капельницы, погруженные в жидкость. Вынув пробку со смоченной капельницей, наносят каплю жидкости на предметное стекло рядом с покровным. Капиллярные силы моментально втягивают жидкость между предметным и покровным стеклом. Избыток жидкости удаляют тряпочкой или фильтровальной бумагой. Придерживая уголки покровного стекла, равномернее распределяют жидкость и порошок.

Важно, чтобы в процессе приготовления препарата иммерсионная жидкость не попадала сверху на покровное стекло.

Если порошок недостаточно равномерно растерт и в нем имеются крупные зерна, покровное стекло будет расположено наклонно и жидкость будет неравномерно смачивать препарат, смещаясь к одному краю.

Большим достоинством иммерсионных препаратов является то, что их можно приготовить очень быстро и без какого-либо специального оборудования. Поэтому они удобны для предварительного просмотра материала. Кроме того, иммерсионные препараты необходимы для измерения показателей преломления и других оптических свойств прозрачных веществ, а также для измерения размеров частиц порошков.

Определение показателей преломления минералов. Для определения показателя преломления изотропного минерала теоретически достаточно одного зерна этого минерала. Однако для удобства работы и большей уверенности в результатах определения рекомендуется готовить препарат с 5–6 зернами исследуемого минерала.

При определении показателя преломления изотропного минерала с помощью подвижной полоски Бекке в общем случае поступают следующим образом. Устанавливают иммерсионный препарат под микроскопом и, перемещая по высоте с помощью микрометрического винта тубус микроскопа, наблюдают за направлением перемещения полоски Бекке. Определив при помощи последней, какая из двух сред имеет больший показатель преломления, производят смену жидкости в препарате в направлении сближения показателей преломления минералов и жидкости.

При достижении равенства показателей преломления двух сред полоска Бекке исчезает, а зерна заметны в поле зрения или сливаются с жидкостью, как бы «растворяясь». В этом случае показатель преломления кристалла принимают равным показателю преломления N той жидкости, в которой наблюдают указанный эффект.

Однако чаще всего не удается добиться полного исчезновения полоски Бекке ввиду того, что применяемые для приготовления препарата наборы иммерсионных жидкостей не образуют непрерывного ряда значений показателей преломления.

В этом случае искомый показатель преломления находят как среднее арифметическое значений показателей преломления двух соседних жидкостей набора, показатель преломления одной из которых больше, а другой меньше, чем показатель преломления испытуемого образца зерен минерала:

$$N_m = \frac{N_1 + N_2}{2},$$

где N_1 и N_2 – показатели преломления жидкостей.

Определение показателей преломления анизотропных минералов проводят в зернах по двум направлениям, соответствующим лучам с большим и меньшим показателями преломления. При сравнении показателей преломления минерала и жидкости можно пользоваться косвенным признаком: если показатель преломления минерала меньше показателя преломления жидкости, то минерал как бы окрашен в коричневатый цвет, а если наоборот – в зеленоватый.

О близости или, наоборот, расхождении показателей светопреломления минерала и жидкости можно судить и по рельефу. Последний может быть положительным, когда показатель светопреломления значительно больше, чем у жидкости. В этом

случае минерал кажется как бы выступающим над окружающей средой. Если показатель светопреломления минерала меньше показателя жидкости, минерал кажется как бы ниже общей поверхности, т. е. имеет отрицательный рельеф. Различные типы рельефов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Типы рельефа

| Тип рельефа | Разница в показателях светопреломления |
|--------------|--|
| Очень резкий | 0,21–0,47 |
| Резкий | 0,13–0,21 |
| Умеренный | 0,06–0,13 |
| Слабый | <0,06 |
| Очень слабый | ±0,002 |

Порядок выполнения работы

Материалы и оборудование: поляризационный микроскоп МИН-8 (рис. 9), иммерсионные жидкости, минералы, микроскопические препараты, агатовая ступка, предметные и покровные стекла, минералогическая игла.

Проведение исследования. 1. Готовят иммерсионный препарат исследуемого вещества, для чего минерал измельчают в яшмовой ступке до такой тонкости, чтобы при растирании приготовленного порошка между пальцами не чувствовалось крупинки. Крупность зерен должна составлять 0,05–0,2 мм. Если исследуемое вещество имеет мелкокристаллическое строение, его измельчают до крупности гораздо меньшей, чем оптимум, так как необходимо, чтобы исследуемые зерна представляли собой не агрегаты, а монокристаллы.

Измельченную пробу шпателем или кончиком лезвия безопасной бритвы помещают на чистое и обезжиренное предметное стекло в незначительном количестве так, чтобы частицы лежали изолированно друг от друга. Препарат прикрывают чистым обезжиренным покровным стеклом, удерживая его за уголки, чтобы не загрязнить покровное стекло. Затем из набора иммерсионных жидкостей берут один из флакончиков и стеклянной пробкой наносят каплю жидкости на предметное стекло у самого края покровного стекла. Вследствие

капиллярности жидкость быстро растекается под покровным стеклом, смачивая порошок. Для равномерного растекания последнего карандашной резинкой слегка надавливают на покровное стекло, передвигая его на небольшое расстояние и тем самым раздвигая зерна порошка. Препарат помещают на столик микроскопа после проверки и настройки последнего и при увеличении (окуляр 5× или 8×, объектив 20× или 40×) наблюдают контакт исследуемого минерала с иммерсионной жидкостью.

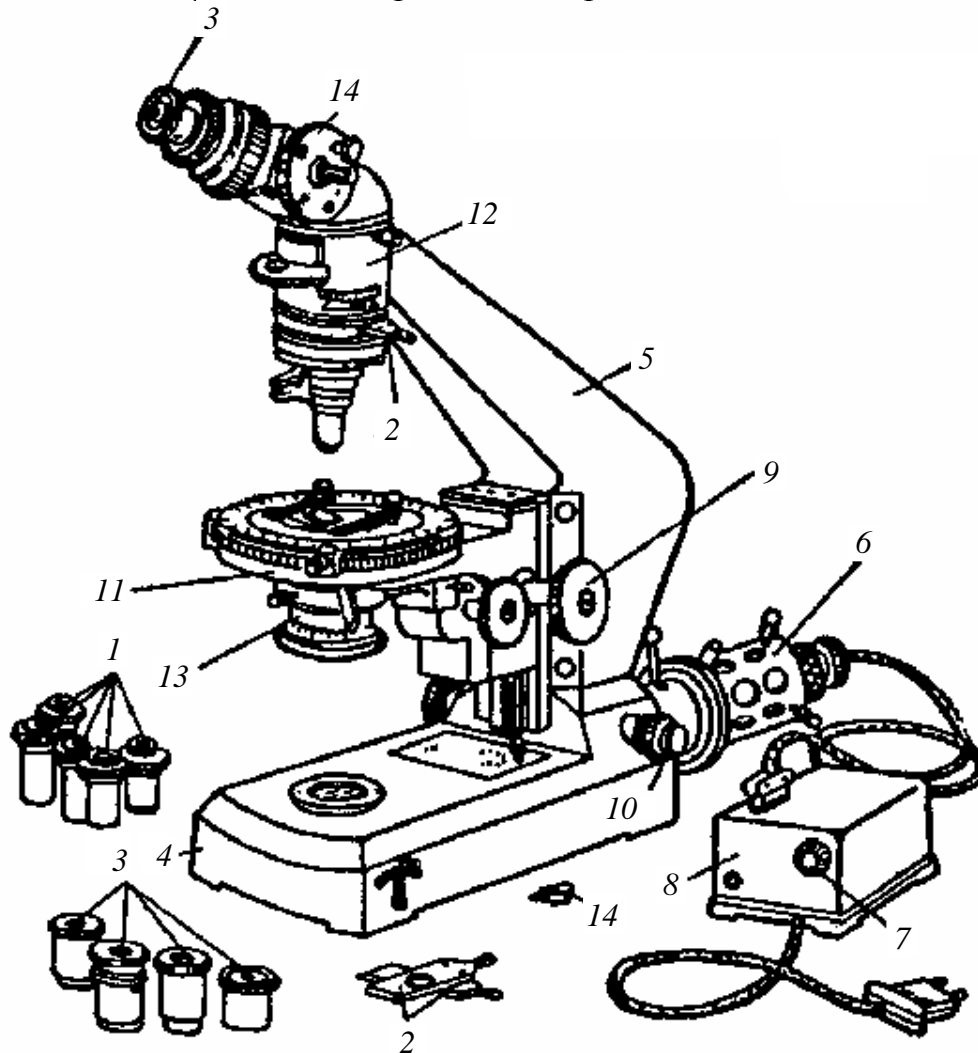


Рис. 9. Общий вид поляризационного микроскопа МИН-8:

1 – объективы; 2 – компенсационные пластинки; 3 – окуляры; 4 – основание прибора; 5 – тубусодержатель; 6 – фонарь; 7 – ручка трансформатора для регулирования накала лампы; 8 – трансформатор; 9 – маховички грубой подачи; 10 – барабанчики микромеханизма; 11 – столик микроскопа; 12 – тубус микроскопа; 13 – оправа поляризатора; 14 – барашек для включения конденсора

Исследования необходимо проводить оперативно во избежание испарения иммерсионной жидкости.

2. До введения жидкости проверяют микроскоп и устанавливают его в рабочее положение. Смотрят, выключены ли линзы Бертрана и Лазо, а также анализатор, открывают диафрагму, настраивают правильное освещение. Закрепляют препарат на предметном столике, вставляют объектив и проверяют фокусировку. Фокусировку объективов с увеличением 40× и 60× во избежание раздавливания препарата объективом осуществляют следующим образом: осторожно, наблюдая сбоку, винтом микропередачи опускают тубус до соприкосновения объектива с покровным стеклом препарата, а затем, поднимая тубус, устанавливают изображение.

Соблюдать следующие правила работы с микроскопом:

- вынутые объективы и окуляры не класть набок, их необходимо ставить вертикально;
- не развинчивать объективы и окуляры;
- для протирания наружных поверхностей стекол окуляров и объективов использовать замшу и чистую вату.

3. Отработать методику определения оптических свойств на примере галита (каменная соль, NaCl). Приготовленный препарат помещают в жидкость № 85 с показателем преломления 1,698. Корректируют показатель преломления на температуру помещения (23°C), т. е. $1,698 + 3 \cdot 0,006 = 1,6998$. Если показатели светопреломления минерала и жидкости не равны, то на контакте наблюдается светлая полоска – линия Бекке. При медленном поднятии тубуса микроскопа на себя видно, что полоска Бекке перемещается на жидкость, т. е. на среду с большим показателем светопреломления, чем у минерала. Обозначив номер минерала буквой X, записывают номер жидкости >X.

В этом случае получают следующие косвенные характеристики: минерал имеет зеленоватую окраску, рельеф очень слабый.

Готовят новый препарат и берут жидкость № 12 с $N = 1,46$, корректируют $1,46 + 0,0004 \cdot 3 = 1,4612$.

Полоска Бекке теперь перемещается на минерал, т. е. $1,6998 > X > 1,4612$.

Косвенные характеристики для данного определения: минерал имеет буроватую окраску, рельеф резкий.

Путем поочередного исследования жидкостей № 42, 39, 37 находят, что для жидкости № 39, имеющей скорректированный показатель преломления 1,5442, линия Бекке не наблюдается, имеется очень слабый рельеф, минерал как бы растворился в жидкости. Таким образом, исследуемый минерал имеет $N = 1,544$.

4. Обработку результатов исследования и оформления работы произвести в соответствии с табл. 5.

Результаты исследования оптических свойств минералов

| № измерения | № иммерсионной жидкости | Показатель преломления иммерсионной жидкости | Температура, °С | Скорректированный показатель преломления | Характер движения линии Бекке и столика микроскопа | Характер рельефа | Цвет минерала | Форма кристалла | Исследуемый минерал |
|-------------|-------------------------|--|-----------------|--|--|------------------|---------------|-----------------|---------------------|
| 1 | 85 42 39 37 | | | | | | | | Галит |

Контрольные вопросы

1. От чего зависит показатель преломления кристаллических тел? 2. Какими свойствами определяются перспективы применения кристаллов в оптических устройствах? 3. Прямые и косвенные методы измерения показателя преломления. 4. Суть иммерсионного метода измерения показателя преломления изотропных тел.

Литература

1. Стойбер, Р. Ю. Определение кристаллов под микроскопом / Р. Ю. Стойбер, С. Морзе. – М.: Мир, 1974. – С. 49–52.
2. Рябцев, Н. Г. Материалы квантовой электроники / Н. Г. Рябцев. – М.: Советское радио, 1972. – 382 с.
3. Лось, М. М. Кристаллография и минералогия / М. М. Лось. – Новочеркасск: НПИ, 1986. – С. 70–72.
4. Шарай, В. Н. Пособие к лабораторным работам по курсу минералогии и петрографии / В. Н. Шарай. – Минск: Вышэйшая школа, 1964. – 148 с.
5. Сахарова, М. С. Иммерсионный метод минералогических исследований / М. С. Сахарова, Ю. А. Черкасов. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 86 с.
6. Торопов, Н. А. Лабораторный практикум по минералогии / Н. А. Торопов, Л. Н. Булак. – Л.: Стройиздат, 1969. – 240 с.
7. Торопов, Н. А. Кристаллография и минералогия / Н. А. Торопов, Л. Н. Булак. – Л.: Стройиздат, 1972. – 504 с.

8. Бондарев, В. П. Основы минералогии и кристаллографии с элементами петрографии / В. П. Бондарев. – М.: Высшая школа, 1986. – 287 с.

Лабораторная работа № 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ

Цель работы: ознакомление с методами получения сверхмалых частиц керамических материалов и методами экспериментальной оценки величины их удельной поверхности.

Теоретические сведения

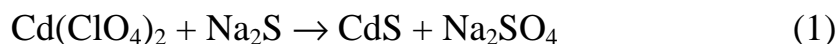
Физико-химические свойства твердых полупроводников и металлов предполагаются обычно независимыми от их размеров. Однако такое предположение справедливо лишь до размеров твердых тел порядка 10 нм. Ниже этих размеров многие свойства полупроводниковых и металлических частиц существенно отличаются от свойств макроскопических объектов. В молекулярных кристаллах энергия межмолекулярных взаимодействий гораздо меньше энергии внутримолекулярных связей и свойства макроскопических твердых тел определяются свойствами ансамбля слабо возмущенных индивидуальных молекул. Эти возмущения распространяются лишь на ближайших соседей, и электронные свойства молекулярных кристаллов обычно не зависят от размеров кристаллов.

В металлах и полупроводниках энергия межмолекулярных взаимодействий столь велика, что макроскопический кристалл можно рассматривать уже как одну большую молекулу. Электронное возбуждение полупроводниковых кристаллов приводит к образованию слабосвязанной электронно-дырочной пары. Область делокализации такой пары (радиус Бора экситона, d_B) для полупроводников во много раз превосходит постоянную кристаллической решетки. При уменьшении размеров кристаллов до размеров, сопоставимых с боровским радиусом экситона, начинают меняться электронные характеристики. Ярким примером таких изменений является голубой сдвиг экситонной полосы поглощения полупроводникового кристалла при уменьшении его размера. Для наиболее изученного полупроводникового материала CdS голубой сдвиг экситонной полосы поглощения наблюдается начиная с размеров 5–

6 нм. Интенсивные исследования физико-химических свойств сверхмалых кристаллов полупроводников, ведущиеся на протяжении последнего десятилетия, обнаружили большое число и других необычных характеристик: зависимость радиационного времени жизни электронного возбуждения, температуры плавления, давления, необходимого для перестройки кристаллической структуры, характера кинетики химических процессов на поверхности наночастиц от их размера. К настоящему времени синтезированы и исследованы наночастицы ZnO, Fe₂O₃, SiO₂, MoS₂, CdS, HgS, CaP, Cd₂P₂, BiI₃, PbI₂ и др. Широки возможные области использования полупроводниковых наночастиц: сенсоры и системы запасаения световой энергии, электроника и фотодетоксикация сточных вод, нелинейная оптика и катализ, литография и лазеры.

Необычные физико-химические свойства наночастиц обусловлены тремя основными причинами. Во-первых, размер наночастиц сопоставим с борновским радиусом экситонов в полупроводниках. Это определяет оптические, люминесцентные и редокс-свойства наночастиц. Во-вторых, для наночастиц доля атомов, оказавшихся на поверхности, составляет значительную часть общего числа их атомов. Так, для нанокристалла CdS размера примерно 5 нм около 15% атомов расположено на поверхности наночастицы. Поверхностные атомы вносят большой вклад в термодинамические характеристики твердых тел и для наночастиц в значительной степени определяют структурные переходы и температуру плавления. И, наконец, собственный размер наночастиц сопоставим с размерами молекул. Это определяет специфику кинетики химических процессов на поверхности наночастиц.

Методы синтеза наночастиц. Самый простой и наиболее часто используемый способ получения полупроводниковых наночастиц состоит в их синтезе из исходных реагентов в растворе путем прерывания реакции в определенный момент времени. Так, например, наночастицы CdS можно синтезировать путем смешения растворов Cd(ClO₄)₂ и Na₂S:



Рост наночастиц CdS в ходе реакции прерывают путем скачкообразного увеличения pH раствора.

Большинство коллоидных растворов обладает, к сожалению, незначительной устойчивостью к коагуляции и большой дисперсией размеров наночастиц. Избежать коагуляции наночастиц позволяет пассивация их поверхности при помощи гидроксильных ионов, аминов или аммония. Другим способом стабилизации коллоидных растворов наночастиц является покрытие их поверхности полифосфатами или тиолами.

Полупроводниковые наночастицы слоистых материалов MoS_2 , WS_2 удается получить ультразвуковой обработкой или многократным повторением процедуры растворения – выпаривания в роторном испарителе дисперсии крупных частиц. Наночастицы небольших фиксированных размеров (около 1 нм) можно получить путем использования внутренних полостей цеолитов для ограничения роста размеров наночастиц в ходе их синтеза. Наночастицы можно получать путем импульсного лазерного испарения металлов в камере, содержащей необходимое количество газа-реагента и контролируемой конденсацией наночастиц на подложке. Схематически установка синтеза наночастиц показана на рис. 1. В ходе диффузии атомов металла от мишени до подложки происходит реакция металла с газом и образование требуемого соединения (например, оксида в случае O_2 , нитрида в случае N_2 или NH_3 , карбида в случае CH_4 и т. д.).

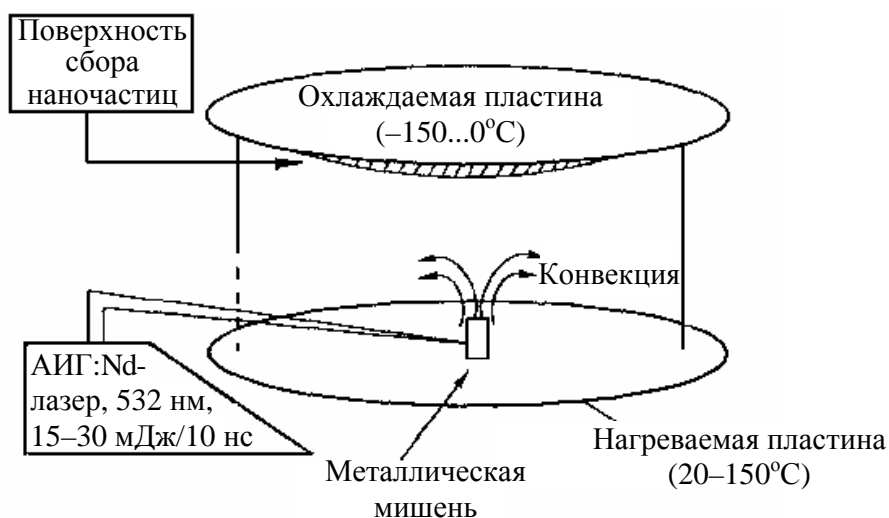


Рис. 1. Схематический вид установки синтеза наночастиц методом лазерного испарения металлов

Путем изменения состава газа и варьирования температурного градиента в камере можно получать наночастицы контролируемого элементного состава и размера. Необычные свойства полупроводниковых наночастиц позволяют предположить перспективным их использование в ряде областей науки и техники, в частности в области фотокатализа.

Другим обширным классом материалов, для которых отмечена тесная взаимосвязь электрофизических свойств и размеров частиц порошка, являются ферриты общей формулы $(Me_2^{k+}O_k^{2-})_{m/2}(Fe_2O_3)_n$, где Me – характеристический металл, k – его валентность, m и n – целые числа.

Наиболее отчетливо эта связь проявляется при использовании ферритов в качестве носителей магнитной записи. Для этих целей используют порошки γ -оксида железа Fe_2O_3 , феррита кобальта, гексаферрита бария. Предпочтительнее применение порошков игольчатой формы с длиной 0,2–0,5 мкм и отношением длины к диаметру $l/d = 6–10$. В основе теоретических представлений о порошках для магнитной записи лежит тезис об их однодоменности. Критический размер однодоменности зерен, например гексаферрита бария, составляет 1,3 мкм.

Способы получения гексаферрита бария субмикронных размеров. Гидротермальный способ. Гексаферрит бария и другие магнитотвердые ферриты типа магнетоплюмбитов широко применяются в качестве материалов постоянных магнитов.

Особую актуальность гексаферрит бария $BaFe_{12}O_{19}$ получил с появлением нового способа записи с перпендикулярным намагничиванием. Особенность этого материала – легкость намагничивания в направлении оси Z , перпендикулярной плоскости кристалла. В этом случае для реализации записи с перпендикулярным намагничиванием частицы располагаются параллельно плоскости носителя. Используют металлосодержащий порошковый носитель и традиционную лаковую технологию. Особенностью порошка гексаферрита бария является трудная диспергируемость, поэтому получение мелкодисперсных порошков является актуальной задачей.

При гидротермальном способе приготовления $BaFe_{12}O_{19}$ дисперсия Fe_2O_3 , $Fe(OH)_3$ или гетита нагревается несколько часов в водном растворе $Ba(OH)_2$ выше точки кипения и ниже критической температуры воды ($374^\circ C$) в автоклаве. Таким методом получают

пластинчатые частицы около 0,5–2,0 мкм при температуре 150–300°C. Установлено, что на первой стадии в автоклаве формируется предшественник гексаферрита бария в виде крупных аморфных частиц гексагональной формы. На второй стадии проводят термическую обработку предшественника при 700–1000°C в течение часа. При этом происходит кристаллизация частиц с уменьшением их размера до 0,5–0,05 мкм, и получают не спекшиеся, а отдельные частицы. Отмечается зависимость размера частиц получаемого $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ от аналогичного параметра исходных компонентов.

Толщину пластинчатых частиц $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в автоклавном методе можно варьировать путем введения добавок, например соединений кремния. Уменьшение размера частиц предполагается проводить введением ПАВ. Нетрадиционным для гидротермального способа является использование в качестве исходных компонентов $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и NaFeO_2 . Процесс протекает по уравнению



Поскольку NaFeO_2 хорошо растворим в воде, то это позволяет существенно повысить выход продукта. Введение Na_2SO_4 позволяет существенно улучшить грансостав порошка (однородность по размеру частиц).

Замена NaFeO_2 на KFeO_2 , который отличается большей реакционной способностью, позволяет получить порошок гексаферрита бария с размером частиц менее 0,1 мкм.

Основным преимуществом гидротермального метода является получение при низких температурах (200–300°C) тонкодисперсных, однородных по размерам порошков с высоким коэффициентом анизотропии формы.

Порядок получения порошка $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ для магнитной записи гидротермальным методом:

- соли (хлориды, нитраты) Fe, Ba, Ni, Co переводят в водный раствор, причем берут избыточное количество бария по сравнению со стехиометрическим;

- щелочным раствором, содержащим избыточное количество ОН-ионов по отношению к катионам металлов, проводят соосаждение;

- образовавшуюся суспензию помещают в автоклав и нагревают при 180–300°C в течение нескольких часов;

– полученный порошок $BaFe_{12}O_{19}$ промывают, сушат и в случае необходимости прокаливают при $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ с целью улучшения магнитных свойств.

Наиболее критичными параметрами являются: концентрации Na^+ и Ba^{2+} , температура проведения реакции, присутствие добавок:

– избыток Ba^{2+} приводит к образованию $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и способствует процессу зародышеобразования;

– повышение температуры или уменьшение концентрации $NaOH$ приводит к росту размера частиц;

– увеличение концентрации $NaOH$ при 300°C дает лучшую однородность размеров частиц;

– присутствие в материале добавок Ni и Co значительно увеличивает удельную поверхность.

Недостатком гидротермального метода является проведение процесса в две стадии, а именно необходимость термообработки при $800\text{--}900^\circ\text{C}$, которая приводит к укрупнению частиц, а иногда и их спеканию. Кроме этого необходимо в узком диапазоне поддерживать целый ряд параметров: температуру, давление, соотношение и концентрацию компонентов, виды отмывок и температуру обработки на второй стадии.

Получение порошка $BaFe_{12}O_{19}$ стеклокерамическим способом. Схема приготовления порошка методом стеклокерамической технологии может быть следующей:

– смешение исходных компонентов (исходными компонентами служат оксиды или легко разлагающиеся соли соответствующих металлов (Ba , Fe , Co , Ti));

– плавление смеси при $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$ (индукционные печи);

– быстрое охлаждение расплава – закалка ($V \approx 105^\circ\text{C}/\text{с}$) для перехода в аморфное состояние;

– нагревание аморфного материала при $700\text{--}900^\circ\text{C}$ для кристаллизации частиц феррита бария;

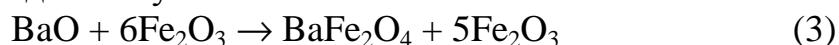
– выделение кристаллического порошка из стеклообразной матрицы обработкой матрицы в кислоте;

– промывка и сушка порошка.

Быстрое охлаждение расплава достигается путем выливания расплава из тигля в виде капель между двумя металлическими цилиндрами, которые давят друг на друга и очень быстро вращаются в противоположных направлениях.

Расплав превращается в стеклянные хлопья толщиной 0,1 мм. При 700–950°C происходит кристаллизация частиц $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, протекающая во времени. Чем тоньше хлопья, тем однороднее по размерам получают продукт. Так как частицы порошка кристаллизуются, не находясь в непосредственном контакте друг с другом, то получается незначительно агломерированный, не подвергающийся спеканию порошок после выщелачивания в растворе уксусной кислоты.

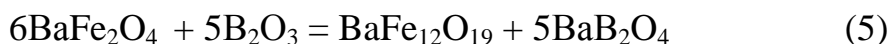
Механизм кристаллизации $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ этим методом можно представить в две стадии. В отличие от классической технологии, где на первой стадии получается



и процесс образования $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ происходит в условиях избытка Fe_2O_3 , по стеклокерамической технологии имеет место избыток BaO , который превращает весь Fe_2O_3 в BaFe_2O_4 по реакции



Дальнейшее образование $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ возможно по реакции



Таким образом, B_2O_3 не только играет роль стеклообразующего компонента, но и является реагентом в образовании основной фазы.

С целью ускорения процесса кристаллизации предложено вводить небольшие количества (до 1%) добавок, являющихся катализатором процесса зародышеобразования, например оксид висмута. В этом случае термообработка проводится в две стадии в интервале 520–870°C.

