# ВЫБРАНЫЯ Навуковыя працы Беларускага дзяржаўнага Універсітэта

У СЯМІ ТАМАХ

1921 - 2001



80 гадоў

МІНСК БДУ 2001

# ВЫБРАНЫЯ Навуковыя працы Беларускага дзяржаўнага універсітэта

У СЯМІ ТАМАХ

V

TOM

ХІМІЯ

МІНСК БДУ 2001

## УДК 378:001.89(476)(06)+54(06) ББК 72.4(4Бен)я43+24я43 В92

#### Рэдакцыйны савет:

А. У. Казулін (старшыня), доктар педагагічных навук, прафесар;
С. К. Рахманаў (нам. старшыні), доктар хімічных навук;
С. А. Максіменка (адказны за выпуск зборніка), доктар фізіка-матэматычных навук;
В. М. Анішчык, доктар фізіка-матэматычных навук, прафесар;
В. М. Гадуноў, кандыдат юрыдычных навук, дацэнт;
А. І. Жук, доктар педагагічных навук, прафесар;
I. Пірожнік, доктар геаграфічных навук, прафесар;
В. Свірыдаў, доктар хімічных навук, прафесар, акадэмік НАН Беларусі;
М. І. Юрчук, доктар фізіка-матэматычных навук, прафесар;
А. Яноўскі, кандыдат гістарычных навук, дацэнт

### Рэдакцыйная калегія:

доктар хімічных навук, прафесар, акадэмік НАН Беларусі В. В. Свірыдаў (адказны рэдактар); кандыдат хімічных навук Ю. В. Нечэпурэнка (адказны сакратар); доктар хімічных навук, прафесар Г. А. Браніцкі; доктар хімічных навук А. А. Івашкевіч; доктар хімічных навук, прафесар Г. Я. Каба; доктар хімічных навук, прафесар . 1. С. Станішэўскі

Выпуск зборніка выбраных навуковых прац ажыццёўлены пры фінансавай падтрымцы Беларускага рэспубліканскага фонду фундаментальных даследаванняў, Навукова-вытворчага рэспубліканскага унітарнага прадпрыемства «Унікаштмет БДУ», Вучэбна-навукова-вытворчага рэспубліканскага унітарнага прадпрыемства «Унітэхпрам БДУ», Установы БДУ «Навукова-даследчы інстытут фізікахімічных праблем», Беларуска-японскага сумеснага прадпрыемства «Lotis TII», Мінскага вытворчага аб'яднання «Гарызонт», Дзяржаўнага камітэта па навуцы і тэхналогіях Рэспублікі Беларусь, Аб'яднанага інстытута ядзерных даследаванняў (г. Дубна Расійскай Федэрацыі), Нацыянальнага навукова-вучэбнага цэнтра фізікі часціц і высокіх энергій БДУ, ААТ «Пеленг», Закрытага акцыянернага таварыства «Спектраскапічныя сістэмы»

ISBN 985-445-534-3 (T. 5) ISBN 985-445-524-6

© БДУ, 2001

MINCK-2001

### ПРЕДИСЛОВИЕ

Данный сборник научных работ издается в связи с 80-летним юбилеем Белорусского государственного университета. Он включает статьи, подготовленные не только преподавателями и научными сотрудниками химического факультета, история которого насчитывает уже семьдесят лет, но и сотрудниками Научно-исследовательского института физико-химических проблем БГУ, который был создан в 1978 г. в результате объединения выделившихся из состава кафедр факультета научных лабораторий и групп и выполняет исследования по единой с кафедрами тематике.

Несмотря на достаточно большой объем сборника, представлялось нецелесообразным предпринимать попытку проанализировать и обобщить все заслуживающие внимания научные результаты в области химии, полученные в университете за время его существования. Такого рода обобщения содержатся в целом ряде статей, опубликованных в прошлые годы в различных юбилейных изданиях. Материалы данного сборника представляют собой статьи двух типов: одни из них являются обобщающими обзорами выполнявшихся в течение длительного времени исследований на факультете и в институте, другие - подытоживают важные результаты работ, выполненных различными научными коллективами факультета и института в последние годы. В целом в сборнике достаточно полно отражена проблематика университетских научных исследований, относящихся к различным разделам химии: неорганической химии, химии твердого тела, электрохимии, фотохимии, синтетической органической химии, физической химии органических соединений, химии биологически активных соединений, химической и структурной модификации природных и синтетических полимеров, аналитической химии и химии окружающей среды.

