

12. Богданова В. В., Радкевич Л. В. // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация: Тез. II Междунар. науч.-практ. конф. Мн., 2003. С. 113—114.
13. Богданова В. В., Радкевич Л. В. // Там же. С. 172—173.
14. Богданова В. В., Радкевич Л. В., Аверин В. С., Малыш А. В. // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация: Тез. I Междунар. науч.-практ. конф. Мн., 2001. С. 84.
15. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование, М., 1970. 560 с.

УДК 541.1+621.785.36+621.78.011+537.31

С. В. КУРГАН, Л. А. БАШКИРОВ, Г. С. ПЕТРОВ, А. И. КЛЫНДЮК

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОБАЛЬТИТОВ



Кобальтиты ACoO_3 (А — редко- или щелочноземельный элемент) и их твердые растворы со структурой перовскита известны достаточно давно и исследованы довольно полно [1—3]. Интерес к данным объектам обусловлен их высокой электропроводностью [4], особыми магнитными свойствами [5] и достаточно высокой электрохимической и каталитической активностью [6]. В последние годы различные кобальтиты вновь стали интенсивно исследоваться во всем мире, что связано не только с большой научной значимостью получаемых результатов, но и с практическим использованием кобальтитов в качестве резисторов, электродных материалов для гальванических элементов с твердым электролитом и топливных элементов [6], а также для изготовления керамических мембран для получения чистого кислорода из воздуха.

Установлено, что в кобальтитах лантана, неодима и гадолиния в интервале температур 320—860 К наблюдается фазовый переход типа полупроводник — металл, обусловленный переходом ионов кобальта (III) из низкоспинового состояния $\text{Co}^{\text{III}}(t_{2g}^6 e_g^0)$ в промежуточнospиновое $\text{Co}^{2+}(t_{2g}^5 \sigma^{*1})$ [7—10]. Есть основания предполагать, что кобальтиты могут образовывать непрерывный ряд твердых растворов $R'_{1-x}R''_x\text{CoO}_3$, где $R', R'' - \text{La, Nd, Gd}$. Кроме отдельных работ [11—13] в литературе практически отсутствуют сведения по систематическому комплексному исследованию двойных и тройных твердых растворов кобальтитов этих элементов.

Цель настоящей работы — определение параметров кристаллической решетки, исследование электропроводности, термического расширения и ИК-спектров твердых растворов $R'_{1-x}R''_x\text{CoO}_3$ ($R', R'' - \text{La, Nd, Gd}$; $x = 0, 0,1, 0,25, 0,5, 0,75, 0,9, 1,0$).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез твердых растворов проводили керамическим методом на воздухе из оксидов лантана(III), неодима(III), гадолиния(III) и Co_3O_4 при температуре 1073—1473 К с неоднократными промежуточными помолами и перепрессовы-

ваниями. Рентгенограммы получали на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-3 с использованием CuK_α - или CoK_α -излучения. Параметры кристаллической структуры исследованных кобальтитов и их твердых растворов определяли при помощи полнопрофильного анализа по Ритвелду (программа FullProf). Относительная погрешность в определении параметров элементарных ячеек не превышала 0,1 %.

Измерения электропроводности спеченных поликристаллических таблеток проводили на воздухе в интервале температур 300—1100 К на постоянном токе с использованием четырехзондового метода. Термическое расширение образцов полученных твердых растворов изучали на кварцевом dilatометре при нагревании на воздухе в интервале температур 300—1100 К; точность шкалы индикатора часового типа 0,001 мм. Инфракрасные спектры синтезированных твердых растворов кобальтитов записывали в интервале частот 400—900 cm^{-1} при комнатной температуре в таблетированных смесях с КВг на приборе ИК-Фурье спектрометр THERMO NICOLET. Погрешность определения частот колебаний не превышала $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В системах $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ были получены твердые растворы для $x = 0,00 - 1,00$. Кристаллическая структура этих фаз соответствовала структуре индивидуальных кобальтитов LaCoO_3 (R), NdCoO_3 (O ; $b_0 \leq c_0/\sqrt{2} \leq a_0$), GdCoO_3 (O ; $a_0 < c_0/\sqrt{2} < b_0$). Для $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ изменение типа структуры (от $(b_0 \leq a_0)$ к $(a_0 < b_0)$) наблюдалось при $x \approx 0,2$. Образцы $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ с $0,3 < x < 0,8$ не были однофазными и состояли как из R (на основе LaCoO_3), так и O (на основе NdCoO_3) твердых растворов. В целом параметры кристаллической структуры кобальтитов лантана, неодима и гадолиния хорошо согласуются с данными [7, 14, 15].

Измерения электропроводности показали, что все твердые растворы являются полупроводниками p -типа, и для всех кобальтитов в интервале температур 320—860 К наблюдается достаточно размытый фазовый переход полупроводник — металл (рис. 1).