Морфологические характеристики порошка (размер частиц, коэффициент анизотропии формы, распределение частиц по размерам) – самое главное для его применения в магнитной записи. Важными факторами, определяющими эти характеристики, являются температура, время процесса термообработки. Коэффициент анизотропии формы можно регулировать путем изменения температуры и соотношения исходных реагентов, предпочтительнее избыток BaO . Существенное влияние на размер частиц $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ оказывает скорость закалки расплава и его вязкость. Установлено, что добавки SiO_2 , Al_2O_3 , GeO_2 являются наиболее эффективными с точки зрения уменьшения размеров частиц и улучшения их однородности. Функцию

зародышеобразования хорошо выполняют небольшие количества платины и золота. Операцию измельчения ферритного порошка для уничтожения агломератов предлагается проводить из стеклообразной фазы перед операцией выделения. Тогда кристаллы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ остаются защищенными стеклофазой и не подвергаются истиранию. Это, пожалуй, единственный метод, который позволяет воспроизводимо контролировать толщину частиц гексаферрита бария.

Способ соосаждения солей. Традиционным керамическим методом, который состоит в обжиге смеси гранулированных BaCO_3 и F_2O_3 при 1200–1300°C во вращающихся трубчатых печах, можно получить крупнозернистые порошки гексаферрита бария, которые обязательно нужно дополнительно измельчать, чтобы получить размер частиц около 1 мкм. Они не подходят для магнитной записи из-за широкого распределения по размерам, крупнозернистости и низкой характеристики распределения по полям перемагничивания.

Методом соосаждения можно получать тонкодисперсные (<0,1 мкм) порошки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. В соответствии с этим процессом водные растворы BaCl_2 или FeCl_3 добавляются в избыток водного раствора NaOH или Na_2CO_3 . Затем соосажденный продукт фильтруют, промывают, сушат и обжигают.

Несмотря на сравнительно низкую температуру обжига (760–900°C), продукт, полученный методом соосаждения, является высокоагломерированным или частично спеченным и требует осторожного измельчения. Есть проблемы с фильтрацией и промывкой таких порошков. Положительным моментом является возможность введения при соосаждении легирующих добавок. На размер частиц порошка большее влияние оказывает температура обжига, чем время. Итак, метод соосаждения требует в отдельных случаях оптимизации следующих параметров: значения pH, молярного соотношения используемых солей, температур растворов, длительности старения осадков и т. д. Порошки, полученные методом соосаждения, не содержат напряжений деформации и других видов высокотемпературных дефектов, что и составляет одно из важнейших преимуществ этого метода.

Органометаллический способ. Данный метод можно рассматривать как средство к достижению наиболее высокой степени гомогенности в распределении исходных компонентов, являющемуся одной из важнейших задач твердофазной технологии.

Известно, что твердофазная реакция протекает до конца и в кратчайшие сроки, если смесь исходных компонентов однородна на атомарном уровне.

Способ основан на образовании комплексных соединений металлов в концентрированных растворах органических кислот. В качестве исходных компонентов используют соли BaCO_3 и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Стехиометрическое количество соли железа растворяют в дистиллированной воде и количественно осаждают в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ концентрированным раствором аммиака. Осадок промывают водой до $\text{pH} = 6$ и растворяют в теплом растворе концентрированной лимонной кислоты, затем медленно вводят BaCO_3 . Для увеличения вязкости раствора и образования длинноцепочечных полимеров добавляют этиленгликоль. Желатинизация раствора происходит при термообработке ($260\text{--}300^\circ\text{C}$), а удаление органических компонентов – при 450°C . Образование $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ протекает при $700\text{--}900^\circ\text{C}$. Метод позволяет получать частицы с размером менее $0,1\ \mu\text{м}$ ($60\ \text{нм}$) и с очень узким разделением по размерам. Преимущество метода – отпадает необходимость в удалении стеклофазы, твердой органической фазы, щелочных металлов. Но реализация способа сдерживается необходимостью сжигания органической матрицы, утилизации отходящих газов, невысоким выходом продукта. Многоступенчатая термообработка будет приводить к укрупнению частиц.

Синтез из расплава солей. Сущность метода состоит в том, что оксиды железа вводят в расплавленный BaCl_2 при $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ в присутствии следов кислорода или смесь BaCO_3 и гетита вводят в расплав соли щелочного металла. Образовавшийся феррит извлекают растворением охлажденного расплава в воде. Размер частиц $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ составляет приблизительно $1\ \mu\text{м}$. Кроме хлоридов для получения ферритов бария можно использовать и сульфаты щелочных металлов.

Недостаток способа, сдерживающий его промышленное применение, – сравнительно высокие температуры, откуда вытекают неизбежные трудности: рост размеров частиц и ухудшение их однородности.

Принцип ультразвукового распыления многокомпонентных растворов с последующим пиролизом. Наиболее перспективной для получения частиц с диаметром $10\text{--}30\ \text{нм}$ является технология синтеза с применением аэрозольного распыления растворов с

последующим пиролизом. Преимущество метода в том, что исходные компоненты, находящиеся первоначально в гомогенном жидком растворе, переходят затем в твердое состояние в ограниченном объеме капли аэрозоля, которая имеет размеры 2–5 мкм. Испарение растворителя достигается за 1–2 с, компоненты равномерно распределяются на атомарном уровне.

Принцип образования аэрозоля при помощи ультразвука состоит в том, что, когда пучок ультразвука достаточной интенсивности подают на границу раздела газ – жидкость, образуется за счет разрежения гейзер, высота которого является функцией акустической интенсивности, и средний диаметр капель аэрозоля зависит от ультразвуковой частоты. В качестве переносчика образовавшегося аэрозоля используют воздух или инертный газ. Единственное требование к газу – совместимость с протекающей реакцией. Исходными компонентами в данном методе являются те же растворы, что и при органометаллическом методе, т. е. растворы характеристических металлов и железа в органических кислотах. Аэрозоль, получаемый в зоне распыления, переносится газом через кварцевую трубку в зону пиролиза, представляющую собой электропечь длиной 50 см, что позволяет исходному продукту трансформироваться в оксид. У выхода печи образуется смесь твердых частиц, взвешенных в газе. Для разделения составляющих данной дисперсионной системы используется электрический фильтр. Это трубка из нержавеющей стали, в центре которой подвешена вольфрамовая нить. На вольфрамовую нить $d = 0,01$ мм от источника высокого напряжения подается $V = 5–7$ кВ. Сильное электрическое поле уменьшает энергию выхода электронов, благодаря этому кислород воздуха ионизируется и сообщает твердым частицам отрицательный заряд, и те собираются на коллекторе прямой полярности. Система коллектора поддерживается в течение всего эксперимента при $T > 100^{\circ}\text{C}$ с помощью нагревательной системы во избежание конденсации пара. Порошок собирается с поверхности вольфрамовой нити после отключения высоковольтного напряжения.

Определение удельной поверхности порошков. Наиболее совершенными по точности и разрешающей способности являются адсорбционные методы – по адсорбции азота, бензола; хроматографический – по тепловой десорбции газов (азота, гелия,

аргона и др.); по теплотам смачивания – адсорбция паров воды и др. Уравнение, выражающее соотношение между количеством адсорбированного газа и давлением или относительным давлением при постоянной температуре, называется изотермой адсорбции.

Несмотря на то что было предложено большое число уравнений, описывающих изотерму адсорбции, уравнение БЭТ (Брунауэр, Эмметт, Теллер) сохраняет свою практическую пользу уже в течение многих лет.

Уравнение БЭТ записывается в виде:

$$\frac{p}{v_a(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)p}{v_m c p_0}, \quad (6)$$

где v_a – количество адсорбированного пара (адсорбата) при равновесном давлении p , моль адсорбата на 1 г адсорбента; p_0 – давление насыщенного пара при выбранной температуре; v_m – емкость монослоя на поверхности, т. е. число молей адсорбата в расчете на 1 г адсорбента, требуемое для покрытия всей поверхности плотным монослоем адсорбированных молекул; c – константа, является функцией теплоты адсорбции и зависит от химической природы поверхности.

Если построить график зависимости величины $p/v(p_0 - p)$, откладываемой на оси ординат, от относительного давления p/p_0 , нанесенного на ось абсцисс, то получится прямая линия, имеющая наклон

$(c - 1) / v_m c$ и отсекающая отрезок на оси ординат, равный $1/v_m c$.

Если обозначить $i = \frac{1}{v_m c}$; $S = \frac{c-1}{v_m c}$; $v_m = \frac{1}{S+i}$; $c = \frac{S}{i} + 1$, то,

определив величину v_m , можно рассчитать

$$S = v_m a_m N \cdot 10^{-20}, \quad (7)$$

где S – удельная поверхность, определяемая методом БЭТ, м²/г; a_m – площадка, занимаемая отдельной адсорбированной молекулой на поверхности, Å²; N – число Авогадро, равное $6,023 \cdot 10^{23}$.

Для оценки удельной поверхности можно использовать и результаты электронно-микроскопического анализа. По известным размерам частиц порошка определяется средний по поверхности диаметр $d_{cp} = \Sigma n_i d_i^3 / \Sigma n_i d_i^2$, где n_i и d_i – соответственно количество и диаметры частиц i -х размеров.

Между $d_{\text{ср}}$, мкм, и S установлено эмпирическое соотношение

$$d_{\text{ср}} = 6/\gamma_0 S, \quad (8)$$

где γ_0 – удельная масса материала, г/см³. Формула справедлива для дисперсности порошков $S \leq 10$ м²/г.

Наибольшее распространение при измерении удельной поверхности грубодисперсных порошков имеет метод воздухопроницаемости, осуществляемый с помощью приборов ПСХ-2, ПСХ-4. Метод прост, является экспресс-методом, но имеет низкую разрешающую способность.

Вышеуказанные приборы обеспечивают диапазон измерения $S_{\text{уд}}$ от 0,15 до 1,2 м²/г. Функциональная схема приведена на рис. 2.

Навеску порошка помещают в кювету прибора и уплотняют плунжером под прессом при удельном давлении около 9,8 МПа. Удаляют плунжер из кюветы, открывают кран и посредством груши создают разрежение под слоем порошка. Разрежение должно быть таким, чтобы жидкость в манометре поднялась до уровня верхней колбы прибора. Закрывают кран и определяют по секундомеру время прохождения мениска жидкости в манометре между рисками. Измеряют высоту воздуха в манометре и по измеренной температуре воздуха и высоте слоя порошка h находят в таблице паспорта к прибору значение величины M .

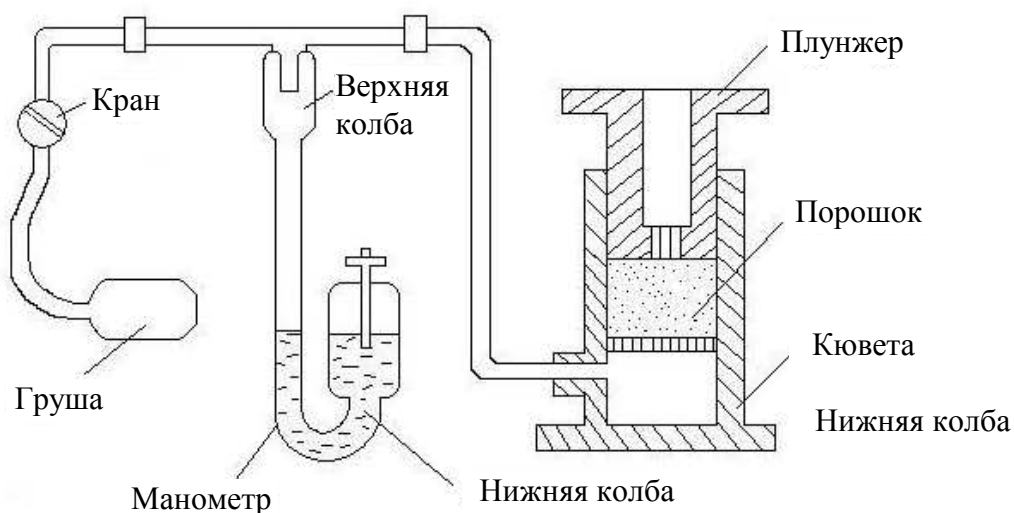


Рис. 2. Схема прибора определения удельной поверхности методом воздухопроницаемости

Удельную поверхность вычисляют по формуле

$$S_{\text{уд}} = \frac{KM\sqrt{\tau}}{m}, \quad (9)$$

где K – константа прибора; M – полуэмпирический коэффициент; τ – время прохождения мениска жидкости между двумя рисками, с; m – масса порошка, г.

Недостатком адсорбционных методов, а также самого простого – по воздухопроницаемости – является необходимость использования специальной аппаратуры, иногда вакуумной. При адсорбции каких-либо специфических ионов или молекул из раствора (водного либо органического) требуется более простое оборудование и такие методы, как правило, более удобны для текущей работы.

Исходя из этих соображений в данной работе в качестве метода оценки величины удельной поверхности керамических порошков выбран метод определения удельной поверхности по адсорбции фенола из раствора в гептане.

Суть метода: точную навеску предварительно высушенного и дезагрегированного порошка смешивают с раствором фенола в гептане и выдерживают до установления адсорбционного равновесия. Изменение концентрации фенола оценивают с помощью жидкостного интерферометра по градуировочному графику, выражающему зависимость показателя преломления раствора от его концентрации.

Порядок выполнения работы

Техника безопасности. При работе с раствором фенола в гептане соблюдать осторожность. Все операции, связанные с заполнением колбочек раствором, фильтрацией проб, измерения на ЛИР-2 проводить в вытяжном шкафу!

Приборы, посуда и реактивы: сито с сеткой № 014 К по ГОСТ 3584-73, кисть для протирки через сито, интерферометр ЛИР-2, набор колбочек объемом 25–50 см³ с притертыми пробками, пробирки на 25 см² с притертыми пробками, фильтры (белая или синяя лента), воронки стеклянные для фильтрования, аппарат для встряхивания, держатель пробирок, рабочий раствор

фенола в гептане концентраций 120–150 ммоль/л, гептан нормальный эталонный по ГОСТ 25828-83, перегнанный при температуре его кипения (98,4°C).

Перед началом работы ознакомиться с правилами работы на ЛИР-2 согласно техническому описанию и инструкции по эксплуатации.

Проведение анализа. 0,5–5,0 порошка (феррита, пьезокерамики, SiO₂ в зависимости от величины удельной поверхности), предварительно просеянного через сито с сеткой № 014 К по ГОСТ 3584-73 и высушенного при 105°C до постоянной массы, взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г в бюксе с притертой пробкой, приливают с помощью сухого цилиндра 10 мл рабочего раствора фенола в *n*-гептане, закрывают и перемешивают в течение 1 ч в аппарате для встряхивания. По истечении этого времени дают пробе отстояться 5–10 мин, и осветленный раствор быстро филь-труют в пробирку, которую затем закрывают притертой пробкой. Величину начальной и конечной концентрации фенола в растворе определяют с помощью жидкостного интерферометра, раствором сравнения является чистый гептан.

Удельную поверхность S , м²/г, вычисляют по формуле

$$S = \frac{\Delta C \cdot 10 \cdot 26 \cdot 10^{-16} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-4}}{m \cdot 1000} = \frac{\Delta C}{m} \cdot 1,5652, \quad (10)$$

где ΔC – изменение концентрации фенола в растворе в результате адсорбции, ммоль/дм³; 10 – объем раствора, см³; 26·10⁻¹⁶ – площадь, занимаемая одной молекулой фенола на поверхности порошка, см²; 6,023·10²³ – число Авогадро, моль⁻¹; 10⁻³ – коэффициент пересчета ммоль/дм³ в моль/дм³; 10⁻⁴ – коэффициент пересчета см² в м²; m – масса навески, г; 1000 – пересчет см³ в дм³. Зная удельную массу материала, величину S , можно по формуле (3) оценить величину $d_{\text{ср}}$.

Контрольные вопросы

1. С чем связан интерес исследователей, изучающих физико-химические основы получения наночастиц? 2. Принципы, лежащие в основе получения наночастиц полупроводниковых материалов.

3. Методы получения ферритных порошков субмикронных размеров. 4. Существующие методы оценки структурно-адсорбционных характеристик керамических порошков.

Литература

1. Хайрутдинов, Р. Ф. Физико-химия нанокристаллических полупроводниковых материалов / Р. Ф. Хайрутдинов // Коллоидный журнал. – 1997. – Т. 59. – № 5. – С. 581–595.

2. Поляков, А. А. Технология керамических радиоэлектронных материалов / А. А. Поляков. – М.: Радио и связь, 1989. – 200 с.

3. Летюк, Л. М. Технология производства материалов магнитоэлектроники: учебник для вузов / Л. М. Летюк [и др.]. – М.: Металлургия, 1994. – 416 с.

4. Левин, Б. Б. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов / Б. Б. Левин, Ю. Д. Третьяков, Л. М. Летюк. – М.: Металлургия, 1979. – 472 с.

Лабораторная работа № 5 СИНТЕЗ КАЛИЙ-ТИТАНИЛ ФОСФАТА KTiOPO_4

Цель работы: ознакомление с некоторыми физическими основами модуляции оптического излучения, свойствами и методами выращивания монокристаллов для модуляторов на примере калий-титанил фосфата.

Теоретические сведения

Некоторые физические основы модуляции оптического излучения. Перспективы дальнейшего расширения областей применения лазеров во многом зависят от разработки эффективных методов и устройств управления лазерным излучением. Это целенаправленный процесс изменения основных свойств излучения: амплитуды, частоты, фазы и поляризации, называемый модуляцией. В соответствии с перечисленными управляемыми свойствами различают четыре типа модуляции: амплитудную, частотную, фазовую и поляризационную. Кроме этого различают модуляцию внешнюю и внутреннюю. Внутренняя модуляция – это воздействие на параметры самого квантового генератора, т. е. управление процессом генерации. Внешняя модуляция – это модуляция излучения, покинувшего квантовый генератор. Поскольку регистрация излучения, модулированного по частоте, фазе и поляризации, сопряжена с определенными техническими трудностями, на практике все виды модуляции преобразуют в амплитудную либо непосредственно в модуляторе, либо с помощью специальных устройств.

Распространение плоской монохроматической волны в изотропной среде описывается выражением

$$A = A_0 \cos \left(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} nl \right) e^{-\alpha l}, \quad (1)$$

где A – амплитуда электрического вектора электромагнитной волны; A_0 – начальная амплитуда электрического вектора при вхождении волны в среду; ω – циклическая частота излучения; t – время; λ – длина волны; n – коэффициент преломления среды; l –

длина оптического пути в среде; z – коэффициент поглощения.

Из уравнения (1) видно, что модуляция может быть осуществлена путем управления одним из следующих параметров: n , l или z . Изменение оптической длины и коэффициент поглощения используются главным образом при управлении генерацией оптических квантовых генераторов. Наибольшее значение для всех видов модуляции имеют методы управления коэффициентом преломления, основанные на электрооптических эффектах зависимости коэффициента преломления от напряженности электрического поля E , приложенного к среде.

Электрооптический эффект в общем виде может быть описан выражением

$$\Delta \frac{1}{n^2} = rE + RE^2, \quad (2)$$

где r – линейный электрооптический коэффициент; R – квадратичный электрооптический коэффициент. В твердых телах

линейное изменение n в зависимости от E называют эффектом Погкельса, а квадратичную зависимость n от E – эффектом Керра.

Большинство кристаллов оптически анизотропны, поэтому оптические свойства среды в общем случае характеризуют тремя коэффициентами преломления: n_x , n_y и n_z . Вследствие анизотропии в кристаллах наблюдается двойное лучепреломление: луч света разбивается на два луча, которые имеют различные скорости распространения в кристалле в одном направлении, т. е. характеризуются различными коэффициентами преломления.

Поскольку скорости распространения этих лучей различны, то возникает разность фаз φ , равная:

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} l (n_1 - n_2) = \frac{2\pi}{\lambda} l B_{12}, \quad (3)$$

где l – толщина кристалла; n_1 и n_2 – коэффициенты преломления обоих лучей; $B_{12} = (n_1 - n_2)$ – двупреломление кристалла в данном его положении по отношению к исходному световому лучу.

Выбрав кристаллографическую систему координат, с помощью коэффициентов преломления n_x , n_y и n_z можно построить некоторую поверхность второго порядка:

$$\left(\frac{x}{n_x}\right)^2 + \left(\frac{y}{n_y}\right)^2 + \left(\frac{z}{n_z}\right)^2 = 1. \quad (4)$$

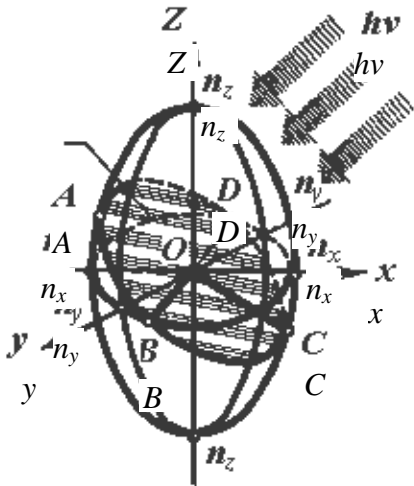


Рис. 1. Оптическая индикатриса одноосного кристалла

Эта поверхность, представляющая эллипсоид показателей преломления, называется оптической индикатрисой (ОИ). Оптическая индикатриса строится на величинах показателей преломления, отложенных в направлении колебания вектора индукции электрического поля соответствующей световой волны, т. е. отложенных в направлении, перпендикулярном направлению распространения волны (рис. 1).

При построении ОИ необходимо учитывать диэлектрическую проницаемость кристалла, представляющую собой тензор второго ранга:

$$\epsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}. \quad (5)$$

В общем виде в ортогональной системе кристаллофизических координат уравнение ОИ описывает ее как трехосный эллипсоид:

$$\frac{x^2}{\epsilon_{11}} + \frac{y^2}{\epsilon_{22}} + \frac{z^2}{\epsilon_{33}} = 1. \quad (6)$$

Принимая во внимание, что диэлектрической проницаемости обратна диэлектрическая непроницаемость:

$$\frac{1}{\epsilon_{ij}} = a_{ij}, \quad (7)$$

уравнение оптической индикатрисы в отсутствие электрического поля можно записать через соответствующие компоненты этого тензора второго ранга – поляризационные константы:

$$a_{11}^0 x^2 + a_{22}^0 y^2 + a_{33}^0 z^2 = 1, \quad (8)$$

где индексом ⁰ отмечаем отсутствие электрического поля.

Таким образом, ОИ предстает перед нами как характеристическая поверхность тензора диэлектрической непроницаемости.

Для веществ с электронной поляризуемостью справедливо уравнение

$$\varepsilon = n^2; n_x = \sqrt{\varepsilon_{11}}; n_y = \sqrt{\varepsilon_{22}}; n_z = \sqrt{\varepsilon_{33}} \quad (9)$$

и уравнение (6) можно представить как

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1. \quad (10)$$

Оптическая индикатриса позволяет определить и показатели преломления двух волн, распространяющихся в кристалле в данном направлении, и направления их колебаний. Для этого через центр ОИ проводят плоскость, перпендикулярную направлению распространения волны. Линия пересечения этой плоскости с эллиптической (в общем случае) поверхностью ОИ представляет собой эллипс, две полуоси которого указывают направления колебаний проходящих волн и (в соответствующем масштабе) величину показателей преломления этих волн. Иными словами, волна, распространяющаяся в кристалле в данном направлении, не может иметь произвольно расположенных взаимно перпендикулярных плоскостей колебаний. Эти плоскости строго определяются оптической индикатрисой. В изотропной среде, где $n_x = n_y = n_z$, индикатриса имеет вид шара, т. е. волна распространяется во всех направлениях с одинаковой скоростью. Среда, которая характеризуется двумя коэффициентами преломления $n_o = n_x = n_y$ и $n_e = n_z$ называется оптически одноосной средой, причем n_o – коэффициент преломления обыкновенного луча, а n_e – коэффициент преломления необыкновенного луча.

В оптически одноосной среде двойное лучепреломление не имеет место лишь вдоль одного направления. Оптическая индикатриса в этом случае представляет собой эллипсоид вращения вокруг оптической оси кристалла (оси Z). Сечение, перпендикулярное этой оси, представляет собой круг с радиусом n_o , т. е. $n_e = n_o$. Любое другое сечение, проходящее через центр

эллипсоида индикатрисы имеет форму эллипса, оси симметрии которого показывают направления колебания двух поляризационных волн, а величины этих осей равны показателям преломления n_e и n_o .

Обыкновенный луч поляризован перпендикулярно плоскости, проходящей чрез оптическую ось кристалла и направление распространения луча, а необыкновенный – параллельно этой плоскости. Коэффициент преломления обыкновенного луча всегда равен радиусу кругового сечения эллипсоида и, следовательно, остается постоянным. Коэффициент преломления необыкновенного луча равен большей полуоси эллипса и изменяется в зависимости от направления исходного луча. Среда, характеризующаяся тремя различными коэффициентами преломления n_x , n_y и n_z , называется двуосной. Коэффициенты преломления среды зависят от внешнего воздействия на среду: давления, электрического и магнитного поля. Это проявляется в соответствующих пьезо-, электро- и магнитооптических эффектах. Линейный электрооптический эффект (эффект Поккельса) возможен только в кристаллах, не имеющих центра симметрии; при этом ось поляризации, вдоль которой происходит фазовая задержка, перпендикулярна направлению приложенного электрического поля. Эффект Керра имеет место во всех диэлектрических кристаллах. В произвольной системе координат, не совпадающей с осями трехосного эллипсоида (оптической индикатрисы), его уравнение усложняется и представляет собой уравнение перехода от одной системы координат к другой:

$$a_{11}^0 x^2 + a_{22}^0 y^2 + a_{33}^0 z^2 + 2a_{23}^0 yz + 2a_{31}^0 zx + 2a_{12}^0 xy = 1. \quad (11)$$

В общем случае изменение поляризационных констант при наложении поля составляет:

$$\Delta a_{ij} = r_{ijk} E_k + R_{ijkl} E_k E_l, \quad (12)$$

где r_{ijk} и R_{ijkl} – электрооптические коэффициенты, представляющие собой тензоры III и IV рангов соответственно.

При наложении электрического поля индикатриса не только деформируется, но и поворачивается, поэтому ее уравнение (уравнение перехода от одних координат к другим), написанное с поляризационными константами, становится более сложным:

$$a_{11}x^2 + a_{22}y^2 + a_{33}z^2 + 2a_{23}yz + 2a_{31}zx + 2a_{12}xy = 1. \quad (13)$$

Поляризационные константы a_{11}^0 , a_{22}^0 и a_{33}^0 изменились, и появились еще три другие: a_{23} , a_{31} и a_{12} .