Существенной особенностью исследований, проводимых в высшей школе, является широкий диапазон разрабатываемых проблем. Это вызвано необходимостью не только осуществлять обучение студентов, приобретающих знания в различных областях химии, но и готовить специалистов с учеными степенями, способных обеспечить современный уровень преподавания и привить студентам навыки творческой работы.

Данное обстоятельство и определило специфику научных направлений факультета и института, в рамках которых представлены разнообразные задачи и объекты исследования.

Статьи в сборнике объединены по четырем разделам.

2. Зак. 2459.

В первом разделе рассмотрены различные вопросы химии твердого тела и неорганической химии. Значительное место занимают исследования в новой области – физико-химии высокодисперных и наноструктурированных систем.

Второй раздел посвящен оригинальным исследованиям в области органической химии, физической химии органических соединений и биохимии лекарственных препаратов.

В третьем разделе приведены результаты исследований различных аспектов структурной и химической модификации природных и синтетических полимеров.

В четвертом разделе рассмотрены отдельные вопросы аналитической химии и химии окружающей среды, в частности процессы катионного обмена, сорбции радионуклидов, а также создание ионселективных электродов новых типов.

Редакционная коллегия

6

Mieck-2001

*Y*]*IK 661.728.8* + *538.945* 

#### И. А. БАШМАКОВ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

# РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СОЗДАНИЯ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Получение низкоразмерных материалов относится к актуальным проблемам современного материаловедения. Здесь наивысшим достижением можно считать создание одномерных (квантовых нитей), нульмерных (квантовых точек) структурных элементов, что соответствует их размерности 10<sup>-8</sup>–10<sup>-10</sup> м. В настоящее время идет интенсивное освоение структурных элементов мезодиапазона – 10<sup>-7</sup>–10<sup>-8</sup> м.

Интерес к низкоразмерным материалам обусловлен прежде всего их необычными свойствами, на основе которых могут быть получены принципиально новые элементы наноэлектроники, например сенсорные устройства, функциональные устройства для обработки и запоминания информации, излучатели и фотоприемники средств связи, датчики СВЧ-излучений, новые высокоактивные каталитические системы [1]. В связи с этим в последние годы в мире ведутся работы по созданию активных сред с частицами малой размерности в виде металлических или полупроводниковых наночастиц в полимерных диэлектрических пленках [2, 3]. Особенности композиционных материалов с наночастицами металюв или полупроводников определяются как индивидуальными свойствами наночастиц, так и их взаимодействием между собой и с матрицей.

Наряду с пленочными композиционными материалами, содержащими наночастицы металлов, огромный интерес представляют также мезоскопические нити из этих материалов и особенно системы из последовательно и параллельно соединенных низкоразмерных нитей (структуры типа пчелиных сот). Мезопористые пленки с монодисперсным размером пор, когда поры спонтанно организованы в периодические, гексагональные упаковки, находят практическое применение в качестве каталитических и сенсорных композиций, сред, разделяющих молекулы в газах и биологически активных жидкостях по форме и размеру, адсорбентов в контролируемом релизе лекарств, шаблонов для нанесения других упорядоченных микроструктур. Благодаря кристаллической структуре пор с типичным размером от 50 нм до 1,0 мкм, приближающимся к длинам световых волн, эти материалы представляют интерес для применения в фотонике, оптоэлектронике [4, 5].

Основным способом формирования сетчатых структур различных материалов с размером до 0,25 мкм в ближайшее десятилетие остается оптическая литография. Что касается реализации структур с размерами ≤0,1 мкм, то здесь предпочтение отдается электронной, рентгеновской и ионной литографии, хотя при этом существенно увеличивается стоимость изготовления из-за еще более сложных

7 Зак. 2459.

систем экспонирования, отсутствия хороших систем совмещения и резистов, обеспечивающих надежное воспроизведение таких структур. Поэтому наряду с разработкой новых литографических систем, использующих более короткие длины волн (0,248 и 0,193 мкм), и медленным промышленным освоением рентгеновской и ионной литографий можно ожидать применения способов, альтернативных литографическим, формирования структур с размерами < 0,5 мкм. В качестве метода получения низкоразмерных материалов сетчатой морфологии с упорядоченным расположением частиц или пор могут быть использованы процессы спонтанного структурирования, возникающие в результате самоорганизации частиц в различных средах [6], в частности, самоорганизующиеся пленки с морфологией пчелиных сот получены несколькими способами на основе различных полимеров [7–9]. Новые альтернативные технологии могут успешно сочетаться с технологиями сегодняшнего дня.