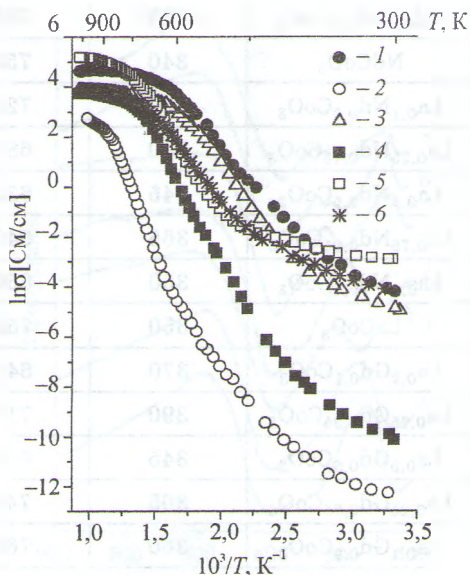


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности кобальтитов и их твердых растворов:
 1 — LaCoO_3 ; 2 — GdCoO_3 ; 3 — $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{CoO}_3$;
 4 — $\text{Nd}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{CoO}_3$; 5 — NdCoO_3 ;
 6 — $\text{La}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{CoO}_3$

При нагревании образцов исследованных твердых растворов кобальтитов происходит постепенный переход от полупроводникового типа проводимости к металлическому, при этом электропроводность увеличивается на 2—6 порядков.

Поскольку полученные зависимости $\ln \sigma - 1/T$ не были линейными во всем исследованном интервале температур (рис. 1), мы разбили их на 3—4 прямолинейных участка, по которым и были определены энергии активации проводимости (таблица), соответствующие определенному электронному состоянию ионов кобальта.

Рассчитанные значения энергии активации электропроводности (E_A) для кобальтитов и их твердых растворов

Состав	T_1 , К	T_2 , К	E_A , эВ		
			E_{A1}	E_{A2}	E_{A3}
GdCoO ₃	390	860	0,272	1,18	0,291
Gd _{0,9} Nd _{0,1} CoO ₃	345	750	0,339	0,810	0,061
Gd _{0,75} Nd _{0,25} CoO ₃	365	830	0,261	0,916	0,076
Gd _{0,5} Nd _{0,5} CoO ₃	360	750	0,201	0,856	0,018
Gd _{0,25} Nd _{0,75} CoO ₃	350	680	0,152	0,881	0,063
Gd _{0,1} Nd _{0,9} CoO ₃	360	735	0,085	0,800	0,023
NdCoO ₃	340	750	0,039	0,840	0,048
La _{0,1} Nd _{0,9} CoO ₃	350	720	0,150	0,880	0,082
La _{0,25} Nd _{0,75} CoO ₃	330	685	0,142	0,630	0,031
La _{0,5} Nd _{0,5} CoO ₃	345	630	0,162	0,606	0,028
La _{0,75} Nd _{0,25} CoO ₃	365	640	0,045	0,600	0,019
La _{0,9} Nd _{0,1} CoO ₃	350	650	0,047	0,514	0,022
LaCoO ₃	350	750	0,174	0,519	0,059
La _{0,9} Gd _{0,1} CoO ₃	370	645	0,046	0,558	0,004
La _{0,75} Gd _{0,25} CoO ₃	390	710	0,295	0,778	0,031
La _{0,5} Gd _{0,5} CoO ₃	345	695	0,131	0,588	0,099
La _{0,25} Gd _{0,75} CoO ₃	365	745	0,409	0,786	0,081
La _{0,1} Gd _{0,9} CoO ₃	360	760	0,189	0,976	0,125

Значения энергии активации электропроводности, рассчитанные из аррениусовских зависимостей по уравнению $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A/RT)$ возрастали в ряду



(погрешность в определении энергии активации определяли для уровня значимости 0,05).

Первый низкотемпературный (для исследованного интервала температур) линейный участок показывает поведение электропроводности полупроводниковых кобальтитов ниже температуры начала интенсивного перехода ионов кобальта из низкоспинового ($t_{2g}^6 e_g^0$) в промежуточноспиновое состояние ($t_{2g}^5 \sigma^1$). К сожалению, для большинства исследованных твердых растворов, этот участок выявляется не очень четко, так как расположен вблизи комнатной температуры, и имеет небольшое число экспериментально измеренных значений электропроводности.

В таблице энергия активации электропроводности, определенная в этой области температур, обозначена как E_{A1} . Затем следует область температур фазового перехода полупроводник — металл. Энергия активации, определенная по прямой, проведенной через большинство экспериментальных точек в интервале температур фазового перехода полупроводник — металл, обозначена E_{A2} . Энергия активации E_{A3} рассчитана для области температур выше температуры T_2 , при которой начинается резкое замедление роста электропроводности, так как процесс перехода в металлическое состояние почти (хотя и не полностью) завершен.