Изменение поляризационных констант, как и сами константы, есть компоненты тензора II ранга, а напряженность поля E – полярный вектор. Поэтому коэффициенты пропорциональности (электрооптические коэффициенты) являются компонентами тензора III ранга:

$$\Delta a_{ij} = r_{ijk} E_k. \quad (14)$$

Индексацию однако можно упростить, симметрия тензора II ранга ($\Delta a_{ij} = \Delta a_{ji}$) вызывает и симметрию тензора III ранга: $r_{ijk} = r_{jik}$. Поэтому в только что приведенном уравнении тензор II ранга можно записать с одним индексом, а тензор III ранга – с двумя:

$$\Delta a_i = r_{ik} E_k. \quad (15)$$

Совместное решение уравнений (12) и (13) для данной кристаллографической системы координат дает группу электрооптических коэффициентов r и R , образующих матрицы:

– в случае линейного эффекта:

| | E_x | E_y | E_z |
|---------------------|----------|----------|----------|
| ε'_{11} | r_{11} | r_{12} | r_{13} |
| ε'_{22} | r_{21} | r_{22} | r_{23} |
| ε'_{33} | r_{31} | r_{32} | r_{33} |
| ε'_{23} | r_{41} | r_{42} | r_{43} |
| ε'_{31} | r_{51} | r_{52} | r_{53} |
| ε'_{12} | r_{61} | r_{62} | r_{63} |

– в случае квадратичного эффекта:

| | E_x^2 | E_y^2 | E_z^2 | $E_y E_x$ | $E_x E_z$ | $E_y E_z$ |
|---------------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| ε'_{11} | R_{11} | R_{12} | R_{13} | R_{14} | R_{15} | R_{16} |
| ε'_{22} | R_{21} | R_{22} | R_{23} | R_{24} | R_{25} | R_{26} |
| ε'_{33} | R_{31} | R_{32} | R_{33} | R_{34} | R_{35} | R_{36} |
| ε'_{23} | R_{41} | R_{42} | R_{43} | R_{44} | R_{45} | R_{46} |
| ε'_{31} | R_{51} | R_{52} | R_{53} | R_{54} | R_{55} | R_{56} |
| ε'_{12} | R_{61} | R_{62} | R_{63} | R_{64} | R_{65} | R_{66} |

Эти матрицы электрооптических коэффициентов являются основными характеристиками электрооптических кристаллов.

Среди 18 линейных электрооптических коэффициентов наиболее важны r_{41} и r_{63} . В кристаллах средних сингоний r_{41} характеризует действие поля, направленного перпендикулярно оси z , тогда как r_{63} характеризует поле, направленное вдоль оси z .

Вид матрицы электрооптических коэффициентов и их количество определяются симметрией кристалла.

На основе линейного электрооптического эффекта Поккельса можно построить электрооптические модуляторы (ЭОМ) трех типов: амплитудные, фазовые и поляризационные. Амплитудный ЭОМ содержит как минимум три элемента: два идентичных анизотропных кристалла [например, дигидрофосфат калия (KDP)], ориентированных так, что их кристаллические оси взаимно ортогональны, и поляризатор, выполняющий функции анализатора. Такая конструкция ЭОМ позволяет обеспечить компенсацию температурного дрейфа $\Delta\phi$ и устранить естественное двулучепреломление при отсутствии управляющего напряжения.

Основными параметрами ЭОМ являются: полуволновое напряжение, полосы прозрачности и пропускания, входная апертура, коэффициент контрастности.

Напряжение $V = V_{\lambda/2}$, обеспечивающее фазовый сдвиг $\Delta\phi = \pi$, называется полуволновым:

$$V_{\lambda/2} = \lambda/2 n_o^3 r, \quad (16)$$

где n_o – показатель преломления обыкновенного луча; r – электрооптический коэффициент.

Полуволновое напряжение не зависит от размеров кристалла и может рассматриваться в качестве параметра, характеризующего его электрооптические свойства. Зная полуволновое напряжение, несложно рассчитать сдвиг фаз ($\Delta\phi = \pi V / V_{\lambda/2}$) и характер поляризации выходного луча. Пропустив его через поляризатор, можно осуществить амплитудную модуляцию, так как интенсивность светового потока после поляризатора определяется выражением

$$I_{\text{вых}} = I_{\text{вх}} \sin^2(\Delta\phi/2). \quad (17)$$

Требования к материалам модуляторов излучения оптических квантовых генераторов (ОКГ). Материал должен:

1) быть оптически однородным, особенно в диапазоне рабочих частот;

2) обладать высокой твердостью, способствующей более точной обработке поверхностей рабочих элементов и лучшей сохранности их в процессе эксплуатации;

3) иметь минимальную анизотропию теплового расширения, обеспечивающую высокую стабильность электрооптических коэффициентов, температурная зависимость которых должна быть небольшой по величине и линейной по характеру;

4) быть нерастворимым в воде и в обычно применяемых растворителях;

5) иметь хорошие диэлектрические характеристики в диапазоне рабочих частот и напряженностей полей в интервале рабочих температур;

6) обладать устойчивостью к действию мощного лазерного излучения;

7) иметь высокую химическую стойкость по отношению к действию окружающей атмосферы (например, CuCl под действием кислорода воздуха может окисляться, DKDP может взаимодействовать с парами воды в атмосфере, что будет приводить к изотопному обмену между O и H);

8) иметь минимальную величину тангенса угла диэлектрических потерь.

Эффективность использования кристаллов в нелинейных процессах характеризуется коэффициентом, установленным Гюнтером, который определяется показателем преломления и коэффициентом нелинейной восприимчивости: d^2/n^3 . В табл. 1 приведены характеристики электрооптических модуляторов.

Таблица 1

Характеристики электрооптических модуляторов

| Тип модулятора | Материал | Полуволновое напряжение, В (λ , мкм) | Полоса прозрачности, мкм | Входная апертура, мм | Коэффициент контрастности | Полоса пропускания, МГц |
|----------------|--------------------|---|--------------------------|----------------------|---------------------------|-------------------------|
| МЛ-3 | KDP | 730 (0,63) | 0,35–1,2 | 3×3 | 14–20 | 10 ³ –100 |
| МЛ-4 | LiNbO ₃ | 180 (0,63) | 0,5–4,5 | 1 | 20 | 0–10 |
| МЛ-5 | LiNbO ₃ | 185 (0,63) | 0,5–4,5 | 1,5×1,5 | 20 | 0–200 |
| МЛ-7 | GaAs | 3000 (10,6) | 0,85–16 | 3 | 35 | 0–25 |
| МЛ-8 | GaAs | 3100 (10,6) | 2–12 | 3×3 | 33 | 0–100 |
| МЛ-102 | DKDP | 240 (0,63) | 0,4–1,5 | 4 | 100 | 1–150 |

На рис. 2 представлены значения d^2/n^3 для различных нелинейных кристаллов с указанием диапазона прозрачности. Видно, что кристалл KTiOPO_4 (КТР) – калий-титанил фосфат – имеет почти максимальный коэффициент нелинейной восприимчивости (за исключением кристалла KNbO_3).

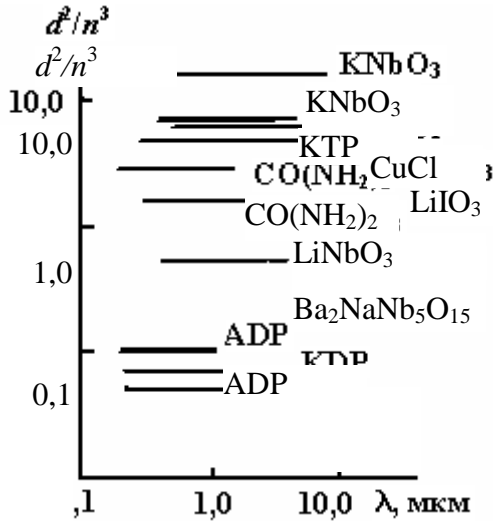


Рис. 2. Величины d^2/n^3 и области пропускания различных нелинейных кристаллов

Кристаллы КТР являются перспективным объектом для нелинейной оптики. Интерес к материалам, обладающим высоким коэффициентом нелинейности, в настоящее время растет, несмотря на большое количество используемых материалов, таких как $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN), LiNbO_3 (LN), LiIO_3 (LI) и KH_2PO_4 (KDP). Каждый из этих материалов обладает рядом преимуществ и недостатками, которые снижают или ограничивают их практическое применение.

Так, BNN характеризуется высоким нелинейно-оптическим коэффициентом, но сравнительно низкой лазерной стойкостью и кроме этого требует термостатирования вследствие сильной зависимости направления синхронизма от температуры кристалла. Кристалл LN подвержен оптическому разрушению и поэтому также требует термостатирования при $60\text{--}70^\circ\text{C}$. В кристалле LI не наблюдается зависимость направления синхронизма от температуры, но его стойкость к лазерному излучению сравнительно невысока, и он является водорастворимым кристаллом, требующим защиты от воздействия влаги. Хотя кристаллы группы KDP и обладают высокой лучевой стойкостью, но их коэффициенты нелинейности сравнительно невысоки, и, как всякие водорастворимые кристаллы, они требуют герметизации.

Новый материал КТР сочетает в себе достоинства вышеперечисленных материалов и не обладает их недостатками. Он нерастворим в воде, обладает высокой нелинейностью (на уровне нелинейности (BNN)), высокой лазерной стойкостью и

отсутствием зависимости направления синхронизма от температуры. Решетка кристаллического монофосфата KTiOPO_4 принадлежит к орторомбической сингонии. Примитивная элементарная ячейка содержит

8 формульных единиц и имеет параметры: $a = 12,814 \text{ \AA}$, $b = 6,404 \text{ \AA}$; $c \cong 10,616 \text{ \AA}$. Кристаллическая структура представляет собой трехмерное (по направлению кристаллографических осей) соединение цепочек, состоящих из искаженных октаэдров TiO_6 и почти правильных тетраэдров PO_4 , сцепленных своими вершинами. Искажение октаэдра TiO_6 происходит за счет существования в нем одной длинной ($2,10\text{--}2,15 \text{ \AA}$), одной короткой ($1,72 \text{ \AA}$) и четырех средних ($1,95\text{--}2,07 \text{ \AA}$) связей Ti-O .

Катионы K^+ расположены в пустотах структуры, занимая два положения относительно винтовой оси 2_1 , и окружены соответственно 8 и 9 атомами кислорода. Они смещены относительно друг друга на $0,143 \text{ \AA}$ вдоль винтовой оси. Кристалл КТР является положительным двуосным сегнетоэлектриком ($t_{\text{ф.п}} = 936^\circ\text{C}$). Домены, если они и образуются в этих довольно сильно проводящих кристаллах, должны быть 180° -градусными и оптически неразличимыми. Высокая электропроводность этих кристаллов, составляющая $10^2\text{--}10^4 \text{ См/м}$ при комнатной температуре при измерениях на частоте 1 МГц , не позволяет наблюдать петли диэлектрического гистерезиса и найти величину спонтанной поляризации.

Показатель преломления измерен многими исследователями как для кристалла, выращенного из раствора в расплаве, так и для кристалла, полученного гидротермальным способом. Типичные значения показателей преломления приведены в табл. 2.

Таблица 2

Типичные значения показателей преломления кристалла КТР

| λ , мкм | n_x | n_y | n_z |
|-----------------|----------|----------|---------|
| 0,53 | 1,778 7 | 1,792 4 | 1,887 3 |
| 0,632 8 | 1,762 64 | 1,771 91 | 1,865 5 |
| 1,06 | 1,740 0 | 1,746 9 | 1,830 4 |

Сочетание высокой лучевой прочности и отсутствия

наведенной оптической неоднородности делает кристаллы КТР наиболее привлекательными для нелинейных преобразователей в ближнем УФ, видимом и ИК диапазонах оптического спектра. Получено непрерывное излучение АИГ:Nd-лазера с внутриврезонаторным удвоением частоты мощностью 6,5 Вт при использовании в качестве материала-модулятора элементов из КТР. На этих же элементах при удвоении частоты АИГ:Nd-лазера с акустооптической модуляцией добротности на частоте 25 кГц достигнута средняя мощность 33 Вт. Пороговая мощность накачки кристаллов из КТР составляет от 6 до 10 МВт, порог лазерного разрушения – от 500 МВт/см² до 3,5 ГВт/см² в зависимости от метода выращивания монокристаллов.

Методы выращивания монокристаллов КТР.

Гидротермальный метод. Первые кристаллы КТР, пригодные для физических

исследований и отличающиеся высокой стойкостью к лазерному излучению, выращены гидротермальным методом. В качестве исходных компонентов использован TiO₂ и водный раствор флюса на основе фосфатов калия. Реализованы два варианта гидротермального метода: изотермический режим в автоклаве с постепенным охлаждением, сопровождающимся процессом спонтанной кристаллизации, и метод тепловой конвекции с температурой в горячей зоне автоклава 650–920°C, в холодной – 500–750°C. В качестве футеровочного материала контейнера использовано золото. Давление в автоклаве поддерживали на уровне 294,3 МПа. Поиск новых типов минерализаторов позволил фирме Airtron из шихты, содержащей 2 моля KН₂РO₄ и 0,5 моля КРO₃, вырастить промышленные образцы кристаллов КТР при $P = 68,7$ МПа и температуре ростовой зоны автоклава 375°C. Оптимальный температурный градиент между зонами растворения и кристаллизации составил 50°C. При этих условиях скорость кристаллизации на затравках ориентации (201) и (010) составила 0,07–0,14 мм/сут, а при ориентации (001) – до 0,68 мм/сут. Показана возможность получения кристаллов КТР при 400°C и давлении 68,7 МПа из минералообразующих растворов, содержащих KН₂РO₄ и КРO₃ в молярном соотношении 1 : 0,5 при растворимости КТР, близкой к нулю.

При использовании минералообразующих растворов на основе KDP получение промышленных образцов КТР осуществлялось при

давлении 166,8–186,4 МПа в золотом герметизированном вкладыше. Эффективное снижение температуры синтеза кристаллов КТР возможно и при использовании минерализующих растворов, содержащих КF. В автоклавах с рабочим объемом камеры 220 см³ с этим минерализатором получены хорошо ограненные, бесцветные и бездефектные кристаллы КТР. Давление в автоклаве составило $14 \cdot 10^7$ Па при температуре в зоне растворения 380–650°C и градиенте температур относительно зоны кристаллизации 10–80°C. Следует отметить, что фторидные системы предъявляют высокие требования к чистоте исходных компонентов шихты, так как ионы трехвалентных металлов Fe⁺³, Cr⁺³, Al⁺³ будут интенсивно захватываться кристаллом при изоморфных замещениях $TiO_2^{2+} \rightarrow Me^{3+F}$. Несмотря на интенсивное поглощение в области 2,8 нм, эти кристаллы характеризуются более высокой электрохимической и лучевой стойкостью по сравнению с раствор-расплавными кристаллами, и, следовательно, они наиболее эффективны в нелинейных оптических устройствах с малой апертурой.

Метод раствора-расплава. Соединение KTiOPO₄ принадлежит тройной фазовой диаграмме TiO₂ – K₂O – P₂O₅, плавится с разложением при температуре 1160–1170°C. Поэтому выращивание кристаллов КТР методом Чохральского из расплава, соответствующего по составу KTiOPO₄, невозможно.

Применение метода выращивания из раствора KTiOPO₄ в расплаве растворителей позволяет проводить процесс кристаллизации ниже температуры плавления и таким образом избежать разложения. В настоящее время это основной метод в производстве промышленных кристаллов КТР в России и за рубежом. В качестве растворителей применяются соединения полифосфата калия с различным отношением K₂O и P₂O₅ типа K₄P₂O₇, K₅P₃O₁₀, K₆P₄O₁₂ и др. Применение добавок оксида вольфрама или галогенидов калия привело к уменьшению вязкости расплавов полифосфатов, что положительно сказалось на скорости выращивания кристаллов КТР динамическими методами.

Для получения кристаллов КТР опробованы почти все известные методы выращивания из раствора в расплаве: на вращающуюся затравку, расположенную в объеме тигля; с применением техники противовращения тигля; метод

градиентного массопереноса; метод вытягивания вращающейся затравки. На рис. 3 приведена область однофазной кристаллизации соединения KTiOPO_4 в системе $\text{TiO}_2 - \text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$.

Один из вариантов метода выращивания монокристалла КТР состоит в том, что шихту плавят при $1000-1050^\circ\text{C}$ с периодическим перемешиванием не менее 5 ч, создают перепад между горячей и холодной зонами кристаллизатора 4°C и затем охлаждают полученный расплав со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{ч}$ с 940 до 750°C . По такому режиму выращены монокристаллы размером $5 \times 5 \times 7$ мм, имеющие оптическое пропускание 87% в области $350-500$ нм.

Известно выращивание однородных кристаллов с применением модифицированного метода Чохральского (рост на вращающуюся затравку при ее вытягивании) размерами $40 \times 40 \times 50$ мм. Данный метод

в настоящее время считается наиболее пригодным для получения наиболее крупных кристаллов, позволяющих разработать элементы-преобразователи для удвоения частоты излучения и квантовых параметрических усилителей на основе АИГ:Nd с апертурой 10 см^2 .

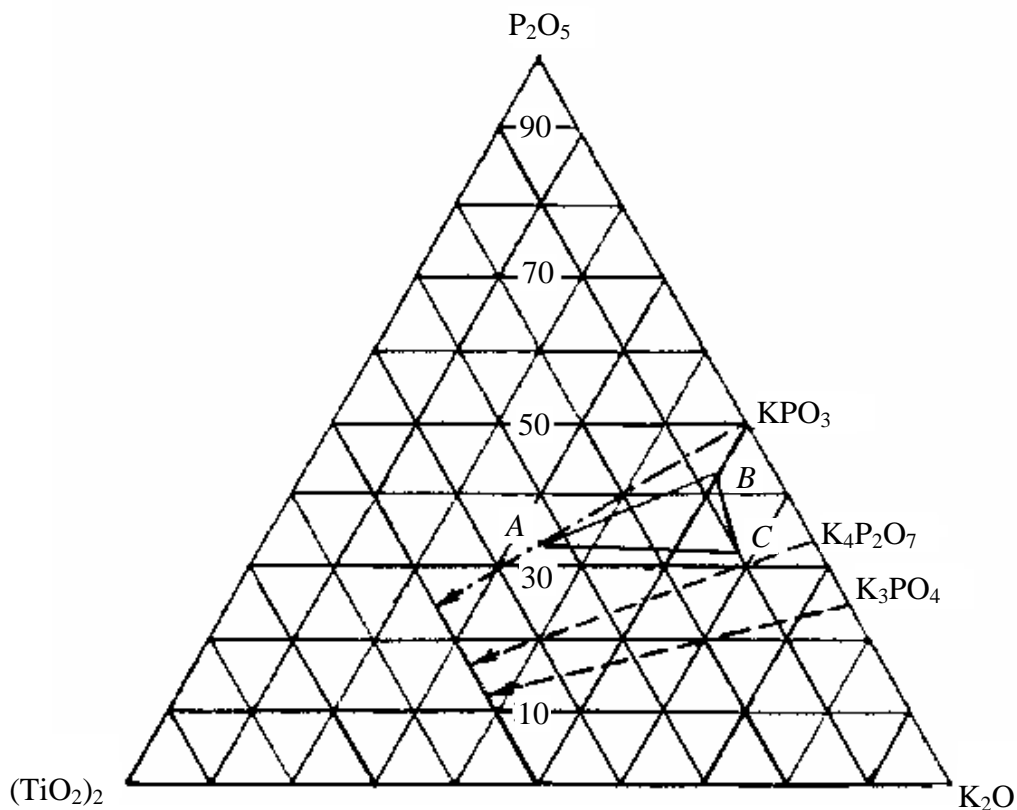


Рис. 3. Область однофазной кристаллизации соединения KTiOPO_4 в системе $\text{TiO}_2 - \text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$

Порядок выполнения работы

Техника безопасности. Перед началом работы источник питания печи должен быть заземлен.

Приборы, посуда и реактивы: весы технические, тигли (2 шт.) алундовые ($V = 100$ мл), ступка фарфоровая, печь электрическая СНОЛ-1.6.2.5.1/13.5/И1, термопара платиновая, щипцы для установки тиглей в печь, шпатель металлический, стакан химический термостойкий (2 шт., $V = 500$ мл), фарфоровые чашки 2 шт. ($V = 150$ мл), TiO_2 (ч. д. а.), KN_2PO_4 , (х. ч.), $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (ч.), стеклянные бюксы 4 шт., воронки и колбы конические на 250 мл.

Синтез калий-титанил фосфата с целью исследования свойств. Получение КТР можно осуществить согласно следующему уравнению:



При использовании в качестве материала флюса $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ и KN_2PO_4 количества их нужно рассчитать, исходя из конечного состава трехкомпонентной системы $(\text{TiO}_2)_2 - \text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ в точках, находящихся внутри треугольника ABC (состав шихты в мол. % задает преподаватель). Расчет вести на получение 0,1 моль KTiOPO_4 .

Исходные реактивы. $\text{KN}_2\text{PO}_4 + \text{TiO}_2$ по 1-му варианту и $\text{KN}_2\text{PO}_4 + \text{TiO}_2 + \text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ – по 2-му взвешивают с помощью технических весов с точностью до второго знака после запятой в бюксах, переносят в фарфоровую ступку, тщательно растирают и помещают в два алундовых тигля, помеченных № 1 и 2 соответственно. Тигли ставят в печь СНОЛ, которую предварительно включают и подогревают до $250\text{--}300^\circ\text{C}$. Затем температуру с помощью терморегулятора устанавливают на 750°C , нагревают печь до этой температуры в течение 30–40 мин, выдерживают при этой температуре 90–120 мин, затем тигель № 1 осторожно вынимают, устанавливают на асбестовую прокладку для охлаждения до комнатной температуры. Температуру в печи, где остался тигель № 2, поднимают в течение 30–40 мин до 1050°C

и выдерживают при этой температуре 90 мин с последующим охлаждением до 700°C. Тигель № 2 осторожно вынимают и оставляют остывать на воздухе до комнатной температуры. Затем тигли осторожно погружают в стаканы с дистиллированной водой, подогретой до 40–60°C, и выдерживают на плитке до растворения содержимого тиглей. Осадок фильтруют на воронке и сушат в сушильном шкафу при 120°C. Затем его растирают и отдают в рентгеновскую лабораторию для исследования состава методом рентгенофазового анализа.

Контрольные вопросы

1. Как описываются оптические свойства диэлектрических кристаллов? 2. Что лежит в основе явления двулучепреломления оптически анизотропных диэлектриков? 3. Какие эффекты используются при модуляции лазерного излучения? 4. Какие требования предъявляются к материалам – модуляторам оптического излучения? 5. Назовите наиболее эффективные материалы для модуляторов и методы выращивания монокристаллов данных соединений. 6. Перечислите методы выращивания монокристаллов КТР.

Литература

1. Майер, А. А. Физическая химия твердого тела. Кристаллооптика / А. А. Майер. – М.: МХТИ, 1984. – С. 72–83.
2. Смирнов, А. Г. Квантовая электроника и оптоэлектроника / А. Г. Смирнов. – Минск: Высшая школа, 1987. – С. 106–120.
3. Рябцев, Н. Г. Материалы квантовой электроники / Н. Г. Рябцев. – М.: Советское радио, 1972. – С. 347–371.
4. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. – М.: Высшая школа, 1984. – С. 209–231.
5. Блистанов, А. А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики / А. А. Блистанов. – М.: МИСИС, 2000. – С. 143–151.

Лабораторная работа № 6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АММИАКА В ГАЗОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ С ПОМОЩЬЮ ОПТИЧЕСКОГО СЕНСОРА

Цель работы: ознакомление с основными техническими характеристиками и принципами работы химических сенсоров.

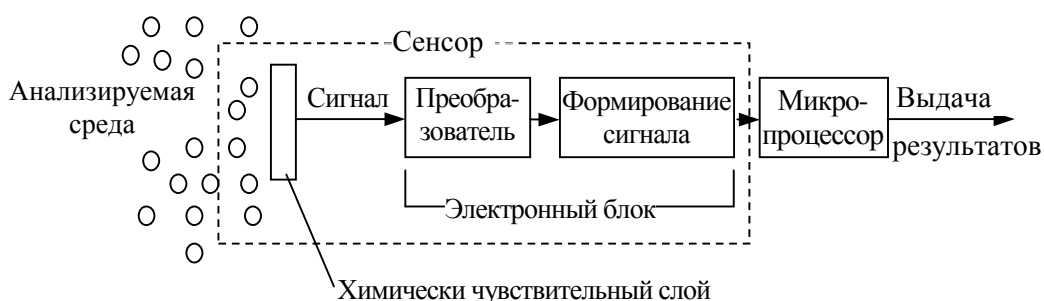
Теоретические сведения

Химические сенсоры. Термином «химический сенсор» или «сенсор» называют чувствительный элемент, непосредственно реагирующий на изменение содержания определяемого компонента в анализируемой смеси, другими словами генерирующий сигнал, который по величине функционально связан с содержанием определенного компонента. Химические сенсоры могут работать на химических принципах, когда аналитический сигнал возникает вследствие химического взаимодействия определяемого компонента с чувствительным слоем, состоящим из специфического химического вещества, или на физических принципах, когда измеряются физические параметры: поглощение или отражение света в различных областях спектра, проводимость, масса с изменением концентрации определяемого компонента.

Одной из основных частей химического сенсора является преобразователь энергии химического или физического процессов как правило в электрический сигнал, который, в свою очередь, передается в соответствующее электронное устройство для дальнейшей обработки. В ряде химических сенсоров эти рабочие элементы, как видно на рис. 1, расположены отдельно, а во многих современных и будущих сенсорах все эти элементы, включая процессор, совмещены в одном устройстве.

Химический сенсор является основным элементом нового поколения аналитических приборов – сенсорных анализаторов, включающих наряду с чувствительным элементом (сенсором) устройства для ввода пробы, обработки сигнала и выдачи конечного результата о концентрации определяемого компонента. Для повышения или обеспечения избирательности на входном устройстве таких приборов

могут размещаться селективные мембраны. В некоторых случаях их совмещают с чувствительным элементом: электродом, пленкой или полевым транзистором. Сенсорные анализаторы предназначены для определения конкретного вещества в заданном диапазоне концентраций (при фиксированном способе ввода пробы и обработки полученной информации). Для таких устройств методика определения заданного вещества уже заложена в самом техническом решении прибора. В этом состоит принципиальное отличие сенсорных анализаторов от традиционных аналитических приборов: масс-спектрометров, хроматографов, атомно-эмиссионных, атомно-абсорбционных, ЭПР- и ЯМР-спектрометров, полярографов, на которых решают самые разнообразные задачи химического анализа, но только в случае разработки необходимых методик.



а



б

Рис. 1. Принципиальная схема химического сенсора в настоящем (*а*) и будущем (*б*)

Не менее важными характеристиками современных аналитических приборов (сенсорных анализаторов) являются малые габариты (миниатюрность), автоматический, автономный и часто непрерывный режим работы, малый расход энергии, обратимость

(восстановление первичных свойств по контролируемому компоненту), отсутствие сложной предварительной подготовки проб.

Отдельные образцы сенсорных приборов имеют габариты порядка 100×60×20 мм и массу 100–200 г, а размеры чувствительного элемента химического сенсора, например электрохимической ячейки с ZrO_2 , 5×11×1,5 мм. Прибор имеет автономное питание, минимальное энергопотребление, высокую чувствительность и избирательность, достаточную точность и быстродействие. Информация выдается непосредственно в концентрации определяемого вещества. Надежность таких устройств, отсутствие трущихся частей обеспечивают длительное время их работы (от нескольких месяцев до года). Предусмотрена возможность подключения к мини-ЭВМ и, как следствие, возможность получения дифференциальной информации об определяемом компоненте.

Классификация химических сенсоров по принципу работы приведена на рис. 2.