Целью данной работы являлось получение массивов низкоразмерных сетчатых материалов из углерода и ряда металлооксидов с использованием в качестве предшественников полимерных структур, образующихся в результате процессов самоорганизации в тонких полимерных слоях, и исследование их электрофизических свойств.

Для получения низкоразмерной сетчатой формы полимера-предшественника нами был использован принцип самоорганизации в плотную гексагональную упаковку микрокапель воды, осевших из пара на охлажденную жидкую пленку из нитроцеллюлозы (НЦ). Помимо НЦ, для получения микросеток нами впервые использована карбоксилированная нитроцеллюлоза (КНЦ), которая благодаря наличию гидрофобных нитро- и гидрофильных карбоксильных групп обладает уникальным свойством ионообменного полимера, растворимого в некоторых органических растворителях.

НЦ получена обработкой целлюлозы смесью азотной и серной кислот [10]. В качестве исходных целлюлозных материалов нами использовалась гидратцеллюлоза в виде вискозных нитей и порошковая целлюлоза, полученная методом кислотного гидролиза хлопковой [11]. Содержание связанного азота в образце, определенное по Кьельдалю [12], равнялось 10,3 мас. %, что близко по составу динитрату целлюлозы. КНЦ синтезирована путем предварительного частичного окисления C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub> элементарного звена макромолекулы целлюлозы [13] в соответствии с уравнениями (1, 2):

$$\begin{bmatrix} C_6H_7O_2(OH)_3 \end{bmatrix}_n + nHJO_4 \rightarrow \begin{bmatrix} C_4H_5O_2(OH)(CHO)_2 \end{bmatrix}_n + nHJO_3 + nH_2O, \quad (1) \\ \begin{bmatrix} C_4H_5O_2(OH)(CHO)_2 \end{bmatrix}_n + 6nHCIO_2 \rightarrow \begin{bmatrix} C_4H_5O_2(OH)(COOH)_2 \end{bmatrix}_n + \end{bmatrix}$$

$$+ 4nClO_2 + 2nHCl + 2nH_2O$$
(2)

и последующего нитрования дикарбоксилцеллюлозы в тех же условиях, что и целлюлозы. КНЦ содержала 5,5 мас. % СООН-групп и 11,9 мас. % связанного азота. Определение СООН-групп в КНЦ проводилось кальций-ацетатным методом [13]. Такой функциональный состав КНЦ отвечает среднестатистическому динитрату целлюлозы, в котором каждое седьмое элементарное звено макромолекулы содержит дикарбоксилатную группировку. Химическое строение элементарного звена, содержащего две СООН-группы, можно представить следующей формулой:



Средняя степень полимеризации НЦ и КНЦ, рассчитанная по формуле Ньюмена, Лоеба и Конрада [14] с учетом поправок на градиент скорости и содержание связанного азота, равнялась соответственно 400 и 150. Растворение НЦ и КНЦ проводилось в бинарной смеси амилацетат-этанол при соотношении компонентов 3:1. Оптимальная концентрация исходных растворов, пригодных для получения микросеток, найдена экспериментально и находилась в пределах 0,85–1,0 г/100 мл для НЦ и 1,0–3,0 г/100 мл для КНЦ.

Исследование морфологии и рельефа сетчатых структур проводили методами растровой электронной микроскопии (РЭМ S-806, Hitachi, Япония) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, H-800, Hitachi, Япония). Для определения элементного и фазового состава использовались Оже-спектроскопия (сканирующий Оже-микрозонд PHI-660, Perkin Elmer, USA) и рентгеноспектральный анализ (сканирующий микроскоп JEOL TSM-840 A).

Определение поверхностного натяжения растворов НЦ на границе с воздухом проводилось по методу отрывающейся капли [15]. Межфазное поверхностное натяжение на границе раздела вода-раствор НЦ определялось как разность между значениями поверхностного натяжения взаимно насыщенных растворов воды и полимера в соответствии с правилом Антонова.

Термическую обработку микросеток, полученных на основе НЦ и КНЦ, проводили в электропечи (СНОЛ 2,6.2,5.1/11-ИЗ) с программным обеспечением режима нагрева в вакууме при остаточном давлении  $P = 1,33-1,33\times10^{-3}$  Па. Композиционные микросетки с неорганическими компонентами отжигались на воздухе. Температурно-временной режим отжига определялся для каждого конкретного случая специально.