Некоторые результаты измерения термического расширения образцов приведены на рис. 2. Для всех исследованных образцов наблюдалось несколько структурных фазовых переходов, сопровождающихся изменениями линейного коэффициента термического расширения (ЛКТР). Температуры этих фазовых переходов изменялись немонотонно при изменении состава и для

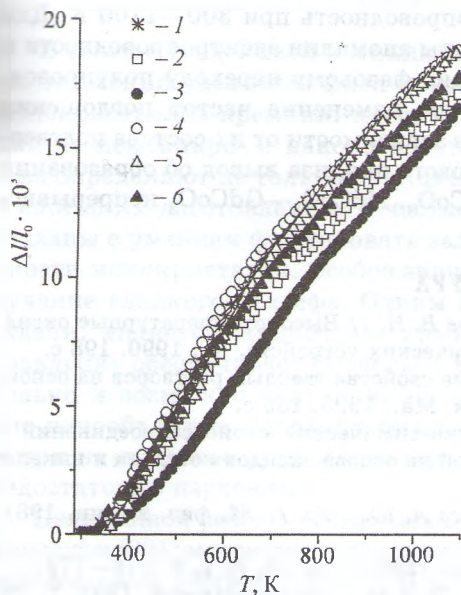


Рис. 2. Температурная зависимость относительного удлинения $\Delta l/l_0$ кобальтитов и их твердых растворов: 1 — NdCoO_3 ; 2 — LaCoO_3 ; 3 — GdCoO_3 ; 4 — $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{CoO}_3$; 5 — $\text{Nd}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{CoO}_3$; 6 — $\text{La}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{CoO}_3$

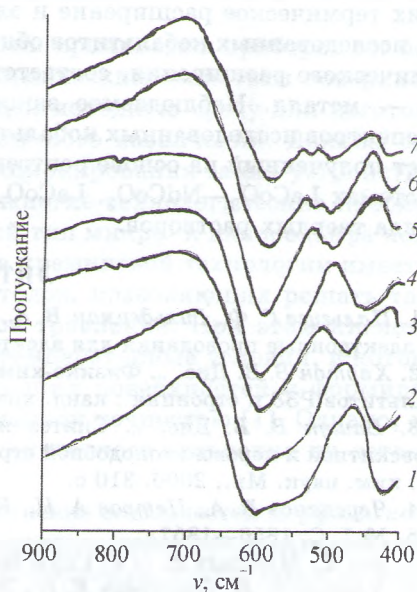


Рис. 3. ИК-спектры кобальтитов системы $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$: 1 — $x = 0,00$; 2 — $x = 0,10$; 3 — $x = 0,25$; 4 — $x = 0,50$; 5 — $x = 0,75$; 6 — $x = 0,90$; 7 — $x = 1,00$

LaCoO₃ они составили 420, 575 и 735 К, для NdCoO₃ — 385 и 705 К, для GdCoO₃ — 400, 510 и 790 К. Значения ЛКТР всех исследованных кобальтитов при низких температурах заметно различались между собой, а при высоких температурах были близкими и составляли $2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

ИК-спектры твердых растворов (рис. 3) имеют две характерные полосы поглощения в области частот 400—700 см⁻¹. Наблюдалась зависимость полученных результатов от природы редкоземельного элемента, его содержания в образце и параметров кристаллической структуры.

Математическая обработка (по методу наименьших квадратов) зависимости значения частот деформационных колебаний ν_{b-h} , ν_{b-l} кобальтитов двойных систем Nd_{1-x}Gd_xCoO₃ ($x = 0,75; 0,5; 1,0$) и La_{1-x}Gd_xCoO₃ ($x = 0,75; 0,9$) от степени орторомбического искажения ϵ показала, что ν_{b-h} и ν_{b-l} изменяются линейно: $\nu_{b-h} = 493,2 + 1122,7\epsilon$; $\nu_{b-l} = 489,1 + 389,0\epsilon$.

Следует отметить, что экстраполяция полученных прямых к нулевому значению степени орторомбического искажения приводит к значениям ν_{b-h} и ν_{b-l} , отличающимся всего на 4 см⁻¹, что равно сумме ошибок измерения ν_{b-h} , ν_{b-l} ($\pm 2 \text{ см}^{-1}$), т. е. при $\epsilon = 0$ частоты деформационных колебаний ν_{b-h} и ν_{b-l} практически сливаются в одну полосу.