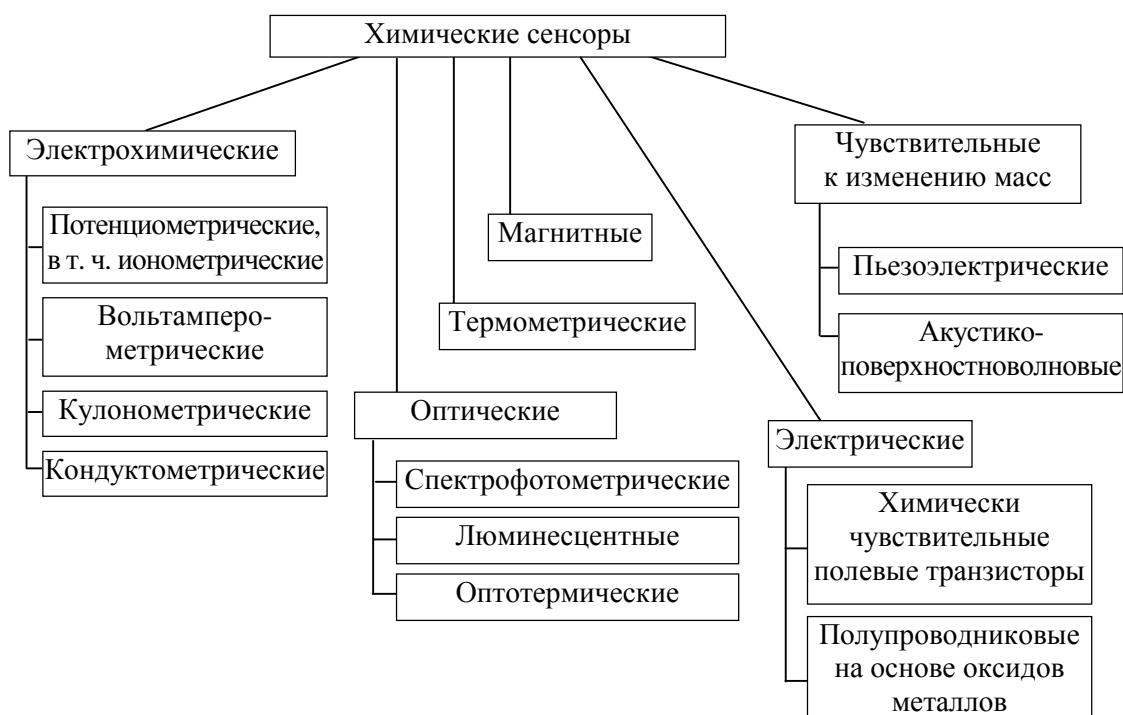


Рис. 2. Классификация химических сенсоров

Следует отметить, что при всей кажущейся простоте сенсорные анализаторы и сами химические сенсоры являются изделиями сложной технологии, большинство из них запатентовано. Прогресс в

создании химических сенсоров и сенсорных анализаторов на их основе напрямую связан с достижениями в исследовании новых материалов и новыми подходами к использованию традиционных материалов,

известных аналитических методов и технологий, а также с успехами электроники, ее миниатюризацией и многофункциональностью. Электронные схемы позволяют проводить поправки на изменение температуры, учитывать мешающее влияние других компонентов, проводить градуировку и юстировку нулевого значения.

Электрохимические сенсоры. Электрохимические сенсоры составляют большую часть промышленно выпускаемых химических сенсоров. В основу их действия положены превращения определяемого компонента в миниатюрной электрохимической ячейке, которая и генерирует аналитический сигнал. В зависимости от регистрируемого параметра электрохимические сенсоры подразделяются на потенциметрические, вольтамперметрические, кулонометрические и кондуктометрические. При этом используют инертные, химически активные или модифицированные электроды. Широкое применение получили ионоселективные электроды, в том числе халькогенидные стеклянные электроды.

Превращение определяемого компонента может происходить непосредственно на электроде (газопроницаемый, или газодиффузионный, электрод) – это прямое определение, или в электролите после растворения или химической реакции с компонентом электролита – не прямое, или косвенное, определение. Например, кондуктометрическое определение CO_2 в атмосфере выполняют косвенным методом. Определяемый газ (CO_2) растворяется в воде и, взаимодействуя с ней, образует H^+ и HCO_3^- в количествах, зависящих от парциального давления CO_2 в газовой фазе. Разница в электропроводности между фоновым раствором и исследуемым является аналитическим сигналом.

Электрохимические сенсоры используют для определения достаточно активных веществ, которые могут электрохимически окисляться или восстанавливаться.

Селективность электрохимического сенсора определяется выбором подходящего материала электрода, а следовательно, областью потенциалов. Определяемый компонент, как правило, находится в смеси с другими веществами, поэтому при выборе

электрода и потенциала необходимо, чтобы электрохимические реакции примесных компонентов либо не происходили на данном электроде, либо протекали в области более высоких потенциалов – при катодном восстановлении определяемого компонента, или при более низких потенциалах – при анодном окислении вещества.

Электролит – это токопроводящая среда между индикаторным и вспомогательным электродами. В электрохимических сенсорах используются жидкие и твердые электролиты. В качестве жидкого электролита в основном применяют раствор серной кислоты, высокая концентрация которой предохраняет электролит от высыхания. Основные недостатки жидких электролитов – ограниченный диапазон прикладываемых потенциалов во избежание разложения воды, и высокое давление водяных паров, что может приводить к высыханию электролита. Кроме того, в жидких электролитах электроды легко поддаются загрязнению продуктами реакции, в результате чего снижается активность электрода. Эти трудности можно преодолеть при использовании твердых электролитов, работающих как в потенциометрическом, так и в вольтамперометрическом режиме.

В качестве твердых электролитов пригодны только ионные проводники, у которых парциальная ионная проводимость при рабочей температуре в 1000 раз превосходит электронную. Как правило, они работают при повышенных температурах и предназначены для определения газов. В практике широкое распространение получили твердые электролиты с проводимостью по ионам кислорода, представляющие собой твердые растворы оксидов ZrO_2 , Al_2O_3 и ThO_2 . В сенсорах используют и ряд других электролитов: иодид серебра, керамику ZrO_2/CaO , органические растворители с низким давлением паров, в которые добавлен подходящий электролит, и др.

Определенный успех достигнут и в направлении создания датчиков с другими типами электролитов: галогенидными (на F_2 , Cl_2 и др.), протонпроводящими, катионпроводящими электролитами (на оксиды серы, азота).

Срок службы электрохимических сенсоров определяется постоянством активности индикаторного электрода. Пассивация поверхности твердых электролитов в сенсорах является одной из наиболее серьезных проблем. Она вызвана комбинацией различных факторов: образованием нерастворимых пленок, адсорбцией веществ, осаждением металлов, изменяющих химический состав поверхности электродов, и др. Для

восстановления активности индикаторного электрода проводится обработка его поверхности с электрохимическими циклическими катодно-анодными изменениями потенциала в автоматическом режиме в сочетании с периодической механической очисткой электрода.

Электрохимические реакции и величина аналитического сигнала зависят от температуры, поэтому в сенсорах используют электронные термокомпенсаторы.

Электрохимические сенсоры характеризуются высокой избирательностью, чувствительностью, возможностью одновременного определения различных компонентов в широком диапазоне концентраций и малым временем отклика. Некоторые технические параметры сенсорных анализаторов, работающих на электрохимических принципах, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сенсорные газоанализаторы индивидуального пользования

| Параметры | Compur Monitox 4100 (Германия) | | | OX-82, RIKEN (Япония) | HS-82, RIKEN (Япония) |
|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| | Диоксид азота | Фосген | Гидразин | Кислород | Серо-водород |
| Диапазон температур, °С | 0–45 | 0–45 | 0–35 | –10...+40 | –10...+40 |
| Диапазон определяемых содержаний, % | $5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ | 0,1–25 | 2,5–30 (мг/м ³) |
| Питание | Батарея 2×2,7 В | Батарея 2×2,7 В | Батарея 2×5,6 В | Батарея | Батарея |
| Срок службы сенсора, мес. | 6 | 6 | 6 | 10 | 6 |
| Габаритные размеры, мм | 104,5×62×24 | 104,5×62×24 | 104,5×62×24 | 78×142×26 | 78×142×26 |
| Масса, г | 150 | 150 | 150 | 300 | 280 |

Оптические химические сенсоры. Сенсоры этого типа работают на принципах поглощения или отражения первичного светового потока, измерения возникающей люминесценции или теплового эффекта, т. е. на хорошо известных аналитических принципах. В отличие от классических аналитических приборов, как правило стационарных, требующих предварительной подготовки проб, сенсорные оптические анализаторы

характеризуются малыми габаритами, простотой в использовании, достаточной чувствительностью и быстродействием.

Прогресс в развитии и применении оптических сенсоров связан с использованием волоконно-оптической техники. Нечувствительность сенсоров данного класса к электромагнитным и радиационным полям, взрывобезопасность и коррозионностойкость, возможность передачи сигнала без искажения на значительные расстояния, миниатюрность обеспечивают перспективу их широкого применения, особенно для решения проблем химико-аналитического контроля в экстремальных условиях. В качестве оптических сенсоров в основном используют так называемые поверхностно-волоконные сенсоры (рис. 3). Функции чувствительного слоя этих сенсоров может выполнять внешняя оболочка или поверхность самого волокна световода, а также иммобилизованная на световод реагентсодержащая фаза. Широкий ассортимент волоконно-оптических световодов на основе кварца, германатных, фторидных, халькогенидных стекол, кристаллов галогенидов Tl, Ag и Cs, полимерных материалов позволяет работать в ИК-, видимом и УФ-диапазонах спектра. Сенсоры на основе волоконных световодов могут быть точечными и протяженными, в которых воздействие анализируемой среды происходит в дискретных точках или на некотором отрезке световода соответственно.

На рис. 3 приведены несколько примеров, которые иллюстрируют различные виды технических решений при создании оптических химических сенсоров.

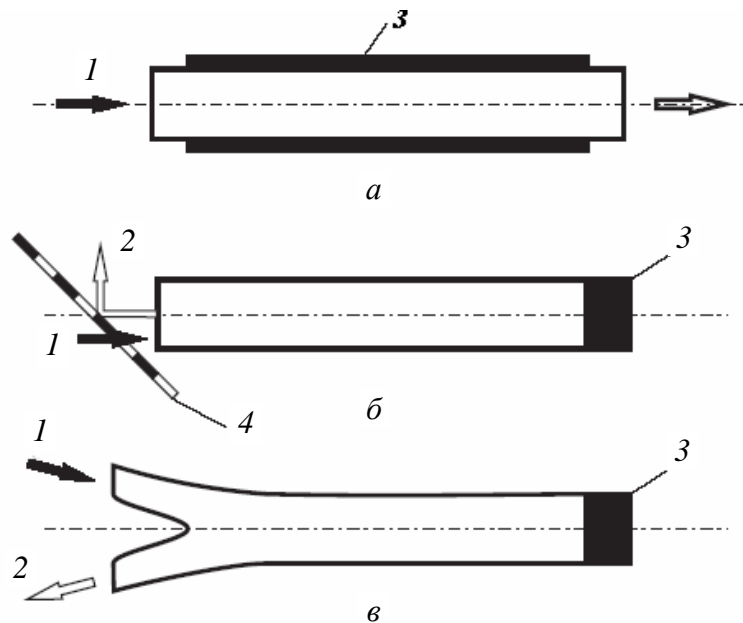


Рис. 3. Виды волоконно-оптических сенсоров для определения газов:
а – реагентсодержащая фаза нанесена на поверхность световода;
б – одножильный сенсор с реагентсодержащей фазой на торцевой поверхности;
в – сенсор на раздвоенном световоде с реагентсодержащей фазой на торцевой поверхности; 1 – излучение от источника; 2 – детектируемое излучение; 3 – реагентсодержащая фаза; 4 – устройство для разделения излучений

Сенсор на кислород имеет в составе материалов оболочки или самого волокна флуоресцентный краситель, свечение которого гасится кислородом. В основу сенсора на аммиак положены изменение показателя преломления жидкости, поглощающей NH_3 , и его регистрация с помощью волоконного световода. Действие сенсора для обнаружения утечек сжиженного газа основано на изменении температуры световода и регистрации связанного с этим изменения разницы между показателями преломления оболочки и сердечника световода. В сенсоре на водород механическая деформация в палладиевом покрытии оптического волокна при его поглощении приводит к изгибу волокна, который может быть зарегистрирован интерферометрически.

Взаимодействие определяемого компонента с чувствительным слоем приводит к изменению параметров проходящего через световод оптического излучения (амплитуды, фазы, поворота плоскости поляризации, длины волны, времени задержки импульса отклика и т. д.). Амплитудная модуляция наиболее удобна для обработки выходного сигнала. Схемы с амплитудной модуляцией не требуют

использования когерентного излучения, не предъявляют серьезных требований к источнику и приемнику излучения, при этом сигнал может регистрироваться обычным фотодиодом.

Индикаторный элемент, чувствительный к аммиаку, включает твердый носитель и индикаторное вещество. Твердый носитель выполнен из прозрачного микропористого стекла, а индикаторное вещество – бромкрезоловый пурпуровый (БКП) – распределено по вну-тренней поверхности пор прозрачного микропористого стекла.

Твердый носитель индикаторного элемента представляет собой образец той или иной формы, выполненный из многокомпонентного силикатного стекла путем обработки в растворе сильной кислоты (например, HCl) при температуре ниже температуры кипения раствора. При соответствующих режимах химической и термической обработок образец становится пористым, причем распределение внутренних пор по размерам близко к монодисперсному. Максимум распределения приходится на 6–8 нм. Таким образом, преобладающие размеры пор примерно в 100 раз ниже длин волн рабочего участка спектра (300–650 нм), следовательно, носитель без индикаторного вещества прозрачен для регистрируемого света.

На внутренней поверхности пор твердого носителя имеется слой индикаторного вещества, полученный путем пропитки пористого твердого носителя в водном растворе БКП и последующей сушки при температуре не выше температуры разложения БКП, так чтобы на поверхности пор образовался сухой твердый осадок индикаторного вещества.

Индикаторный элемент, чувствительный к аммиаку, работает следующим образом. В отсутствие аммиака в газовой смеси индикаторный элемент имеет желтый цвет, т. е. поглощает свет в сине-фиолетовом участке оптического спектра ($\lambda = 440$ нм). При появлении в окружающей газовой смеси аммиака молекулы его диффундируют в объем индикаторного элемента по внутренним порам. Диффузия происходит благодаря разности парциальных давлений аммиака вне и внутри индикаторного элемента. Молекулы аммиака, проникшие во внутренние поры, адсорбируются благодаря межмолекулярным силам на отдельных участках поверхности слоя индикаторного элемента.

Изменение энергетического состояния молекул индикаторного вещества в результате адсорбции молекул аммиака приводит к смещению полосы поглощения из сине-фиолетовой в зеленую область

оптического спектра. Поэтому цвет индикаторного вещества изменяется на пурпурный ($\lambda = 590$ нм). Это изменение цвета не связано с химической необратимой реакцией обменного типа, как в обычных жидких индикаторах. Адсорбционный характер взаимодействия приводит к тому, что при уменьшении концентрации аммиака в газовой смеси или при полном его исчезновении происходит десорбция молекул аммиака с поверхности слоя индикаторного вещества во внутренних порах, и состояние индикаторного вещества восстанавливается, цвет его возвращается к исходному желтому. Так достигается обратимость работы индикаторного элемента.

Одним из критических параметров в определении аммиака (и в сенсорике газов в целом) является проницаемость и селективность этого протекания и используемого полимера. Полимер действует не только как механическая подложка и растворитель для индикатора, но и как преграда для заряженных компонентов. Он проницаем для аммиака, но непроницаем для других нежелательных газов. В этом смысле кремнийорганическое соединение является хорошим полимером.

Известно применение оптического сенсора для определения высокой кислотности. Индикатор допируют в силикагельную матрицу, и изменение кислотности регистрируют спектроскопически. Гидрофильная природа силикагеля и его химическая стабильность в кислой среде делают привлекательным его применение для сенсора в сильно-кислых водных растворах. Эти сенсоры получены формированием покрытия на поверхности слайдов или трубок из стекла пирекс погружением их в золь. Золь готовят с использованием $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, индикатора БКП, воды, метанола, катализатора HCl и ЦТАБ (цетилтриметиламмония бромида). Подобные пленки также получают золь-гель-методом при основном катализе (NaOH). Гидролиз $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ в присутствии NaOH приводит к получению золя с высокой степенью конденсации частиц, а в присутствии кислот – разветвленного полимерного золя.

Так как БКП относится к ряду сульфаталеиновых индикаторов, то для него характерно существование трех различных пространственных форм (рис. 4).

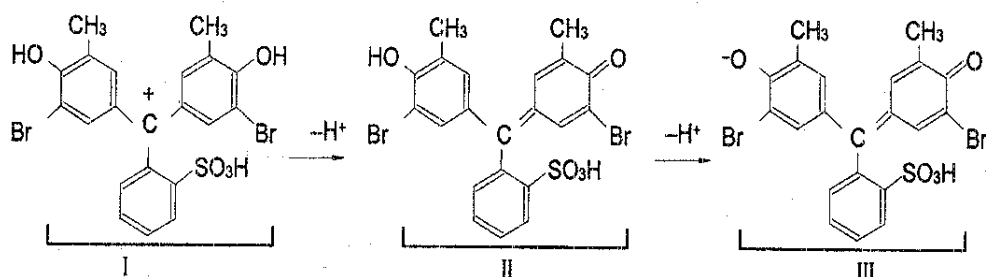


Рис. 4. Схема превращений кислотно-основных форм (I–III) индикатора БКП

Фенольная форма III доминирует в основном состоянии, форма II – в слабокислой среде, эта форма более чувствительна к изменению окраски в зависимости от pH ($pK_{a2} = 6,3$). БКП изучен как индикатор в pH-сенсорах для слабокислых систем. Форма II конвертирует в форму I в высококислых растворах (окраска изменяется с желтой на красную).

Среди факторов, регламентирующих селективность и чувствительность оптических сенсоров, следует назвать: химические, физико-химические и физические характеристики чувствительного слоя и световода, параметры оптического излучения и возможности излучателя, элементов оптической системы и приемника излучения.

Широкое распространение получили оптические сенсоры для определения pH, Na⁺, K⁺ и ряда других ионов, влажности, CO₂, O₂, глюкозы, а также ряда биологических веществ (оптические биосенсоры). Так, например, исследованы спектральные характеристики объемно-пористых индикаторов диоксида углерода на основе пористого силикатного стекла и фенолфталеина. Отличительной особенностью полученного пористого колориметрического индикатора является диффузионный характер взаимодействия с окружающей атмосферой, следовательно, объем газа, необходимый для получения регистрируемого сигнала, определяется только объемом, занимаемым порами индикатора. При снижении содержания CO₂ в атмосфере до исходного уровня окраска образца полностью восстанавливается уже в первые минуты. Обратимость работы данного индикатора сохраняется в течение 6 месяцев и более. Изменение температуры не снижает чувствительность индикатора к CO₂. В результате данных исследований был получен обратимый адсорбционный индикатор диоксида углерода, позволяющий после соответствующего градуирования проводить количественную оценку содержания CO₂ в атмосфере. Диапазоны определя-

емых концентраций близки к значениям, достигаемым при использовании соответствующих оптико-спектральных методов и аппаратуры (на уровне $1 \cdot 10^{-4}\%$). Оптические рН-метры (оптоды) позволяют измерять рН разнообразных жидких сред (в том числе крови) даже в капельных объемах с погрешностью 0,01 ед. рН и временем отклика 1–6 с.

Известны оптические сенсоры, где в качестве чувствительного элемента использованы золь-гель нанесенные покрытия. Одним из таких сенсоров является оптический сенсор на кислород. Данный сенсор имеет малое время отклика, не потребляет кислород и практически не загрязняется. Принцип его действия основан на подавлении флуоресценции от соответствующих химических компонентов. В качестве индикатора выступает рутениевый комплекс. Отклик сенсора происходит за очень короткое время, менее чем 0,5 с, сенсор обладает отличными воспроизводимыми результатами, генерация и регенерация сенсора происходят без петли гистерезиса во всем концентрационном ряду (0–100% O₂).

В качестве сенсорной подложки использовано силикагельное (PCS) оптическое волокно длиной 10 см и толщиной покрытия 600 мкм. Большая часть покрытия затем снята механическим путем с последующим процессом травления. После этого волокно покрыто тонким слоем силикагеля (≈ 300 нм), содержащего рутениевый комплекс, методом погружения. Полученная в результате структура показана на рис. 5.

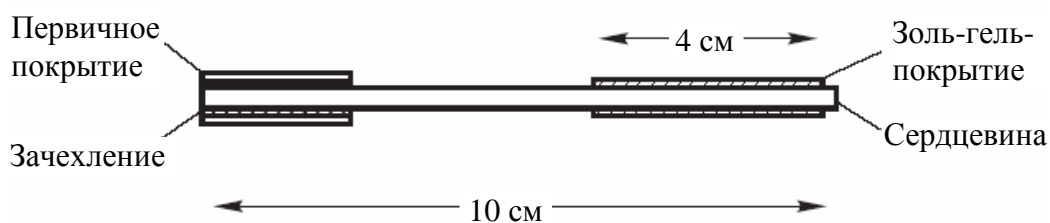


Рис. 5. Структура волоконного сенсора

На рис. 6 представлена схема вышеупомянутого оптического сенсора на кислород. Такой сенсор является портативной и достаточно дешевой системой.

Голубой LED 1 2 3 Детектор



Рис. 6. Схема кислородного сенсора:

1 – коллиматорные линзы; 2 – фокусирующие линзы; 3 – собирающие линзы;
 4 – пропускающий коротковолновой фильтр; 5 – пропускающий
 длинноволновой фильтр; 6 – сенсорное волокно (в газовой ячейке);
 LED – люминесцентный диод

В качестве источника света используется высокоинтенсивный голубой люминесцентный диод LED (Ledtronics, USA), спектральный выход которого имеет пики при 450 нм. Спектр эмиссии LED имеет перекрытие с абсорбционным спектром используемого рутениевого комплекса. Данный комплекс был выбран по причине высокой чувствительности к кислороду благодаря своему длительному времени жизни без затухания ($\tau_0 = 6$ мкс). Выходящий свет сначала проходит через коротковолновой пропускающий фильтр ($\lambda_{\text{отрезания}} = 505$ нм) и затем попадает на оптическое волокно. Волокно вмонтировано в газовую ячейку, через которую с помощью расходомера пропускается точная смесь азота и кислорода. Проходящий свет возбуждает иммобилизованный рутениевый комплекс, и фракция результирующей флуоресценции захватывается волокном. Порция флуоресценции пропускается через длинноволновой пропускающий фильтр ($\lambda_{\text{отрезания}} = 550$ нм) и регистрируется на кремниевом фотодиодном детекторе. Таким образом, варьируя концентрациями азота и кислорода в ряду от 0 до 100% с определенным шагом, снимается кинетическая кривая интенсивности флуоресценции.

Применение голубых высокоинтенсивных люминесцентных диодов и компактной системы детектирования при создании кислородного сенсора явилось главным достоинством с точки зрения сенсорно-

го исполнения и портативности по сравнению с ранее разработанными.

Среди перспективных разработок следует отметить многокомпонентные многоканальные аналитические системы с

оптическими сенсорами, предназначенными для регистрации физических параметров и химического состава анализируемых объектов в различных точках.

Электрические химические сенсоры. Принцип их работы основан на изменении физических параметров – проводимости, потенциала, заряда и емкости – в результате взаимодействия между определяемым компонентом и чувствительным элементом. Как правило, электрохимические реакции при этом не протекают.

Электрические сенсоры в основном относятся к адсорбционно-полупроводниковому типу. Большой интерес вызывают сенсоры на основе полевых транзисторов металл-оксид-полупроводник (МОП-транзисторов), в которых металлический контакт затвора заменен химически чувствительным слоем и электродом сравнения. В этом случае затвор представляет собой металлический слой, покрытый чувствительным материалом. Взаимодействие определяемого компонента с материалом затвора вызывает изменение электрического поля в области затвора и, следовательно, порогового напряжения и тока в транзисторе. Так, полевые транзисторы с затворами, покрытыми слоем палладия или платины, реагируют на присутствие в анализируемой фазе до $1 \cdot 10^{-4}\%$ водорода, обеспечивают предел обнаружения NH_3 , CH_4 и H_2S $1 \cdot 10^{-5}\%$.

Главными преимуществами сенсоров на основе полевых транзисторов являются их малые габариты и масса, быстрое действие, многофункциональность и возможность определения сразу нескольких компонентов анализируемой смеси. Большое распространение в качестве сенсоров, в особенности для определения газов, получили полупроводники с электронной проводимостью на основе оксидов Sn, Zn, Cd, Fe, Cr, Ti, W, V и др. Данные сенсорные анализаторы выпускаются для определения содержания таких газов, как O_2 , NO_x , H_2S , CO, H_2 , углеводороды, имеют предел обнаружения 10^{-4} – $10^{-5}\%$, а время отклика – 1–10 с.

Химические сенсоры, чувствительные к изменению массы. Некоторые характеристики химических сенсоров на пьезокристаллах приведены в табл. 2.

Действие сенсоров, чувствительных к изменению массы, основано на изменении частоты колебания кварцевых пластин или скорости распространения поверхностно-акустических волн при селективной сорбции определяемого вещества на генераторах из кварца или других веществ. При исходной частоте колебаний

пьезокристалла 15 МГц чувствительность составляет 2,6 Гц (нг/см²), а для генератора поверхностно-акустических волн с частотой 158 МГц и с активной зоной 0,08 см² предельная чувствительность составляет 1 нг.

Таблица 2

Пьезокристаллические химические сенсоры

| Определяемый компонент | Чувствительный слой | Диапазон измерения или предел обнаружения |
|------------------------|----------------------------------|--|
| NH ₃ | Гидрохлорид глутаминовой кислоты | 10 ⁻⁹ –10 ⁻⁴ % |
| H ₂ | Pd-пленка | 0,01% |
| CN ⁻ | Ag-, Au-электрод | 10 ⁻⁷ –10 ⁻⁵ М |
| HCl | Трифениламин | 1 · 10 ⁻⁷ % |
| H ₂ S | Ацетаты Ag, Cu, Pb | 1 · 10 ⁻⁴ –5 · 10 ⁻³ % |
| Hg | Au-пленка | 5 · 10 ⁻⁹ % |
| SO ₂ | Триэтанолламин | 10 ⁻⁶ –3 · 10 ⁻³ % |
| Углеводороды | Кварц | 1 · 10 ⁻⁶ % |

Магнитные химические сенсоры. Действие этой группы сенсоров основано на изменении парамагнитных свойств определяемых газов, например кислорода.

Термометрические химические сенсоры. Принцип работы таких сенсоров основан на измерении тепла, выделяемого при химическом взаимодействии определяемого компонента с веществом чувствительного слоя, или тепла, образующегося при поглощении света анализируемым раствором.

Как видно из нижеприведенной схемы (рис. 7), химические сенсоры и сенсорные анализаторы на их основе широко используют в различных областях промышленности, энергетике, робототехнике, транспорте, медицине, сельском хозяйстве, экологии, быту. Их применение открывает новые возможности в диагностике материалов и механизмов и в системах контроля управления технологическими процессами. Так, например, национальные эколого-аналитические станции США оборудованы в основном сенсорными анализаторами, позволяющими в непрерывном режиме контролировать содержание десятка органических и неорганических примесей в воздухе, природных и сточных водах.