Методика, примененная нами для получения полимерных микросеток, включала в себя две основные стадии: первая состояла в нанесении на поверхность воды, охлажденной до температуры близкой к 0 °С, капли раствора НЦ в бинарном растворителе амилацетат-этанол; вторая – в действии на жидкую пленку НЦ водяного пара. Поскольку поверхностное натяжение воды на границе с воздухом (74,9 мН/м) больше суммы поверхностных натяжений раствора НЦ на границе с воздухом (24,6 мН/м) и на границе с водой (11,5 мН/м), то капля раствора полимера свободно растекалась по поверхности воды. Микрокапли водяного пара, оседая на жидкую полимерную пленку и погружаясь в нее, полностью покрывались тонкой пленкой полимера по тем же причинам, что и растекание капли раствора по водной поверхности. Вследствие протекания в тонкой жидкой полимерной пленке индуцируемого конвекцией Марангони процесса самоорганизации микрокапель воды, последние укладывались в плотную гексагональную упаковку на границе раздела между полимерной пленкой и охлажденной водой. Это, собственно, и предопределяло сетчатую структуру пленки после испарения ра-

(3)

створителя и ее затвердевания (см. рис. 1). Более подробно механизм формирования микросеток из НЦ и КНЦ описан нами в работе [16].

После формирования микросетки из НЦ на водной поверхности затвердевшие пленки переносились на специальные подложки и подвергались термической обработке со скоростью нагрева 10 град/мин до температуры 950 °С. При термической обработке НЦ-сетка не претерпевала полного автокаталитического разложения до простейших газообразных продуктов, что характерно для массивных образцов НЦ даже при более низких температурах [10]. Сохранялся также хороший контакт НЦсетки с подложкой. Продукт термических превращений – углеродный остов – практически полностью воспроизводил фактуру целлюлозного предшественника. Этот неожиданный результат был использован нами для превращения сеток из НЦ в углеродные сетчатые структуры.

При термической обработке тонких сеток из НЦ помимо образования газообразных продуктов остается конденсированная фаза, что может быть обусловлено низкой размерностью НЦ-сеток, в результате чего обеспечивается как быстрый отвод первичных газообразных продуктов, катализирующих распад НЦ, так и эффективное рассеивание выделяющейся теплоты в окружающее пространство.

На рис. 2 представлен массив сетчатой структуры из углерода. Анализ электронной дифрактограммы углеродной сетки, отожженной до температуры 950 °С, свидетельствует об определенной упорядоченности структуры углерода в форме графитоподобных зерен, что хорошо согласуется с более ранними исследованиями [17].

Методика получения металлооксидных микросеток отличалась от углеродных лишь дополнительной стадией, состоящей во введении в сформированную полимерную микросетку неорганических компонентов путем ионного обмена. Сущность метода в этом случае состоит в замене исходного полимера для получения микросеток – НЦ на КНЦ. КНЦ, содержащая карбоксильные группы у С<sub>2</sub> и С<sub>4</sub>



Рис. 1. Электронная микрофотография полимерной микросетки (НЦ, КНЦ)



Рис. 2. Электронная микрофотография углеродной сетки

элементарного звена макромолекулы целлюлозы, растворима в тех же растворителях, что и НЦ. Это обстоятельство делает возможным формирование из нее микросетки при сохранении тех же условий, которые используются для НЦ. В то же время наличие в КНЦ ионогенных групп позволяет на молекулярном уровне равномерно проводить ионообменное введение неорганических катионов в полимерную матрицу, имеющую форму микросетки. За счет ионообменной реакции между протонами карбоксильных групп и катионами металла образуется соль полимерной кислоты.

Практически метод получения сетчатых металлооксидных структур включал в себя следующие стадии: формирование микросетки КНЦ на водной повер-



Рис. 3. Электронная микрофотография сетки из SnO<sub>2</sub>

хности, ионообменную сорбцию микросеткой неорганических катионов, промывку микросетки дистиллированной водой, перенесение ее на специальную подложку и, наконец, термическую обработку микросетки.

На рис. 3 приведена микрофотография оксида олова (IV), из которой следует, что переход от исходной микроструктуры Sn-КНЦ к структуре SnO<sub>2</sub>-сетки сопровождается лишь уменьшением толщины перемычек в ячейке при сохранении диаметра ячейки на уровне 2,5 мкм. Аналогичные структуры наблюдаются и для микросеток из Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и NiO.