ВЫВОДЫ

Получены твердые растворы кобальтитов R'_{1-x}R''_xCoO₃ (R', R'' — La, Nd, Gd; $x = 0,00—1,00$), определены параметры кристаллической решетки, изучены их термическое расширение и электропроводность при 300—1100 К. Для всех исследованных кобальтитов обнаружены аномалии электропроводности и термического расширения, соответствующие фазовому переходу полупроводник — металл. Наблюдаемое закономерное изменение частот поглощения ИК-спектров исследованных кобальтитов в зависимости от их состава подтверждает полученный на основе рентгенофазового анализа вывод об образовании в системах LaCoO₃—NdCoO₃, LaCoO₃—GdCoO₃, NdCoO₃—GdCoO₃ непрерывного ряда твердых растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пальгубев С. Ф., Гильдерман В. К., Земцов В. Н. // Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М., 1990. 198 с.
2. Хартон В. В. Дис. ... Физико-химические свойства твердых растворов на основе кобальтитов РЗЭ и стронция : канд. хим. наук. Мн., 1993. 185 с.
3. Вашук В. В. Дис. ... Синтез и физико-химические свойства соединений с перовскитной и перовскитоподобной структурой на основе оксидов кобальта и никеля: д-ра. хим. наук. Мн., 2000. 310 с.
4. Черепанов В. А., Петров А. Н., Кропанев А. Ю. и др. // Ж. физ. химии. 1981. Т. 55, № 7. С. 1856—1857.
5. Aso K., Miyahara S. // J. Phys. Soc. Japan. 1964. Vol. 19, № 4. P. 778—779.
6. Хартон В. В., Наумович Е. Н., Жук П. П. и др. // Электрохимия. 1992. Т. 28, № 12. С. 1693—1702.
7. Bhide V. G., Rajoria D. S. // Phys. Rev. 1972. Vol. 6, № 3. P. 1021—1032.
8. Senaris-Rodriguez M. A., Goodenough J. B. // J. Solid State Chem. 1995. Vol. 118, № 2. P. 323—336.
9. Itoh Masayuki, Hashimoto Junichi, Yamaguchi Shinya, Tokura Yoshiniri // Physica B. 2000. Vol. 281—282. P. 510—511.

10. *Sudheendra L., Motin Seikh Md., Raju A. R., Narayana Chandrabhas* // Chem. Phys. Lett. 2001. Vol. 340. P. 275—281.
11. *Sadaoka Y., Sakamoto M., Nunziante P., Gusmano G.* // Electroceraamics V: Proc. Intern. Conf. on Electronic Ceramics and Application. Aveiro, Portugal, 1996. Vol. 2. P. 421—424.
12. *Chang J. Y., Lin B. N., Hsu Y. Y., Ku H. C.* // Physica B. 2003. Vol. 30. P. 483—488.
13. *Sun J. R., Li R. W., Shen B. G.* // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89, № 2. P. 1331—1335.
14. *Kononyk I. F., Tolochko S. P., Lutsko V. A. et al.* // J. Solid State Chem. 1983. Vol. 48, № 2. P. 209—214.
15. *Bahadur D.* // Indian J. Chem. A. 1976. Vol. 14. P. 204—206.

УДК 546.28:539.211

А. Е. УСЕНКО, Е. А. ХИЖНЯК, А. В. ЮХНЕВИЧ

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ, ФОРМИРУЮЩАЯСЯ ПРИ РАСТВОРЕНИИ В ПОЛИРУЮЩИХ КИСЛОТНЫХ ТРАВИТЕЛЯХ

В связи с тенденцией к миниатюризации кремниевых приборов все больше внимания уделяется физическим и химическим свойствам поверхности монокристаллов кремния, представляющей исходную среду для изготовления на ней микро- и наноустройств различного назначения. Данные свойства определяют не только принцип функционирования таких устройств, но и способ их изготовления. В частности, многие технологические проблемы связаны с умением формировать заданный тип микро- и нанорельефа поверхности монокристалла. Особое значение в кремниевой технологии имеет получение гладкого рельефа. Одним из методов, позволяющих решать такие задачи, является жидкостное химическое травление. При этом кислотное травление обеспечивает предельно низкотемпературные условия, в которых только и возможно получение атомно-гладких поверхностей и формирование нанообъектов, упорядоченных с атомарной точностью [1]. Однако, несмотря на широкое применение процесса кислотного травления он остается недостаточно изученным.

Цель данной работы — сравнительное изучение особенностей морфологии поверхности (001) монокристаллов кремния, формирующейся при травлении в часто используемых растворах $\text{HF}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (в диапазоне, расширенном в сторону низких концентраций HNO_3) и в малоизученных травителях $\text{HF}-\text{KMnO}_4-\text{H}_2\text{O}$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы размером $5 \times 5 \text{ мм}^2$ с ориентацией поверхности (001) изготавливались из пластин бездислокационного монокристаллического кремния р-ти-