В медицине химические сенсоры обеспечивают экспрессное определение состава крови, контроль за работой искусственных органов, за поведением лекарств и продуктов их разложения. Крайне

важно оперативное обнаружение взрывчатых, горючих, химически вредных веществ, наркотиков, утечки ракетного топлива. В автомобилестроении химические сенсоры позволяют оптимизировать работу двигателя по составу выхлопных газов, контролировать работу трансмиссий, диагностировать неполадки в ходовой части и подвеске, в быту – контролировать качество приготовления пищи, определять состав крови, включая содержание инсулина, диагностировать состояние организма в домашних условиях.



Рис. 7. Применение химических сенсоров

Основные направления развития сенсорной техники. Одним из главных недостатков химических сенсоров является их невысокая избирательность. Возможности создания чувствительных селективных элементов ограничены, поэтому исследования ведутся по

пути использования неселективных сенсоров с последующим анализом их сигналов на мини-ЭВМ.

Другое направление в развитии сенсоров – создание анализаторов с полисенсорным чувствительным элементом, позволяющим одновременно определять несколько параметров или содержание нескольких компонентов.

Основные проблемы и задачи, связанные с созданием, производством и применением химических сенсоров:

1) изучение теоретических основ, механизма реагирования и действия химических сенсоров; поиск новых принципов их работы;

2) изучение и оценка основных физико-химических и рабочих характеристик химических сенсоров с целью достижения оптимальных селективности, чувствительности, точности, быстродействия, стабильности и т. д.;

3) разработка общих вопросов структурной организации сенсорных систем, создание и унификация отдельных функциональных блоков, обеспечивающих отбор и подготовку проб, преобразование, усиление и регистрацию аналитических сигналов с использованием вычислительной техники;

4) получение и изучение новых неорганических и полимерных электролитов, полупроводниковых, пьезокристаллических, оптических материалов;

5) создание макетов и промышленных образцов химических сенсоров для индикации и определения веществ в газовых и жидких средах;

6) разработка и технико-экономическое обоснование технологий изготовления химических сенсоров и функциональных блоков сенсорных анализаторов для их серийного производства;

7) создание методов диагностики с использованием сенсорных анализаторов;

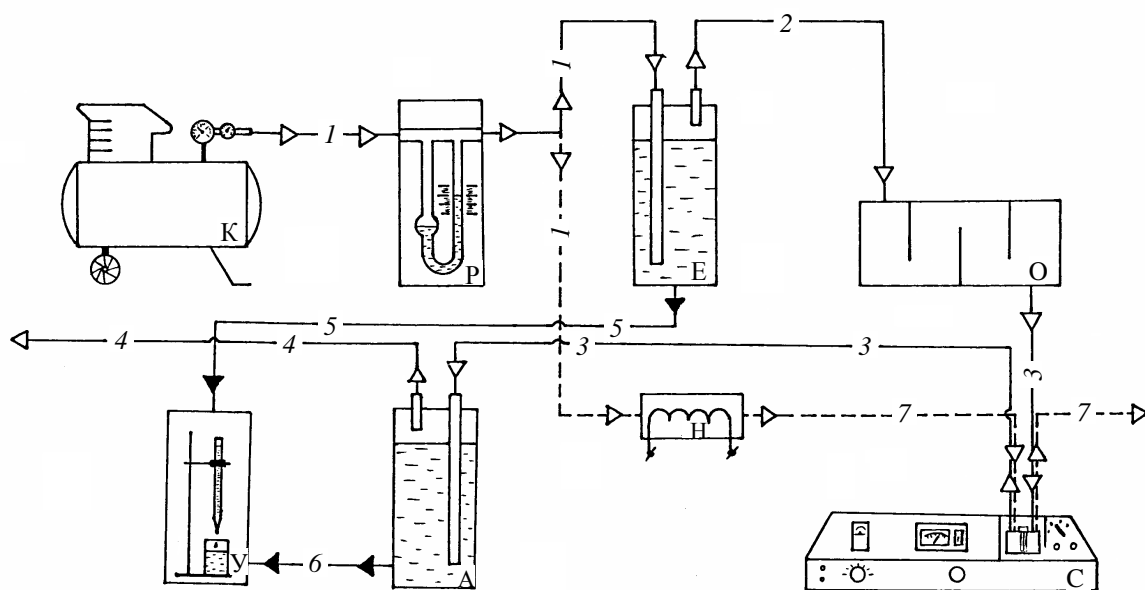
8) метрологическое обеспечение сенсорных анализаторов.

Методика исследования оптических характеристик пленок.

Спектры поглощения пленок с оптически поглощающим компонентом (ОПК) исследуют на спектрофотометре СФ-26, предназначенном для измерения коэффициента пропускания жидких и твердых веществ в области спектра от 186 до 1100 нм. Для изучения изменения оптических свойств пленок SiO₂ при изменении состава окружающей среды на базе спектрофотометра СФ-26 создан измерительный комплекс (рис. 8).

При снятии спектров поглощения пленок в качестве фоновых образцов используют две пластины без пленок. При измерениях в оптическую кювету одновременно устанавливают две пластины с нанесенными пленками для получения наиболее ощутимого оптического сигнала. Спектры поглощения пленок на воздухе измеряют при $\lambda = 440$ нм, а в аммиачно-воздушной смеси (АВС) – при $\lambda = 590$ нм.

Принцип действия измерительного комплекса состоит в следующем. С помощью воздушного компрессора К и расходомера Р устанавливается заданный расход воздуха (диапазон измерения расхода – от 3 до 10 л/мин), воздух из атмосферы продувается через источник аммиачно-воздушной смеси Е, который представляет собой дрексель с раствором аммиака. На выходе из дрекселя образуется АВС, которая либо проходя через осушитель (гидроокись калия), либо непосредственно поступает в ячейку измерительного устройства – спектрофотометра С, в котором находятся пластины с исследуемой пленкой, реагирующие на присутствие аммиака. Далее АВС поступает в ловушку аммиака А, после чего раствор из ловушки титруют для определения концентрации аммиака в АВС.



---- Регенерация

Рис. 8. Измерительный комплекс для изучения оптических свойств пленок SiO_2 :
 К – компрессор; Р – расходомер; Е – емкость с аммиачной водой;
 О – осушитель; У – установка для титрования; А – абсорбер аммиака;

Н – нагреватель; С – спектрофотометр;
1 – воздух на входе; 2 – аммиачно-воздушная смесь; 3 – осушенная
аммиачно-воздушная смесь; 4 – воздух на выходе; 5 – раствор аммиака;
6 – адсорбционная жидкость; 7 – нагретый воздух

В качестве исследуемых образцов используют оптически поглощающие пленки SiO_2 , полученные золь-гель-методом, с индикатором БКП.

Для создания АВС с различным содержанием аммиака используют источник Е, который представляет собой дрексель, заполненный дистиллированной водой (500 мл), куда вводят аммиачную воду (0,5–2,5 мл аммиачной воды концентрацией 22–25 мас. %). Расход воздуха 3 л/мин.

На спектрофотометре С во время продувки АВС через одну минуту измеряют коэффициент поглощения (оптическую плотность). Продувка АВС осуществляется до установления постоянного значения коэффициента поглощения (время – 7–15 мин).

Определение концентрации аммиака в АВС проводят титрованием раствора из ловушки А 0,1 н раствором соляной кислоты с использованием в качестве индикатора фенолфталеина (ловушка аммиака А – это дрексель с определенным постоянным количеством дистиллированной воды). Концентрацию аммиачной воды из единиц моль/л переводят в мг аммиака/л воздуха (и в ppm).

Регенерацию пленок проводят при 60°C в СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3,5/И1.

Порядок выполнения работы

Техника безопасности. Перед началом работы ознакомиться с правилами техники безопасности эксплуатации компрессора и спектрофотометра.

Инструкция по эксплуатации компрессора (рис. 9). 1. Убедиться, что краны 2 и 3, а также пробка 4 закрыты.

2. Включить компрессор в сеть, включить рубильник (кнопку 1 поднять вверх).

3. Убедиться в исправной работе компрессора.

4. После первого отключения компрессора он готов к работе (это соответствует показанию на 1-м манометре ≈ 8 атм.).

Ход работы. Получить у преподавателя образец датчика оптического сенсора в виде двух стекол с поглощающим покрытием. Подготовить к работе СФ-26 согласно п. 8.1 с. 17 технического описания и инструкции по эксплуатации. Установить образец в герметичную кювету прибора и произвести измерения оптической плотности на воздухе. Затем заполнить емкость Е раствором аммиачной воды (0,5 мл аммиачной воды и 500 мл

дистиллированной воды), а емкость А дистиллированной водой. Включить компрессор согласно инструкции по эксплуатации (рис. 9) и установить расход воздуха в системе 3 л/мин по расходомеру. Подключить воздух к системе напуска и осуществить продувку образца АВС заданной концентрации в течение 10 мин. Через 2 мин после начала подачи АВС измерять каждые 2 мин величину оптической плотности. Затем выключить подачу газа в систему, извлечь анализируемый образец из ячейки и провести его регенерацию на воздухе или в печи СНОЛ при 60°C.

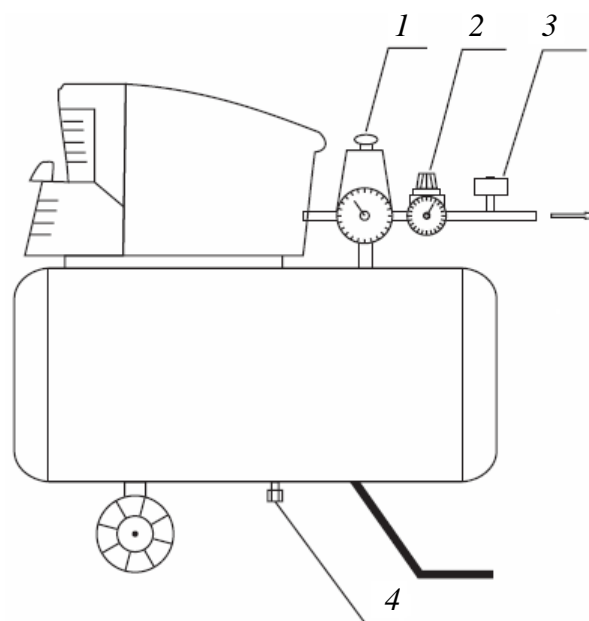


Рис. 9. Схема компрессора:
 1 – кнопка «Сеть»; 2 – кран для регулирования давления на выходе; 3 – кран для регулирования расхода воздуха;
 4 – пробка для слива конденсата с ресивера

Таким же образом провести измерения при четырех других концентрациях аммиака в АВС и сделать вывод о чувствительности пленки по отношению к аммиаку и возможности ее регенерации.

Результаты исследований представить в виде двух графических зависимостей:

- 1) зависимость оптической плотности датчика от времени при различных концентрациях аммиака в АВС;
- 2) зависимость оптической плотности датчика от концентрации аммиака в АВС.

Контрольные вопросы

1. Виды химических сенсоров.
2. Основные элементы химических сенсоров.
3. Метрологические и технические характеристики химических сенсоров.
4. Особенности структуры оптических сенсоров.
5. Устройство датчиков оптических сенсоров.
6. Области использования химических сенсоров.
7. Основные направления развития сенсорной техники.

Литература

1. Новиков, Л. Ф. Оптические сорбционные сенсоры / Л. Ф. Новиков, И. К. Мешковский // Оптический журнал. – 1995. – № 8. – С. 37–43.
2. Мясоедов, Б. Ф. Химические сенсоры: возможность и перспективы / Б. Ф. Мясоедов, А. В. Давыдов // Журнал аналитической химии. – 1990. – Т. 45. – №. 7. – С. 1259–1278.
3. Ларченко, В. И. Обзор химических сенсоров / В. И. Ларченко, Ю. Н. Максименко, А. Д. Галинский // Обзорная информация. Приборы, средства автоматизации и системы управления. – 1988. – Т. 7. – № 7. – С. 28–36.

Лабораторная работа № 6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АММИАКА В ГАЗОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ С ПОМОЩЬЮ ОПТИЧЕСКОГО СЕНСОРА

Цель работы: ознакомление с основными техническими характеристиками и принципами работы химических сенсоров.

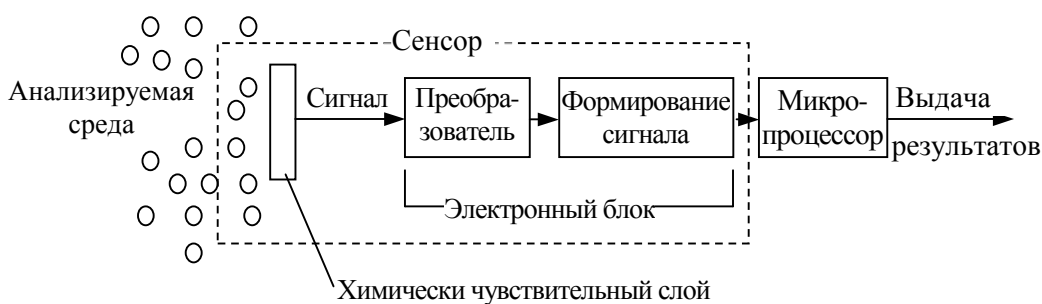
Теоретические сведения

Химические сенсоры. Термином «химический сенсор» или «сенсор» называют чувствительный элемент, непосредственно реагирующий на изменение содержания определяемого компонента в анализируемой смеси, другими словами генерирующий сигнал, который по величине функционально связан с содержанием определенного компонента. Химические сенсоры могут работать на химических принципах, когда аналитический сигнал возникает вследствие химического взаимодействия определяемого компонента с чувствительным слоем, состоящим из специфического химического вещества, или на физических принципах, когда измеряются физические параметры: поглощение или отражение света в различных областях спектра, проводимость, масса с изменением концентрации определяемого компонента.

Одной из основных частей химического сенсора является преобразователь энергии химического или физического процессов как правило в электрический сигнал, который, в свою очередь, передается в соответствующее электронное устройство для дальнейшей обработки. В ряде химических сенсоров эти рабочие элементы, как видно на рис. 1, расположены отдельно, а во многих современных и будущих сенсорах все эти элементы, включая процессор, совмещены в одном устройстве.

Химический сенсор является основным элементом нового поколения аналитических приборов – сенсорных анализаторов, включающих наряду с чувствительным элементом (сенсором) устройства для ввода пробы, обработки сигнала и выдачи конечного результата о концентрации определяемого компонента. Для повышения или обеспечения избирательности на входном

устройстве таких приборов могут размещаться селективные мембраны. В некоторых случаях их совмещают с чувствительным элементом: электродом, пленкой или полевым транзистором. Сенсорные анализаторы предназначены для определения конкретного вещества в заданном диапазоне концентраций (при фиксированном способе ввода пробы и обработки полученной информации). Для таких устройств методика определения заданного вещества уже заложена в самом техническом решении прибора. В этом состоит принципиальное отличие сенсорных анализаторов от традиционных аналитических приборов: масс-спектрометров, хроматографов, атомно-эмиссионных, атомно-абсорбционных, ЭПР- и ЯМР-спектрометров, полярографов, на которых решают самые разнообразные задачи химического анализа, но только в случае разработки необходимых методик.



a



б

Рис. 1. Принципиальная схема химического сенсора в настоящем (*a*) и будущем (*б*)

Не менее важными характеристиками современных аналитических приборов (сенсорных анализаторов) являются малые габариты (миниатюрность), автоматический, автономный и часто непрерывный режим работы, малый расход энергии,

обратимость (восстановление первичных свойств по контролируемому компоненту), отсутствие сложной предварительной подготовки проб.

Отдельные образцы сенсорных приборов имеют габариты порядка 100×60×20 мм и массу 100–200 г, а размеры чувствительного элемента химического сенсора, например электрохимической ячейки с ZrO_2 , 5×11×1,5 мм. Прибор имеет автономное питание, минимальное энергопотребление, высокую чувствительность и избирательность, достаточную точность и быстродействие. Информация выдается непосредственно в концентрации определяемого вещества. Надежность таких устройств, отсутствие трущихся частей обеспечивают длительное время их работы (от нескольких месяцев до года). Предусмотрена возможность подключения к мини-ЭВМ и, как следствие, возможность получения дифференциальной информации об определяемом компоненте.

Классификация химических сенсоров по принципу работы приведена на рис. 2.



Рис. 2. Классификация химических сенсоров

Следует отметить, что при всей кажущейся простоте сенсорные анализаторы и сами химические сенсоры являются

изделиями сложной технологии, большинство из них запатентовано. Прогресс в создании химических сенсоров и сенсорных анализаторов на их основе напрямую связан с достижениями в исследовании новых материалов и новыми подходами к использованию традиционных материалов, известных аналитических методов и технологий, а также с успехами электроники, ее миниатюризацией и многофункциональностью. Электронные схемы позволяют проводить поправки на изменение температуры, учитывать мешающее влияние других компонентов, проводить градуировку и юстировку нулевого значения.

Электрохимические сенсоры. Электрохимические сенсоры составляют большую часть промышленно выпускаемых химических сенсоров. В основу их действия положены превращения определяемого компонента в миниатюрной электрохимической ячейке, которая и генерирует аналитический сигнал. В зависимости от регистрируемого параметра электрохимические сенсоры подразделяются на потенциометрические, вольтамперометрические, кулонометрические и кондуктометрические. При этом используют инертные, химически активные или модифицированные электроды. Широкое применение получили ионоселективные электроды, в том числе халькогенидные стеклянные электроды.

Превращение определяемого компонента может происходить непосредственно на электроде (газопроницаемый, или газодиффузионный, электрод) – это прямое определение, или в электролите после растворения или химической реакции с компонентом электролита – не прямое, или косвенное, определение. Например, кондуктометрическое определение CO_2 в атмосфере выполняют косвенным методом. Определяемый газ (CO_2) растворяется в воде и, взаимодействуя с ней, образует H^+ и HCO_3^- в количествах, зависящих от парциального давления CO_2 в газовой фазе. Разница в электропроводности между фоновым раствором и исследуемым является аналитическим сигналом.

Электрохимические сенсоры используют для определения достаточно активных веществ, которые могут электрохимически окисляться или восстанавливаться.

Селективность электрохимического сенсора определяется выбором подходящего материала электрода, а следовательно, областью потенциалов. Определяемый компонент, как правило,

находится в смеси с другими веществами, поэтому при выборе электрода и потенциала необходимо, чтобы электрохимические реакции примесных компонентов либо не происходили на данном электроде, либо протекали в области более высоких потенциалов – при катодном восстановлении определяемого компонента, или при более низких потенциалах – при анодном окислении вещества.

Электролит – это токопроводящая среда между индикаторным и вспомогательным электродами. В электрохимических сенсорах используются жидкие и твердые электролиты. В качестве жидкого электролита в основном применяют раствор серной кислоты, высокая концентрация которой предохраняет электролит от высыхания. Основные недостатки жидких электролитов – ограниченный диапазон прикладываемых потенциалов во избежание разложения воды, и высокое давление водяных паров, что может приводить к высыханию электролита. Кроме того, в жидких электролитах электроды легко поддаются загрязнению продуктами реакции, в результате чего снижается активность электрода. Эти трудности можно преодолеть при использовании твердых электролитов, работающих как в потенциометрическом, так и в вольтамперометрическом режиме.

В качестве твердых электролитов пригодны только ионные проводники, у которых парциальная ионная проводимость при рабочей температуре в 1000 раз превосходит электронную. Как правило, они работают при повышенных температурах и предназначены для определения газов. В практике широкое распространение получили твердые электролиты с проводимостью по ионам кислорода, представляющие собой твердые растворы оксидов ZrO_2 , Al_2O_3 и ThO_2 . В сенсорах используют и ряд других электролитов: иодид серебра, керамику ZrO_2/CaO , органические растворители с низким давлением паров, в которые добавлен подходящий электролит, и др.

Определенный успех достигнут и в направлении создания датчиков с другими типами электролитов: галогенидными (на F_2 , Cl_2 и др.), протонпроводящими, катионпроводящими электролитами (на оксиды серы, азота).

Срок службы электрохимических сенсоров определяется постоянством активности индикаторного электрода. Пассивация поверхности твердых электролитов в сенсорах является одной из наиболее серьезных проблем. Она вызвана комбинацией различных

факторов: образованием нерастворимых пленок, адсорбцией веществ, осаждением металлов, изменяющих химический состав поверхности электродов, и др. Для восстановления активности индикаторного электрода проводится обработка его поверхности с электрохимическими циклическими катодно-анодными изменениями потенциала в автоматическом режиме в сочетании с периодической механической очисткой электрода.

Электрохимические реакции и величина аналитического сигнала зависят от температуры, поэтому в сенсорах используют электронные термокомпенсаторы.

Электрохимические сенсоры характеризуются высокой избирательностью, чувствительностью, возможностью одновременного определения различных компонентов в широком диапазоне концентраций и малым временем отклика. Некоторые технические параметры сенсорных анализаторов, работающих на электрохимических принципах, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сенсорные газоанализаторы индивидуального пользования

| Параметры | Compur Monitox 4100 (Германия) | | | OX-82, RIKEN (Япония) | HS-82, RIKEN (Япония) |
|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| | Диоксид азота | Фосген | Гидразин | Кислород | Серо-водород |
| Диапазон температур, °С | 0–45 | 0–45 | 0–35 | –10...+40 | –10...+40 |
| Диапазон определяемых содержаний, % | $5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ | 0,1–25 | 2,5–30 (мг/м ³) |
| Питание | Батарея 2×2,7 В | Батарея 2×2,7 В | Батарея 2×5,6 В | Батарея | Батарея |
| Срок службы сенсора, мес. | 6 | 6 | 6 | 10 | 6 |
| Габаритные размеры, мм | 104,5×62×24 | 104,5×62×24 | 104,5×62×24 | 78×142×26 | 78×142×26 |
| Масса, г | 150 | 150 | 150 | 300 | 280 |

Оптические химические сенсоры. Сенсоры этого типа работают на принципах поглощения или отражения первичного светового потока, измерения возникающей люминесценции или теплового эффекта, т. е. на хорошо известных аналитических

принципах. В отличие от классических аналитических приборов, как правило стационарных, требующих предварительной подготовки проб, сенсорные оптические анализаторы характеризуются малыми габаритами, простотой в использовании, достаточной чувствительностью и быстродействием.

Прогресс в развитии и применении оптических сенсоров связан с использованием волоконно-оптической техники. Нечувствительность сенсоров данного класса к электромагнитным и радиационным полям, взрывобезопасность и коррозионностойкость, возможность передачи сигнала без искажения на значительные расстояния, миниатюрность обеспечивают перспективу их широкого применения, особенно для решения проблем химико-аналитического контроля в экстремальных условиях. В качестве оптических сенсоров в основном используют так называемые поверхностно-волоконные сенсоры (рис. 3). Функции чувствительного слоя этих сенсоров может выполнять внешняя оболочка или поверхность самого волокна световода, а также иммобилизованная на световод реагентсодержащая фаза. Широкий ассортимент волоконно-оптических световодов на основе кварца, германатных, фторидных, халькогенидных стекол, кристаллов галогенидов Tl, Ag и Cs, полимерных материалов позволяет работать в ИК-, видимом и УФ-диапазонах спектра. Сенсоры на основе волоконных световодов могут быть точечными и протяженными, в которых воздействие анализируемой среды происходит в дискретных точках или на некотором отрезке световода соответственно.

На рис. 3 приведены несколько примеров, которые иллюстрируют различные виды технических решений при создании оптических химических сенсоров.

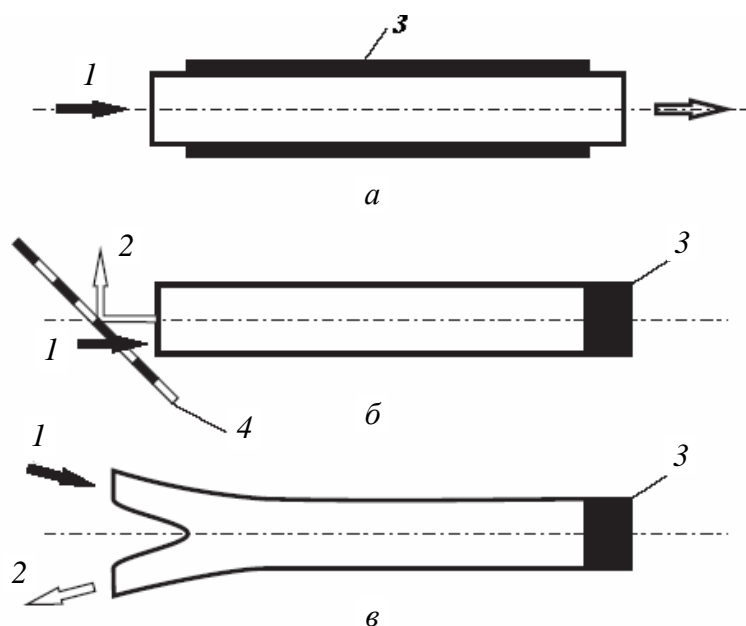


Рис. 3. Виды волоконно-оптических сенсоров для определения газов:
a – реагентсодержащая фаза нанесена на поверхность световода;
б – одножильный сенсор с реагентсодержащей фазой на торцевой поверхности;
в – сенсор на раздвоенном световоде с реагентсодержащей фазой на торцевой поверхности; 1 – излучение от источника; 2 – детектируемое излучение; 3 – реагентсодержащая фаза; 4 – устройство для разделения излучений

Сенсор на кислород имеет в составе материалов оболочки или самого волокна флуоресцентный краситель, свечение которого гасится кислородом. В основу сенсора на аммиак положены изменение показателя преломления жидкости, поглощающей NH_3 , и его регистрация с помощью волоконного световода. Действие сенсора для обнаружения утечек сжиженного газа основано на изменении температуры световода и регистрации связанного с этим изменения разницы между показателями преломления оболочки и сердечника световода. В сенсоре на водород механическая деформация в палладиевом покрытии оптического волокна при его поглощении приводит к изгибу волокна, который может быть зарегистрирован интерферометрически.

Взаимодействие определяемого компонента с чувствительным слоем приводит к изменению параметров проходящего через световод оптического излучения (амплитуды, фазы, поворота плоскости поляризации, длины волны, времени задержки импульса отклика и т. д.). Амплитудная модуляция наиболее удобна для обработки выходного сигнала. Схемы с амплитудной модуляцией

не требуют использования когерентного излучения, не предъявляют серьезных требований к источнику и приемнику излучения, при этом сигнал может регистрироваться обычным фотодиодом.

Индикаторный элемент, чувствительный к аммиаку, включает твердый носитель и индикаторное вещество. Твердый носитель выполнен из прозрачного микропористого стекла, а индикаторное вещество – бромкрезоловый пурпуровый (БКП) – распределено по внутренней поверхности пор прозрачного микропористого стекла.

Твердый носитель индикаторного элемента представляет собой образец той или иной формы, выполненный из многокомпонентного силикатного стекла путем обработки в растворе сильной кислоты (например, HCl) при температуре ниже температуры кипения раствора. При соответствующих режимах химической и термической обработок образец становится пористым, причем распределение внутренних пор по размерам близко к монодисперсному. Максимум распределения приходится на 6–8 нм. Таким образом, преобладающие размеры пор примерно в 100 раз ниже длин волн рабочего участка спектра (300–650 нм), следовательно, носитель без индикаторного вещества прозрачен для регистрируемого света.