Оригинальность предложенного нами метода состоит в том, что он позволяет получать сетчатые структуры из многокомпонентных металлооксидных соединений. Например, выдерживание КНЦ-сетки в смеси 0,1 М растворов ацетатов железа и магния при их объемном соотношении, равном 1,2:1, и последующий ее отжиг при 500 °С приводит к получению феррита магния – MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Объемное соотношение, равное 1,2:1, найдено экспериментально путем проведения сорбщии на контрольных образцах, когда при постоянном общем объеме раствора доля объема раствора одного из компонентов изменялась от 0 до 1. Найденное соотношение объемов растворов ацетатов железа и магния обеспечивает в образцах моль-атомное соотношение железа и магния, практически равное 2:1, что необходимо в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции образования феррита магния [18]:

$$MgO + Fe_2O_3 = MgFe_2O_4.$$
(4)

Микроструктура феррита магния аналогична микроструктуре оксида железа, представленной на рис. 3.

Получение сложного оксида YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-8</sub> в форме низкоразмерной сетки включало три стадии. Вначале синтезировали иттрий – барий – медную соль КНЦ с

8. Зак. 2459.

моль-атомным соотношением катионов Y<sup>3+</sup>, Ba<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup>, равным 2:1:1 [19]. Затем проводилась термическая обработка Y<sub>2</sub>–Ba–Cu-соли КНЦ до образования так называемой «зеленой» оксидной фазы – Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (800 °C).

Третья стадия включала в себя реакцию газотранспортного переноса при 950– 970 °С [20] в соответствии с суммарным уравнением:

 $4Y_2BaCuO_{5(r)} + 12Ba(OH)_{2(r)} + 10Cu_2O_{(r)} + 5O_2 \rightarrow 8YBa_2Cu_3O_{6.5(r)} + 12H_2O_{(r)}.$  (5)

Рентгенофазовый анализ показал практически полное превращение зеленой оксидной фазы в черную оксидную фазу YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-8</sub>. Как следует из электронномикроскопических исследований, структура YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-8</sub> (рис. 4) представляет собой микросетку, междоузлия которой состоят из последовательно соединенных и хорошо упорядоченных отдельных кристаллитов YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-8</sub>, что свидетельствует о наличии определенной текстуры YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-8</sub>.

Изучение механизма транспорта заряда проводилось в углеродных сетчатых структурах гексагональной формы с диаметром ячеек 1,0–3,0 мкм. Ширина и толщина междоузлий в углеродной сетке равны 0,1 мкм. Для измерения электрофизических свойств на сетки напылялись четыре золотых контакта. При измерении температурных зависимостей удельного сопротивления в интервале 400–20 К через образцы протекал ток в 1 мкА, а в интервале 20–4,2 К его величина составляла 0,1 мкА. В целях определения влияния геометрических размеров углеродных сеток на их электрофизические свойства нами были изготовлены различные по размерам (ширина × длина, мкм<sup>2</sup>) образцы: № 1 – 10×26, № 2 – 72×6, № 3 – 72×12, № 4 – 72×28. Все образцы получены из одной и той же сетки. Отличие состояло только в том, что на подложку наносились разные фрагменты полимерной сетки, сформированной на поверхности воды. Удельное сопротивление определялось по формуле:  $\rho = Rs/l$ , где R – сопротивление сетки



*Рис. 4.* Электронная микрофотография YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7.8</sub>

на линейном участке вольт-амперной характеристики (BAX); *s* – суммарное сечение сетки, равное сумме сечений углеродных перемычек, стыкующихся с Аи-контактами; *I* – длина сетки (расстояние между Аи-контактами).

На рис. 5 представлена температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho$  образца  $\mathbb{N}$  4 от температуры ( $T^{-1/4}$ ). Данная зависимость является типичной для всех исследуемых образцов. Полученные температурные зависимости удельного сопротивления углеродных сеток имеют вид, характерный для сильнолегированного полупроводника.

