

При электрохимическом осаждении CuInSe_2 оказывается важным изучить процессы электроосаждения каждой пары компонентов для систем Cu-Se и In-Se. Для этих целей использовался метод инверсионной вольтамперометрии *non situ* (ALSV), позволяющий исследовать процессы осаждения металлов, сплавов и полупроводниковых пленок в растворах различного состава, а растворение слоев вести в другом электролите, при этом можно выбирать способ осаждения полупроводниковой пленки и металлических частиц.

Образование селенида меди происходит при совместном осаждении меди и селена в области потенциалов $-0,14-0,4$ В согласно суммарной реакции



Возможно осаждение как CuSe , так и Cu_2Se в зависимости от потенциала, а также металлической меди и свободного селена. Об образовании металлической меди свидетельствует появление пика растворения при $E = 0,1\text{В}$ (нас Ag-AgCl эл.). Пик окисления селенида меди появляется либо при $E = 0,25$, либо при $E = 0,35\text{В}$. При формировании соединения стехиометрического состава Cu_2Se пик меди исчезает. Показано, что при соотношении концентраций ионов $\text{Cu(II):Se(IV)} = 2:1$ образуется соединение Cu_2Se , оптимальным является потенциал $-0,2\text{В}$ (отн. Ag-AgCl эл.).

Медьиндиевый диселенид формируется при совместном восстановлении Cu(II) , In(III) и SeO_3^{2-} в соотношении концентраций в растворе 1:1:2. Анодному растворению этого соединения соответствует пик при $E = 0,76\text{В}$, оптимальным является потенциал осаждения $E_s = -0,6\text{В}$. При $E \geq -0,5\text{В}$ индий не осаждается и на электроде образуется селенид меди.

ELECTRODEPOSITION OF ULTRADISPERSED ETEROSTRUCTURE OF Cu-In-Se SYSTEM

Bakanov V.I., Larina N.V.

Tyumen State University, Russia

The early stages of electrodeposition of Cu-Se, In-Se, Cu-In-Se onto glass carbon electrode from sulphate solutions have been investigated by the ALSV technique. It was found that at a ratio of concentration of ions $\text{Cu(II)} : \text{Se(IV)} = 2 : 1$ is formed Cu_2Se . Optimum potential of deposition is $-0,2\text{V}$. It was established, that at a ratio of concentration in a solution $\text{Cu(II)} : \text{In(III)} ; \text{SeO}_3^{2-} = 1:1:2$ is formed CuInSe_2 . Optimum potential of deposition is $-0,6\text{V}$.

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ КОБАЛЬТИТОВ НЕОДИМА И ГАДОЛИНИЯ

Башкиров Л.А., Курган С.В., Петров Г.С.

Белорусский государственный технологический университет (БГТУ)

Минск, Беларусь, svetic_s@inbox.ru

Кобальтиты редкоземельных элементов LnCoO_3 имеют ромбоэдрически или орторомбически искаженную структуру перовскита. В них 3d-электроны ионов трехвалентного кобальта при температурах ниже 100–500 К находятся в низкоспиновом состоянии, а при более высоких температурах они переходят последовательно в промежуточнospиновое и/или высокоспиновое (?) состояние. При этом кристаллическая структура кобальтитов и ряд физических свойств (магнитная восприимчивость, электропроводность, тепловое расширение и др.) проявляют аномальное поведение при изменении температуры. Кобальтиты LnCoO_3 достаточно хорошо исследованы, причем наиболее исследованным является кобальтит лантана LaCoO_3 . Тем не менее данные по

термической устойчивости LnCoO_3 (включая LaCoO_3) являются достаточно противоречивыми и не всегда согласуются между собой.

Целью настоящей работы является исследование поведения LaCoO_3 , твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, а также оксида кобальта Co_2O_4 при нагревании на воздухе до температуры 1273 К. Образцы исследованных кобальтитов синтсизировали на воздухе с помощью керамического метода. Рентгенофазовый анализ показал индивидуальность полученных образцов (отсутствие фиксируемых примесей). Термоаналитические исследования проводили на дериватографе Q1500 системы Паулик – Паулик – Эрдей на воздухе в интервале температур 293–1273 К со скоростью нагревания 10 К/мин (материал тигля – Al_2O_3 , эталон – Al_2O_3 , масса порошкообразной навески – 1,0 г.).