На внутренней поверхности пор твердого носителя имеется слой индикаторного вещества, полученный путем пропитки пористого твердого носителя в водном растворе БКП и последующей сушки при температуре не выше температуры разложения БКП, так чтобы на поверхности пор образовался сухой твердый осадок индикаторного вещества.

Индикаторный элемент, чувствительный к аммиаку, работает следующим образом. В отсутствие аммиака в газовой смеси индикаторный элемент имеет желтый цвет, т. е. поглощает свет в синефиолетовом участке оптического спектра ($\lambda = 440$ нм). При появлении в окружающей газовой смеси аммиака молекулы его диффундируют в объем индикаторного элемента по внутренним порам. Диффузия происходит благодаря разности парциальных давлений аммиака вне и внутри индикаторного элемента. Молекулы аммиака, проникшие во внутренние поры, адсорбируются благодаря межмолекулярным силам на отдельных участках поверхности слоя индикаторного элемента.

Изменение энергетического состояния молекул индикаторного вещества в результате адсорбции молекул аммиака приводит к

смещению полосы поглощения из сине-фиолетовой в зеленую область оптического спектра. Поэтому цвет индикаторного вещества изменяется на пурпурный ($\lambda = 590$ нм). Это изменение цвета не связано с химической необратимой реакцией обменного типа, как в обычных жидких индикаторах. Адсорбционный характер взаимодействия приводит к тому, что при уменьшении концентрации аммиака в газовой смеси или при полном его исчезновении происходит десорбция молекул аммиака с поверхности слоя индикаторного вещества во внутренних порах, и состояние индикаторного вещества восстанавливается, цвет его возвращается к исходному желтому. Так достигается обратимость работы индикаторного элемента.

Одним из критических параметров в определении аммиака (и в сенсорики газов в целом) является проницаемость и селективность этого протекания и используемого полимера. Полимер действует не только как механическая подложка и растворитель для индикатора, но и как преграда для заряженных компонентов. Он проницаем для аммиака, но непроницаем для других нежелательных газов. В этом смысле кремнийорганическое соединение является хорошим полимером.

Известно применение оптического сенсора для определения высокой кислотности. Индикатор допируют в силикагельную матрицу, и изменение кислотности регистрируют спектроскопически. Гидрофильная природа силикагеля и его химическая стабильность в кислой среде делают привлекательным его применение для сенсора в сильно-кислых водных растворах. Эти сенсоры получены формированием покрытия на поверхности слайдов или трубок из стекла пирекс погружением их в золь. Золь готовят с использованием $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, индикатора БКП, воды, метанола, катализатора HCl и ЦТАБ (цетилтриметиламмония бромида). Подобные пленки также получают золь-гель-методом при основном катализе (NaOH). Гидролиз $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ в присутствии NaOH приводит к получению золя с высокой степенью конденсации частиц, а в присутствии кислот – разветвленного полимерного золя.

Так как БКП относится к ряду сульфаталеиновых индикаторов, то для него характерно существование трех различных пространственных форм (рис. 4).

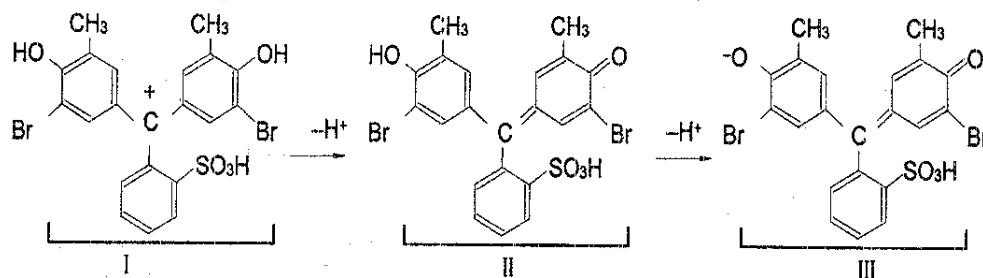


Рис. 4. Схема превращений кислотно-основных форм (I–III) индикатора БКП

Фенольная форма III доминирует в основном состоянии, форма II – в слабокислой среде, эта форма более чувствительна к изменению окраски в зависимости от pH ($pK_{a2} = 6,3$). БКП изучен как индикатор в pH-сенсорах для слабокислых систем. Форма II конвертирует в форму I в высококислых растворах (окраска изменяется с желтой на красную).

Среди факторов, регламентирующих селективность и чувствительность оптических сенсоров, следует назвать: химические, физико-химические и физические характеристики чувствительного слоя и световода, параметры оптического излучения и возможности излучателя, элементов оптической системы и приемника излучения.

Широкое распространение получили оптические сенсоры для определения pH, Na^+ , K^+ и ряда других ионов, влажности, CO_2 , O_2 , глюкозы, а также ряда биоорганических веществ (оптические биосенсоры). Так, например, исследованы спектральные характеристики объемно-пористых индикаторов диоксида углерода на основе пористого силикатного стекла и фенолфталеина. Отличительной особенностью полученного пористого колориметрического индикатора является диффузионный характер взаимодействия с окружающей атмосферой, следовательно, объем газа, необходимый для получения регистрируемого сигнала, определяется только объемом, занимаемым порами индикатора. При снижении содержания CO_2 в атмосфере до исходного уровня окраска образца полностью восстанавливается уже в первые минуты. Обратимость работы данного индикатора сохраняется в течение 6 месяцев и более. Изменение температуры не снижает чувствительность индикатора к CO_2 . В результате данных исследований был получен обратимый адсорбционный индикатор диоксида углерода, позволяющий после соответствующего градуирования проводить количественную оценку

содержания CO_2 в атмосфере. Диапазоны определяемых концентраций близки к значениям, достигаемым при использовании соответствующих оптико-спектральных методов и аппаратуры (на уровне $1 \cdot 10^{-4}\%$). Оптические рН-метры (оптоды) позволяют измерять рН разнообразных жидких сред (в том числе крови) даже в капельных объемах с погрешностью 0,01 ед. рН и временем отклика 1–6 с.

Известны оптические сенсоры, где в качестве чувствительного элемента использованы золь-гель нанесенные покрытия. Одним из таких сенсоров является оптический сенсор на кислород. Данный сенсор имеет малое время отклика, не потребляет кислород и практически не загрязняется. Принцип его действия основан на подавлении флуоресценции от соответствующих химических компонентов. В качестве индикатора выступает рутениевый комплекс. Отклик сенсора происходит за очень короткое время, менее чем 0,5 с, сенсор обладает отличными воспроизводимыми результатами, генерация и регенерация сенсора происходят без петли гистерезиса во всем концентрационном ряду (0–100% O_2).

В качестве сенсорной подложки использовано силикагельное (PCS) оптическое волокно длиной 10 см и толщиной покрытия 600 мкм. Большая часть покрытия затем снята механическим путем с последующим процессом травления. После этого волокно покрыто тонким слоем силикагеля (≈ 300 нм), содержащего рутениевый комплекс, методом погружения. Полученная в результате структура показана на рис. 5.

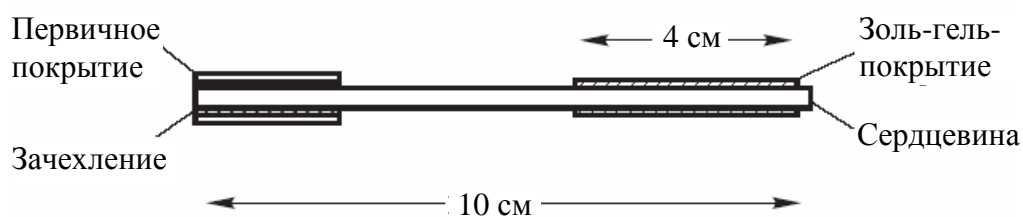


Рис. 5. Структура волоконного сенсора

На рис. 6 представлена схема вышеупомянутого оптического сенсора на кислород. Такой сенсор является портативной и достаточно дешевой системой.

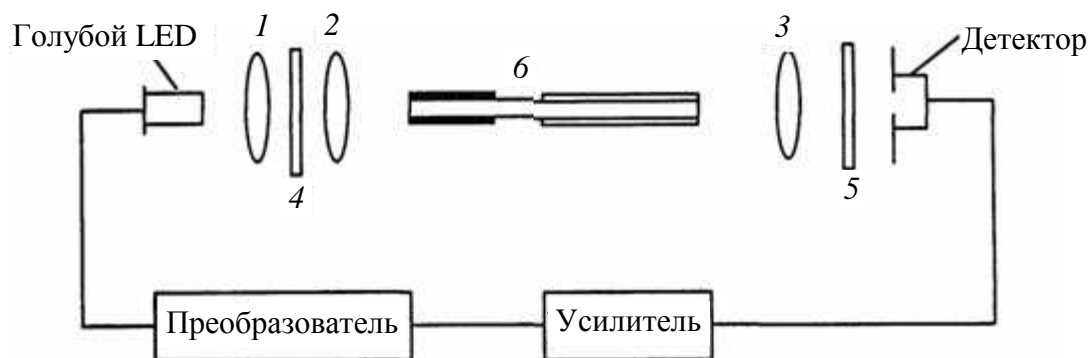


Рис. 6. Схема кислородного сенсора:

- 1 – коллиматорные линзы; 2 – фокусирующие линзы; 3 – собирающие линзы;
 4 – пропускающий коротковолновой фильтр; 5 – пропускающий
 длинноволновой фильтр; 6 – сенсорное волокно (в газовой ячейке);
 LED – люминесцентный диод

В качестве источника света используется высокоинтенсивный голубой люминесцентный диод LED (Ledtronics, USA), спектральный выход которого имеет пики при 450 нм. Спектр эмиссии LED имеет перекрытие с абсорбционным спектром используемого рутениевого комплекса. Данный комплекс был выбран по причине высокой чувствительности к кислороду благодаря своему длительному времени жизни без затухания ($\tau_0 = 6$ мкс). Выходящий свет сначала проходит через коротковолновой пропускающий фильтр ($\lambda_{\text{отрезания}} = 505$ нм) и затем попадает на оптическое волокно. Волокно вмонтировано в газовую ячейку, через которую с помощью расходомера пропускается точная смесь азота и кислорода. Проходящий свет возбуждает иммобилизованный рутениевый комплекс, и фракция результирующей флуоресценции захватывается волокном.

Порция флуоресценции пропускается через длинноволновой пропускающий фильтр ($\lambda_{\text{отрезания}} = 550$ нм) и регистрируется на кремниевом фотодиодном детекторе. Таким образом, варьируя концентрациями азота и кислорода в ряду от 0 до 100% с определенным шагом, снимается кинетическая кривая интенсивности флуоресценции.

Применение голубых высокоинтенсивных люминесцентных диодов и компактной системы детектирования при создании кислородного сенсора явилось главным достоинством с точки зрения сенсорного исполнения и портативности по сравнению с ранее разработанными.

Среди перспективных разработок следует отметить многокомпонентные многоканальные аналитические системы с оптическими сенсорами, предназначенными для регистрации физических параметров и химического состава анализируемых объектов в различных точках.

Электрические химические сенсоры. Принцип их работы основан на изменении физических параметров – проводимости, потенциала, заряда и емкости – в результате взаимодействия между определяемым компонентом и чувствительным элементом. Как правило, электрохимические реакции при этом не протекают.

Электрические сенсоры в основном относятся к адсорбционно-полупроводниковому типу. Большой интерес вызывают сенсоры на основе полевых транзисторов металл-оксид-полупроводник (МОП-транзисторов), в которых металлический контакт затвора заменен химически чувствительным слоем и электродом сравнения. В этом случае затвор представляет собой металлический слой, покрытый чувствительным материалом. Взаимодействие определяемого компонента с материалом затвора вызывает изменение электрического поля в области затвора и, следовательно, порогового напряжения и тока в транзисторе. Так, полевые транзисторы с затворами, покрытыми слоем палладия или платины, реагируют на присутствие в анализируемой фазе до $1 \cdot 10^{-4}\%$ водорода, обеспечивают предел обнаружения NH_3 , CH_4 и H_2S $1 \cdot 10^{-5}\%$.

Главными преимуществами сенсоров на основе полевых транзисторов являются их малые габариты и масса, быстрое действие, многофункциональность и возможность определения сразу нескольких компонентов анализируемой смеси. Большое распространение в качестве сенсоров, в особенности для определения газов, получили полупроводники с электронной проводимостью на основе оксидов Sn, Zn, Cd, Fe, Cr, Ti, W, V и др. Данные сенсорные анализаторы выпускаются для определения содержания таких газов, как O_2 , NO_x , H_2S , CO, H_2 , углеводороды, имеют предел обнаружения 10^{-4} – $10^{-5}\%$, а время отклика – 1–10 с.

Химические сенсоры, чувствительные к изменению массы. Некоторые характеристики химических сенсоров на пьезокристаллах приведены в табл. 2.

Действие сенсоров, чувствительных к изменению массы, основано на изменении частоты колебания кварцевых пластин или

скорости распространения поверхностно-акустических волн при селективной сорбции определяемого вещества на генераторах из кварца или других веществ. При исходной частоте колебаний пьезокристалла 15 МГц чувствительность составляет 2,6 Гц ($\text{нг}/\text{см}^2$), а для генератора поверхностно-акустических волн с частотой 158 МГц и с активной зоной $0,08 \text{ см}^2$ предельная чувствительность составляет 1 нг.

Таблица 2

Пьезокристаллические химические сенсоры

| Определяемый компонент | Чувствительный слой | Диапазон измерения или предел обнаружения |
|------------------------|----------------------------------|---|
| NH_3 | Гидрохлорид глутаминовой кислоты | 10^{-9} – $10^{-4}\%$ |
| H_2 | Pd-пленка | 0,01% |
| CN^- | Ag-, Au-электрод | 10^{-7} – 10^{-5} М |
| HCl | Трифениламин | $1 \cdot 10^{-7}\%$ |
| H_2S | Ацетаты Ag, Cu, Pb | $1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-3}\%$ |
| Hg | Au-пленка | $5 \cdot 10^{-9}\%$ |
| SO_2 | Триэтаноламин | 10^{-6} – $3 \cdot 10^{-3}\%$ |
| Углеводороды | Кварц | $1 \cdot 10^{-6}\%$ |

Магнитные химические сенсоры. Действие этой группы сенсоров основано на изменении парамагнитных свойств определяемых газов, например кислорода.

Термометрические химические сенсоры. Принцип работы таких сенсоров основан на измерении тепла, выделяемого при химическом взаимодействии определяемого компонента с веществом чувствительного слоя, или тепла, образующегося при поглощении света анализируемым раствором.

Как видно из нижеприведенной схемы (рис. 7), химические сенсоры и сенсорные анализаторы на их основе широко используют в различных областях промышленности, энергетике, робототехнике, транспорте, медицине, сельском хозяйстве, экологии, быту. Их применение открывает новые возможности в диагностике материалов и механизмов и в системах контроля управления технологическими процессами. Так, например, национальные эколого-аналитические станции США оборудованы в основном сенсорными анализаторами, позволяющими в непрерывном режиме контролировать содержание десятка органических и неорганических примесей в воздухе, природных и сточных водах.

В медицине химические сенсоры обеспечивают экспрессное определение состава крови, контроль за работой искусственных органов, за поведением лекарств и продуктов их разложения. Крайне важно оперативное обнаружение взрывчатых, горючих, химически вредных веществ, наркотиков, утечки ракетного топлива. В автомобилестроении химические сенсоры позволяют оптимизировать работу двигателя по составу выхлопных газов, контролировать работу трансмиссий, диагностировать неполадки в ходовой части и подвеске, в быту – контролировать качество приготовления пищи, определять состав крови, включая содержание инсулина, диагностировать состояние организма в домашних условиях.



Рис. 7. Применение химических сенсоров

Основные направления развития сенсорной техники. Одним из главных недостатков химических сенсоров является их невысокая избирательность. Возможности создания чувствительных селективных элементов ограничены, поэтому исследования ведутся по пути использования неселективных сенсоров с последующим анализом их сигналов на мини-ЭВМ.

Другое направление в развитии сенсоров – создание анализаторов с полисенсорным чувствительным элементом, позволяющим одновременно определять несколько параметров или содержание нескольких компонентов.

Основные проблемы и задачи, связанные с созданием, производством и применением химических сенсоров:

1) изучение теоретических основ, механизма реагирования и действия химических сенсоров; поиск новых принципов их работы;

2) изучение и оценка основных физико-химических и рабочих характеристик химических сенсоров с целью достижения оптимальных селективности, чувствительности, точности, быстродействия, стабильности и т. д.;

3) разработка общих вопросов структурной организации сенсорных систем, создание и унификация отдельных функциональных блоков, обеспечивающих отбор и подготовку проб, преобразование, усиление и регистрацию аналитических сигналов с использованием вычислительной техники;

4) получение и изучение новых неорганических и полимерных электролитов, полупроводниковых, пьезокристаллических, оптических материалов;

5) создание макетов и промышленных образцов химических сенсоров для индикации и определения веществ в газовых и жидких средах;

6) разработка и технико-экономическое обоснование технологий изготовления химических сенсоров и функциональных блоков сенсорных анализаторов для их серийного производства;

7) создание методов диагностики с использованием сенсорных анализаторов;

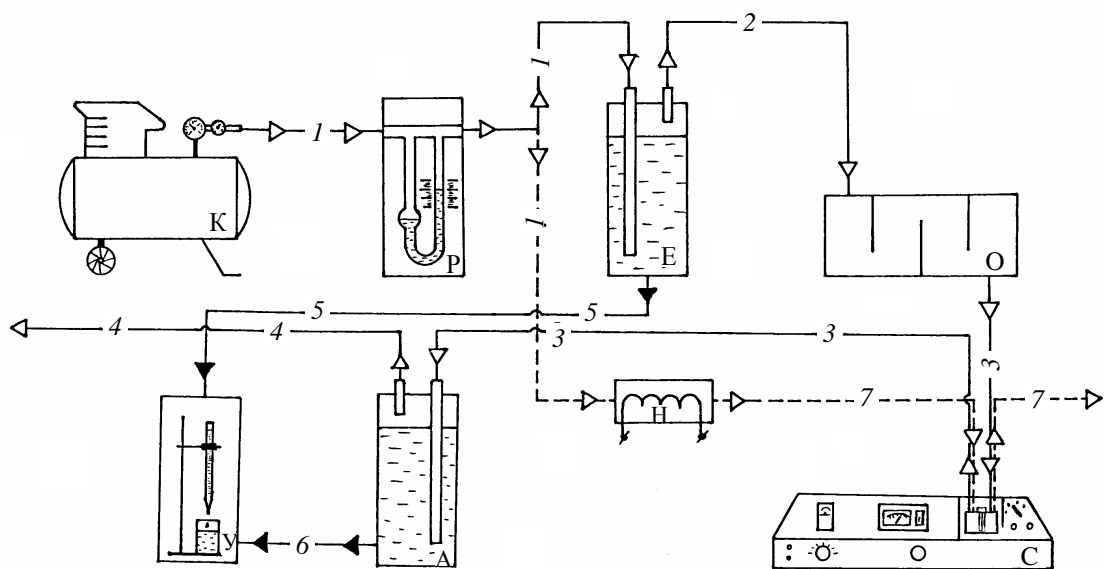
8) метрологическое обеспечение сенсорных анализаторов.

Методика исследования оптических характеристик пленок. Спектры поглощения пленок с оптически поглощающим компонентом (ОПК) исследуют на спектрофотометре СФ-26, предназначенном для измерения коэффициента пропускания жидких и твердых веществ в

области спектра от 186 до 1100 нм. Для изучения изменения оптических свойств пленок SiO_2 при изменении состава окружающей среды на базе спектрофотометра СФ-26 создан измерительный комплекс (рис. 8).

При снятии спектров поглощения пленок в качестве фоновых образцов используют две пластины без пленок. При измерениях в оптическую кювету одновременно устанавливают две пластины с нанесенными пленками для получения наиболее ощутимого оптического сигнала. Спектры поглощения пленок на воздухе измеряют при $\lambda = 440$ нм, а в аммиачно-воздушной смеси (АВС) – при $\lambda = 590$ нм.

Принцип действия измерительного комплекса состоит в следующем. С помощью воздушного компрессора К и расходомера Р устанавливается заданный расход воздуха (диапазон измерения расхода – от 3 до 10 л/мин), воздух из атмосферы продувается через источник аммиачно-воздушной смеси Е, который представляет собой дренсель с раствором аммиака. На выходе из дренселя образуется АВС, которая либо проходя через осушитель (гидроокись калия), либо непосредственно поступает в ячейку измерительного устройства – спектрофотометра С, в котором находятся пластины с исследуемой пленкой, реагирующие на присутствие аммиака. Далее АВС поступает в ловушку аммиака А, после чего раствор из ловушки титруют для определения концентрации аммиака в АВС.



---- Регенерация

Рис. 8. Измерительный комплекс для изучения оптических свойств пленок SiO_2 :

К – компрессор; Р – расходомер; Е – емкость с аммиачной водой;
О – осушитель; У – установка для титрования; А – абсорбер аммиака;
Н – нагреватель; С – спектрофотометр;
1 – воздух на входе; 2 – аммиачно-воздушная смесь; 3 – осушенная
аммиачно-воздушная смесь; 4 – воздух на выходе; 5 – раствор аммиака;
6 – адсорбционная жидкость; 7 – нагретый воздух

В качестве исследуемых образцов используют оптически поглощающие пленки SiO_2 , полученные золь-гель-методом, с индикатором БКП.

Для создания АВС с различным содержанием аммиака используют источник Е, который представляет собой дрексель, заполненный дистиллированной водой (500 мл), куда вводят аммиачную воду (0,5–2,5 мл аммиачной воды концентрацией 22–25 мас. %). Расход воздуха 3 л/мин.

На спектрофотометре С во время продувки АВС через одну минуту измеряют коэффициент поглощения (оптическую плотность). Продувка АВС осуществляется до установления постоянного значения коэффициента поглощения (время – 7–15 мин).

Определение концентрации аммиака в АВС проводят титрованием раствора из ловушки А 0,1 н раствором соляной кислоты с использованием в качестве индикатора фенолфталеина (ловушка аммиака А – это дрексель с определенным постоянным количеством дистиллированной воды). Концентрацию аммиачной воды из единиц моль/л переводят в мг аммиака/л воздуха (и в ppm).

Регенерацию пленок проводят при 60°C в СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3,5/И1.

Порядок выполнения работы

Техника безопасности. Перед началом работы ознакомиться с правилами техники безопасности эксплуатации компрессора и спектрофотометра.

Инструкция по эксплуатации компрессора (рис. 9).

1. Убедиться, что краны 2 и 3, а также пробка 4 закрыты.
2. Включить компрессор в сеть, включить рубильник (кнопку 1 поднять вверх).
3. Убедиться в исправной работе компрессора.
4. После первого отключения компрессора он готов к работе (это соответствует показанию на 1-м манометре ≈ 8 атм.).

Ход работы. Получить у преподавателя образец датчика оптического сенсора в виде двух стекол с поглощающим покрытием. Подготовить к работе СФ-26 согласно п. 8.1 с. 17 технического описания и инструкции по эксплуатации. Установить образец в герметичную кювету прибора и произвести измерения

оптической плотности на воздухе. Затем заполнить емкость Е раствором аммиачной воды (0,5 мл аммиачной воды и 500 мл дистиллированной воды), а емкость А дистиллированной водой. Включить компрессор согласно инструкции по эксплуатации (рис. 9) и установить расход воздуха в системе 3 л/мин по расходу. Подключить воздух к системе напуска и осуществить продувку образца АВС заданной концентрации в течение 10 мин. Через 2 мин после начала подачи АВС измерять каждые 2 мин величину оптической плотности. Затем выключить подачу газа в систему, извлечь анализируемый образец из ячейки и провести его регенерацию на воздухе или в печи СНОЛ при 60°C.

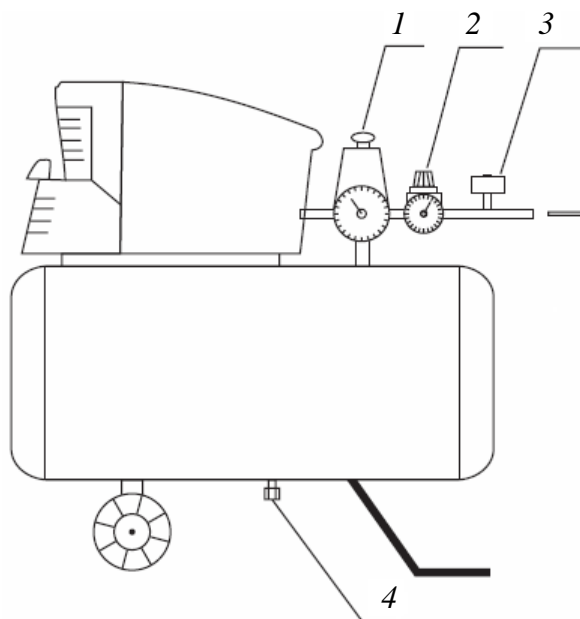


Рис. 9. Схема компрессора:
 1 – кнопка «Сеть»; 2 – кран для регулирования давления на выходе;
 3 – кран для регулирования расхода воздуха; 4 – пробка для слива конденсата с ресивера

Таким же образом провести измерения при четырех других концентрациях аммиака в АВС и сделать вывод о чувствительности пленки по отношению к аммиаку и возможности ее регенерации.

Результаты исследований представить в виде двух графических зависимостей:

1) зависимость оптической плотности датчика от времени при различных концентрациях аммиака в АВС;

2) зависимость оптической плотности датчика от концентрации аммиака в АВС.

Контрольные вопросы

1. Виды химических сенсоров. 2. Основные элементы химических сенсоров. 3. Метрологические и технические характеристики химических сенсоров. 4. Особенности структуры

оптических сенсоров. 5. Устройство датчиков оптических сенсоров. 6. Области использования химических сенсоров. 7. Основные направления развития сенсорной техники.

Литература

1. Новиков, Л. Ф. Оптические сорбционные сенсоры / Л. Ф. Новиков, И. К. Мешковский // Оптический журнал. – 1995. – № 8. – С. 37–43.

2. Мясоедов, Б. Ф. Химические сенсоры: возможность и перспективы / Б. Ф. Мясоедов, А. В. Давыдов // Журнал аналитической химии. – 1990. – Т. 45. – №. 7. – С. 1259–1278.

3. Ларченко, В. И. Обзор химических сенсоров / В. И. Ларченко, Ю. Н. Максименко, А. Д. Галинский // Обзорная информация. Приборы, средства автоматизации и системы управления. – 1988. – Т. 7. – № 7. – С. 28–36.

Лабораторная работа № 7 ПОЛУЧЕНИЕ, НАЗНАЧЕНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЗИСТОРНОЙ КЕРАМИКИ

Цель работы: ознакомление с основными характеристиками позисторов, методами изучения микроструктуры керамики.

Теоретические сведения

Назначение и принцип действия позисторов. Терморезисторы с положительным температурным коэффициентом сопротивления – позисторы – обладают аномальной температурной зависимостью удельного сопротивления и спецификой вольт-амперной характеристики (ВАХ), что во многом определяет сферу применения позисторов. В соответствии с указанными характеристиками и сферой применения позисторы можно разделить на две большие группы:

– температура и режим работы позисторов определяются током, протекающим через него (режим больших нагрузок), в этом случае применение позисторов основано на использовании их ВАХ;

– сопротивление и режим работы позисторов определяются в основном температурой окружающей среды (режим малых нагрузок), в этом случае применение позисторов основано на температурной зависимости их удельного сопротивления.