В области температур 400–340 К имеет место собственная проводимость углерода с энергией активации для длинного образца (№ 1) ~46 МэВ и для коротких (№ 2–4)

~26 МэВ. При понижении температуры от 293 до 4,2 К зависимость  $\rho(T)$  имеет несколько характерных интервалов. Сильная зависимость  $\rho(T)$  в области от 293 до 26 К сменяется более слабой зависимостью в интервале от 26 до 4,2 К. Такая температурная зависимость проводимости характерна для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка и описывается законом Мотта, когда предэкспоненциальный член зависит от температуры [21]:



 $\rho(T) = \rho_0 T^{-b} \exp[(T_0/T)^{1/p}],$  (6) где  $\rho_0, b$  и  $T_0$  – константы, не зависящие от температуры и характеризующие исследуемый материал;

Рис. 5. Температурная зависимость удельного сопротивления углеродной сетки. Пунктирная линия – аппроксимационная прямая, проведенная к графику зависимости lnp –  $T^{-0.25}$ , для температурного интервала 26–4,2 К. *В* – утловой коэффициент аппроксимационной прямой

T – температура измерения проводимости. Численные значения констант  $\rho_0$ , *b* и  $T_0$  можно получить следующим образом. Наилучшее спрямление зависимости lnp от  $(1/T)^{Vp}$  (для p = 1, 2, 3, 4) в температурном интервале от 26 до 4,2 К имеет место при p = 4, рис. 5. Эта особенность хорошо видна на температурной зависимости локальной энергии активации  $\epsilon_a$  (рис. 6), рассчитанной по формуле [22]:

$$\varepsilon_{\rm a} = d(\ln \rho)/d(1/k_{\rm B}T), \tag{7}$$

где  $k_{\rm B}$  – постоянная Болымана. Из рис. 6 следует, что в температурном интервале от 150 до 26 К температурная зависимость удельного сопротивления определяется предэкспоненциальным членом в уравнении (6). Аналитически же, в соответствии с уравнениями (6) и (7), зависимость  $\varepsilon_{\rm a}(T)$  в интервале температур от 150 до 4,2 К может быть представлена в виде:

$$\varepsilon_{a}(T) = k_{B}bT + k_{B}(1/p)T_{0}^{1/p}T^{(1-1/p)}.$$
(8)

Первый член в уравнении (8) характеризует зависимость  $\varepsilon_a(T)$  в интервале от 150 до 26 К ( $\varepsilon_a(T) \sim T$ ), а второй член в интервале от 26 до 4,2 К ( $\varepsilon_a(T) \sim T^{3/4}$ ). Полученные из рис. 6 экспериментальные значения для параметров *b* и *p* в уравнении (6) равны 0,3 и 4,0 соответственно. Тогда из рис. 5 для *p* = 4 в интервале температур от 26 до 4,2 К следуют значения констант  $T_0$  и  $\rho_0$ , соответственно равные 80 К и 6×10<sup>-2</sup> Ом см. Эти значения примерно одинаковы для всех исследуемых нами образцов.

В интервале от 291 до 150 К температурная зависимость удельного сопротивления описывается феноменологическим уравнением:

$$\rho(T) = \rho_1 \exp\left[-(T/T_1)^{c-1}\right],$$
(9)

где значения показателя с для разных исследуемых образцов лежат в интервале 1,3–1,5 (рис. 6). Представленная на рис. 6 зависимость  $\varepsilon_a(T)$  для этого интервала температур характеризуется уравнением:

$$\epsilon(T) = (c-1) k_0 T (T/T)^{c-1}$$

(10)

Для определения констант  $\rho_1$  и  $T_1$  в уравнении (9) на рис. 7 представлена зависимость  $\ln \rho$  от  $T^{0.5}$  (для случая c = 1,5). Из аппроксимационной прямой зависимости  $\ln \rho (T^{0.5})$  в интервале температур от 291 до 150 К следует, что средние значения  $\rho_1$  и  $T_1$  для всех исследуемых нами образцов соответственно равны 0,2 Ом·см и 490 К.

Важной характеристикой полупроводниковых материалов как функциональных элементов сенсорных устройств является величина поверхности, на которой протекает хемосорбция активных газов, сопровождающаяся изменением их проводимости [23]. В этом отношении SnO<sub>2</sub>-сетка с учетом конфигурации ее внешней поверхности (она имеет тавровое сечение) представляет определенный интерес в качестве элемента сенсора [16]. Исходя из этого, нами были проведены исследования закономерностей транспорта заряда в субмикронных сетках из оксида олова (IV). Для измерения сопротивления использовалась сетка из SnO<sub>2</sub>, полученная отжигом на воздухе при температуре 850 °C оловянной соли КНЦ. Термообработка Sn-KHЦ соли проводилась на поликоровой подложке со встречно-штыревыми платиновыми контактами. Общая контактная площадь составляла 25,5 мм<sup>2</sup>, размер ячеек сетки составлял 2,5 мкм, а ширина перемычек в ней равнялась 0,25 мкм.