На всех кривых ДТА исследованных кобальтитов лантана, гадолиния и их твердых растворов присутствуют два эндотермических эффекта при температурах 1008 К и 1208 К. При этом второй эффект выражен значительно четче, чем первый, и температура обоих эффектов практически не зависит от состава редкоземельной подрешетки кобальтита. При температуре эндотермического эффекта 1208 К на всех кривых ТГ фиксируется потеря массы не более 0,2 % (2 мг). Наибольшая потеря массы и интенсивность эндотермического эффекта при 1208 К наблюдалась у кобальтита гадолиния GdCoO_3 . У остальных исследованных кобальтитов системы $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ потеря массы при 1208 К проявляется едва заметно, и она приблизительно пропорциональна величине эндотермического эффекта. Следует отметить, что значительная потеря массы (6,7 %) в интервале температур 1173–1258 К наблюдается на кривой ТГ оксида кобальта Co_2O_4 , использованного нами для синтеза исследованных кобальтитов, причем потеря массы Co_2O_4 (67 мг) точно совпадает с величиной, рассчитанной на основе химической реакции термического разложения 1 г Co_2O_4 по уравнению $\text{Co}_2\text{O}_4 = 3 \text{CoO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$. На кривой ДТА Co_2O_4 в этом интервале температур (1173–1258 К) присутствует большой эндотермический эффект, минимум которого соответствует температуре 1233 К, которая лишь на 25 К выше температуры (1208 К) фазового перехода первого рода у исследованных кобальтитов системы $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$. Это указывает на то, что процесс, протекающий в кобальтитах лантана, гадолиния и их твердых растворах при 1208 К, аналогичен процессу термического разложения Co_2O_4 при 1233 К. Согласно Гуденафу, электропроводность LaCoO_3 в интервале температур 648–1210 К в значительной степени определяется присутствием некоторого количества ионов Co^{2+} , находящихся в высокоспиновом состоянии, и ионов Co^{IV} в низкоспиновом состоянии, образовавшихся по реакции $\text{Co}^{\text{III}} + \text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{\text{IV}} + \text{Co}^{2+}$. Известно, что оксид кобальта Co_2O_4 имеет структуру нормальной шпинели $\text{Co}_2^{\text{IV}}[\text{Co}_2^{\text{III}}]\text{O}_4$, поэтому можно предположить, что в кристаллической решетке LaCoO_3 и других кобальтитов редкоземельных элементов в интервале температур 648–1210 К в результате протекания реакции электронного обмена между трехвалентными ионами Co^{III} и Co^{3+} образуются кластеры, по составу близкие к Co_2O_4 , которые при 1208–1210 К диссоциируют (с выделением в газовую фазу кислорода) на оксид кобальта CoO , который остается “растворенным” в кристаллической решетке перовскита. Не исключено, что такое совпадение температуры эндотермического эффекта у исследованных нами кобальтитов и Co_2O_4 обусловлено также наличием в образцах кобальтитов фазы Co_2O_4 в количестве не превышающем 0,5 масс.%, наличие которой рентгенографическим методом не обнаруживается. Положение другого, нечетко выраженного, эндотермического эффекта при 1008 К у исследованных кобальтитов совпадает с температурой 1013 К окончания резкой убыли массы (0,3 %) Co_2O_4 , протекающей в интервале температур 833–1013 К. Согласно литературным данным, в таком интервале температур удаляется избыточный кислород оксида Co_2O_4 , и при температуре 1073 К состав Co_2O_4 становится стехиометрическим. Этот факт также позволяет сделать предположение о наличии в исследованных нами образцах кобальтитов микропримеси фазы Co_2O_4 .

THERMOANALYTICAL STUDY OF HIGH-TEMPERATURE PHASE TRANSITIONS IN SOLID SOLUTIONS OF NEODIMIUM AND GADOLINIUM COBALTITES

Bashkirov L.A., Kurhan S.V., Petrov G.S.
Belarus State Technological University (BSTU),
Minsk, Belarus, svetic_s@inbox.ru

It is found that thermoanalytical curves of all investigated cobaltites (LaCoO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$) and Co_3O_4 have small endothermal effects at 1013 и 1208 K accompanied by mass loss (not more than 0,2 %), which correspond to the temperature of end of evolution of overstoichiometric oxygen by Co_3O_4 and its thermal decomposition with formation of CoO and O_2 . A supposition is made that endothermal effect at 1208 K is due to the thermal decomposition of the clusters having composition close to the Co_3O_4 , formed at 648–1210 K as result of electron exchange between three-valent cobalt ions. It is not excepted that observed small endothermal effects and mass loss (not more than 0,5 % mas.) at 1013 и 1208 K are due to the presence of the Co_3O_4 in the cobaltites samples investigated.

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Cl}$

Бегишева С. Ш., Дюдюв Д. Е., Синельников Б. М.

СевКавГТУ, г. Ставрополь, Россия

Люминесцентные материалы состава $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Cl}$ представляют собой достаточно сложные для изучения структуры, причем влияние каждого типа дефектов на оптические и электрофизические свойства исследуемого материала неоднозначно и только взаимодействие всех собственных и примесных дефектов определяет весь комплекс свойств люминофора.

Большинство из методов исследования центров свечения дает односторонние результаты, которые в силу различных причин могут быть неоднозначно истолкованы, что ведет к необходимости системного изучения дефектов, создаваемых активаторами и коактиваторами в матрице люминофора. В связи с этим, целью нашей работы являлось комплексное исследование механизма внедрения примесей меди и серебра, включающее метод мгновенного фиксирования ЭДС (МФЭ) и метод термостимулированной люминесценции со ступенчатым алгоритмом нагрева (ТСЛСН). Кроме того, было проведено разложение спектров фото- и электролюминесценции на элементарные пики и сделан термодинамический расчет дефектной ситуации в исследуемых образцах.

Для исследования был синтезирован ряд образцов с концентрацией меди 0,3 масс.% и серебра от 0,001 до 0,1 масс.%. При исследовании полученных образцов методом МФЭ были рассчитаны относительные активности и энтальпии растворения серебра, что показало изменение механизма внедрения примеси при концентрациях серебра более 0,013 масс.%.

Методом ТСЛСН были определены уровни залегания как точечных (собственных и примесных) дефектов, так и ассоциатов, которые были идентифицированы с помощью термодинамического расчета.

Термодинамическим расчетом получены приближенные законы изменения концентрации дефектов в кристалле ZnS при изменении концентрации вводимого серебра, и по результатам расчета построены соответствующие графики зависимостей.

Совместное рассмотрение всех полученных результатов исследований позволило построить энергетическую зонную диаграмму сульфида цинка, легированного медью, серебром и хлором, содержащую уровни собственных (V_{Zn}' , V_{S}^*), примесных