Позисторы первой группы широко используются в качестве нагревательных элементов саморегулирующихся термостатов, обеспечивая высокую точность поддержания температуры. Для нагревательных элементов необходимы материалы с широким диапазоном значений удельного сопротивления и температур переключения, а также с высокой электрической прочностью при высоких рабочих температурах и напряжениях питания. К этой группе можно отнести позисторы, используемые в качестве термотоковых переключателей многократного действия для защиты электроаппаратуры от перегрева и короткого замыкания в цепи.

Позисторы второй группы применяются в основном для дистанционного измерения и регулирования температуры. В этом случае важно отсутствие саморазогрева и варисторного эффекта

(резкая зависимость сопротивления в параэлектрической области от приложенного напряжения).

По виду температурной кривой позисторы делятся на два типа – с плавным изменением $R(T)$ в довольно широком ($-50...+100^{\circ}\text{C}$) интервале температур и с резким скачком $R(T)$ в сравнительно узком (несколько десятков градусов) температурном диапазоне. Материалы с плавным изменением $R(T)$ используются в температурных датчиках, в схемах стабилизации температуры и в регуляторах мощности. Керамика с резким ростом $R(T)$ применяется преимущественно в датчиках температурной сигнализации, в бесконтактных реле для защиты от перегрева.

Конкретные области применения позисторной керамики определяются также статическими (зависимость силы тока от

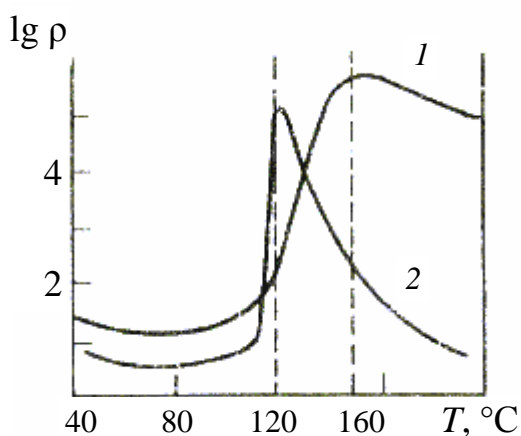


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления позисторной керамики:

1 – плавного типа;

2 – экстремального типа

напряжения) и динамическими

(зависимость силы тока от времени) ее характеристиками.

Позисторы с плавным изменением $R(T)$ (кривая 1 на рис. 1) или комбинация

последовательно соединенного постоянного сопротивления и позистора с

резким скачком $R(T)$ имеют ВАХ насыщенного типа, что

используется при проектировании схем стабилизации напряжения и

тока. Позисторы с резким ростом $R(T)$ (кривая 2 на рис. 1),

имеющие ВАХ спадающего типа, применяются в нагревателях,

термостатах, схемах защиты от токовых перегрузок, уровнемерах и пр. Вольт-амперные характеристики позистора свидетельствуют об ограничении тока в нем в области рабочих напряжений. Учет динамических характеристик позисторной керамики необходим при разработке устройств временной задержки.

При изготовлении позисторов электроды делают вжиганием серебра с обычными металлами. При этом образуется омический контакт с полупроводниковым титанатом бария, который определяет форму, размеры и нужные температурные характеристики позистора. Затем присоединяют теплоотводящие

пластины и делают выводы. Кроме того, с внешней стороны вся конструкция покрывается нагревостойкой изоляционной смолой или помещается в защитный корпус. На рис. 2 показана принципиальная конструкция позистора, а на рис. 3 – другие виды позисторов.

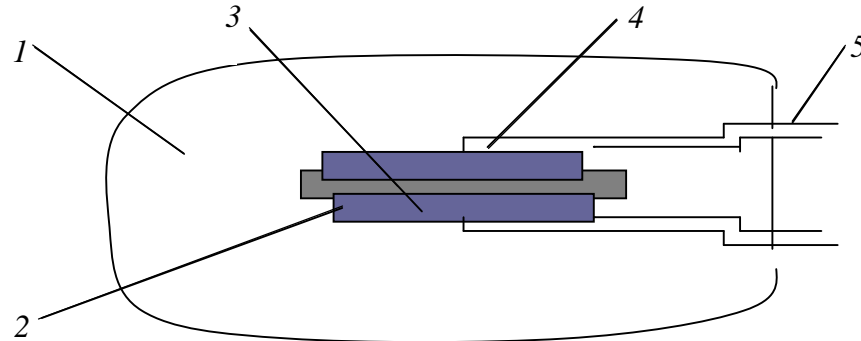


Рис. 2. Конструкция позистора:
1 – корпус; 2 – электроды; 3 – полупроводник на основе титаната бария;
4 – пайка; 5 – выводной провод

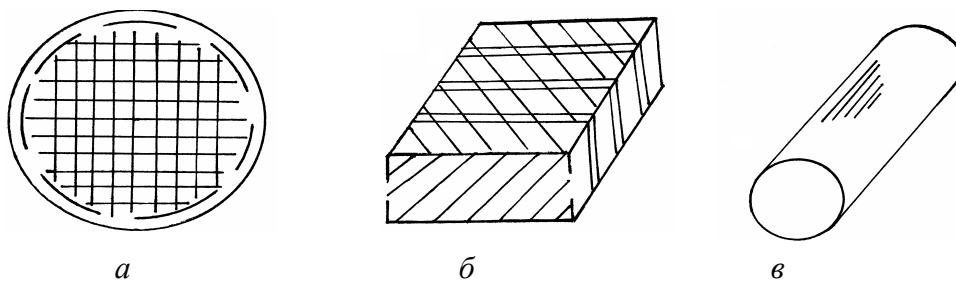


Рис. 3. Конструкции позисторов:
а – сотовые; б – гармонь; в – трубчатые

Применение керамических терморезисторов с положительным температурным коэффициентом сопротивления. Термо-резисторы для защиты от перегрузки. Керамические терморезисторы применяют вместо традиционных плавких предохранителей для защиты двигателей, трансформаторов или электронных цепей от перегрузки (рис. 4). Они реагируют не только на недопустимо высокие токи, но также на превышение установленного температурного предела. Защитные терморезисторы ограничивают

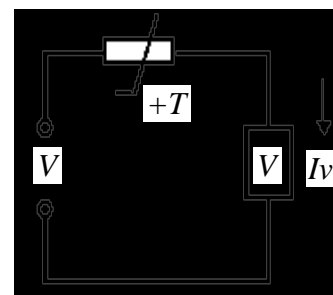


Рис. 4. Терморезистор в качестве плавкого предохранителя, последовательно соединенный с нагрузкой

рассеиваемую мощность всей цепи посредством увеличения их сопротивления и снижения тока до безопасного остаточного значения. В отличие от традиционных плавких предохранителей, их не нужно заменять после устранения неисправности, они возобновляют свою защитную функцию сразу же после короткого охлаждения. По сравнению с терморезисторами, выполненными из пластмассовых материалов, керамические терморезисторы (РТС) всегда возвращаются к исходному значению сопротивления даже после частых циклов нагревания-охлаждения.

При конструировании цепи для выбора терморезистора следует помнить:

а) о максимальном напряжении: во время обычной работы лишь малая часть общего напряжения прилагается к терморезистору последовательно с нагрузкой. Когда сопротивление терморезистора становится высоким, ему фактически приходится иметь дело со всем питающим напряжением. По этой причине максимальное рабочее напряжение V_{\max} терморезистора следует выбирать достаточно высоким. Также следует делать поправку на возможные колебания питающего напряжения;

б) номинальном токе: это ток, при котором терморезистор ни при каких обстоятельствах не выключится в пределах подходящего класса напряжения. Для обеспечения надежного выключения ток переключения должен превышать номинальный ток в два раза; поэтому следует учитывать, может ли общая схема цепи иметь дело с возрастающей мощностью в течение короткого времени до тех пор, пока ее не уменьшит терморезистор. Здесь необходима оценка наихудшего случая. Номинальный ток и ток переключения зависят от окружающей температуры; значит, наихудший случай для номинального тока – максимально допустимая температура при применении, а для тока переключения – самая низкая возможная температура окружающей среды;

в) максимально допустимом токе переключения при максимальной мощности: при рассмотрении возможных ситуаций, в которых терморезистор должен обеспечить защиту, необходимо рассмотреть, возникнут ли условия, при которых будет превышать максимально допустимый ток переключения. Обычно это тот случай, когда возможно будет быстро отключить нагрузку. Следует избегать перегрузки терморезистора слишком высоким током переключения; если в действительности существует такой

риск, например из-за частого короткого замыкания, его можно преодолеть, последовательно соединив резистор с терморезистором;

г) выборе эталонной температуры: номинальный ток зависит от эталонной температуры и диаметра диска терморезистора. Пытаясь найти правильное решение, необходимо остановиться на изделии с высокой эталонной температурой и маленьким диаметром диска. В этом случае необходимо проверить, приведет ли высокая температура поверхности терморезистора в цепи к нежелательным побочным эффектам. Должное внимание следует обращать на материал, из которого изготовлена монтажная плата, конфигурацию окружающих компонентов и расстояние от любого ограждения, а также на компаунд;

д) эффектах окружающей среды: следует предпринимать все меры предосторожности при применении промывочных растворов, отличающихся от предложенных в ТУ, например изопропилового спирта, при любом контакте с химикатами или использовании компаундов. Уменьшение титаната, которое может быть вызвано химическими воздействиями на поверхность термо-резистора с образованием проводящих путей, или изменение тепловых отношений в уплотнителе могут привести к местному перегреванию терморезистора, а значит и к неисправностям.

Терморезисторы также используются для входной защиты контрольно-измерительных приборов до 1000 В, бытовых приборов (особенно малого оборудования), для защиты автомобильных и воздушных вентиляторов и для предварительного нагревания катода в лампах, экономящих энергию. Наиболее простая цепь для защиты трансформатора представлена на рис. 5.

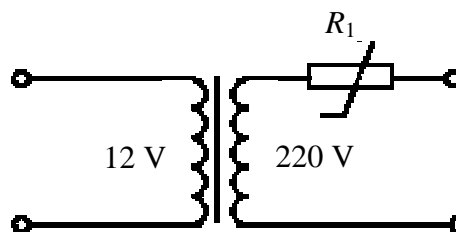


Рис. 5. Наиболее простая цепь для защиты трансформатора

Терморезисторы для времени запаздывания (задержки). Терморезисторы применяются в тех случаях, когда переключение нагрузки происходит часто и необходимо отключать нагрузку, последовательно соединенную с терморезистором, с задержкой по времени. Примерами применений терморезисторов со временем

запаздывания являются управление начальной фазой пуска в двигателях переменного тока и реле времени.

Функция переключения терморезистора заключается в ограничении токов, проходящих через нагрузку при высоких рабочих

напряжениях после нагревания терморезистора. Здесь, как правило, различие в токе может быть в 1000 раз. На время переключения может влиять размер терморезистора, его эталонная температу-

ра и его мощность рассеяния. Технология изготовления обеспечивает изменение времени переключения в широком диапазоне. С увеличением емкости или эталонной температуры время переключения увеличивается; высокое потребление мощности терморезистором, с другой стороны, ведет к уменьшению времени переключения.

Терморезисторы для запуска двигателя. Для запуска двигателя имеются разнообразные типы, включая помещенные в корпус. Терморезисторы для запуска двигателей были сконструированы для большого количества циклов переключения (>100 000) при высоких мощностях пуска.

Терморезисторы для размагничивания кинескопа. Терморезисторы размагничивают теневою маску цветных кинескопов посредством уменьшения переменного тока, проходящего через размагничивающую катушку в течение короткого периода времени. Большая разница между током включения и остаточным током является решающей для хорошего размагничивания. Компоненты поверхностного монтажа обеспечивают одиночные (рис. 6, а) и двойные (рис. 6, б) терморезисторы для размагничивания.

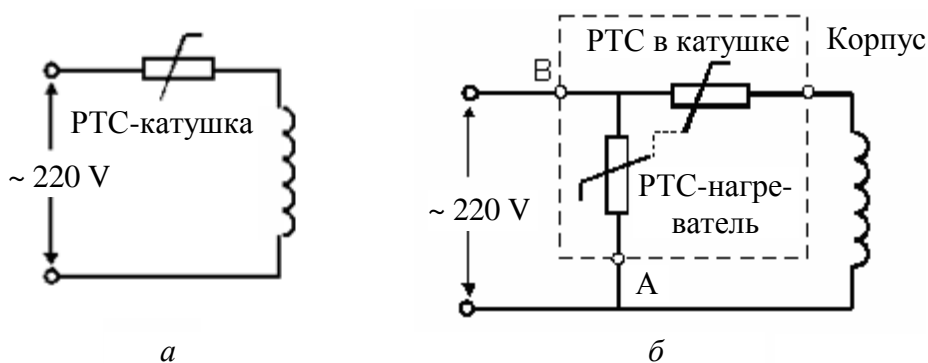


Рис. 6. Размагничивание с помощью одного РТС (а), и со двойным РТС (б)

В двойном РТС терморезистор, соединенный с источником питания, поддерживает нагревание другого РТС, который встроен в катушку. По сравнению с единичным РТС эта конфигурация обеспечивает дальнейшее снижение остаточного тока.

Терморезисторы как датчики уровня. Терморезистор (рис. 7), нагреваемый низким напряжением, приблизительно равным 12 В, реагирует на понижение внешней температуры изменением потребляемой мощности. При постоянном напряжении

потребление энергии является критерием для величины рассеяния мощности.

При возрастающем рассеянии терморезистор охлаждается благодаря положительному температурному коэффициенту, ток РТС повышается. Заметное повышение тока наблюдается при помещении терморезистора в жидкость, где рассеивается большее количество тепла, чем в воздухе. Эта особенность делает терморезистор идеальным для контроля величины уровня жидкостей в емкостях.

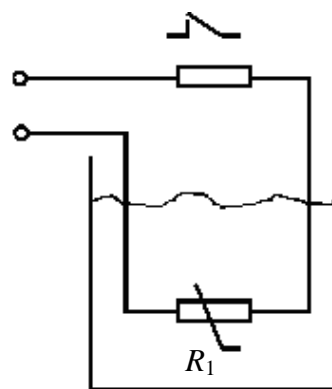


Рис. 7. Конфигурация для контроля уровня жидкости

Возможны следующие применения:

- защита от перелива для масляных баков;
- измерение уровня жидкости;
- индикация предела (например, индикатор слишком низкого уровня воды в резервуаре для стеклоочистителей переднего или ветрового стекол);
- индикация утечки.

Терморезисторы для измерения и контроля, температурные датчики. С терморезисторами в качестве температурных датчиков используется только крутая область характеристики R/T . Сопротивление РТС следует рассматривать как функцию температуры окружающей среды [$R_{ПТС} = f(T)$]. Предпосылкой для этого соотношения сопротивления и температуры окружающей среды является то, что исключаются самонагревание и/или эффект варистора. Это означает, что рассматриваемые терморезисторы должны работать в возможно самой низкой напряженности поля. Для обеспечения быстрого реагирования терморезисторные датчики имеют особенно малые размеры. Высокая точность управления достигается применением материалов с чрезвычайно крутой характеристикой сопротивления от температуры. Терморезисторы могут широко применяться в качестве температурных датчиков в электрических машинах для управления температурой обмотки.

Элемент токовой защиты электронных АТС. Как известно, в современных цифровых АТС основной объем оборудования составляют абонентские комплекты. Необходимость применения элементов с большими, чем это нужно при работе в номинальном

режиме, допустимыми мощностями рассеивания и габаритами, учет возможности протекания опасных токов по разъемам, проводникам печатных плат, через элементы схемы является препятствием для сокращения объема оборудования АТС и ведет, таким образом, к увеличению стоимости номера.

Для надежной токовой защиты ЭАТС необходим элемент, имеющий очень высокую скорость срабатывания при токе порядка 60–70 мА, вносимое сопротивление не более 50 Ом, стабильные параметры и малые размеры. Был разработан и изготовлен такой элемент.

Рассмотрим устройство и принцип работы элемента токовой защиты. Он состоит из источника тока и включенного с ним последовательно резистора с положительным температурным коэффициентом сопротивления (позистор). При этом регулирующий элемент источника тока (транзистор) имеет тепловую связь с позистором. Как только регулирующий элемент начинает греться, он нагревает позистор. Позистор после достижения определенной температуры, называемой температурой опрокидывания, резко увеличивает свое сопротивление на несколько порядков. Типичная величина отношения сопротивления сработавшего позистора к сопротивлению позистора в холодном состоянии в зависимости от температуры опрокидывания позистора и температуры самого позистора – 103–104. Причем при внешнем разогреве позистор переходит в сработавшее состояние быстрее, чем при саморазогреве.

В результате ток, протекающий в цепи, уменьшается до величины, определяемой сопротивлением позистора в сработавшем состоянии, мощности перераспределяются между нагрузкой и позистором, общая мощность, выделяющаяся в цепи, уменьшается и, наконец, наступает тепловой баланс, т. е. схема находится в сработавшем состоянии уже за счет самоподогрева позистора и ждет снятия внешнего аварийного воздействия.

В настоящее время для защиты оборудования проводной связи используются керамические или полимерные позисторы, плавкие предохранители, существуют также современные элементы, выполненные по тому же принципу, что и термокатушка.

В последнее время многие производители АТС включают в абонентский комплект защитную схему, состоящую из двух позисторов и полупроводниковых элементов, с напряжением срабатывания порядка 200 В и высокой мощностью. При

попадании сетевого напряжения в линию ток протекает через полупроводниковый

элемент и приводит к срабатыванию позистора. При применении этой защитной схемы опасный ток большой амплитуды будет некоторое время протекать через разъемы, по дорожкам печатной платы, а на элементах схемы будет рассеиваться значительная мощность.

Терморезисторы как нагревательные элементы. Из-за специфической характеристики R/T терморезисторы идеальны как нагревательные элементы. Благодаря положительной кривой температурного коэффициента можно создать устройства нагрева без дополнительного контроля и защиты от повышенной температуры, необходимые для традиционных систем нагревания. В этом применении терморезисторы работают при имеющемся напряжении, без последовательного сопротивления, преимущественно в области низкого сопротивления характеристики R/T , так как в этой части кривой достигается особенно высокая мощность нагревания. Для того чтобы использовать это преимущество, важно создать условия, при которых сопротивление терморезистора не будет повышаться. Это обеспечивается чрезвычайно тонкими терморезисторами посредством повышенной теплопередачи с поверхности. С этой целью терморезистор помещают между твердыми телами, испускающими тепло, с тем чтобы оптимизировать тепловой поток от терморезистора в окружающую его среду, которую необходимо нагреть. Здесь большим преимуществом является симметричное уменьшение теплового сопротивления. Особого внимания требует использование терморезисторов в схемах, герметизированных компаундом. Высокое сопротивление герметизирующих материалов может сильно уменьшить теплоотдачу, так что терморезисторы могут нагреваться до критического температурного уровня.

В терморезисторах, работающих при линейном напряжении, в фазе нагревания образуются крутые температурные градиенты и иногда высокие рабочие температуры. В этих случаях следует избегать пайки, так как паяные соединения могут быть непрочными. Предложены для соединения со схемой металлизированные поверхности, что гарантирует благоприятное тепловое сопротивление. Терморезисторы для нагревания могут

быть изготовлены широкого температурного диапазона (до 340°C) самых разнообразных размеров, так что можно подобрать оптимальный тип терморезистора для определенного применения.

Примеры применения нагревательных терморезисторов:

- тепловентиляторы до 2 кВт, фены, варочные котлы для яиц;
- нагревание отсека с коммутационной аппаратурой, испарители запахов и т. д.;
- нагреватели патронов для бигудей, устройства ухода за лицом, дорожные утюги, паяльники, подогреватели детского питания;
- биметаллические нагреватели для стиральных машин, защищенные от перегрева;
- нагревание жидкостей (например, предварительное нагревание масла в нефтяных форсунках или для испарителей);
- системы нагревания в автомобилях: предварительное нагревание заборника воздуха для инжекционных двигателей, нагревание зеркальных поверхностей, нагревание водяных форсунок.

Терморезисторы, выпускаемые на ПО «Монолит» (табл. 1):

1. Защитные терморезисторы РТС-3 применяются для защиты:

- линий АТС от попадания сетевого напряжения;
- входных цепей измерительных приборов;
- других электрических систем.

Выпускаются серийно или находятся на стадии разработки и изготовления опытных партий.

2. РТС для времени задержки применяются как:

- реле времени;
- переключатели.

Таблица 1

Электрические параметры терморезисторов

| R_{25} , Ом | T_{ref} , °C | $I_{несрабатывания}$, мА | Примечание |
|---------------|----------------|---------------------------|-----------------|
| 22 | 65 | 50 | Серийный выпуск |
| 27 | | 50 | |
| 39 | | 40 | |
| 62 | | 30 | |
| 22 | 80 | 60 | Серийный выпуск |
| 27 | | 60 | |
| 39 | | 50 | |

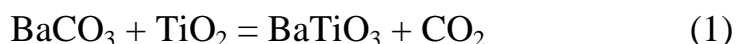
| | | | |
|----|-----|-----|--|
| 62 | | 40 | |
| 22 | 120 | 100 | На стадии разработки и изготовления пытных партий |
| 27 | | 90 | |
| 39 | | 80 | |
| 62 | | 70 | |

3. Пусковые терморезисторы РТС-П применяются для запуска двигателя. Выпускаются серийно: 6,8; 15; 22; 33; 47 Ом, $U_{\max} = 265$ В.

4. Терморезисторные блоки применяются для размагничивания кинескопов. Выпускаются серийно: 18; 22; 27 Ом, $U_{\max} = 265$ В.

5. Нагревательные терморезисторы РТС-Н, РТС-НТ, РТС-Д применяются для сушки обуви, для тепловентиляторов – выпускаются серийно; для подогрева дизельного топлива – выпускаются опытные партии.

Получение титаната бария. Классический метод получения титаната бария – оксидный по реакции



Однако здесь необходимы высокая температура (1350–1450°C) и большая длительность процесса. Поэтому используют оксалатный метод получения титаната бария.

Он включает две основные стадии:

- химическое осаждение титанилоксалата бария $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ из водных растворов хлорида бария, хлорида титана, щавелевой кислоты;

- прокаливание титанилоксалата бария (ТОБ) в электрической туннельной печи при температуре 950–1150°C в течение 1–2,5 ч.

Оптимальная температура прокаливания зависит от способа осаждения ТОБ. При прокаливании образуется титанат бария.

Последовательность реакций разложения:

1 этап – потеря кристаллизационной воды при $T = 40\text{--}230^\circ\text{C}$;

2 этап – разложение $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ с образованием TiOC_2O_4 и, предположительно, BaTiOCO_3 – барийпертитанилкарбоната и γBaCO_3 при $T = 230\text{--}380^\circ\text{C}$;

3 этап – образование наряду с BaTiOCO_3 также $\text{TiO}_{2\text{анатаз}}$ при $T = 380\text{--}460^\circ\text{C}$;

4 этап – начало образования при $T = 460\text{--}690^\circ\text{C}$ BaTiO_3 ;

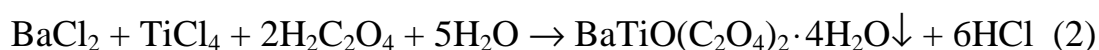
5 этап – превращение γBaCO_3 в βBaCO_3 при $T = 690\text{--}730^\circ\text{C}$;

6 этап – завершение образования BaTiO_3 при $T = 730\text{--}800^\circ\text{C}$.

Применение «оксалатного» титаната бария в производстве позисторов вместо карбоната бария и оксида титана позволяет улучшить воспроизводимость электрических характеристик (R_{25} , ПТКС, пробивное напряжение), а для некоторых типов позисторов – повысить ПТКС и напряжение пробоя. Также упрощается технологический процесс, поскольку исключается один помол и предварительный обжиг позисторной шихты.

Существует несколько способов осаждения ТОБ. На ООО «Композит» применяют метод Меркера и метод Клабо. Ниже приведено упрощенное описание этих способов осаждения.

Метод Меркера. Готовят водные растворы хлорида бария, хлорида титана и щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) в отдельных емкостях, дозируют раствор хлорида титана в емкость со щавелевой кислотой (реактор) при перемешивании, а затем раствор хлорида бария в полученную смесь (также при перемешивании). При этом выпадает осадок $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ по реакции



Далее осадок промывают в дистиллированной воде, фильтруют на нутч-филтре и сушат при температуре $100\text{--}200^\circ\text{C}$.

Метод Клабо. В одной емкости готовят водный раствор щавелевой кислоты, в другой – водный раствор смеси хлоридов бария и титана при соотношении $\text{Ba}/\text{Ti} = 1$. Далее следует дозирование раствора хлорида бария с хлоридом титана в реактор с раствором щавелевой кислоты при перемешивании. При этом осаждается ТОБ. Дальнейшие операции те же, что и в предыдущем методе.

Осадок ТОБ обычно состоит из агломератов со средним размером $10\text{--}50$ мкм. Агломераты имеют высокую пористость и состоят из первичных частиц размером $30\text{--}100$ нм. Размер частиц и агломератов зависит от концентрации исходных компонентов, температуры в реакторе и скорости перемешивания. На некоторых зарубежных фирмах найдены органические ПАВ, добавление которых в реактор позволяет регулировать размер агломератов в диапазоне от $0,3$ мкм до $1\text{--}3$.

Порошок титаната бария, получаемый после прокалки ТОБ, имеет ту же структуру. Размеры и строение агломератов почти не изменяются. Изменяется только их пористость и размер первичных

частиц: с ростом температуры прокалики ТОО пористость снижается, а первичные частицы укрупняются. Скорость этого процесса зависит от того, каким методом был осажден ТОО.

Размер первичных частиц титаната бария, при котором обеспечиваются наилучшие электрические характеристики позисторов, находится в интервале 0,1–0,3 мкм. Для метода Клабо он достигается после прокаливания ТОО при температуре 900–1050°C, для метода Меркера – при температуре 1100–1180°C.

Порошок титаната бария, полученный с применением метода Клабо, отличается более однородным распределением бария и титана по объему, а в процессе осаждения лучше контролируется отношение Ва/Тi. Это обусловлено предварительным смешиванием хлорида бария и хлорида титана перед осаждением. Данный метод более пригоден для изготовления позисторной керамики с низким удельным сопротивлением ($\rho \leq 50 \text{ Ом}\cdot\text{см}$). Метод Меркера не всегда обеспечивает такое значение удельного сопротивления, однако позволяет получить более высокую электрическую прочность и более высокий скачок сопротивления выше точки Кюри.

Таким образом, выбор метода осаждения определяется назначением изготавливаемого позистора.

Основные требования к химически осажденному порошку титаната бария для терморезисторов:

- 1) отношение бария к титану в пределах 0,993–0,997;
- 2) содержание свободного оксида бария не более 0,7 мас. %;
- 3) средний размер частиц не более 2 мкм;
- 4) удельная поверхность (БЭТ) 1,5–2,5 м²/г;
- 5) содержание основного вещества не менее 99,8 мас. %.