На рис. 8 представлены вольт-амперные характеристики (ВАХ) микросеток из SnO<sub>2</sub> для ряда температур в интервале от 295,5 до 575 К. С увеличением напряжения начальный линейный участок на всех кривых сменяется суперлинейным, что связывается нами с разогревом микросеток протекающим током. ВАХ для температур до 386 К практически идентичны и линейны до напряжений порядка 15 В, при этом рассеиваемая сеткой мощность составляет около 37 мВт.



 $\begin{array}{c} -0,8 \\ -1,2 \\ \hline \hline \\ \hline \\ 0 \\ -2,4 \\ 0 \\ -2,4 \\ 0 \\ -2,4 \\ 0 \\ -2,4 \\ 0 \\ -2,4 \\ 0 \\ -2,4 \\ 0 \\ -2,6 \\$ 

Рис. 6. Температурная зависимость локальной энергии активации проводимости углеродной сетки, полученная в соответствии с уравнением (7) из кривой рис. 5. Пунктирные линии – аппроксимационные прямые к графику для различных интервалов температур (*B* – их угловые коэффициенты)

Рис. 7. Температурная зависимость удельного сопротивления углеродной сетки в координатах ln ρ – T<sup>-0.5</sup>. Пунктирная линия – анпроксимационная прямая к графику в интервале температур 291–150 К, В – угловой коэффициент анпроксимационной прямой



Рис. 8. Вольт-амперные характеристики микросетки из SnO<sub>2</sub> для различных температур (1 – 295,5; 2 – 346; 3 – 386; 4 – 423; 5 – 447; 6 – 476; 7 – 499; 8 – 524; 9 – 548; 10 – 575 K)

На кривой можно выделить три участка:

ном интервале 423–499 К, отклонение от линейной зависимости происходит при более низких напряжениях, что свидетельствует о более сильной зависимости сопротивления микросеток от температуры. ВАХ, снятые в интервале температур 524–575 К, линейны и отличаются незначительно, что указывает на слабую зависимость проводимости микросеток в данном температурном интервале.

Для BAX, снятых в температур-

На рис. 9 приведена температурная зависимость сопротивления микросетки из SnO<sub>2</sub>, рассчитанная из наклонов линейных участков ВАХ, приведенных на рис. 8.

первый участок роста сопротивления с повышением до температуры 386 К;
 второй участок резкого падения сопротивления с ростом температуры в интервале от 423 до 524 К;

- третий участок слабой зависимости сопротивления от температуры для температур выше 524 К.

Для определения механизма проводимости микросеток из  $\text{SnO}_2$  на рис. 10 температурная зависимость сопротивления представлена дополнительно в масштабе  $\ln R$  от 1/T.

В общем случае проводимость полупроводников описывается формулой

$$\sigma = e \,\mu(T) \,n(T), \qquad (11)$$

где e – заряд электрона,  $\mu(7)$  – подвижность и n(7) – концентрация носителей заряда в полупроводнике. В формуле учтена возможность зависимости концентрации и подвижности носителей заряда от температуры. Проводимость микросеток на первом, условно выделенном нами, температурном интервале определяется носителями, возбужденными в зону проводимости с мелких уровней. Мелкие уровни полностью ионизованы при температурах, превышающих комнатную, и их концентрация остается постоянной. В данном случае



Рис. 9. Температурная зависимость сопротивления микросетки из SnO,

9. Зак. 2459.

проводимость определяется температурной зависимостью подвижности носителей заряда  $\mu(T)$ . Поскольку подвижность в исследованной области температур определяется рассеиванием носителей заряда на фононах, повышение температуры приводит к уменьшению подвижности и соответственно проводимости микросеток.

Из рис. 9 можно также заключить, что проводимость микросеток на втором промежуточном интервале температур имеет активационный характер с энергией активации  $E_A = 267$  мэВ и определяется ионизацией глубоких примесей. Для данного случая температурная зависимость проводимости определяется температурной зависимостью концентрации носителей заряда

$$n = n_0 \exp\left(-E_D/k_{\rm B}T\right),\tag{12}$$

где  $E_D = 2E_A$  – энергия ионизации глубоких примесей,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $n_0$  – не зависящий от температуры параметр. Зависимость подвижности от температуры на данном температурном интервале значительно слабее и нами не учитывается.

При дальнейшем повышении температуры глубокие уровни оказываются также ионизованными, и концентрация носителей заряда вновь становится постоянной. Проводимость микросеток определяется подвижностью носителей заряда и слабо зависит от температуры (третий участок).

На основании полученных данных по изучению транспорта заряда в полупроводниковой сетке из оксида олова (IV) следует, что при ее использовании в качестве чувствительного элемента датчика газа рабочая температура должна лежать в интервале 420–470 К. В данном случае изменение концентрации глубоких центров в результате адсорбции молекул газа приведет к пропорциональному изменению сопротивления образцов.

Таким образом, определены основные физико-химические параметры формирования полимерных мезоскопических сеток с гексагональной симметрией ячеек. На их основе получены низкоразмерные углеродные и различные по функциональным свойствам металлооксидные соединения (полупроводники SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, феррит магния MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и высокотемпературный сверхпроводник YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-8</sub>).

Изучена проводимость углеродных микросеток и показано, что основным механизмом переноса заряда в области температур от 150 до 4,2 К является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, которая описывается зависимостью:  $\rho(T) \sim T - 0,3 \exp [(80/T)^{1/4}]$ . Локальная энергия активации в интервале 26–4,2 К характеризуется соотношением  $\varepsilon_a(T) \sim T^{3/4}$ , а в интервале 150–26 К соотношением  $\varepsilon_a(T) \sim T$ .

Проведены исследования электропроводящих свойств сетчатых структур из SnO<sub>2</sub> в температурном интервале 275–575 К. По вольт-амперным характеристикам SnO<sub>2</sub>, снятым для различных температур, определена рабочая температура использования мезоскопических сеток из SnO<sub>2</sub> в качестве чувствительных элементов сенсорных устройств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Yoffe A. D. // Adv. Phys. 1993. V. 42, № 2. P. 173-262.

2. Hosoya Y., Suga T., Yanagawa T., Kurokawa Y. // J. Appl. Phys. 1997. V. 81, № 3. P. 1475–1480.

3. *Трахтенберг Л. И., Герасимов Г. Н., Григорьев Е. И.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73, № 2. С. 264–276.

4. Younan Xia, Byron Gates, Yadong Yin, Yu Lu // Adv. Mater. 2000. V. 12, № 10. P. 693-713.

5. Sang Hyun Park, Younan Xia // Adv. Mater. 1998. V. 10, № 13. P. 1045-1048.

6. Cross M. C., Hohenberg P. C. // Rev. Mod. Phys. 1993. V. 5, № 3. P. 851-1112.

7. Karthaus Olaf, Maruyama Norihiko, Cieren Xavier // Langmuir. The ACS Journal of Surfaces and Colloids. 2000. V. 16, № 15. P. 6071–6076.

8. Brian T. Mayers, Byron Gates, Younan Xia // Adv. Mater. 2000. V. 12, № 2. P. 1629-1632.

9. Thurn-Albrecht T., Steiner R., DeRouchey J. // Adv. Mater. 2000. V. 12, № 11. P. 787-790.

10. Бытенский В. Я., Кузнецова Е. П. Производство эфиров целлюлозы. Л., 1974.

11. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М., 1972.

12. Черонис Н. Д., Ма Т. С. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. М., 1973.

13. Ермоленко И. Н. Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз. Мн., 1959.

14. Сарыбаева Р. И., Щелохова Л. С. Химия азотнокислых эфиров целлюлозы. Фрунзе, 1985. 15. Балезин С. А. Практикум по физической и коллоидной химии. М., 1972.

16. Govor L. V., Bashmakov I. A., Kaputski F. N., Pientka M. et al. // J. Macromol. Chem. and Phys. 2000. V. 20, № 18. P. 2721-2728.

17. Ермоленко И. Н., Люблинер Н. П., Гулько Н. В. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Мн., 1982.

18. Башкиров Л. А., Паньков В. В. Механизм и кинетика образования ферритов. Мн., 1988.

19. Башмаков И. А., Тихонова Т. Ф., Капустян И. М. и др. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66, № 10. С. 1837–1842.

20. Новиков В. П. // Неорган. материалы. 1997. Т. 33, № 9. С. 1111–1115.

21. Mott N. F., Davis E. A. Electron Processes in Non-Crystalline Materials. 1979.

22. Hill. R. M. // Phys. Stat. Sol. (a). 1976. V. 35. P. k29-k34.

23. Гаськов А. М., Румянцева М. Н. // Неорган. материалы. 2000. Т. 36, № 3. С. 369-378.