Керамические позисторы имеют положительный температурный коэффициент сопротивления (ТКС) только в узком интервале температур. Вне этого диапазона их ТКС отрицателен, как это обычно бывает у полупроводников. Их носители заряда, связанные с атомами или

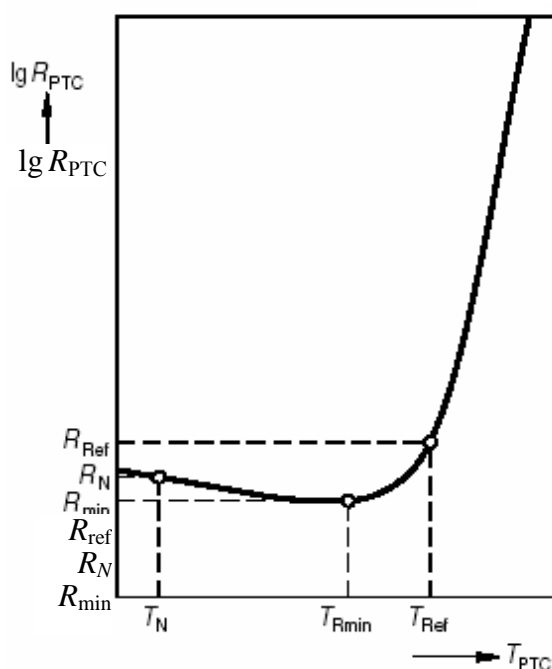


Рис. 8 Температуры T_{N} , T_{Rmin} , T_{ref} и сопротивление R_{PTC} керамического позистора

ионами в материале при низких температурах, могут высвободиться лишь при подведении тепловой энергии и после этого принять участие в электрической проводимости. Таким образом, положительный температурный коэффициент сопротивления (ПТКС) полупроводника представляет собой аномальное явление, которое ранее невозможно было объяснить в рамках физики полупроводников. На рис. 8 представлена типичная температурная характеристика керамического позистора при небольших напряжениях. В отношении напряжения, подводимого к позистору, необходимы ограничения, поскольку его сопротивление также зависит от напряжения. Однако этим эффектом можно пренебречь, если напряженность электрического поля не превышает 10 В/см. Температурная зависимость сопротивления проходит через два экстремальных значения R_{\min} и R_{ref} , при которых ТКС меняет свой знак. Отношение R_{ref}/R_{\min} является важнейшей характеристикой позистора, позволяющей использовать на практике многократное увеличение его сопротивления. Границы диапазона температур между двумя экстремальными значениями сопротивления, т. е. собственно РТС-области, могут быть раздвинуты шире путем комбинирования различных керамик. Для того чтобы охарактеризовать материал для позистора, необходимо, прежде всего, иметь данные о положении такого температурного диапазона. Принято определять температуру, при которой сопротивление становится равно удвоенному значению R_{\min} . Эта температура называется базовой или номинальной. Спектр базовых температур выпускаемых промышленностью позисторов простирается от -30 до $+250^{\circ}\text{C}$.

Следующей важной характеристикой является температурный коэффициент сопротивления, который для керамических позисторов зависит от температуры:

$$\alpha_R = \frac{1}{R} \frac{dR}{dt} . \quad (3)$$

В большинстве случаев рабочую точку выбирают на наиболее крутой части характеристики, чтобы полнее использовать особые свойства керамических позисторов, в первую очередь максимальное значение ТКС. Представляющая практический интерес максимальная величина ТКС может быть вычислена на основании полулогарифмического графика, поскольку при таком

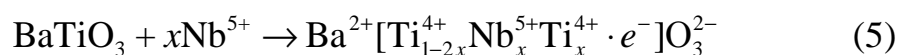
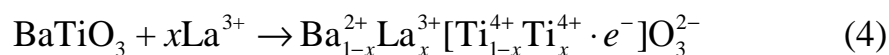
представлении зависимости сопротивления от температуры максимальная крутизна характеристики соответствует почти прямолинейному участку кривой. Максимальное достижение значения ТКС зависит от базовой температуры.

Влияние напряжения и частоты на характеристики позистора. При постоянной температуре с увеличением напряженности электрического поля сопротивление позистора снижается. Такой варисторный эффект сильнее проявляется в случае высокоомного состояния, особенно при температурах, близких к максимальной температурной характеристике. При этом с увеличением напряженности поля отношение R_{ref}/R_{min} уменьшается, что обычно нежелательно. Поэтому предпринимают попытки уменьшения варисторного эффекта. Однако полное его устранение при современном состоянии знаний о физических механизмах позисторного эффекта невозможно. Известно, что при температуре, соответствующей максимальному сопротивлению, влияние частоты максимально, и оно практически отсутствует при температурах ниже базовой. При этом отношение сопротивления R_{ref}/R_{min} с ростом частоты сильно уменьшается. На частотах 50 Гц этот эффект незначителен, так что на практике можно использовать характеристики при постоянном токе.

Формирование полупроводниковых свойств титаната бария. Полупроводниковые свойства в титанате бария можно создать путем принудительного восстановления или добавлением легирующих компонентов. Керамика на основе титаната бария является хорошим диэлектриком и имеет удельное сопротивление 10^{10} – 10^{11} Ом·см. При введении редкоземельных элементов (до 0,5%) удельное сопротивление керамики значительно снижается (до 0,1–100 Ом·см). Полупроводниковые свойства появляются при добавлении элементов, ионный радиус которых был близок к радиусу ионов бария и валентность которых выше валентности бария (La^{3+} , Sm^{3+} , Ce^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+}), либо элементов, имеющих валентность большую, чем у титана, и с ионными радиусами, близкими к радиусу иона титана (Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} , Bi^{5+}). Определенные ограничения имеются в количественном соотношении вводимых добавок: обычно полупроводниковые свойства керамики исчезают при содержании микродобавок свыше 0,5%. Наиболее узкая область существования величины удельного

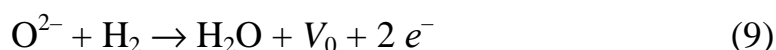
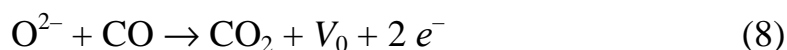
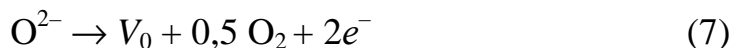
сопротивления характерна для материала с ниобием. Самое низкое значение удельного сопротивления достигнуто при введении сурьмы. Наличие более широкой (0,2–0,5 ат. %) области минимальных значений удельного сопротивления того же порядка для материала, легированного иттрием, обуславливает наибольшее промышленное применение Y_2O_3 наряду с La_2O_3 . Ввиду вредного влияния примесей любых других элементов при концентрациях более 0,1–0,3 ат. % необходимо тщательно контролировать их количество, в том числе примесей в исходном сырье и примесей, попадающих в шихту на различных стадиях технологического процесса.

Преобразование диэлектрического $BaTiO_3$ в полупроводниковый идет согласно реакциям:



Лантан и ниобий обеспечивают избыточную валентность. Заменяв ион Ti^{4+} на ион Ti^{3+} , можно обеспечить электронейтральность кристалла. Замена четырехвалентного титана на трехвалентный превращает $BaTiO_3$ в полупроводник.

Перевод в полупроводниковое состояние может осуществляться и путем принудительного восстановления в средах H_2 , $H_2 + N_2$, $CO + CO_2$ согласно следующим реакциям:



Введение акцепторной примеси обеспечивает увеличение скачка ПТКС. Если осуществлять легирование титаната бария одновременно донорными и акцепторными примесями, то величина удельного сопротивления определяется их соотношением. Управление положением области ПТКС на температурной шкале можно осуществлять,

используя изовалентные твердые растворы замещения на основе полупроводникового титаната бария. Например, в результате замещения бария стронцием можно сместить область положительного температурного коэффициента сопротивления до

комнатной температуры и ниже. А за счет замещения бария свинцом – к 200°C и выше.

Избыточные электроны на узлах Ti^{3+} находятся в квазиустойчивом состоянии и обуславливают электропроводность материала. Так как в соответствии с предложенной моделью повышение электропроводности обусловлено изменением валентности основных катионов решетки (Ti^{4+}), то титанат бария, легированный донорными добавками, согласно Вerveю, относится к классу полупроводников с управляемой валентностью.

Предлагая вышеуказанные схемы компенсации заряда в полупроводнике титаната бария, Вerveй и Сабур подразумевали наличие в нем так называемого прыжкового механизма электропроводности. Они были противниками применения к титанату бария классической зонной теории полупроводников. Общеизвестно, что прыжковый механизм имеет место в некоторых оксидах переходных металлов с переменной валентностью и с *d*-оболочкой, заполненной более чем наполовину, например в оксидах железа, кобальта, никеля, марганца и меди, легированных акцепторными добавками, или в сложных оксидах со структурами шпинели и перовскита, содержащих эти элементы. В таких полупроводниках донорный или акцепторный уровни почти полностью ионизированы, так что концентрация носителей заряда слабо зависит от температуры. Сильное *d*-сжатие электронных оболочек в перечисленных оксидах обуславливает сравнительно слабое перекрывание *3d*-орбиталей и, следовательно, приводит к уменьшению ширины зоны проводимости (*3d*-зоны) до величин, значительно меньших *kT*, что не позволяет применить зонную модель для описания переноса носителей заряда в этих веществах. В этом случае электроны и дырки достаточно длительное время пребывают около одного катиона и успевают поляризовать окружающую кристаллическую решетку вследствие электронодонорного взаимодействия.

Образование оболочки из диполей переводит носители заряда из свободного в связанное состояние, и их перемещение под действием поля приобретает активационный характер, т. е. главным образом оно осуществляется путем перескока на соседние узлы при поглощении фотона с энергией, достаточной для разрушения дипольной оболочки энергией активации. При таком механизме возникновения электронов

проводимости дрейфовая подвижность носителей заряда μ имеет экспоненциальную температурную зависимость:

$$\mu = \frac{A}{T^{3/2}} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right), \quad (10)$$

где E_0 – энергия активации, а концентрация носителей заряда почти постоянна (в зонной теории наоборот).

Прыжковый механизм иначе называется поляронным, так как совокупность электронов (дырок) и оболочек поляризации, создаваемой ими, носит название поляронов малого радиуса.

Исследование полупроводников на основе титаната бария показало наличие в них как поляронного, так и зонного механизмов. Экспериментальные данные противоречивы, и в настоящее время еще не установлено, какой из них является преобладающим. В пользу прыжкового механизма говорят некоторые результаты измерений термо-ЭДС в легированной керамике, эффекта Холла в монокристаллах

и керамике, подвергнутых восстановлению, а также магнетохимического исследования. Обнаружено, что концентрация носителей заряда очень слабо зависит от температуры, и это дало основание предполагать полную ионизацию донорных уровней. Холловская подвижность носителей заряда оказалась намного меньше дрейфовой подвижности ($\mu_H/\mu = 10^{-4}-10^{-1}$), в то время как для применимости зонной модели необходимо, чтобы $\mu_H \approx \mu$. Современные методы магнетохимии позволили измерить парамагнитную составляющую (χ_n) магнитной восприимчивости полупроводника титаната бария и исследовать ее температурную зависимость. Установлено, что независимо от способа получения полупроводника (восстановление или легирование) χ_n убывает с ростом температуры по закону Кюри – Вейсса

$$\chi_n = C/(T - \Theta), \quad (11)$$

где $\Theta = 3,5$ К, что не характерно для свободных электронов, проявляющих так называемый парамагнетизм Паули, при котором χ_n слабо возрастает с увеличением температуры. Закон Кюри – Вейсса характерен только для локализованных парамагнитных центров, какими могут быть только ионы Ti^{3+} или кислородные вакансии с одним захваченным электроном. Теоретические расчеты, однако,

показывают, что кислородные вакансии должны вносить температурно независимый вклад в χ_n . Поэтому на основании магнетохимических исследований сделан вывод о существовании в полупроводниковом титанате бария ионов Ti^{3+} , из которого следует правильность поляронной модели. Результаты исследований полупроводникового титаната бария спектроскопическими методами, наоборот, легче интерпретируются в рамках зонной теории. Например, исследования ЭПР-спектра восстановленного титаната бария показали, что электроны проводимости захватываются кислородными вакансиями, или точнее окружающими их ионами Ti^{4+} , формируя донорные центры типа $Ti^{3+} \rightarrow V_0^{**}$.

Ионов Ti^{3+} , несвязанных с вакансиями, методом ЭПР не обнаружено. В легированном титанате бария были обнаружены парамагнитные центры типа $Ti^{3+} \rightarrow V_0^{**}$ и V_{Ba} (бариевая вакансия с одним локализованным электроном), образующие в запрещенной зоне соответственно донорный и акцепторный уровни. Концентрация донорных центров в этом случае на 2–3 порядка меньше, чем при восстановлении (так как меньше концентрация кислородных вакансий), и на 1–2 порядка меньше n_e ($n_e = 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Поэтому в легированном полупроводнике большая часть носителей заряда остаются свободными и не фиксируются ЭПР. Таким образом, ЭПР-спектроскопия позволила установить наличие электронов, захваченных точечными дефектами, но не дала информации о механизме переноса свободных носителей заряда.

Исследование спектров поглощения в видимой и ИК-областях показало, что в полупроводнике титаната бария независимо от способа его получения наблюдаются полосы в интервалах 0,18–0,2 эВ и 0,6–0,7 эВ. Сторонники зонной модели объясняют это возбуждением электронов в зоне проводимости с двух донорных уровней, образованных кислородными вакансиями, захватывающими соответственно два электрона и один электрон: $2Ti^{3+} \rightarrow V_0^{**}$ и $Ti^{3+} \rightarrow V_0^{**}$. Кислородная вакансия с одним электроном образует F -центр, так как электрон в ней может возбуждаться с нижнего донорного уровня на верхний. Сочетание различных методов исследования с расчетами равновесия точечных дефектов позволило построить зонную диаграмму полупроводника. Валентная зона в нем образована $2p$ -орбиталями кислорода, зона проводимости – $3d$ -орбиталями титана. В запрещенной зоне ($\Delta E = 2,9$ эВ) находятся два донорных и два акцепторных уровня, образованных собственными дефектами, и один

очень мелкий донорный уровень, образованный легирующей примесью (если она есть). Мелкий донорный уровень глубиной 0,18–0,2 эВ образован двукратно ионизированными кислородными вакансиями с двумя захваченными электронами ($2\text{Ti}^{3+} \rightarrow V_0^{**}$), глубокий донорный уровень – F -центрами; мелкий и глубокий акцепторные уровни – соответственно бариевыми вакансиями с одним (V_{Ba}') и двумя (V_{Ba}'') локализованными электронами.

Концентрация кислородных вакансий в принудительно восстановленном титанате бария равна 10^{20} см^{-3} , а в легированном (на основании расчетов равновесия точечных дефектов) – 10^{17} см^{-3} , т. е. в первом случае она значительно выше n_e , а во втором, наоборот, намного ниже. Поэтому при легировании основными донорами электронов являются не вакансии, а ионы легирующей примеси, некомпенсированные бариевыми вакансиями, что подтверждается экспериментом и в принципе подтверждает правильность Вервеевской схемы образования полупроводника.

Наличие относительно глубоких донорных уровней в восстановленном титанате бария противоречит заключению об их полной ионизации, сделанному на основании измерений эффекта Холла, которые показали, что n_e не зависит от температуры. Однако температурная зависимость n_e , характерная для обычных зонных полупроводников, в случае титаната бария может искажаться из-за наличия в нем спонтанной поляризации.

Применяемость поляронной модели переноса носителей заряда в полупроводниках, как утверждается, ограничена случаями, когда ширина зоны проводимости $\Delta E \ll kT/e$. У титаната бария $\Delta E = 0,1$ эВ, поэтому, по мнению авторов, поляронная модель к нему не применима до температуры 890°C , ниже которой $\Delta E > kT$. Существование более широкой зоны проводимости в титанатах и TiO_2 в отличие от соединений железа, кобальта, никеля, марганца, меди обусловлено сжатием электронных оболочек в атомах титана и, следовательно, более сильным перекрыванием $3d$ -орбиталей титана в кристалле.

Позисторный эффект. Известно, что нелегированный BaTiO_3 является диэлектриком с шириной запрещенной зоны около 3 эВ. Введение донорных примесей обеспечивает проводимость n -типа. Однако обеспечение полупроводниковой проводимости в BaTiO_3

еще не является достаточным условием возникновения позисторного эффекта.

Для объяснения явления аномального роста сопротивления позисторной керамики вблизи точки Кюри обычно используют получившую достаточно убедительные экспериментальные подтверждения модель Хейванга, в которой основная роль отводится процессам на границах зерен в керамике. Образующиеся при обжиге в окислительной атмосфере на поверхности зерен акцепторные состояния в легированном полупроводниковом $BaTiO_3$ являются причиной возникновения потенциальных межзеренных барьеров, определяющих наличие максимума на кривой $R(T)$.

Хотя основные положения модели Хейванга нашли экспериментальное подтверждение, такие вопросы, как природа и распределение акцепторных состояний, их роль в усилении эффекта ПТКС, влияние дефектов, остаются непонятыми до конца до сих пор.

В ряде работ различными экспериментальными методами получены подтверждения влияния процессов, происходящих на поверхности зерен, на возникновение эффекта ПТКС в полупроводниковой керамике на основе соединений со структурой перовскита.

Так, с помощью метода катодной люминесценции в сочетании с электронным микроскопом наблюдали наличие высокоомных слоев на поверхности сильно обедненных носителями заряда зерен поликристаллического полупроводникового $BaTiO_3$. На микрофотографиях ($\lambda = 300\text{--}850$ нм) видны темные широкие слои на границах зерен

и их светлая внутренняя часть. В нелегированных образцах и в образцах, отожженных в восстановительной атмосфере до практически полного исчезновения эффекта ПТКС, такие слои не наблюдались.

Было измерено полное сопротивление образца, где оценивались вклады в это сопротивление объемной и поверхностной составляющих. Данные, приведенные в табл. 2, однозначно свидетельствуют об определяющем вкладе поверхностной составляющей в полное сопротивление образца. Отмечено наличие неоднородности поверхностной компоненты сопротивления, особенно с той стороны образца, которая была ближе к атмосфере при обжиге (спекании), что, по-видимому, связано с различной степенью окисления границ зерен при охлаждении образцов.

Таблица 2

Сопротивления образцов позисторной керамики

| Примесь 0,3 ат. % | $R_{об}$, Ом | $R_{пов}$, Ом | $R_{полн}$, Ом |
|-------------------|---------------|----------------|-----------------|
| Y | – | 290,0 | 291,0 |
| La | 3,0 | 17,5 | 21,1 |
| Nd | 3,0 | 80,0 | 82,8 |
| Gd | 2,2 | 29,5 | 31,5 |
| Sb | 1,4 | 11,7 | 13,0 |
| Nb | 2,2 | 24,0 | 26,5 |

В модели Хейванга наличие поверхностных акцепторных состояний, связанных с примесями, постулируется, а вопросы природы и условий образования этих состояний не обсуждаются. Однако для понимания возникновения эффекта ПТКС эти вопросы имеют важное значение. В частности, причиной образования таких состояний могут быть случайные примеси, способные образовывать достаточно глубокие ловушки, а также адсорбция кислорода или галогенов (модель Джонкера), повышенная концентрация барьерных вакансий (модель Даниела), аккумуляция ионов переходных металлов на поверхности зерен или изменение валентности переходных металлов при сегнетоэлектрическом фазовом переходе.

Согласно модели Джонкера, процесс адсорбции кислорода при медленном охлаждении на воздухе происходит в условиях

неполного равновесия между газовой средой и кристаллитами и определяется разными константами диффузии кислорода ($5,7 \cdot 10^3$ см²/с) и бария ($6,8 \cdot 10^{-2}$ см²/с).

Вариант модели Даниела базируется на рассмотрении особенностей образования вакансий бария в зависимости от температуры обжига и парциального давления кислорода при охлаждении образцов. Показано, что при достаточно высоком (>1 Па) давлении кислорода образование этих вакансий может происходить в тонких слоях на границах зерен, что приводит к компенсации избыточного заряда доноров в этих слоях и, следовательно, к снижению их электропроводности. Эта модель позволяет объяснить зависимость величины электропроводности от толщины граничных слоев, определяемой, в свою очередь, скоростью охлаждения образца. В случае быстрого охлаждения достигается низкоомное ($1-10^{-1} \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) состояние образца, при котором слои на границах зерен не успевают образовываться и эффект ПТКС не возникает. Эффект отсутствует и в случае очень медленного охлаждения, когда формируются очень толстые слои и в результате получается керамика с высоким значением удельного сопротивления. Эффект ПТКС имеет место при умеренных скоростях охлаждения (около $100^\circ\text{C}/\text{ч}$), когда образуются поверхностные слои толщиной 1–3 мкм.

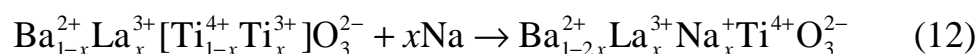
Особенности технологии позисторной керамики.

Материалы. Под титанатом бария обычно понимают химическое соединение BaTiO_3 . Правда, такое определение неточно, так как в системе $\text{BaO} - \text{TiO}_2$ существуют более стабильные соединения, например ортотитанат бария Ba_2TiO_4 , а также целый ряд полититанатов, среди которых наиболее важен $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, используемый в производстве позисторов. Основу же керамики составляет упомянутое соединение BaTiO_3 , которое правильнее было бы называть метатитанатом бария.

При формировании полупроводниковых свойств у титаната бария реализуются в основном два механизма: управления валентностью и принудительного восстановления.

Элементы, препятствующие управлению валентностью.

Элементы, применяемые для замещения Ba, но имеющие валентность ниже валентности Ba, или элементы, применяемые для замещения Ti, но имеющие валентность ниже валентности Ti, обычно препятствуют управлению валентностью. К ним относятся щелочные металлы, железо и др. В этих случаях реакция протекает следующим образом:



Видно, что включение в решетку натрия влечет за собой исчезновение иона Ti^{3+} , что и является причиной превращения полу-проводника в диэлектрик. Явление, при котором полупроводник с управляемой валентностью становится диэлектриком, называется компенсацией валентности. Необходимо быть очень внимательным, так как элементы, способные компенсировать валентность, могут содержаться в любом из сырьевых материалов в виде посторонних включений (загрязнений).

Особенности технологии позисторов связаны с необходимостью:

- использования при синтезе полупроводниковой керамики высокочистых исходных компонентов (марок ОСЧ, чистотой до 99,85);

- точного соблюдения стехиометрии керамических составов; введения микроскопических добавок на молекулярном уровне и равномерного их распределения, исключения загрязнения шихты в процессе производства, в том числе диспергирующими и связующими жидкостями;

- строгого соблюдения режима и атмосферы обжига, технологии нанесения электродов.

Стадия спекания весьма чувствительна в отношении температурного режима, особенно на этапе охлаждения, и подбирается экспериментально.

В общем случае в структуре керамики имеются три фазы – кристаллическая, газовая (поры) и стеклообразная. Структуру определяют следующие показатели: средний размер зерна (L) и межзеренных границ, наличие и характер текстурированности зерен, пористость (открытая, закрытая, межзеренная, внутризеренная), характер их распределения, форма и размеры; наличие и характер распределения других фаз.

Параметры микроструктуры керамики – среднестатистический размер зерна, величина и характер пористости – определяют эксплуатационные характеристики позисторов.

Выполнение экспериментальной части и обработка результатов

Последовательность работы с микроскопом ММР-4.

Убедиться, что включен щиток АВТ 6. Включить вилку осветителя (см. рис. 2, поз. 63 инструкции по эксплуатации микроскопа). Убедиться, что установлен объектив $F = 25$, $A = 0,25$, где F – фокусное расстояние, мм; A – числовая апертура. Рукоятка 81 должна быть установлена напротив индекса B . Рукоятка 82 панкреатической системы, влияющая на увеличение микроскопа, должна стоять в положении 100/160. Рукоятка 45 служит для фокусировки света на объект и в зависимости от номера шлифа находится в положении 8,0–8,34. Столик можно двигать с помощью винтов 71 и вращая горизонтально по или против часовой стрелки. Шкалу окуляра установить параллельно изучаемому объекту. При оценке характера пористости объект можно осторожно двигать по столику вручную.

Ход анализа при работе со шлифами. Шлифы получить у преподавателя. До начала исследования шлифы хранятся номерами вниз во избежание повреждения поверхности изделия.

Протереть шлиф батистовой салфеткой, смоченной в спирте, и произвести общий обзор непротравленных образцов с целью выявления и описания характера пористости. Используя линейный метод, оценить величину пористости, считая, что темные участки объекта – это поры на фоне светлого поля керамики.

Сущность линейного метода: измеряется и суммируется длина отрезков прямой линии, проходящей через исследуемую фазу (в данном случае пору) на определенной длине секущей линии.

При помощи специальной окулярной линейки измеряется суммарная длина отрезков, занимаемая анализируемой фазой. Измерение производится на 10–15 полях. Процентное содержание анализируемой фазы рассчитывается по формуле

$$\Phi = [\sum\Phi/n \cdot 100] \cdot 100\%, \quad (1)$$

где Φ – процентное содержание анализируемой фазы; $\sum\Phi$ – сумма длин отрезков определяемой фазы; n – количество полей.

Оценить линейные размеры пор, зная цену деления шкалы окуляра (≈ 6 мкм).

Используя рисунки микроструктуры керамики, полученные с помощью растрового микроскопа JEOL JSM 5610 LV, оценить среднестатистический размер зерен, указав также L_{\max} и L_{\min} .

Результаты представить в виде табл. 3.

Результаты определения пористости керамики

| № образца или шлифа | Пористость, % | $L_{\text{ср}}$ зерна, мкм | L_{max} , мкм | L_{min} , мкм |
|------------------------|---------------|-------------------------------|------------------------|------------------------|
| | | | | |

Математическую обработку результатов выполнить по методике, приведенной в лабораторной работе № 1.

Контрольные вопросы

1. Области использования позисторной керамики и типы известных позисторов. 2. Способы получения полупроводникового титаната бария. 3. Суть позисторного эффекта. 4. Легирующие элементы при получении полупроводниковой керамики на основе титаната бария. 5. Особенности технологии позисторов.

Литература

1. Окадзаки, К. Технология керамических диэлектриков / К. Окадзаки. – М.: Энергия, 1976. – 336 с.
2. Полупроводники на основе титаната бария / под ред. К. Окадзаки. – М.: Энергоиздат, 1982. – 328 с.
3. Политова, Е. Д. Позисторная керамика: технология, модели, применение / Е. Д. Политова // Электронная промышленность. – 1989. – Т. 2. – № 3. – С. 284–288.
4. Андреев, Ю. В. Функциональные возможности позисторов. Состояние и тенденции в разработке и применении / Ю. В. Андреев, Б. А. Таллерчик // Обзоры по электронной технике. Сер. 5. Радиодетали и радиокомпоненты. – 1985. – С. 7–8.
5. Алмазов, В. А. Позисторы для ограничителей тока / В. А. Алмазов [и др.] // Прикладная физика. – 2001. – № 5. – С. 53–55.
6. Докторович, З. Н. Резистивный электронагревательный элемент на позисторной керамике / З. Н. Докторович // Материалы – Технология – Инструменты. – 2001. – № 6. – С. 54–56.
7. Таллерчик, Б. А. Позисторы для защиты приборов и систем / Б. А. Таллерчик, Т. Н. Егорова // Прикладная физика. – 2002. – № 5. – С. 55–57.

8. Егорова, Т. Н. К вопросу о термическом разложении титанилосалата бария / Т. Н. Егорова [и др.] // Электронная техника. Сер. 8. Радиодетали. – 1969. Вып. 1(14). – С. 63–86.